
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 5

ISSN 1899-3230

Rok III

Warszawa–Opole 2010

*JOANNA POLUSZYŃSKA**

*MARTA BOŻYM***

*JOANNA NAROLSKA****

*IRENA SŁAWIŃSKA*****

Oznaczanie halogenowych pochodnych węglowodorów (THM) w próbkach wody metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD)

W wyniku uzdatniania wody, podczas dezynfekcji chlorem, do środowiska przedostają się związki chloro- oraz bromoorganiczne, takie jak halogenowe pochodne węglowodorów – trójhalometany (THM). Głównymi przedstawicielami tej grupy związków są: chloroform (CHCl_3), bromodichlorometan (CHCl_2Br), dibromochlorometan (CHClBr_2) i bromoform (CHBr_3). Trójhalometany wykazują działanie mutagenne i kancerogenne na organizmy ludzi i zwierząt, dlatego też ich obecność w wodach wodociągowych lub ogólnie w wodach do konsumpcji jest limitowana i powinna być ściśle kontrolowana. W pracy omówiono opracowaną w Laboratorium Badań Środowiska metodę analityczną oznaczania czterech wskaźnikowych halogenowych pochodnych węglowodorów (THM). Zanalizowano również wstępne wyniki badań zawartości THM w próbkach wody fortyfikowanych wzorcem trójhalometanów oraz w próbkach wody wodociągowej.

1. Wstęp

Woda jest elementem niezbędnym do życia. Jej uzdatnienie i przygotowanie do spożycia, tak aby nie zagrażała zdrowiu i życiu konsumentów stanowi ogrom-

* Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

*** Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

**** Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

ne wyzwanie. Jakość wody do celów konsumpcyjnych normowana jest bardzo rygorystycznie, zarówno na poziomie międzynarodowym (dyrektywa europejska), jak i krajowym (rozporządzenie Ministra Zdrowia) [1–3]. O odpowiednie przygotowanie wody do spożycia dbają stacje uzdatniania wody, które wykorzystują do tego celu różne metody, w zależności od jakości wody surowej. Do głównych procesów uzdatniania wody zaliczamy procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Do nadrzędnych celów uzdatniania wody zaliczyć należy uzyskanie odpowiedniej czystości mikrobiologicznej. Ze względu na stosowane metody procesy dezynfekcji wody bardzo często prowadzą do powstawania ubocznych produktów tej dezynfekcji, jednakże czystość mikrobiologiczna ma największy priorytet. Woda po dezynfekcji musi spełniać wymagania stawiane jej przez rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [3].

Ze względu na niską cenę i wysoką skuteczność najczęściej stosowanym środkiem dezynfekcyjnym jest chlor. Jest on wykorzystywany już od początków XIX w. i przyczynił się w znacznej mierze do likwidacji chorób zakaźnych przenoszonych drogą wodną (np. epidemie cholery). Dezynfekcja chlorem prowadzi jednak do powstawania produktów ubocznych chloroorganicznych, a także bromo- i chlorobromoorganicznych. Ma to głównie związek z reakcjami zachodzącymi pomiędzy kwasem podchlorałym lub podchlorynem a tzw. prekursorami produktów ubocznych, które stanowią naturalną materię organiczną obecną w wodzie [4–7]. Pod nazwą „produkty uboczne chlorowania” kryją się setki (a być może tysiące) związków powstających pod wpływem chloru z substancji organicznych zawartych w wodzie surowej [7–8]. Związki te powstają w niewielkich ilościach, ale ze względu na swój charakter: toksyczny, mutageny czy kancerogeny muszą być brane pod uwagę w końcowej ocenie jakości uzdatnionej wody [9–10].

Uboczne produkty chlorowania można podzielić na dwie grupy: nielotne związki halogenoorganiczne – NVOX, które stanowią 70–80% całkowitej zawartości związków halogenoorganicznych (TOX) oraz lotne związki halogenoorganiczne – VOX, stanowiące 20–30% TOX. Obecnie w głównej mierze oznacza się związki należące do VOX, ponieważ grupa związków NVOX nie jest jeszcze do końca poznana [11].

Do najczęściej powstających produktów ubocznych chlorowania wody należą:

- trójhalometany: chloroform, bromodichlorometan, dibromochlorometan, bromoform,
- haloacetonitryle: bromochloroacetonitryl, dibromoacetonitryl, dichloroacetonitryl, trichloroacetonitryl,
- kwasy haloorganiczne: kwas chlorooctowy, kwas dichlorooctowy, kwas trichlorooctowy,

- haloaldehydy: aldehyd dichlorooctowy, aldehyd trichlorooctowy,
- haloKETONY: 1,1-dichloropropanon, 1,1,1-trichloropropanon, 1,1-dichloro-2-butanon, 1,1,1-trichloro-2-butanon,
- chlorofenole: 2-chlorofenol, 2,4-dichlorofenol, 2,4,6-trichlorofenol,
- i inne np.: chloropikryna, chlorocyjan, MX [11].

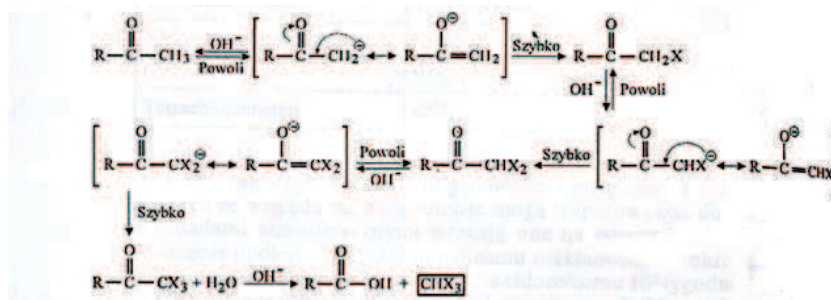
2. Charakterystyka trójhalometanów

Pod pojęciem trójhalometany mieszczą się związki o wzorze ogólnym CHX, gdzie X oznacza halogeny: F, Cl, Br lub J. Głównymi przedstawicielami tej grupy związków są:

- chloroform – CHCl₃,
- bromodichlorometan – CHCl₂Br,
- dibromochlorometan – CHClBr₂,
- bromoform – CHBr₃.

Stosunki ilościowe między nimi są różne i zależą od zawartości bromków w wodzie surowej oraz od dawki chloru użytej do dezynfekcji wody. Trójhalometany mogą znajdować się w ściekach z przemysłu chemicznego. Mogą powstawać również podczas chlorowania ścieków, a także w wodach powierzchniowych, do których doprowadzane są ścieki zawierające chlor. Głównymi prekursorami chloroorganicznych pochodnych chlorowania, czyli także trójhalometanów, są przeważnie związki organiczne naturalnie występujące w wodzie surowej. Należą do nich głównie kwasy humusowe, ale i związki odprowadzane ze ściekami, związki pochodzenia petrochemicznego. Wykazano także, że prekursorami THM mogą być chlorofil oraz glony [9, 12].

Proces powstawania THM w czasie chlorowania wody nie został dostatecznie wyjaśniony. Najdokładniej zbadano reakcję chloru z substancjami humusowymi, składającą się z etapów jonizacji, hydrolizy i halogenowania, która należy do najwolniejszych reakcji w chemii wody.



Ryc. 1. Przebieg reakcji powstawania haloformów [1]

Powstawanie THM zależy w głównej mierze od pH, dawki chloru, obecności bromu i temperatury, a także od rodzaju i stężeń związków organicznych występujących w wodzie [4, 7, 9, 12–14].

Według Rooka (1979) podczas chlorowania wody w temperaturze 25°C tworzy się w przybliżeniu 2 razy więcej chloroformu niż w temperaturze 3°C. Z danych odnotowanych w roku 2004 wynika, że poziomy stężeń oznaczanych THM były od 1,2 do 1,8 razy wyższe w lecie, gdy temperatura wody przekraczała często 24°C, niż na wiosnę przy temperaturze 15°C i poniżej [8, 12].

Trójhalemetany wykazują działanie mutagenne i kancerogenne na organizm ludzi i zwierząt [10], dlatego też ich obecność w wodach wodociągowych lub ogólnie w wodach do konsumpcji jest limitowana i powinna być ściśle kontrolowana. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. zawartość THM w wodzie pitnej może wynosić, dla sumy tych związków, nie więcej niż 100 µg/dm³ [3]. Według najnowszych danych Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (United States Environmental Protection Agency – US EPA) dopuszczalne stężenia dla sumy THM w wodzie pitnej powinno wynosić maksymalnie 80 µg/dm³ (poprzednio dopuszczalne stężenia wynosiły 100 µg/dm³) [15]. Według dyrektywy Unii Europejskiej 98/83/EEC z 3 grudnia 1998 r. najwyższe dopuszczalne stężenie dla sumy czterech THM wynosi 100 µg/dm³ [16–17]. Niektóre państwa ograniczyły jeszcze bardziej dopuszczalne stężenie tych związków w wodzie pitnej, tak np. w Szwecji i Niemczech wartość ta wynosi 50 µg/dm³ [4]. Fakt ograniczania dopuszczalnych stężeń THM w wodzie pitnej przez państwa Wspólnoty Europejskiej oraz USA świadczy niewątpliwie o ogromnej szkodliwości tych związków. Z danych amerykańskich z 1998 r. wynika, że u kobiet spożywających dziennie 5 i więcej szklanek wody zawierającej więcej niż 75 µg/dm³ THM ryzyko poronień wzrasta do 15,7%, w odróżnieniu do kobiet z niskim stopniem narażenia życia na THM, u których ryzyko to wynosi 9,5% [14, 18]. Narażenie na THM nie wynika jednak tylko ze spożycia wody, ale także, jak świadczą o tym dane The Washington Post Health Section z 12 marca 2002 r., z narażenia na absorpcję THM poprzez skórę.

Problem kancerogenności tych związków stanowi prawdopodobnie największe ryzyko zdrowotne. Z tych też względów Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska zmniejszyła dopuszczalne stężenie sumy THM w wodach ze 100 µg/dm³ do 80 µg/dm³ [18]. Najbardziej kancerogennym związkiem, jak wykazały badania, wśród oznaczanych THM okazał się dibromochlorometan.

3. Oznaczanie trihalometanów w wodzie

Oznaczanie zanieczyszczeń wody stanowi bardzo skomplikowany problem analityczny. W matrycy wodnej możliwe jest bowiem rozpuszczanie wielu różnego rodzaju substancji chemicznych zarówno nieorganicznych, jak i organicznych

oraz biologicznych. W wodzie obecnych jest także wiele zawieszin substancji trudno rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych, które mogą sorbować na swojej powierzchni różne substancje, czasami w dość wysokich stężeniach, co powoduje, że ich zawartość w wodzie przekracza znacznie rozpuszczalność. Osobną grupę zanieczyszczeń stanowi tzw. materia żywa, w skład której wchodzi bakterie, wirusy, grzyby, drobnoustroje, glony, porosty i inne rośliny zielone.

Zanieczyszczenia w wodzie można podzielić, według różnych kryteriów, na kilka grup:

- naturalne i sztuczne,
- organiczne i nieorganiczne,
- lotne, trudno lotne, nielotne,
- polarne i niepolarne itp.

Dość popularne i powszechnie stosowane są tzw. sumaryczne wskaźniki zanieczyszczeń wody:

- całkowita zawartość węgla TC (*Total Carbon*) – suma zawartości węgla w związkach nieorganicznych TIC (*Total Inorganic Carbon*) i węgla w połączeniach organicznych TOC (*Total Organic Carbon*),
- całkowita zawartość azotu w połączeniach organicznych TON (*Total Organic Nitrogen*),
- całkowita zawartość siarki organicznej TOS (*Total Organic Sulphur*),
- całkowita zawartość halogenów w połączeniach organicznych TOX (*Total Organic Halogen*).

Węgiel w związkach organicznych dzieli się na:

- węgiel w substancjach lotnych – VOC (*Volatile Organic Carbon*),
- węgiel w substancjach nielotnych – NVOC (*Non-Volatile Organic Carbon*).

Ze względu na małe powinowactwo do wody największy problem analityczny stanowi oznaczanie w niej zanieczyszczeń organicznych, których stężenia w wodach występują na bardzo niskim poziomie $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a nawet $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, do tej grupy zaliczamy THM.

3.1. Metody izolacji trójhalemetanów z wody

Do izolacji trójhalemetanów z wody stosuje się różne metody. Do najczęściej wykorzystywanych należą:

Technika headspace

Metoda headspace jest to analiza równowagowej fazy gazowej nad roztworem. Służy do oznaczenia składników w matrycach trudno lotnych lub nielotnych [4, 19–20].

Solid-phase microextraction (SPME)

Jest to metoda polegająca na ekstrakcji mikroilości próbki, np. wody do fazy stałej i następnie wymyciu składnika z fazy stałej przez odpowiedni rozpuszczalnik, zebraniu eluentu, zateżeniu i oznaczeniu przy użyciu wybranej metody instrumentalnej. Objętość próbki wykorzystywanej do analizy waha się w przedziale od 5 do 10 cm³ [4, 6–7].

Połączenie techniki headspace z metodą SPME – HS-SPME umożliwia detekcję analitów na poziomie µg/dm³ [4, 7, 21].

Ekstrakcja ciecz-ciecz

Jest to najczęściej spotykana metoda ekstrakcji związków organicznych z próbki wody. Metoda polega na dodaniu do badanej próbki odpowiedniej ilości rozpuszczalnika organicznego lub ich mieszaniny, np. heksanu, pentanu lub eteru naftowego czy eteru metylo-t-butyłowego MTBE [7, 22–23], a następnie wytrząsaniu (ręcznym bądź przy pomocy wytrząsarek lub wirówek) próbki przez odpowiedni czas w danej temperaturze [24]. W metodach tych możemy wykorzystywać zarówno małe – ok. 5 cm³, jak i większe objętości próbek – 250 cm³ [18–19, 21, 24–25]. W celu poprawienia odzysku procesu ekstrakcji do badanej próbki dodaje się niewielkie ilości soli (Na₂SO₄) lub kwasów (np. kwas askorbinowy).

Ekstrakcja membranowa

Metoda ta polega na zatrzymywaniu badanych związków na membranach, a następnie ich ekstrakcję lub bezpośrednio odparowanie z membran [19, 26].

3.2. Metody instrumentalne oznaczania trójhalometanów

Do oznaczania trójhalometanów w wodzie wykorzystywane są najczęściej w chemii analitycznej dwie metody instrumentalne: chromatografia gazowa z detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD) oraz chromatografia gazowa z detektorem spektrometrii mas (GC-MS). Metodą bardziej czułą, pozwalającą na oznaczanie THM na poziomie µg/dm³, jest metoda bazująca na wykorzystaniu detektora ECD.

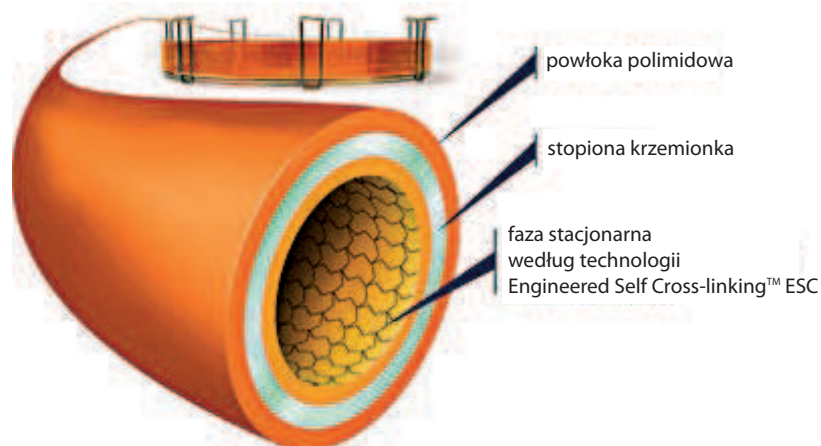
W analizach lotnych związków organicznych wykorzystuje się najczęściej tzw. koncentrator PT (*Purge and Trap*), który wyłapuje oznaczane składniki z badanej próbki wody lub ekstraktu [18, 27].

4. Metoda oznaczania trójhalometanów na chromatografii gazowej z detektorem ECD

4.1. Wybór kolumny i opracowanie programu temperaturowego

Spśród kilku dostępnych na rynku, przeznaczonych do oznaczania trójhalometanów kolumn kapilarnych do chromatografii gazowej wybrano kolumnę, na

której oprócz THM można także oznaczać inne związki organiczne, np. PCB, WWA i BTX. Jest to kolumna o polarności 8, której fazę stacjonarną stanowią: 5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane, długość 30 m, średnica 0,25 mm, grubość filmu 0,25 μm , firmy Phenomenex.



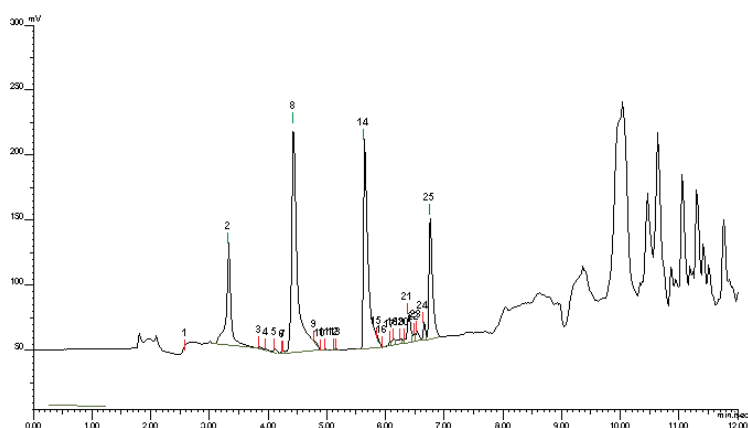
Źródło: Oferta firmy Phenomenex, <http://www.phenomenex.com/cms400min/zebronzb5msi.aspx> (10.03.2010).

Ryc. 2. Przekrój poprzeczny przez kolumnę kapilarną ZB-5MSi

Program temperaturowy opracowano w oparciu o analizę literaturową oraz doświadczenia w analityce chlorowanych i fluorowanych związków organicznych, takich jak polichlorowane bifenyle (PCB) oraz pestycydy fluoro- i chloroorganiczne. Temperaturę dozownika ustalono na 250°C, a temperaturę detektora na 320°C. Program temperaturowy pieca: temperatura 40°C utrzymywana przez 3 min, następnie narost temperatury 20°C/min do 300°C – temperatura utrzymywana przez 10 min. Czas analizy ustalono na 26 min.

4.2. Przygotowanie wzorców kalibracyjnych

Roztwory kalibracyjne sporządzono poprzez odpowiednie rozcieńczenie wzorca certyfikowanego AccuStandard M-501 Trihalometanes Mix o stężeniu 0,2 mg/cm³. Wzorce kalibracyjne przygotowano w uprzednio wmytych rozpuszczalnikami (pentan) i sprawdzonych pod względem czystości (analiza rozpuszczalnika na GC-ECD) wialkach ze szkła bursztynowego o pojemności ok. 2 cm³. Objętość każdego z roztworów kalibracyjnych wynosiła 1 cm³.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Przykładowy chromatogram wzorca trójhalometanów o stężeniu $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ (2-chloroform, 8-dichlorobromometan, 14-dibromochlorometan, 25-bromoform)

4.3. Wyznaczenie granicy wykrywalności

Po wykonaniu analiz roztworów wzorcowych THM o stężeniach: $0,001$; $0,01$; $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ i dodatkowo wzorca o stężeniu $0,005 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ wyznaczono granicę wykrywalności trójhalometanów. Granicę wykrywalności dla wszystkich czterech oznaczanych trójhalometanów wyznaczono dla stężenia wzorca $0,001 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Granica wykrywalności to najmniejsze stężenie, które można było wykryć, jednak nie można go oznaczyć z odpowiednią precyzją i dokładnością.

4.4. Wyznaczenie zakresów liniowych

Wykonano szereg kolejnych rozcieńczeń wzorców THM o następujących stężeniach:

- $0,001 \mu\text{g}/\text{cm}^3$,
- $0,005 \mu\text{g}/\text{cm}^3$,
- $0,01 \mu\text{g}/\text{cm}^3$,
- $0,04 \mu\text{g}/\text{cm}^3$,
- $0,05 \mu\text{g}/\text{cm}^3$,
- $0,07 \mu\text{g}/\text{cm}^3$,
- $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Tak przygotowane wzorce poddano analizie chromatograficznej GC-ECD.

Z przeprowadzonych analiz wzorców kalibracyjnych sporządzono krzywe kalibracyjne.

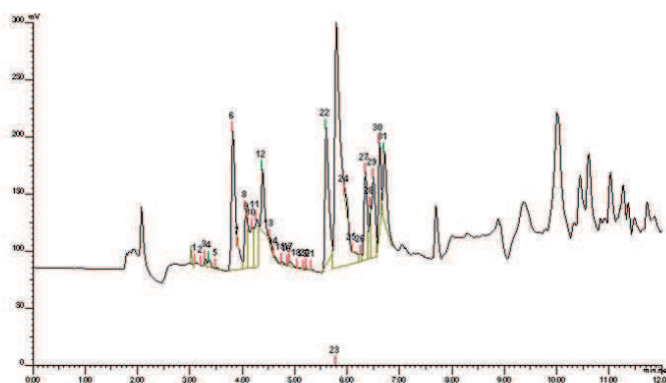
4.5. Wyznaczenie stopni odzysku

Stopnie odzysku THM wyznaczono na podstawie analiz próbek wody wzbogaconych wzorcem THM.

Z dostępnych danych literaturowych, analiz sporządzonych roztworów kalibracyjnych oraz rozporządzenia Ministra Zdrowia [3] w sprawie dopuszczalnych wartości sumy THM w wodzie pitnej ustalono objętość próbki oraz objętość rozpuszczalników do analizy.

Wzbogacenia próbek, specjalnie do tego celu przygotowanej wody o czystości HPLC, dokonano poprzez nastrzyk wzorca THM. Ustalono 2 poziomy wzbogacenia próbek: $0,01 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ i $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Próbki ekstrahowano poprzez wytrząsanie próbki z mieszaniną rozpuszczalników organicznych (pentan : aceton), przez 10 min. Objętość próbki do ekstrakcji wynosiła 10 cm^3 , a objętość rozpuszczalnika do ekstrakcji 5 cm^3 .

Po przeprowadzonej ekstrakcji oddzielono w rozdzielaczu warstwę organiczną od nieorganicznej (woda) oraz przeniesiono tą pierwszą to walek o pojemności ok. 2 cm^3 i zateżono do objętości 1 cm^3 . Tak przygotowane ekstrakty poddano analizie chromatograficznej GC-ECD.



Ź r ó d ł o: Jak w ryc. 3.

Ryc. 4. Przykładowy chromatogram próbki wzbogaconej na poziomie $0,01 \mu\text{g}/\text{cm}^3$

4.6. Analiza próbek środowiskowych

Do analiz środowiskowych wykorzystano wodę pitną z ujęcia zlokalizowanego w Laboratorium Badań Środowiska. Próbki o objętości 10 cm^3 ekstrahowano poprzez wytrząsanie w rozdzielaczach przy pomocy mieszaniny rozpuszczalników: pentan : aceton 4:1 v/v. Po przeprowadzonej ekstrakcji ciecz-ciecz oddzielono w rozdzielaczu warstwę organiczną od nieorganicznej (woda) oraz przeniesiono

tą pierwszą to walek o pojemności ok. 2 cm³ i zateżono do objętości 1 cm³. Tak przygotowane ekstrakty poddano analizie chromatograficznej GC-ECD.

5. Podsumowanie

Opracowana metoda badawcza oznaczania trójhalemetanów w wodzie pozwala na wykrycie tych związków – granica wykrywalności – na poziomie stężeń 0,01 µg/dm³ wody. Sporządzone krzywe kalibracyjne dla przedziału stężeń 0,01–0,1 µg/cm³ jedynie w przypadku chloroformu dały satysfakcjonujące rezultaty z wyjątkiem jednego odbiegającego punktu krzywej. Z analizy krzywych kalibracyjnych można wywnioskować, że metoda ta pozwala na wyznaczenie trzech zakresów liniowych, w których współczynnik liniowości R² byłby równy przynajmniej 0,99. Na podstawie sporządzonych krzywych kalibracyjnych wyznaczono granice oznaczalności trójhalemetanów w wodzie w przedziale 0,05–10 µg/dm³ wody. Dopuszczalne stężenie trójhalemetanów w wodzie przeznaczony do spożycia dla ludzi według rozporządzenia Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. wynosi, dla sumy THM, 100 µg/dm³.

Opracowana w Laboratorium metoda pozwala na oznaczenie tych związków na poziomach niższych od wartości dopuszczalnej. W przypadku próbek wody, znacznie zanieczyszczonych związkami trójhalemetanów, konieczne jest rozcieńczenie próbek przed ekstrakcją. Przy 10-krotnym rozcieńczeniu próbki górny zakres metody wyniesie 100 µg/dm³.

Odzyski uzyskane w badaniach wzbogaconych próbek wody nie mieszczą się w granicach przyjętych umownie dla metod oznaczania związków organicznych, tzn. pomiędzy 70 a 130%. Zadawalające wyniki stopni odzysków osiągnięto jedynie dla dibromochlorometanu oraz dla bromoformu. Niskie stopnie odzysku dla chloroformu i dichlorobromometanu wynikają z dużej lotności tych związków (szczególnie chloroformu).

Stężenia trihalemetanów w badanych próbkach wody wodociągowej nie przekraczały dopuszczalnego stężenia 100 µg/dm³, zawartego w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, DzU z 2007 r. nr 61, poz. 417 (tab. 1).

T a b e l a 1

Stężenia trójhalemetanów w badanych próbkach wody wodociągowej z uwzględnieniem stopni odzysków

Nazwa związku	Próbki z uwzględnieniem odzysku [µg/dm ³ THM]				THM [µg/dm ³]
	1	2	3	4	średnia
Chloroform	0,376	0,322	0,392	0,394	0,371
Dichlorobromometan	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibromochlorometan	0,806	1,019	1,213	1,693	1,183
Bromoform	0,173	0,817	0,736	0,789	0,629

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Najniższe wartości stężeń odnotowano dla dichlorobromometanu, którego nie dało się oznaczyć ilościowo. Wartości stężeń mieściły się poniżej wyznaczonej dla metody granicy oznaczalności, tj. $0,05 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenia pozostałych trzech związków trójhalemetanów były także na bardzo niskich poziomach stężeń i ważyły się w przedziale od $0,173 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla bromoformu do $1,693 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla dibromochlorometanu.

Literatura

- [1] Dojlido J.R., *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
- [2] Gierak A., Charmas B., Leboła R., *Oznaczanie trihalometanów w wodzie*, „Ochrona Środowiska” 1993, nr 4.
- [3] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, DzU z 2007 r. nr 61, poz. 417.
- [4] Budziak D., Carasek E., *Determination of trihalomethanes in drinking water from three different water sources in Florianopolis-Brazil using purge and trap and gas chromatography*, „Journal of the Brazilian Chemical Society” 2007, Vol. 18, No. 4.
- [5] Kim J., *Fate of THMs and HAAs in low TOC surface water*, „Environmental Research” 2009, Vol. 109, s. 158–165.
- [6] Luksbetlej K., Bodzek D., *Occurrence of trihalomethanes, particularly those containing bromine, in Polish drinking waters*, „Polish Journal of Environmental Studies” 2002, Vol. 11, No. 3, s. 255–260.
- [7] Zbieć E., Dojlido J.R., *Uboczne produkty dezynfekcji wody*, „Ochrona Środowiska” 1999, nr 3, s. 37–44.
- [8] Serodes J.-B., Rodriguez M.J., Li H., Bouchard Ch., *Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada)*, „Chemosphere” 2003, Vol. 51, s. 253–263.
- [9] Rodrigues P.M.S.M., Esteves da Silva J.C.G., Antunes M.C.G., *Factorial analysis of the trihalomethanes formation in water disinfection using chlorine*, „Analytica Chimica Acta” 2007, Vol. 595, s. 266–274.
- [10] Wang G.-S., Deng Y.-Ch., Lin T.-F., *Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water*, „Science of Total Environment” 2007, Vol. 387, s. 86–95.
- [11] Nawrocki J., *Oznaczanie ubocznych produktów dezynfekcji wody*, [w:] *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk 2003, s. 445–477.
- [12] Imai A., Matsushige K., Nagai T., *Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake*, „Water Research” 2003, Vol. 37, s. 4284–4294.
- [13] Toroz I., Uyak V., *Seasonal variations of trihalomethanes (THMs) in water distribution networks of Istanbul City*, „Desalination” 2005, Vol. 176, Issues 1/3, s. 127–141.

- [14] U y a k V., *Multi-pathway risk assessment of trihalomethanes exposure in Stambul drinking water supplies*, „Environment International” 2006, Vol. 32, s. 12–21.
- [15] National Center for Environmental Research, Final Report: „Reagentless Field-Usable Fixed-Site and Portable Analyzer for Trihalomethane (THM) Concentrations in Drinking Water”, 2009, <http://cfpub.epa.gov> (18.12.2009).
- [16] Z i ę b a L., *Wpływ nowej Dyrektywy Unii Europejskiej w sprawie jakości wody do picia na działalność przedsiębiorstw wodociągowych w Polsce*, „Ochrona Środowiska” 1999, nr 4.
- [17] Komunikat MPWiK S.A. Kraków w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi dostarczanej z sieci miejskiej Krakowa, 10.2009, http://www.mpwik.krakow.pl/_files/komunikat_III_IV_2010.pdf (10.03.2010).
- [18] C a p e c e J., *Trihalomethanes and Odour Water Supply*, 20 Nov. 1998, <http://southern.datastream.com> (18.12.2009).
- [19] C u l e a M., C o z a r O., R i s t o i u D., *Methods validation for the determination of trihalomethanes in drinking water*, „Journal of Mass Spectrometry” 2006, Vol. 41, Issue 12, s. 1594–1597.
- [20] P a v o n J.L.P., M a r t i n S.H., P i n t o C.G., C o r d e r o B.M., *Determination of trihalomethanes in water samples*, „Analytica Chimica Acta” 2008, Vol. 629, Issues 1/2, s. 6–23.
- [21] Z h a n g L., Q i a n X., Y a n g G., *Determination of trihalomethanes in water by purge-and-trap gas chromatography with mass spectrometry and electron-capture detection*, <http://environmental.facs.org/Pre-prints/Vol%2041%20No%201/General%201/p175.PDF> (10.03.2010).
- [22] U p p e e g a d o o A., C h o o n g K w e t Y i v e N.S., G o p a u l A.K., *Determination of trihalomethanes in drinking water in Southern Mauritius*, „Science and Technology – Research Journal” 1999, Vol. 3.
- [23] S a m i o s S., K o u s o u r i s L., T z o u m e r k a s P., L e k k a s T., G o l f i n o p o u l o s S., N i k o l a o u A., *A kinetics study of THMs formation in surface waters supplying Athens*, „Desalination” 2007, Vol. 213, s. 253–262.
- [24] T o r A., A d v i n M.E., *Application of liquid-phase microextraction to the analysis of trihalomethanes in water*, „Analytica Chimica Acta” 2006, Vol. 575, No. 1, s. 138–143.
- [25] R a h n a m a K o z a n i R., A s s a d i Y., S h e m i r a n i F., M i l a n i H o s s e i n i M.R., J a m a l i M.R., *Determination of trihalomethanes in drinking water by dispersive liquid-liquid microextraction the gas chromatography with electron-capture detection*, „Chromatographia” 2007, Vol. 66, No. 1/2, s. 81–86.
- [26] J a k u b o w s k a N., P o l k o w s k a Ż., N a m i e ś n i k J., *Ekstrakcja membranowa – bezrozpuszczalnikowa technika izolacji i/lub wzbogacania agalitów organicznych z ciekłych próbek środowiskowych i płynów biologicznych*, „Analityka” 2008, nr 4, s. 9–15.
- [27] L u n a M., S a r r i o n N., G a l v e A., *Determination of trihalomethanes in water by purge and trap using ROBOKROM® KONIK Multimode Autosampler, Applications Lab Konik-Tech, Report No 105-115-0, s. 1–7*, <http://www.oha-pao.fr/ArcoBio/applications-chromatographie/environnement/105-115-0%20Trihalometanes.pdf> (10.03.2010).

*JOANNA POLUSZYŃSKA
MARTA BOŻYM
JOANNA NAROLSKA
IRENA SŁAWIŃSKA*

DETERMINATION OF ORGANIC HALOGEN COMPOUNDS (THM)
IN WATER SAMPLES USING GAS CHROMATOGRAPHY
WITH ELECTRON CAPTURE DETECTOR (GC-ECD)

During water conditioning using chlorination process, the bromoorganic and chloroorganic compounds, such as trihalomethanes (THM) trafia to environment. The four most dominant THMs are chloroform, bromodichloromethane (BDCM), dibromochloromethane (DBCM) and bromoform. The trihalomethanes can have a mutagenic effect and potential cancer risks for organisms. Concern about health risks the levels of THMs in drinking water are limited and controlled. In this paper the method of THMs determination and results of research of THM in drinking water were presented.