

JAN P. GROMIEC, BARBARA ROMANOWICZ, WIKTOR WESOŁOWSKI

## STĘŻENIE CHLOROFORMU W WODZIE DO PICIA W AGLOMERACJI ŁÓDZKIEJ

### CONCENTRATION OF CHLOROFORM IN DRINKING WATER IN ŁÓDŹ MUNICIPAL AREA

Zakład Zagrożeń Chemicznych,  
Instytut Medycyny Pracy im. Prof. dr med. J. Nofera  
90-950 Łódź, ul. Św. Teresy 8  
Kierownik: dr J.P. Gromiec

*Wykonano badania stężeń chloroformu w wodzie surowej z dwóch ujęć zaopatrujących Łódź, w wodzie uzdatnionej wprowadzonej do sieci wodociągowej i w wodzie pobieranej w mieszkaniach w różnych dzielnicach miasta. Stwierdzone poziomy stężeń uzależnione były od pochodzenia wody i pory roku.*

Chloroform należy do najbardziej rozpowszechnionych organicznych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego i wody do picia. Zainteresowanie poziomami jego stężeń w środowisku naturalnym wynika głównie z charakteru działania toksycznego tego związku oraz wielkości populacji narażonej na jego działanie, gdyż praktycznie prawie każdy człowiek każdego dnia swego życia wchłania chociażby minimalną ilość chloroformu. Pierwsze doniesienia o występowaniu trójhalometanów (THM) – głównie chloroformu, a także bromodichlorometanu i dibromochlorometanu w uzdatnionej wodzie z ujęć powierzchniowych opublikowano w USA w połowie lat siedemdziesiątych [2, 16]. Symons i wsp. [18] wykazali obecność THM w wodzie do picia wszędzie tam, gdzie proces jej higienicznego uzdatniania polega na chlorowaniu. Surowa, nieuzdatniona woda związków z grupy THM nie zawiera, a ich tworzenie się jest związane z obecnością prekursorów. Najważniejszymi prekursorami THM są kwasy huminowe i fulwowe [1, 5] i występujące w zbiornikach wodnych glony [7]. Ilości wytwarzanych haloformów zależą od czasu kontaktu prekursorów z chlorem, stosunku chlor: prekursor, temperatury oraz pH wody [5, 14].

Prekursorami chloroformu są również inne, występujące w surowych wodach kwasy organiczne, powstające w wyniku działania bakterii [13]. Występują dość znaczne czasowe i sezonowe różnice stężeń chloroformu w wodzie tego samego pochodzenia, zatem interpretacja średniego stężenia, zwłaszcza na podstawie pomiarów wyrzykowych jest raczej mało wiarygodna. Do zróżnicowania stężeń chloroformu w wodzie przyczynia się również jego lotność i biodegradacja pod wpływem bakterii mutagennych [6].

Celem pracy były pomiary stężeń chloroformu (jak również innych organicznych zanieczyszczeń) w wodzie pitnej na różnych etapach uzdatniania w okresie 1 roku.

Badania prowadzone były w aglomeracji łódzkiej we współpracy z Przedsiębiorstwem Wodociągów i Kanalizacji Okręgu Łódzkiego (PWIKOŁ).

### ZAOPATRZENIE AGLOMERACJI ŁÓDZKIEJ W WODĘ

Łódź zaopatrywana jest w wodę z ujęć powierzchniowych na rzece Pilicy w Brzustówce i ze zbiornika Sulejowskiego w Bronisławowie, a także z ujęć głębinowych. Średni dobowy pobór wody wynosi 341.905 m<sup>3</sup> (w tym 199.581 m<sup>3</sup> z ujęć powierzchniowych) w 1992 oraz 317.289 m<sup>3</sup> (w tym 170.453 m<sup>3</sup> z ujęć powierzchniowych) w 1993 r. [15, 17]. W latach 1989 – 1993 obserwowano systematyczny spadek poboru wody zarówno w Łodzi, jak i w całym województwie łódzkim, co jest związane ze zmniejszeniem zapotrzebowania przez przemysł. Występująca w 1992 r. susza i braki wody w Pilicy spowodowały dwunastoprocentowy spadek poboru wód powierzchniowych, rekompensowany zwiększonym poborem wód podziemnych.

Średniodobowy pobór wody z sieci miejskiej przez gospodarke komunalną wynosił 263.239 m<sup>3</sup>/dobę w 1992 i 244.286 m<sup>3</sup>/dobę w 1993 r. [15, 17].

Jakość wody w Zbiorniku Sulejowskim limitują zanieczyszczenia wnoszone doń pośrednio, tj. wraz z wodami Pilicy, Luciąży i Czarnej Koneckiej oraz bezpośrednio ze źródeł punktowych i obszarowych, usytuowanych wokół zbiornika. Badania jakości wód Pilicy i Luciąży, wykazują, że należy je zaliczyć do III klasy czystości wód powierzchniowych pod względem takich zanieczyszczeń jak mangan, fosfor ogólny, zawartość chlorofilu „a” oraz azotyny i fosforany. Warunki hydrologiczno-morfologiczne zbiornika w jego zlewni (brak stratyfikacji, niewielka wymiana wody w ciągu roku, uprawy rolne na obszarze zlewni) kwalifikują podatność wód na degradację do III, najgorszej kategorii. Wysokie stężenia biogenów i manganu w strefie wejściowej zbiornika wpływają na jego nadmierną produkcję pierwotną. Głównym objawem procesu eutrofizacji jest duża koncentracja glonów, które sedymentując tworzą organiczne osady, redukując jednocześnie ilość tlenu rozpuszczonego i produkując związki toksyczne (sinice).

W okresie prowadzenia pomiarów proces uzdatniania i dystrybucji wody był inny w przypadku obu zaopatrujących Łódź ujęć. W ujęciu Bronisławów przy Zbiorniku Sulejowskim woda poddawana była chlorowaniu wstępnemu (4 – 8 g chloru/m<sup>3</sup>, w zależności od pory roku) i przesyłana rurociągiem do stacji uzdatniania w południowej części Łodzi. Uzdatnianie polega na koagulacji z siarczanem glinu i krzemionką aktywną. W okresie tym prowadzone były również próby z zastosowaniem węgla aktywnego. Po przepuszczeniu przez filtry żwirowe, woda poddawana była ozonowaniu, chlorowaniu końcowemu i przekazywana do sieci wodociągowej, zaopatrującej południową część miasta.

Woda z ujęcia w Brzustówce (rzeka Pilica) traktowana jest solami żelaza i po chlorowaniu wstępnym przesyłana do Rokicin, gdzie mieszana jest z wodą z ujęcia głębinowego, przesyłana do przepompowni na Stokach (pn-wsch. część Łodzi), ponownie mieszana z wodą z lokalnego ujęcia głębinowego i przekazywana do sieci wodociągowej, zaopatrującej północną część miasta.

### MATERIAŁ I METODYKA

Do oznaczania haloformów w wodzie stosowane są najczęściej metody chromatograficzne z detekcją wychwytu elektronów. Przegląd metod ekstrakcji THM z wody i oznaczenia znaleźć można w licznych opracowaniach [3, 4, 5, 6].

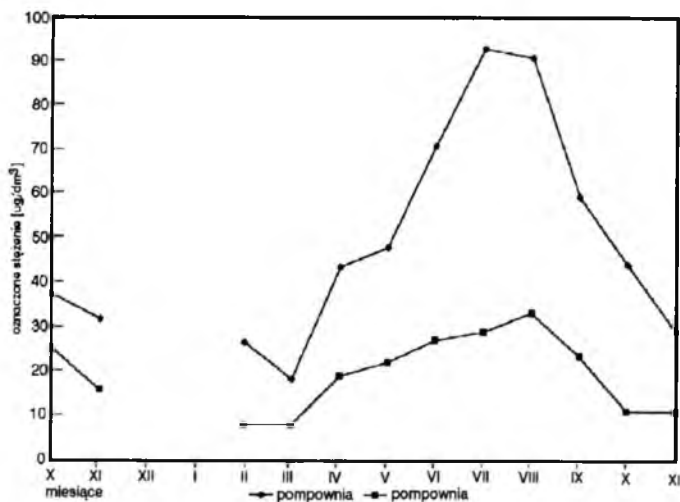
Dla potrzeb niniejszej pracy wykorzystano metodę polegającą na ekstrakcji n-pentanem i oznaczeniu chromatograficznym z zastosowaniem kolumny kapilarnej wypełnionej niepolarną fazą stacjonarną (HP-1, 30 m × 0,53 mm) i detektora ECD. Oznaczalność metody wynosiła 1 µg/l. Próbkki wody pobierane były przez pracowników PWiKOŁ i przewożone do analizy po zakwaszeniu kwasem askorbinowym. W badanych próbkach wody oznaczano również stężenie benzenu i benzo/a/pirenu. Ponadto chloroform oznaczano w próbkach wody pobranych w mieszaniach w różnych dzielnicach Łodzi.

### WYNIKI BADAŃ

Badania prowadzone były przez 13 miesięcy. W każdym tygodniu analizowano co najmniej 4 próbki wody – 2 próbki wody surowej z obu ujęć powierzchniowych oraz 2 próbki wody uzdatnionej na końcówce odprowadzającej do sieci miejskiej.

Woda surowa z obu ujęć praktycznie nie zawierała chloroformu w ilościach przekraczających oznaczalność metody, jego obecność stwierdzano jedynie sporadycznie – 7-krotnie w wodzie z Bronisławowa, maksymalne stężenie 10 µg/l oraz 3-krotnie w wodzie z Brzustówki, maksymalnie 5 µg/l.

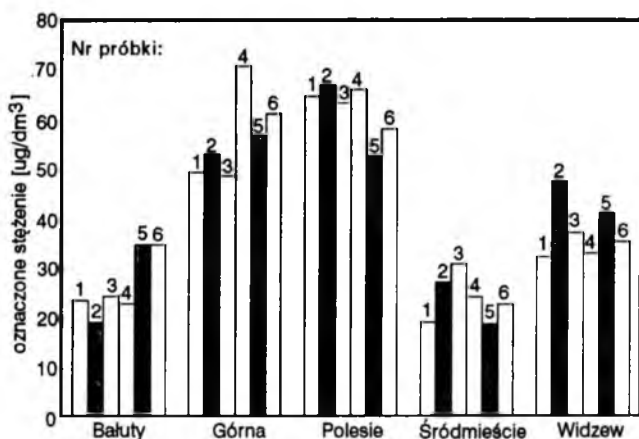
Średnie stężenie chloroformu w wodzie uzdatnionej w poszczególnych miesiącach przedstawiono na ryc. 1.



Ryc. 1: Średnie miesięczne stężenie chloroformu w wodzie wprowadzanej do sieci miejskiej  
 Fig. 1: Mean monthly concentration levels of chloroform in water entering the municipal supply system

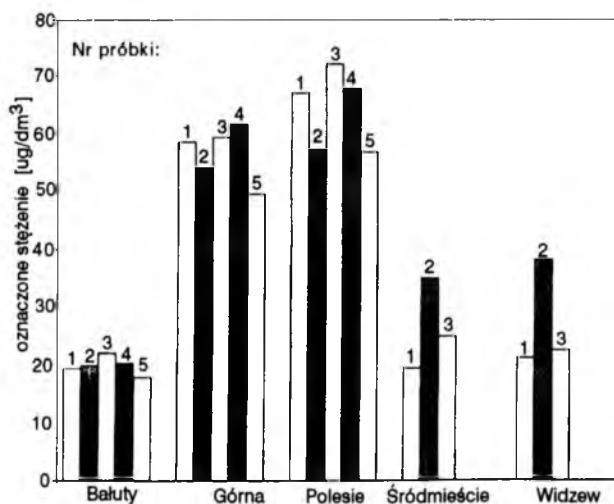
Uzyskane wyniki potwierdzają ścisły związek występowania trójhalemetanów z pochodzeniem wody surowej. Znacznie niższe stężenia chloroformu w wodzie z pompowni na Stokach wynikają z dwustopniowego rozcieńczania wody z ujęcia powierzchniowego wodą głębinową. Sezonowa zmienność stężenia chloroformu wynika z nasilonego rozwoju fitoplanktonu w ciepłych miesiącach roku, czego efektem są wysokie stężenia substancji organicznych, prekursorów THM, powstających jako uboczne produkty aktywności metabolicznej glonów lub przedostające się pasywnie do środowiska wodnego w wyniku lizy komórek.

Filtrowanie wody powodowało obniżenie stężenia chloroformu tylko w zakresie wyższych stężeń, natomiast jeżeli stężenie tego związku przed filtrami zbliżone było do 30–50  $\mu\text{g/l}$ , nie obserwowano dalszego spadku jego poziomu. Na stężenie chloroformu praktycznie nie miało wpływu dodawanie węgla aktywnego ani ozonowanie wody. Natomiast dość często stężenie chloroformu w wodzie wprowadzanej do sieci było wyższe niż w wodzie po filtrach, co jest skutkiem chlorowania końcowego. Wyniki oznaczeń chloroformu w wodzie pobieranej w mieszkaniach w różnych dzielnicach Łodzi przedstawiono na ryc. 2 i 3.



Ryc. 2: Stężenia chloroformu w wodzie do picia w poszczególnych dzielnicach Łodzi we wrześniu 1992

Fig. 2: Chloroform concentrations in drinking water in different quarters of Łódź in September 1992



Ryc. 3: Stężenia chloroformu w wodzie do picia w poszczególnych dzielnicach Łodzi w lutym 1993

Fig. 3: Chloroform concentrations in drinking water in different quarters of Łódź in February 1993

Wyraźnie korelują one z wynikami badań poprzednich – stężenia niższe od  $30 \mu\text{g/l}$  lub zbliżone do tej wartości stwierdzono w dzielnicach zaopatrywanych z pompowni na Stokach (Bałuty, Śródmieście, Widzew).

### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Zainteresowanie poziomami chloroformu w wodzie do picia, wynika z charakteru działania toksycznego tej substancji i ze względu na ogromną populację potencjalnie narażonych. Na podstawie przedstawionych badań działania rakotwórczego chloroformu u zwierząt i ludzi, Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych [6] i grupa Robocza Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem [9] zgodnie z przyjętymi przez siebie kryteriami uznały chloroform za związek o wystarczającym dowodzie działania rakotwórczego u zwierząt i niewystarczającym dowodzie epidemiologicznym dla ludzi. Równocześnie zaliczono go do grupy B 2 – związków przypuszczalnie rakotwórczych dla ludzi.

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z 4.05.1990 najwyższa dopuszczalna zawartość chloroformu w wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze wynosi  $0,03 \text{ mg/dm}^3$ . Analogiczny normatyw przyjęty w USA [6] wynosi  $100 \mu\text{g/dm}^3$  dla sumy THM, przy założeniu, że chloroform jest ich głównym składnikiem. Chociaż dostępne były oceny ryzyka powstawania nowotworów, normatyw ten ustanowiony był przede wszystkim w oparciu o technologiczne i ekonomiczne możliwości i początkowo miał obowiązywać dla sieci wodociągowych, obsługujących powyżej 75.000 mieszkańców. Ryzyko nowotworów związane ze stężeniem chloroformu w wodzie pitnej  $1 \mu\text{g/l}$  (przy założeniu dziennego spożycia 2 l wody i 100% wchłaniania) wynosi  $2,3 \times 10^{-6}$  [6].

Podawane w literaturze stężenie chloroformu w wodzie do picia z ujęć powierzchniowych odkażanej za pomocą chlorowania jest rzędu kilkudziesięciu  $\mu\text{g/l}$  do maksymalnie  $400 \mu\text{g/l}$  [1, 3, 15]. Według *Sadowskiego* [19] w 17% badanych miast w Polsce zawartość THM może przekraczać poziom  $100 \mu\text{g/l}$ , a w 45% miast  $30 \mu\text{g/l}$ . Na tym tle wyniki pomiarów w Łodzi są podobne do danych z innych miast – w wodzie z ujęcia powierzchniowego stężenie średnie jest niższe od  $30 \mu\text{g/l}$  tylko w miesiącach zimowych (XI – II), a w okresie letnim może nawet przekraczać  $100 \mu\text{g/l}$ . W wodzie rozcieńczonej wodą z ujęć głębinowych stężenie było na ogół zgodne z najwyższą dopuszczalną zawartością.

Stosowane są trzy podstawowe sposoby zmniejszania stężenia haloformów w wodzie do picia:

- używania środków odkażających nie powodujących powstawania haloformów,
- usuwanie z wody prekursorów THM,
- usuwanie haloformów z uzdatnianej wody.

Czynione były próby usuwania chloroformu z wody za pomocą węgla aktywnego, lecz zarówno węgiel aktywny pylisty jak i granulowany okazały się mało skuteczne [10, 20]. Określenie rzeczywistej chłonności węgla jest trudne do przeprowadzenia i obciążone dużym błędem. Na węglu zatrzymywane są również prekursorzy THM i już na sorbencie zachodzi dalsza reakcja haloformowa. Chłonność węgla w stosunku do chloroformu jest ograniczona i nieselektywna, potwierdzają to zresztą wyniki przeprowadzonych badań.

Bardziej celowe wydaje się usuwanie prekursorów THM przed procesem chlorowania wstępnego. Również w tym przypadku stosowanie węgla aktywnego nie daje zadowalających wyników, gdyż w ciągu 14 dni można usunąć w ten sposób ok. 80 % związków organicznych co z punktu widzenia praktyki wodociągowej jest niewykonalne ze względu na konieczność częstych manipulacji dużymi ilościami węgla i jego regeneracji [5].

Do usuwania glonów i wytwarzanych przez nie pozakomórkowych substancji organicznych stosowana jest koagulacja za pomocą soli glinu oraz soli żelazowych i żelazawych. Koagulanty glinowe i żelazowe są dość efektywne, jednakże opinie co do przewagi któregoś z nich pod względem skuteczności są zróżnicowane [8, 11]. Odnośnie wprowadzonego niedawno – pod nazwą handlową PIX, flokulanta opartego na solach żelaza trójwartościowego, zgłaszane są poważne zastrzeżenia ze względu na zawartość kadmu, chromu, niklu i innych metali ciężkich [12], które w wyniku procesu koagulacji mogłyby przedostawać się do uzdatnionej wody. W każdym bądź razie, aby ograniczyć powstawanie THM należałoby przeprowadzać usuwanie związków organicznych przed chlorowaniem wstępnym, a nie odwrotnie. Najbardziej skutecznym środkiem usuwania THM w wodzie jest stosowanie takich środków dezynfekujących, które nie przyczyniają się do ich powstawania. Chlorowanie może być zastępowane chloraminacją, ozonizacją i utlenianiem dwutlenku chloru. W Łodzi postanowiono zastosować tę ostatnią metodę dezynfekcji. W czerwcu 1994 r. rozpoczęto montaż urządzeń i instalacji dwutlenku chloru firmy *Wallace & Tiernan* (RFN), na ujęciu w Bronisławowie. Wstępny rozruch technologiczny urządzenia wykazał, że w wyniku wstępnego utleniania dwutlenkiem chloru zamiast chloru, stężenie chloroformu w wodzie jest niższe od oznaczalności metody, związek ten pojawia się dopiero po chlorowaniu końcowym, jednakże jego stężenie w wodzie wprowadzanej do sieci miejskiej jest co najmniej 4-krotnie niższe niż poprzednio. Pełny rozruch instalacji nastąpił w marcu 1995, a stężenie chloroformu w wodzie pitnej obecnie jest zdecydowanie niższe od 30  $\mu\text{g/l}$ .

## WNIOSKI

1. Przeprowadzone w okresie 1 roku pomiary wykazały bardzo niskie stężenia chloroformu w wodzie surowej z ujęć powierzchniowych. W wyniku chlorowania powstają znaczne ilości chloroformu, a jego stężenie osiąga maksymalny poziom 120  $\mu\text{g/l}$ .
2. Stężenie chloroformu w wodzie uzdatnionej, wprowadzanej do sieci miejskiej charakteryzowało się zmiennością sezonową osiągając maksimum w miesiącach letnich. Zdecydowanie niższe poziomy chloroformu występowały w wodzie uzupełnianej wodą z ujęć głębinowych, co wynika z braku prekursorów THM w wodzie użytej do rozcieńczenia przed chlorowaniem końcowym.
3. Stężenie chloroformu w wodzie pobieranej w mieszkaniach w poszczególnych dzielnicach miasta było uzależnione od tego z której pompowni dana dzielnica wodę otrzymuje. Stwierdzone w niektórych przypadkach stężenie chloroformu wyższe niż w wodzie wprowadzanej do sieci spowodowane jest kontynuacją procesu chlorowania prekursorów w sieci wodociągowej.
4. Stosowanie węgla aktywnych do usuwania chloroformu okazało się mało skuteczne i nie powodowało istotnego obniżenia jego stężenia.

5. Efektywnym sposobem poprawy jakości wody do picia pod względem zawartości chloroformu okazało się zastąpienie chlorowania wstępnego utlenianiem za pomocą dwutlenku chloru. Ta wprowadzona 1995 r. zmiana spowodowała, że woda do picia wprowadzana w Łodzi do sieci miejskiej spełniać będzie warunki odnośnie najwyższej dopuszczalnej zawartości chloroformu określone przez Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej.

J.P. Gromiec, B. Romanowicz, W. Wesołowski

## CONCENTRATION OF CHLOROFORM IN DRINKING WATER IN ŁÓDŹ MUNICIPAL AREA

### Summary

Chloroform is one the most important pollutants, formed in the process of chlorination of water from surface intakes. The city of ŁÓDŹ is supplied with water mainly from surface intakes containing considerable amounts of organic material and from deep water intakes. The aim of this study was to determine concentrations of selected organic compounds including chloroform in raw water, water after chlorination and on different stages of purification as well as in water introduced to the municipal water supply system.

Chloroform was analysed in n-pentane extracts by gas chromatography with ECD. The detection limit of the analytical method was 1  $\mu\text{g/l}$ .

Concentrations of chloroform in raw water were very low, in most cases below the limit of detection. As a result of chlorination level of chloroform in water increased reaching as high as 120  $\mu\text{g/l}$ . It has been shown that activated charcoal was not efficient in removing chloroform from water.

Concentrations of chloroform were much lower in water from the municipal water supply system serving the northern part of town, where water from surface intakes was mixed with water from deep intakes. Concentrations exceeding 30  $\mu\text{g/l}$  were determined only in the summer season.

In both investigated parts of municipal water supply systems seasonal changes of chloroform concentration were observed with maximum values in June-August. The concentration of chloroform in water samples collected in different quarters of town were strictly correlated with its concentration in treated water from the municipal water supply system serving the quarter.

### PIŚMIENNICTWO

1. *Babcock D.B., Singer P.C.*: Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids. JAWWA 1979 71, 148. – 2. *Bellar T.A., Lichtenberg J.J., Kroner R.C.*: The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. JAWWA 1974 66, 703. – 3. *Ciosek A., Adamiak-Ziemia J., Kęsy-Dąbrowska I., Szycharska J.*: Substancje rakotwórcze w środowisku pracy. T. IX Chloroform. IMP Łódź 1990. – 4. *Gierak A., Charnas B., Leboda R.*: Oznaczanie trihalometanów w wodzie. Ochr. Środ. 1993, 4 (51), 23. – 5. *Hanušowa J., Havlík B.*: K hygienické problematice trihalogenmetanu ve vodách. Čs. Hyg. 1982, 27, 152. – 6 Health Assessment Document for Chloroform. EPA/600/8-84/004F. WS EPA 1985. – 7. *Hoehn R. C. i współaut.*: Algae as a source of trihalomethane precursors. JAWWA 1980, 72, 344-350. – 8. *Hryniewicz Z. i współaut.*: Skuteczność koagulacji domieszek wód powierzchniowych solami glinu i żelaza. Materiały Konferencji „Sole glinu w procesie uzdatniania wody” Wrocław 1994. – 9. IARC: Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Suppl. 7. Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs. vol. 1 to 42. Lyon 1987. – 10. *Janda V.*: Problemy chlorace pitne vody. Čs. Hyg. 1982, 27, 40.

11. *Jodłowski A.*: Wpływ koagulacji na stężenie chloroformu powstającego podczas chlorowania zawiesin glonowych. *Ochr. Środ.* 1993, 4(51), 31. – 12. *Kruszka F.*: Ocena szkodliwości dla zdrowia przy stosowaniu zanieczyszczonego metalami ciężkimi flokulanta PIX do procesów uzdatniania wody pitnej i do procesów gospodarczych. Warszawa 1993. – 13. *Larson A.R., Rockwell*: Chloroform and chlorphenol production by decarboxylation. *Environ. Sci. Tech.* 1979, 13, 325. – 14. *Oliver B.G., Lawrence J.*: Haloforms in drinking water: A study of precursors and precursors removal. *JAWWA* 1979, 71, 161. – 15. Report of the state of the environment in the Łódź Voivodship in 1993. Łódź Voivodship Office, Monitoring of the Environment Library. Łódź 1994. – 16. *Rook J.J.*: Haloform in drinking water. *JAWWA* 1976, 68, 168. – 17. Stan środowiska na terenie woj. łódzkiego w 1992. Wydział Ochrony Środowiska Urzędu Wojewódzkiego w Łodzi 1993. – 18. *Symons J.M. i współaut.*: National reconnaissance survey for halogenated organics in drinking water. *JAWWA* 1975, 67, 634. – 19. *Sadowski S.*: Problem trójhalemetanów w wodzie wodociągowej w miastach wojewódzkich Polski. I Ogólnopolskie Sympozjum „Zwalczanie środowiskowych chorób nowotworowych o etiologii chemicznej” Łódź 1986. – 20. *Zarzycki R. i współaut.*: Usuwanie chloroformu z wody na węglu aktywnym. *Ochr. Środ.* 1993, 4, 35.

Otrzymano: 1995.09.15