

*Słowa kluczowe: uboczne produkty dezynfekcji, trihalometany (THM) prekursorzy THM, potencjał PTHM, spektroskopia Ramana, SERS, CERS*

Izabela ZIMOCH\*, Agnieszka STOLARCZYK\*\*

## **WYKORZYSTANIE SPEKTROFOTOMETRII RAMANA W SZACOWANIU POTENCJAŁU GENEROWANIA THM W SIECI WODOCIĄGOWEJ**

Około 250 ubocznych produktów dezynfekcji (UPD) zostało zidentyfikowanych, ale tylko 20 z nich w tym cztery podstawowe trihalometany (chloroform, bromodichlorometan, dibromochlorometan, bromoform) są dobrze rozpoznane, z uwzględnieniem ich profili zachowawczych. Na świecie zostało podjętych wiele prób określenia modelu generowania UPD w wodzie pitnej. Budowane modele bazują głównie na danych generowanych na skalę laboratoryjną, charakteryzując się niewielkim praktycznym zastosowaniem w zarządzaniu procesami technologicznymi uzdatniania wody i eksploatacji systemów wodociągowych. W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych, obejmujących wykorzystanie spektroskopii Ramana w celu identyfikację prekursorów THM. Zaprezentowano model matematyczny szacowania potencjału generowania stężenia THM w chlorowanej wodzie.

### 1. WSTĘP

Od dawno wiadomo, iż woda jako podstawowy czynnik niezbędny do życia ludzi stanowi również środowisko egzystencji licznych mikroorganizmów heterotroficznych, bakterii grupy coli, bezkręgowców oraz patogenów oportunistycznych. Organizmy powyższe są przyczyną występowania masowych chorób przenoszonych drogą wodną, stąd mikrobiologiczna czystość wody jest najważniejszym celem procesów jej uzdatniania. Dezynfekcja wody to najskuteczniejszy sposób ograniczenia możliwości wystąpienia epidemii, polegający z jednej strony na niszczeniu żywych oraz przetrwalnikowych form organizmów patogennych, z drugiej zaś na zabezpieczeniu przed ich reaktywacją w rozległej sieci wodociągowej.

---

\* Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2a, 44-100 Gliwice, tel. (032) 237 28 55

Powszechność stosowania chloru wynika z dużej jego skuteczności technologicznej przy jednoczesnych niskich nakładach finansowych, zarówno inwestycyjnych jak i eksploatacyjnych, w stosunku do alternatywnych chemicznych metod dezynfekcji dwutlenkiem chloru czy ozonem. Negatywnymi konsekwencjami stosowania chloru w procesie uzdatniania wody są uboczne produkty dezynfekcji (UPD) takie jak: trihalometany (THM), kwasy halogenoocetowe (HAA), halogenoacetonitryle (HAN), chlorofenole, MX czy aldehydy [1,9,17]. Prekursorami tych związków są głównie kwasy humusowe, chlorofil „a”, metabolity organizmów wodnych, alifatyczne hydroksykwasy oraz aromatyczne kwasy karboksylowe, ale również niektóre związki nieorganiczne, takie jak bromiany. UPD powstają w procesie dezynfekcji wody w niewielkich ilościach, ale ze względu na ich charakter – toksyczny, mutageny, kancerogeny czy teratogeny, muszą być uwzględniane w końcowej ocenie jakości wody. Najczęściej występujące konsekwencje zdrowotne, wynikające z picia wody zawierającej UPD to: choroby nowotworowe nerek, pęcherza moczowego, jelit i wątroby, choroby skóry: podrażnienia, suchość i pęknięcia, obniżenie odporności skóry na zakażenia grzybami i drożdżami czy też bóle głowy. Ponadto woda zawierająca UPD jest szczególnie niebezpieczna dla kobiet w ciąży, noworodków, osób starszych i z uszkodzonym systemem immunologicznym [8,11,15]. Powyższe fakty spowodowały, że w 1996 roku Światowa Organizacja Zdrowia na wniosek IARC (International Agency for Research for Cancer) zakwalifikowała chloroform do grupy B2, czyli związków o prawdopodobnym działaniu rakotwórczym. Kancerogenne oddziaływanie chloroformu na człowieka zostało też uznane w aktach legislacyjnych Polski - Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 28.09.2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem – według których chloroform został zaklasyfikowany do kategorii 3 rakotwórczości.

Odkrycie w 1974 roku w wodzie chlorowanej trihalometanów [4,18] oraz znaczący rozwój metod analitycznych, a w szczególności chromatografii gazowej, detektora wychwytu elektronów oraz spektrometrii mas zapoczątkowały lawinę badań naukowych poszukujących odpowiedzi na liczne pytania dotyczące nie tylko zagadnień mechanizmu generowania tych związków, czynników determinujących przebieg reakcji, identyfikacji ich prekursorów, ale również problematyki negatywnego oddziaływania na organizmy żywe. Dokonany przegląd literatury wykazał [1,2,3,9,20,21], iż dotychczas podjęto zaledwie kilka prób zdefiniowania matematycznego modelu określającego poziom generowanych THM-ów w czasie. Budowane dotychczas modele bazują głównie na danych generowanych na skalę laboratoryjną. Tylko kilka z nich zostało wyznaczonych w badaniach prowadzonych w układach rzeczywistych dystrybucji wody.

## 2. ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII RAMANA

Postęp dokonujący się w technologii wody jest ściśle związany z rozwojem nie tylko nauk podstawowych, ale również z wdrażaniem nowych technologii. Wprowadzaniem coraz doskonalszych urządzeń oraz metod analitycznych w badaniach układów molekularnych i ich struktur. Do takich badań strukturalnych zaliczana jest spektroskopia adsorpcyjna podczerwieni oraz spektroskopia ramanowska ze swymi coraz liczniejszymi odmianami. Technika *SERS* (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*) znalazła aktualnie szczególne zastosowanie do badań biomolekuł. Po raz pierwszy technika ta została wykorzystana w 1980r przez Cottona wraz z zespołem [7] w badaniach stężonych roztworów cytochromu c i mioglobiny. W tym samym czasie Koglin i jego zespół wykonywali analogiczne eksperymenty określania budowy strukturalnej kwasów nukleinowych [13]. Pozytywne efekty badań Ottona i Koglina zapoczątkowały erę wykorzystania techniki *CARS* (*Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy*) i *SERS* w badaniach substancji organicznych występujących w różnych środowiskach, w tym również w wodzie.

Technika *SERS* oparta jest na wzroście intensywności pasm ramanowskich badanej substancji, która zostaje zaadsorbowana i zagęszczona na elektrodzie metalowej, najczęściej srebrowej, w roztworze. Uzyskuje się w ten sposób wzrost intensywności widma rzędu  $10^3$ – $10^6$  razy, co pozwala badać bardzo rozcieńczone roztwory [24].

Współcześnie wykorzystanie technik spektroskopii Ramana znalazło szerokie zastosowanie w identyfikacji strukturalnej związków organicznych występujących w środowisku wodnym. Przykładowo wielokrotnie otrzymywano rezonansowe widma Ramana barwnika fotosyntetycznego chlorofilu występującego w roślinach, bakteriach fotosyntetycznych czy sinicach. Wielokrotnie Lutz, Kleo, Hoxtermann [12,14] otrzymywali i analizowali widma Ramana chlorofilu *in vitro* oraz *in vivo* w układach fotosyntetycznych roślin, chloroplastach, sinicach i bakteriach. Obecność wody i innych niż chlorofile związków chemicznych w centrach fotosyntetycznych znacznie wzbogaca klasyczne widma, co utrudnia ich interpretację. Wykorzystanie, więc widm rezonansowych Ramana daje możliwość wyeliminowania powyższych utrudnień umożliwiając szczegółową i selektywną interpretację poszczególnych składników złożonego układu fotosyntetycznego [14]. Natomiast spektroskopia *SERS* umożliwiła w prowadzonych badaniach na wyeliminowanie niekorzystnej w badaniach ramanowskich fluorescencji.

Dokonany przegląd literatury w zakresie wykorzystania spektrofotometrii Ramana w badaniach w dziedzinie biologii czy medycynie [7,12,13,14,24] nasunął autorkom pracy możliwość podjęcia prób wykorzystania tych technik identyfikacji związków organicznych do oceny i charakterystyki prekursorów generowania THM w wodach naturalnych, stanowiących źródło zaopatrzenia systemów wodociągowych.

### 3. METODYKA I PRZEBIEG BADAŃ

Doniesienia literaturowe [6,16,23] wskazują, iż jednym z parametrów potencjalnej reaktywności substancji organicznych wobec chloru i innych utleniaczy może być absorbancja w nadfiolecie. Przykładowo, absorbancja przy długości fali 254 nm i 272 nm stanowi wskaźnik obecności w strukturze związków organicznych aktywowanych pierścieni aromatycznych oraz nienasyconych wiązań podwójnych. Tak, więc wartość absorbancji może odgrywać ważną rolę jako wskaźnik służący do oceny skuteczności procesów uzdatniania, związanych z usuwaniem zanieczyszczeń organicznych. Zatem w oparciu o parametry jakości wody surowej i uzdatnionej z okresu eksploatacji 2000–2005, dla trzech systemów wodociągowych Krakowa (ZUW Raba), Wrocławia (ZUW Mokry Dwór) i Kobiernic (ZUW Czaniec) dokonano oceny efektywności usuwania związków organicznych (wyrażanych OWO, utlenialnością i  $UV_{254}^{1cm}$ ) w odniesieniu do poziomu generowanych THM na wyjściu ze stacji jak i w układzie dystrybucji wody. Praktyki wodociągowe wykazały, iż mimo usunięcia związków organicznych w układach technologicznych (tab. 1), do wymaganego poziomu określonego w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia [19] w wodzie pozostaje nieznaczna ich ilość, która warunkuje znaczący poziom THM w wodzie u odbiorcy.

Tab.1. Wybrane parametry jakości wody na wyjściu z ZUW

Parametr		ZUW		
		Raba	Mokry Dwór	Czaniec
Utlenialność [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	średnia	1,76	2,43	1,30
	minimum	0,00	1,31	0,50
	maksimum	3,2	3,90	2,30
OWO [mgC/dm <sup>3</sup> ]	średnia	2,13	3,16	1,68
	minimum	1,2	1,92	0,69
	maksimum	3,4	4,71	2,52
$UV_{254}^{1cm}$	średnia	0,025	0,039	0,024
	minimum	0,000	0,006	0,00
	maksimum	0,040	0,079	0,076
Σ THM [µg/dm <sup>3</sup> ]	średnia	6,01	8,97	7,70
	minimum	0,00	0,40	3,30
	maksimum	25,2	59,7	17,9

Powyższy fakt stał się przyczyną podjęcia badań w ramach realizacji Projektu Badawczego [27], mających na celu poszukiwanie parametru jakości wody, który pozwoliłby w codziennej praktyce wodociągowej, w oparciu o analizę wody w źródle określić stan zagrożeń zmian jakości wody w sieci wodociągowej, w funkcji THM. W tym celu w roku 2006 przeprowadzono serię badań odniesionych do interpretacji

widm Ramana, dających charakterystykę związków organicznych występujących w wodzie (prekursorów UPD) warunkujących poziom generowania THM.

Badania przeprowadzono na próbkach wody pobranych z układu technologicznego po filtrach pospiesznych dla rozważanych systemów Krakowa, Wrocławia i Kobiernic. Próby wody zatężano 50 krotnie (dla próby wody W1 dla Krakowa poziom zatężenia wynosił 20) w układzie przepływowym z zastosowaniem membrany. W próbach wody oznaczono stężenie OWO (według PN-EN-1484-1999), a następnie oznaczono potencjał *PTHM* (według 75-PB-NJL-W-06) – tab. 2. W procedurach analitycznych wyznaczenia *PTHM*, zastosowano dawkę chloru  $10 \text{ mg/dm}^3$  przyjmując maksymalny czas reakcji 72 godziny. W próbach tych oznaczano stężenie chloru pozostałego (według PN-ISO 7393-2:1997) oraz wielkość THM odpowiednio po upływie od zadawkowania dezynfektanta: 0,5; 1; 2; 8; 24; 48 i 72 godzin reakcji.

Tab. 2. Zawartość OWO oraz potencjał THM w badanych próbach wody

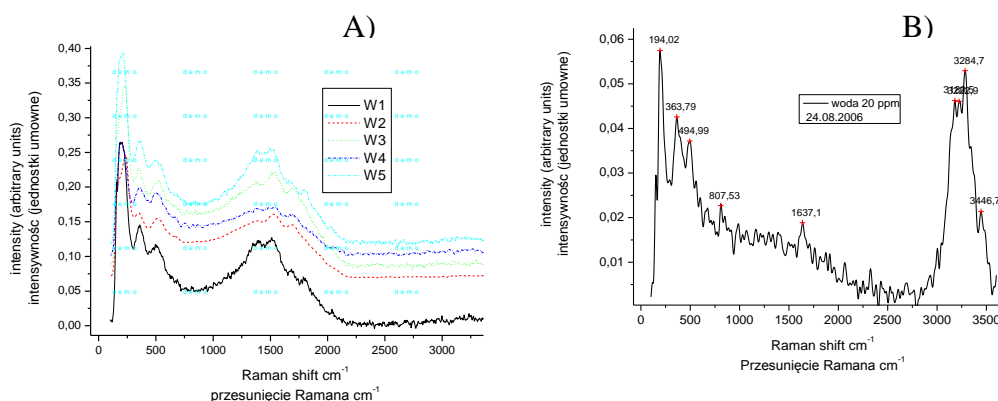
Symbol próbki	System wodociągowy	Data pobrania	Poziom zatężenie	OWO [ $\text{mgC/dm}^3$ ]	Potencjał <i>PTHM</i> [ $\mu\text{g/dm}^3$ ]
W_1	Kraków	24.08.2006	20x	2,11	89,6
W_2	Kobiernice	18.09.2006	50x	1,74	152,1
W_3	Kobiernice	25.09.2006	50x	3,66	157,3
W_4	Wrocław	06.12.2006	50x	3,04	121,0
W_5	Wrocław	15.12.2006	50x	2,11	72,2

Serie zaplanowanych badań przeprowadzono z wykorzystaniem poniższej aparatury pomiarowo analitycznej:

- *spektrometria Ramana*: spektrometr firmy BIO-RAD model FTS 175C z przystawką ramanowską, wyposażonym w laser Ng-YAG (linia wzbudzenia 1024 nm), moc lasera ustalono na 235 mW, liczba skanów 180, geometria  $90^\circ$  zakres pomiarowy  $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , rozdzielczość  $8 \text{ cm}^{-1}$ ,
- *powierzchnia SERS*: powierzchnię *SERS* uzyskano w reakcji redukcji srebra glukozą w roztworze alkalicznym: do  $5 \text{ cm}^3 10^{-3} \text{ M}$  wodnego roztworu  $\text{AgNO}_3$  dodano 1 kroplę 26%  $\text{NH}_3$ , a następnie  $3 \text{ cm}^3 1\%$  roztworu glukozy. Uzyskany roztwór natychmiast po zmieszaniu wprowadzono do probówek zakończonych bańkami o średnicy  $\sim 7 \text{ mm}$  tak, aby tworząca się warstwa srebra pokryła pionową połowę powierzchni bańki. Po zakończeniu reakcji utworzoną powierzchnię przemywano 50 krotnie wodą dejonizowaną,
- *zatężenie serii prób wody*: membrana model: TW 30-2012-75 GDP, seria nr JD 0701210 z pompką Booster Pump PJ-V 6005,
- *oznaczenie stężenia OWO*: analizator TOC 5050 Shimadzu,
- *oznaczenie stężenia THM* - chromatograf gazowy HP-5890GC/5970MSD,
- *oznaczenie chloru*: fotometr PC Compact Chlor.

#### 4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

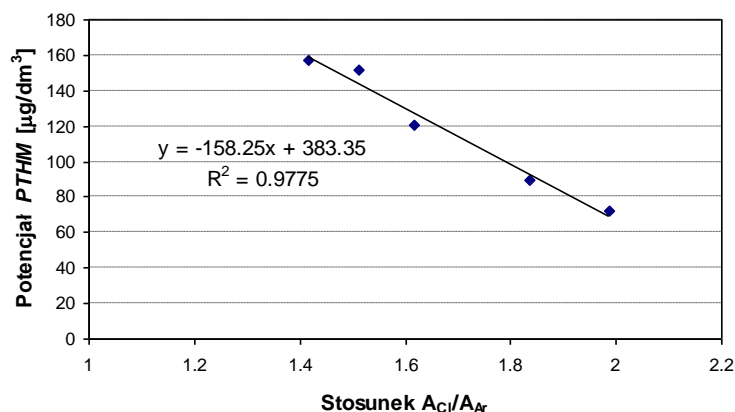
Na uzyskanych widmach Ramanowskich badanych próbek (rys. 1A) pojawiają się sygnały przy liczbach falowych  $1826\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1703\text{ cm}^{-1}$  charakterystyczne dla drgań rozciągających C=O w grupie karbonylowej, prawdopodobnie pochodzącej od  $\alpha$  amino kwasu. Sygnał przy  $1530\text{ cm}^{-1}$  można przyporządkować drganiom rozciągającym C=C w pierścieniu aromatycznym. Sygnały przy  $514\text{ cm}^{-1}$ ,  $153\text{ cm}^{-1}$ ,  $103\text{ cm}^{-1}$  oraz  $352\text{ cm}^{-1}$  odpowiadają drganiom deformacyjnym w płaszczyźnie dla grupy  $\text{COO}^-$  i ruchom torsyjnym w układzie  $\text{NH}_3^+$ . Z kolei sygnał przy  $225\text{ cm}^{-1}$  jest przyporządkowaniu oddziaływaniu Ag-Cl, czyli oddziaływaniu z podłożem SERS. Świadczy to o obecności chlorków w badanych próbkach wody. Ze względu na małą ilość sygnałów nie jest możliwa dokładniejsza analiza widm. Należy dodać jednak, że kształt widm oraz ich jakość jest porównywalna, a w niektórych przypadkach nawet lepsza od widm dotychczas opublikowanych w literaturze [5,25].



Rys. 1. Widmo A) *RM-SERS* analizowanych próbek wody (objaśnienia symboli w tabeli 2)  
B) RM próbki wody W1 pobranej z układu technologicznego Raba

Jak można zaobserwować zarejestrowane widma (rys. 1A) nie różnią się znacznie od siebie, zmienny jest jedynie wzajemny stosunek intensywności uzyskanych sygnałów, co może świadczyć o różnej zawartości poszczególnych grup funkcyjnych w analizowanych próbkach. Jeśliby zestawić stosunek intensywności sygnału przy  $1530\text{ cm}^{-1}$  odpowiadającego pierścieniom aromatycznym, które to są dość trwałymi elementami struktury z drganiami przy  $225\text{ cm}^{-1}$  (rys. 1A), to stosunek ten może w przyszłości (po przeprowadzeniu szczegółowych badań) posłużyć do obrazowania zawartości chlorków w poszczególnych próbkach, które jak wiadomo wpływają na poziom generowanych w wodzie THM, a tym samym może stać się poszukiwanym parametrem technologicznym. W dalszej analizie określono więc korelację pomiędzy stosunkiem intensywności drgań  $A_{\text{Cl}}/A_{\text{Ar}}$  w widmach *RM-SERS* a potencjałem *PTHM*.

Przeprowadzona analiza wykazała dużą korelację pomiędzy badanymi zmiennymi, o czym świadczy wartość współczynnika korelacji 0,9887 (rys. 2).



Rys. 2. Zależność pomiędzy stosunkiem intensywności drgań  $A_{Cl}/A_{Ar}$  w widmach a potencjałem PTHM

Jedynie dla próbki W1 wody z układu technologicznego ZUW Raba krakowskiego systemu wodociągowego udało się zarejestrować tradycyjne widma Ramana (rys. 1B). Pojawiające się sygnały odpowiadające kolejnym pikom charakteryzowały się:

Pojawiające się sygnały odpowiadające kolejnym pikom odpowiadają: Sygnały przy  $3446,7\text{ cm}^{-1}$ ,  $3284,7\text{ cm}^{-1}$  oraz  $3222,9\text{ cm}^{-1}$  są to drgania asymetryczne rozciągające N-H w I-rzędowych aminach. Piki przy  $3180,5\text{ cm}^{-1}$  to drgania rozciągające C-H w pierścieniu aromatycznym. Piki przy  $1637,1\text{ cm}^{-1}$  charakteryzują drganie rozciągające C-C w pierścieniu aromatycznym (sygnał jest pojedynczy, więc pierścień może być skondensowany). Piki przy  $807,53\text{ cm}^{-1}$  odpowiadają drganiu „oddychającemu” w pierścieniu hereroaromatycznym, w którym hereroatom jest azotem. Sygnałom przy  $494,99\text{ cm}^{-1}$ ,  $363,79\text{ cm}^{-1}$  oraz  $194,02\text{ cm}^{-1}$  przyporządkowano drgania związane z przemieszczaniem elektronów w dużym systemie, skoniugowanych wiązań –  $\pi$  – wbudowanych w szkielet cząsteczki aromatycznej allilo lub hetero [22].

Jak łatwo zauważyć tradycyjne widmo Ramana dostarcza większej ilości informacji niż widmo SERS jest ono niestety wyjątkowo trudne do uzyskania dla tak rozcieńczonych próbek wody. Należy zwrócić uwagę, iż jego intensywność jest średnio 11 krotnie niższa niż widm SERS.

## 5. PODSUMOWANIE

Podjęte przez autorki opracowania wstępne próby uzyskania widm Ramana dla wody pochodzącej z układu technologicznego uzdatniania trzech różnych systemów wodociągowych, w celu identyfikacji grup funkcyjnych w występujących w strukturze

substancji organicznych przyniosły zadawalające rezultaty, co zachęca do kontynuacji rozpoczętych badań na szerszą skalę.

Uzyskana wysoka korelacja pomiędzy stosunkiem intensywności drgań  $A_{Cl}/A_{Ar}$  w widmach *RM-SERS* a potencjałem *PTHM* pozwala na wysunięcie przypuszczenia, iż związek powyższy może stanowić istotną zależność funkcyjną pozwalającą w prosty i szybki sposób określić poziom stężenia THM w sieci wodociągowej. Jednak dla postawienia twierdzącej hipotezy o powyższej zależności niezbędnym jest przeprowadzenie licznych dalszych badań, w celu uzyskania odpowiednio licznej bazy danych, pozwalającej na statystyczną weryfikację wysuniętej hipotezy.

#### LITERATURA

- [1] Amy G. et al. 1998. *Empirical based models for predicting chlorination and ozonation by-products: haloacetic acids, chloral hydrate and bromate*. EPA report CX 819579.
- [2] Amy G. et al. 1987. *Developing models for predicting trihalomethane formation potential and kinetics*. Research & Technology 7: 89-97.
- [3] Baribeau H. et al. 2001. *Changes in chlorine and DOX concentration in distribution system*. Journal AWWA 3: 102-114.
- [4] Bellar T.A. et al. 1974. *The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water*. Journal AWWA 66: 699-703.
- [5] Canches-Cortes S., Francioso O., Ciavitas C. et al. 1998. *pH-Dependent Adsorption of Fractionated Peat Humic Substances on Different Silver Colloids Studied by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. Journal of Colloid and Interface Sci. 198: 308-318.
- [6] Chin Y.-P. et al. 1994. *Molecular weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances*. Environmental Science & Technology 28, 11: 1853-1858.
- [7] Cotton T.M. et al. 1980. *Surface-enhanced resonance Raman from cytochrome c and myoglobin adsorbed on a silver electrode*. Journal Am. Chem. Soc. 102: 7690-7692.
- [8] Doyle T.J. et al. 1997. *The association of drinking water source and chlorination by-products with cancer incidence among postmenopausal women in Iowa: a prospective cohort study*. Am. Journal Public Health 87: 1168-1176.
- [9] Gallard H., Von-Gunten U. 2002. *Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation*. Water Research 36: 65-74.
- [10] Gang D., Clevenger T.E., Benerij S.K. 2003. *Relationship of chlorine decay and THMs to NOM size*. Journal Hazard Mater, A96: 1-12.
- [11] Hen-Keng Lee et al. 2006. *Cancer risk analysis and assessment of trihalomethanes in drinking water*. Research Risk Assessment 21: 1-13.
- [12] Hoxtermann E. et al. 1982. *Resonance coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) of chlorophyll: I. A Raman-spectroscopic method for characterization of chlorophyll in vivo using excitation in the red absorption band*. Studia Biophysical 92: 147.
- [13] Koglin E. et al. 1980. *Surface Raman spectra of nucleic acid components adsorbed on a silver electrode*. Journal. Mol. Structure 60: 421.
- [14] Lutz M. 1974. *Resonance Raman spectra of chlorophyll in solution*. J. Raman Spectroscopy. 2: 497.
- [15] Morris R.D. et al. 1992. *Chlorination, chlorination by-products and cancer: a meta-analysis*. Am. Journal Public Health 82: 955-963.
- [16] Novak J. M. et al. 1992. *Estimating the percent aromatic carbon in soil and humic substances using ultraviolet absorbance spectroscopy*. Journal of Environmental Quality 21, 1: 144 -147.

- [17] Richardson S.D. 2003. *Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water*. Trends in Anal. Chem. 22, 10: 666 -669.
- [18] Rook J. J. 1974. *Formation of haloforms during chlorination of natural waters*. Water Treat. Exam. 23: 230-238.
- [19] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 2007r w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 61 poz. 417.
- [20] Sadiq R., Rodriguez M. J. 2004. *Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review*. Scien. of the Total Env. 321: 21-46.
- [21] Serodes J. B. et al. 2003. *Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada)*. Chemosphere 51: 253-263.
- [22] Socrates G. 2004. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. Third Edition Willey & Sons.
- [23] Triana S. J. et al. 1990. *An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content in humic acids*. Journal of Environmental Quality 19, 1: 151-153.
- [24] Twardowski J., Anzenbacher P. 1988. *Spektroskopia Ramana i podczerwieni w biologii*. PWN, Warszawa: 46-50.
- [25] Vogel E., Gebner R, Hays M., Kiefer W. 1999. *Characterization of humic acid by means of SERS*. Journal of Molecular Structure 482-483: 195-199.
- [26] Yu-Hui Yang, Thin Wang 1997. *Fourier transform Raman spectroscopic characterization of humic substances*. Vibrational Spectroscopy 14: 105-102.
- [27] Zimoch I. Sprawozdanie końcowe z realizacji projektu badawczego KBN nr. 5T07E 044 25. 2007. *Opracowanie modelu niezawodności funkcjonowania systemu zaopatrzenia w wodę (SZW) w aspekcie wtórnego zanieczyszczenia wody w sieci wodociągowej*. Gliwice.

#### APPLICATION OF RAMAN SPECTROSCOPY TO ESTIMATE THM FORMATION POTENTIAL IN WATER PIPE NETWORK

About 250 disinfection by-products (DBPs) have been identified, however only 20 DBPs including four basic trihalomethanes (chloroform, bromoform, bromodichloromethane, dibromochloromethane) are well known taking into consideration their behavioral profile. There have been made many attempts to predict the occurrence of DBPs in drinking water. Developed model generally based on data generated in laboratory scale. However, they characterize insignificant practical application in management of water treatment processes and water supply system exploitation. Only a few of them have been determined in field-scaled investigations. In this paper the results of laboratory studies, including explore possibilities of Raman spectroscopy to THM-s precursors identification, are presented. Basing on obtained results of this scientific research, the mathematical models describing the level of PTHM pothential are defined.