

بررسی عوامل موثر در تولید هالواستیک اسیدها و اندازه‌گیری غلظت آنها در آب خروجی تصفیه‌خانه‌های شهرتهران در نیمه اول سال ۱۳۸۹

امیر حسین محوی^۱، نوشین راستکاری^۲، رامین نبی زاده^۳، شاهرخ نظم آرا^۴، سیمین ناصری^۵، محبوبه قوچانی^۶

دریافت: ۹۱/۰۱/۱۶ پذیرش: ۹۱/۰۳/۲۷

چکیده

زمینه و هدف: معمول‌ترین روش گندزدایی آب کلرزنی است، واکنش کلر با ترکیبات آلی طبیعی که در طی فرایند تصفیه به خوبی حذف نشدند منجر به تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی می‌شود. هالواستیک اسیدها بعد از تری هالومتان‌ها دومین فرآورده جانبی کلرزنی مهم در آب هستند. در بیشتر مطالعات صورت گرفته در ایران تری هالومتان‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند، بنابراین ترکیبات حاضر برای اولین بار در ایران مورد پایش قرار گرفتند.

روش بررسی: نمونه برداری در ۶ ماه متوالی (نیمه اول سال ۱۳۸۹) از آب سطحی و تصفیه شده شهر تهران انجام شد. در نمونه‌های آب سطحی دما، pH، جذب اشعه فرابنفش در ۲۵۴ nm و کل کربن آلی اندازه‌گیری شدند و در نمونه‌های آب تصفیه شده pH، کلر آزاد باقی‌مانده و هالواستیک اسیدها مورد آنالیز قرار گرفتند.

یافته‌ها: نتایج مطالعه در شهر تهران نشان داد که غلظت کربن آلی در آب سطحی به ترتیب در فصل بهار و تابستان $41/7-55/56 \mu\text{g/L}$ و $34/83-43/73$ است.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان می‌دهند که غلظت مواد آلی طبیعی (NOM)، کل کربن آلی (TOC) و هالواستیک اسیدها (HAAS) در فصل بهار بیشتر از فصل تابستان است و میزان هالواستیک اسیدها به غلظت NOM و TOC وابسته است. با توجه به حداکثر غلظت مجاز هالواستیک اسیدها ($60 \mu\text{g/L}$) توسط EPA می‌توان گفت در تمامی نمونه‌ها غلظت هالواستیک اسیدها از حداکثر مجاز کمتر است ولی به دلیل نزدیک بودن مقادیر پایش شده به سطح استاندارد می‌تواند هشدار برای مسئولان مربوط در صنعت آب محسوب شود.

واژگان کلیدی: هالواستیک اسیدها، کل کربن آلی، جذب اشعه فرابنفش در ۲۵۴ nm، آب، فرآورده‌های جانبی گندزدایی

۱- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

۲- دکترای شیمی محیط زیست، دانشیار مرکز تحقیقات هوا پژوهشکده محیط زیست دانشگاه تهران

۳- دکترای بهداشت محیط، استاد دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

۴- کارشناس ارشد بهداشت محیط، مسئول آزمایشگاه آلودگی هوا، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

۵- دکترای شیمی، استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۶- **(نویسنده مسئول):** دانش آموخته کارشناسی ارشد بهداشت محیط، کارشناس مرکز سلامت محیط و کار، وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی
mgh939@gmail.com

مقدمه

معمولترین روش گندزدایی آب در جهان کلرزی است که از دلایل عمده استفاده از آن می‌توان به موثر بودن در غلظت پایین، ارزان بودن، در دسترس بودن و نیز داشتن باقی مانده در آب پس از عمل کلرزی اشاره نمود. واکنش کلر با مواد آلی طبیعی (NOMs) که در طی فرایند تصفیه به خوبی حذف نمی‌شوند منجر به تشکیل ترکیبات آلی کلرینه می‌گردد که تحت عنوان فرآورده‌های جانبی گندزدایی بیان می‌شوند. مواد آلی طبیعی (NOM) اصطلاحی است که برای توصیف ماتریس پیچیده‌ای از ترکیبات آلی به کار می‌رود، NOM به تنهایی بی‌ضررند، اما به واسطه واکنش با کلر و تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی (DBPs) که اغلب سرطان زا هستند اهمیت ویژه ای می‌یابند (۱). تشکیل DBPs به غلظت NOM به عنوان عامل اصلی تشکیل دهنده بستگی دارد. ترکیبات NOM به دو جزء اصلی آبدوست غیرهیومیک و آب‌گریز هیومیک تقسیم می‌شوند. جزء آبدوست پتانسیل بالاتری در تشکیل هالواستیک اسیدها و اجزای آبریز پتانسیل بالاتری در تشکیل تری هالومتان‌ها دارند. از آنجایی که ویژگی‌های NOM از نظر فیزیکی و شیمیایی بسیار گسترده است و هیچ تکنیک تجزیه‌ای به تنهایی قادر به شناسایی NOM نیست، از پارامترهای جانشین جهت توصیف ویژگی‌های NOM استفاده می‌شود. متداولترین پارامترهای مرتبط در این زمینه ۱- کربن آلی کل (TOC) و کربن آلی محلول (DOC)، ۲- جذب پرتو فرابنفش در طول موج ۲۵۴ nm و ۳- جذب ویژه فرابنفش Specific UV Absorbance (SUVA) هستند (۲). SUVA بر حسب (L/mg.m) از تقسیم جذب پرتو فرابنفش در طول موج ۲۵۴ nm بر حسب (m⁻¹) بر مقدار DOC نمونه بر حسب (mg/L) محاسبه می‌شود و اندیکاتور خوبی برای پیش بینی مقدار کربن آروماتیکی و تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی در آب است که افزایش مقدار کربن آروماتیکی مواد آلی طبیعی منجر به افزایش تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی می‌گردد. در این مطالعه در محاسبه SUVA، TOC بجای کربن آلی محلول به دلیل پایین بودن کدورت آب مورد استفاده قرار گرفته است. SUVA > 4 نشان دهنده بالابودن بخش هیدروفوبیک مواد آلی طبیعی و بیانگر حضور مواد هیدروفوب و آروماتیک با وزن

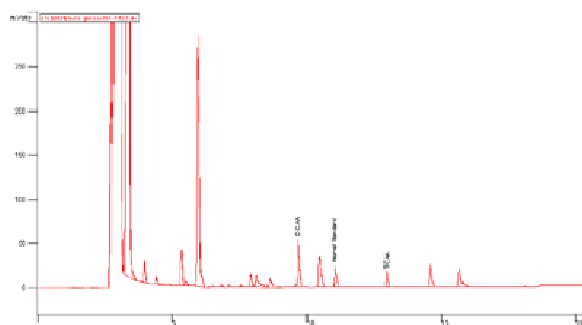
مولکولی زیاد مانند اسید هیومیک و اسید فولویک در آب است. SUVA < ۲ بیان می‌کند که بیشتر اجزای مواد آلی طبیعی هیدروفوبیک است و SUVA < ۴ نشان می‌دهد که مواد آلی طبیعی حاوی اجزای هیدروفیل و هیدروفوب است (۳ و ۴). هالواستیک اسیدها دومین فرآورده مهم جانبی کلرزی در آب هستند. این ترکیبات آلی، غیر فرار با نقطه جوش ۲۵۰-۱۸۹ °C، فوق‌العاده آبدوست، محلول در آب (pKa=0.55-2.86) و شامل ۹ ترکیب منو کلرو استیک اسید (MCAA)، دی کلرو استیک اسید (DCAA)، تری کلرو استیک اسید (TCAA)، منو برمواستیک اسید (MBAA)، دی برمواستیک اسید (DBAA)، تری برمواستیک اسید (TBAA)، برمواستیک اسید (BCAA)، دی کلرو برمواستیک اسید (DCBAA)، دی برمواستیک اسید (DBCAA) هستند (۵). زمانی که آب گندزدایی شده حاوی یون برماید باشد، برمین استیک اسیدها تشکیل می‌گردند (۶). حداکثر غلظت مجاز برای مجموع ۵ ترکیب هالواستیک اسیدها در آب (منو کلرو استیک اسید، دی کلرو استیک اسید، تری کلرو استیک اسید، منو برمواستیک اسید، دی برمواستیک اسید) مطابق استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا در مرحله اول قانون گندزدایی مصوب سال ۱۹۸۸، ۶۰ µg/L و در مرحله دوم ۳۰ µg/L بیان می‌گردد (۲). سازمان بهداشت جهانی میزان مجازدی کلرو استیک اسید و تری کلرو استیک اسید را به ترتیب µg/L ۵۰ و ۲۰۰ بیان می‌نماید. تاکنون تحقیقات متعددی در ارتباط با حضور این ترکیبات در آب آشامیدنی صورت گرفته است. در تحقیق صورت گرفته توسط Lou و همکاران در سال ۲۰۱۰ در میانگین غلظت هالواستیک اسیدها در تصفیه خانه‌های شماره ۱ و ۲ شهر Kaohsiung تایوان به ترتیب µg/L ۵۰/۵۹ و ۷۰/۶۵ گزارش گردید (۷). Malliarou و همکاران در سال ۲۰۰، میانگین میزان هالواستیک اسیدها در آب آشامیدنی ناحیه ای از انگلستان که توسط ۳ منبع آبی تامین می‌گردد ۳۵/۹۵ µg/L و حداکثر ۲۴۴ µg/L بیان می‌کنند (۸). Golfopoulos و همکاران در سال ۲۰۰۵ میزان ترکیبات جانبی گندزدایی را در شهر آتن یونان مورد بررسی قرار دادند که بیشترین میزان این ترکیبات مربوط به تری کلرومتان، تری

ترکیبات در آب خروجی تصفیه خانه‌های شهر تهران بررسی شدند. از سطحی به صورت ماهیانه و در ۲ فصل (بهار و تابستان) نمونه برداشت گردید که در آن نمونه‌ها از نظر pH، جذب اشعه فرابنفش و کل کربن آلی مورد آزمایش قرار گرفتند. اشعه فرابنفش در طول موج ۲۵۴ nm و با استفاده از روش شماره ۵۹۱۰ کتاب استاندارد متد و توسط دستگاه اسپکتروفتومتری Lambda25 و کل کربن آلی بر اساس روش شماره ۱۰۱۲۹ و بر اساس روش رنگ سنجی بعد از اکسیداسیون پرسولفات و توسط دستگاه DR 5000 مورد آنالیز قرار گرفتند. عمل نمونه‌برداری و نگهداری نمونه‌های آب سطحی بر اساس توصیه‌های کتاب استاندارد متد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام گرفت (۲۰). به منظور تعیین مقدار هالواستیک اسیدها، از آب‌های خروجی تصفیه‌خانه‌های شماره ۱، ۳ و ۴، هر ۲ هفته یک بار نمونه برداشت گردید. نمونه‌های آب برای تعیین هالواستیک اسید در ویال‌های شیشه‌ای کهربایی رنگ با درپوش پیچی PTFE برداشت شدند. تعیین pH، دما، کلر آزاد باقی‌مانده در محل نمونه برداری انجام گرفت. اندازه‌گیری pH و کلر آزاد باقی‌مانده توسط کیت و با استفاده از قرص‌های phenol red و DPD صورت پذیرفت. نمونه‌ها در دمای ۴ °C نگهداری و به آزمایشگاه منتقل و از نظر وجود ترکیبات هالواستیک اسید مورد آنالیز قرار گرفتند. تعیین مقدار این ترکیبات با روش شماره ۶۲۵۱ کتاب استاندارد متد به دلیل استفاده از دیازومتان و اثرات سمی آن در مقالات جدید امکان‌پذیر نیست. روش‌های تایید شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (۳/۵۵۲-۲/۵۵۲) هم به دلیل استفاده از حلال‌های زیاد در انجام آزمایش، صرف زمان زیاد و هزینه بالا و در نظر گرفتن موضوع شیمی سبز که امروزه جایگاه ویژه‌ای دارد، مناسب نیست. بنابراین در این مطالعه به منظور دستیابی به ویژگی و حساسیت مطلوب جهت آنالیز دقیق این مواد از روش مشتق‌سازی استفاده شد. نتایج حاصل از آزمایشات با استفاده از نرم‌افزار (Linear regression) SPSS و Microsoft Office Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. در این تحقیق از دستگاه GC-ECD به عنوان وسیله آنالیز هالواستیک اسیدها استفاده گردید. در روش‌های دستگاهی به علت تغییرات احتمالی در شرایط آزمایش (مثلاً تغییر در

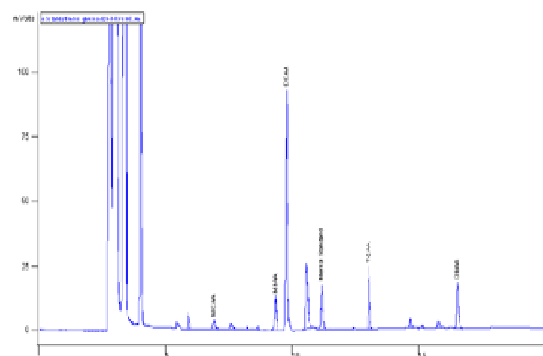
کلرواستیک اسید، دی کلرواستیک اسید و مونوکلرواستیک اسید بود) (۹). هم‌چنین مطالعاتی در ارتباط با وجود این ترکیبات و بروز سرطان‌ها، تاخیر در رشد، سقط زودرس، نقص‌های قلبی مادرزادی انجام گرفته است (۱۳-۱۰) تاثیرات بهداشتی ناشی از تماس با ترکیبات مختلف هالواستیک اسید متفاوت است. به دلیل نبود اطلاعات کافی در مورد منو کلرو استیک اسید و منو برمواستیک اسید این ترکیبات بعید به نظر می‌رسند که برای انسان سرطان‌زا باشند، البته آزمایشاتی در این مورد بر روی رات‌ها صورت گرفته که منجر به تغییراتی در کبد، کلیه و تغییرات وزنی شده است. دی کلرو استیک اسید به عنوان یک عامل هپاتوکسیک در حیوانات شناخته شده است (۱۴). ایجاد سرطان کبد در حیوانات ناشی از دی و تری کلرو استیک اسید به اثبات رسیده است (۶). سرطان‌زایی دی کلرواستیک اسید بیشتر از THMs است (۱۵). هم‌چنین تماس با ppm ۲۷۳۰ تری کلرواستیک اسید در موش‌های ماده سبب نقص‌های قلبی در جنین آنها شده است (۱۶). در مطالعات صورت گرفته بر روی حیوانات جنس نر، دی کلرو استیک اسید و تری کلرواستیک اسید تاثیرات نامناسبی بر روی قدرت باروری را باعث می‌شوند (۱۹-۱۷). با توجه به مطالب ذکر شده و این که در ایران تاکنون ترکیبات هالواستیک اسیدها مورد بررسی واقع نشدند، این ترکیبات در آب تصفیه شده شهر تهران مورد پایش قرار گرفتند. آب آشامیدنی شهر تهران توسط آب‌های سطحی و زیرزمینی تامین می‌گردد. آب سطحی عبارتند از رودخانه‌های کرج، لار و جاجرود که به ترتیب تامین‌کننده آب سد امیر کبیر (سد کرج)، سد لار و سد لتیان هستند. ۵ تصفیه‌خانه آب در تهران وجود دارد که تصفیه‌خانه‌های ۱ و ۲ از رودخانه کرج و تصفیه‌خانه‌های ۳ و ۴ از رودخانه جاجرود (سد لتیان) و تصفیه‌خانه ۵ از رودخانه لار تغذیه می‌شوند. برای انجام این مطالعه از سطحی و آب تصفیه شده نمونه‌برداری صورت گرفت.

مواد و روش‌ها

این تحقیق از نوع مطالعات بنیادی - کاربردی است که در آن عوامل موثر در تولید هالواستیک اسیدها و غلظت این



شکل ۲: کروماتوگرام نمونه آب آنالیز شده از نظر وجود HAAs تزریق شده به دستگاه GC



شکل ۱: کروماتوگرام استاندارد HAAs با غلظت ۱۰۰ µg/L تزریق شده به دستگاه GC

ماتریکس آب بدین صورت است (زمان استخراج: ۲۷ min و دمای استخراج: ۶۰ °C). به جهت استخراج آنالیت‌های مورد نظر ۵ mL نمونه را در ویال ۱۰ mL ریخته شد. به منظور حذف فتالات و دیگر مواد آلی مداخله‌کننده در آنالیز، نمک سولفات سدیم به مدت ۲۴ ساعت در ۴۰۰ °C قرار گرفت، تا زمان استفاده نمک سولفات سدیم در فور ۱۱۰ °C نگهداری می‌شود. میزان ۵ g از این سولفات سدیم به نمونه آب افزوده می‌شود. مقدار ۲۵ µL استاندارد داخلی (۲-۳ در برموپروپونیک اسید) و ۲۰۰ mg تترا بوتیل آمونیوم هیدروژن سولفات (TBA) به نمونه افزوده و درب کاملاً بسته شد. به فاصله کمتر از ۵ min قبل از آنالیز توسط دستگاه ۲۵۰ µL دی متیل سولفات (DMS) از طریق سپتوم و توسط سرنگ مخصوص در فضای خالی بالای ظرف تزریق گردید. جهت آنالیز از دستگاه گاز کروماتوگرافی مدل Varian cp-3800 با ستون‌های مویینه (capillary column) (50m, 0.32 mm و wcofusedsilica cp-sil 8cb (0.25 µm film thickness) id, استفاده شد. تکنیک مورد استفاده Head space sampler مدل combi pal است.

کارایی ستون)، خطا در حجم تزریق، متغیر بودن یا کامل نبودن فرایند استخراج تعیین مقدار همراه با خطاست، بنابراین از استاندارد داخلی استفاده می‌شود که این خطاها را برطرف سازد. انتخاب استاندارد داخلی عموماً بدین صورت است که یک تشابه ساختمانی نزدیک بین استاندارد داخلی و نمونه مورد نظر وجود داشته باشد و خصوصیات آن مانند ترکیب تحت تجزیه باشد. ترکیب ۲-۳ دی برموپروپونیک اسید به دلیل خواص و زمان بازداری مناسب به عنوان استاندارد داخلی انتخاب گردید. برای رسم منحنی کالیبراسیون ۶ غلظت µg/L ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ مجموع استاندارد هالواستیک اسیدها (MCAA-DCAA-TCAA-MBAA-DBAA) تهیه شد. محلول استوک استاندارد داخلی با غلظت ۱۰۰ µg/L، ۲-۳ دی برموپروپونیک اسید در آب مقطر ساخته شد. سپس بعد از انجام مراحل استخراج به دستگاه GC-ECD تزریق شد. تمامی مراحل ۳ مرتبه برای هر غلظت تکرار شد. بعد از انجام تزریقات متعدد به دستگاه GC-ECD و با توجه به نتایج به دست آمده بهترین برنامه دمایی و نحوه استخراج آنالیت‌ها از

جدول ۱: میانگین غلظت مواد آلی طبیعی در منابع سطحی تهران در فصل بهار ۱۳۸۹

SUVA(L/mg.m)	UV-254(1/cm)	TOC(mg/L)	pH	رودخانه
۴/۳۲	۰/۱۷	۳/۹۸	۷/۵	کرج
۴/۱۸	۰/۱۸	۴/۴۲	۷/۴۳	جاجرود
۴/۵	۰/۱۶	۳/۶	۷/۸	لار

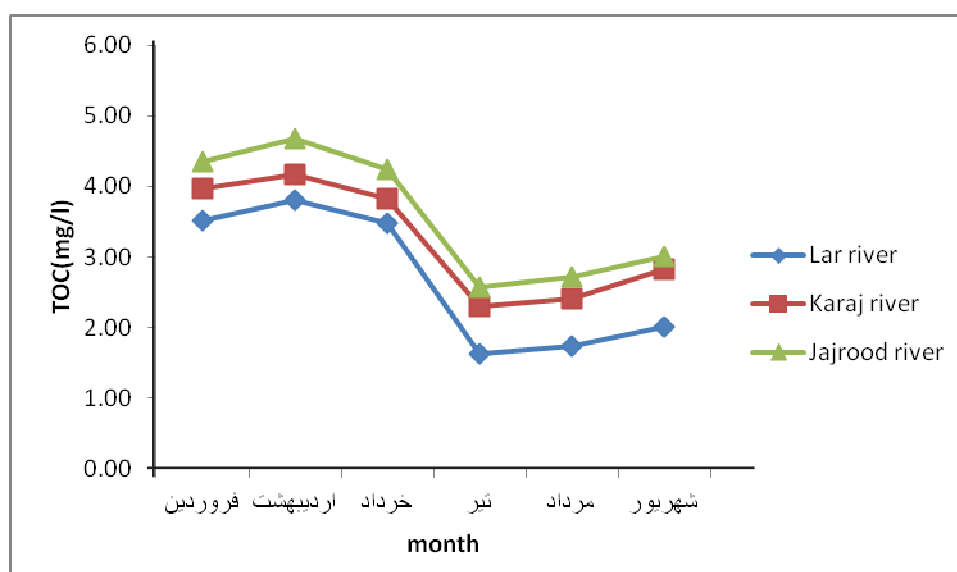
جدول ۲: میانگین غلظت مواد آلی طبیعی در منابع سطحی تهران در فصل تابستان ۱۳۸۹

SUVA(L/mg.m)	UV-254(1/cm)	TOC(mg/L)	pH	رودخانه
۴/۷۹	۰/۱۲۹۶	۲/۷۱	۷/۴۶	کرج
۴/۷۸۳	۰/۱۳۲	۲/۷۶	۷/۴	جاجرود
۵/۲۲	۰/۰۹۳	۱/۷۸	۷/۹	لار

یافته ها

جداول ۲ او میانگین غلظت مواد آلی طبیعی (UV, TOC) در رودخانه های کرج، جاجرود و لار را در فصل بهار و تابستان نشان می دهند. حداقل و حداکثر غلظت TOC بر حسب میلی گرم در لیتر در ۶ ماهه اول سال ۸۹ در رودخانه کرج به ترتیب ۲/۵۹-۴/۱۶، در رودخانه جاجرود ۲/۷۲-۴/۶۷ و در رودخانه لار ۱/۶۲-۳/۸ است. حداقل و حداکثر UV-۲۵۴ بر حسب (۱/cm) در ۶ ماهه اول سال ۸۹ در رودخانه کرج به ترتیب ۰/۱۷۵۴-۰/۱۲۸۷، در رودخانه جاجرود ۰/۱۸۶۴-۰/۱۲۹۶ و در رودخانه لار ۰/۱۶۳۵-۰/۰۸۹ است. همان طور که مشاهده می گردد تغییرات زیادی در میزان pH در آب سطحی در فصل بهار و تابستان دیده نمی شود.

درجه وزمان انکوباسیون (Incubation Temperature) در این روش به ترتیب به 60°C و 30 min و چرخش انکوباتور 750 rpm و سرعت تزریق $250\text{ }\mu\text{l/s}$ است. در این روش از آشکار ساز ECD با دمای 300°C استفاده گردید. روش اصلی آزمایشگاهی روش اصلاح شده مقاله ارایه شده توسط Nitzel, P.L. وهمکاران بود (۲۱). اطلاعات خروجی از دستگاه توسط نرم افزار Star6 که صاحب امتیاز آن شرکت varian است مورد پردازش قرار گرفت. در شکل ۱ و ۲ به ترتیب کروماتوگرام استاندارد HAAs با غلظت $100\text{ }\mu\text{g/L}$ تزریق شده به دستگاه GC و کروماتوگرام نمونه آب آنالیز شده از نظر وجود HAAs به عنوان نمونه آورده شده است.



شکل ۳: میانگین غلظت TOC در منابع آب سطحی در ۶ ماه اول سال ۱۳۸۹

جدول ۳: میانگین غلظت هالواستیک اسیدها در آب‌های تصفیه شده توسط تصفیه خانه های آب تهران در فصل بهار ۱۳۸۹

تصفیه خانه آب	pH	کلر آزاد باقیمانده (mg/L)	HAAs(µg/L)	DCAA(µg/L)	TCAA(µg/L)
شماره ۱	۷/۶۶	۰/۸۸	۴۹/۰۱	۳۷/۹۲	۱۱/۰۸
شماره های ۳ و ۴	۷/۷۳	۰/۹۳	۵۵/۵۶	۴۶	۱۱/۲۳
شماره ۵	۷/۹	۰/۸۸	۴۱/۷	۲۶/۹۶	۱۰/۱۸

در تصفیه خانه ۱ به ترتیب ۵۱/۶۹-۴۲/۷۶، در تصفیه خانه ۳ و ۴، ۵۶/۷-۴۷/۸۷ و در تصفیه خانه ۵، ۴۳/۰۱-۳۲/۹۹ است. همان‌طور که دیده می‌شود در میزان pH و مقدار کلر آزاد باقی‌مانده در خروجی تصفیه خانه های شهر تهران در فصل بهار و تابستان تغییرات محسوسی مشاهده نمی‌گردد ولی همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد در میزان HAAs تغییرات دیده می‌شود.

میزان مواد آلی طبیعی نیز در فصل بهار بیشتر از فصل تابستان در سطحی مشاهده می‌شود. شکل ۳ روند تغییرات میزان TOC را در ۶ آب سطحی در ماهه اول سال ۱۳۸۹ نشان می‌دهد. جداول ۳ و ۴ میانگین غلظت ترکیبات هالواستیک اسیدها را در آب خروجی از تصفیه خانه‌های شماره ۱، ۳-۴ و ۵ شهر تهران در نیمه اول سال ۱۳۸۹ نشان می‌دهند. حداقل و حداکثر HAAs بر حسب میکروگرم در لیتر در ۶ ماهه اول سال ۸۹

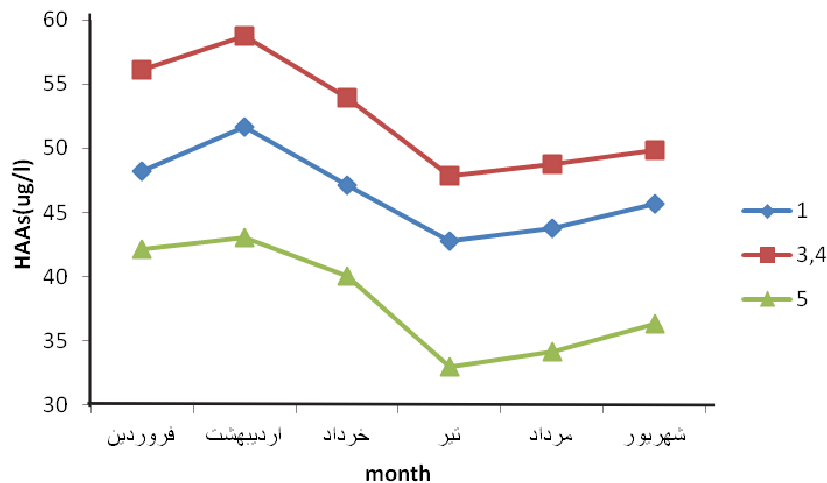
جدول ۴: میانگین غلظت هالواستیک اسیدها در آب‌های تصفیه شده توسط تصفیه خانه‌های آب تهران در فصل تابستان ۱۳۸۹

تصفیه خانه آب	pH	کلر آزاد باقیمانده (mg/L)	HAAs(µg/L)	DCAA(µg/L)	TCAA(µg/L)
شماره ۱	۷/۴۶	۱	۴۷/۷۳	۳۲/۲۹	۱۱/۴۵
شماره های ۳ و ۴	۷/۵۳	۱	۴۸/۸۲	۳۷/۰۳	۱۱/۷۵
شماره ۵	۲۳/۲	۰/۸۶	۳۴/۸۳	۲۳/۹۲	۱۰/۹۱

بحث

جدول ۱ و ۲ نتایج مربوط به پارامترهای دما، pH، TOC، UV-254 و SUVA را در آب سطحی تهران در فصل بهار و تابستان نشان می‌دهد. مقدار مواد آلی طبیعی توسط دو پارامتر TOC و UV-254 مشخص می‌گردد، همان‌طور که مشاهده می‌گردد میانگین میزان TOC بر حسب میلی‌گرم در لیتر در رودخانه کرج، جاجرود و لار در فصل بهار به ترتیب حدود ۳/۹۸ و ۴/۴۲ و ۳/۶ است و در فصل تابستان در رودخانه های ذکر شده به ترتیب ۲/۷۱، ۲/۷۶ و ۱/۷۸ مشاهده گردید. میانگین اشعه فرابنفش در ۲۵۴ نانومتر بر حسب (۱/cm) در رودخانه کرج، جاجرود و لار در فصل بهار به ترتیب ۰/۱۷۲۴، ۰/۱۸۲۹ و ۰/۱۶۱۶ و در فصل تابستان ۰/۱۲۹۶، ۰/۱۳۲ و ۰/۰۹۳ مشاهده گردیدند. در این مطالعه در محاسبه SUVA، TOC بجای

DOC بدلیل پایین بودن کدورت آب مورد استفاده قرار گرفته است. SUVA در آب های سطحی تهران بیشتر از ۴ و بیان کننده اجزای هیدروفوبیک در آب است در مطالعه خصوصیات اجزای مواد آلی طبیعی در سطحی آب تهران که توسط Zazuli و همکاران در سال ۱۳۸۷ صورت گرفته است میانگین غلظت DOC و UV به ترتیب بر حسب میلی‌گرم در لیتر و (۱/cm) در نمونه‌های آب خام در رودخانه لار ۸/۵۳ و ۰/۲۰۱۹، در رودخانه جاجرود ۱۲/۹ و ۰/۴۹۹۲ و در رودخانه کرج ۱۱/۳ و ۰/۳۵۹۱ است. در این مطالعه SUVA بین ۲-۴ بود و نتایج اندازه‌گیری توزیع اجزای هیدروفوبیک و هیدروفیلیک NOM نشان می‌دهد که بخش هیدروفیلیک بیشتر است (۲۲). هم‌چنین در مطالعه غلظت کربن آلی و پتانسیل تشکیل فرآورده‌های



شکل ۴: میانگین غلظت HAAs در آب تصفیه شده توسط تصفیه خانه های شهر تهران در نیمه اول سال ۱۳۸۹

شماره ۲ او شهر Kaohsiung تایوان به ترتیب $59/15$ و $70/65$ و دی کلرو و تری کلرو استیک اسید گونه های غالب این ترکیبات با درصد 79% و 73% مجموع هالواستیک اسیدها هستند (۷). میانگین غلظت سالانه منوکلرواستیک اسید، دی کلرو استیک اسید و تری کلرواستیک اسید در مطالعه ای که توسط Golfnopoulos و همکاران در سال ۲۰۰۵ در آتن یونان صورت گرفت به ترتیب $61/8$ ، $24/1$ و $3/2$ و $18/1$ و $3/5$ مشاهده گردید. (۹) میزان هالواستیک اسیدها در مطالعه صورت گرفته توسط Kim و همکاران در سال ۲۰۰۳ در کره شمالی $23/6$ - $9/1$ گزارش گردید (۲۵).

حضور پیش سازهای تشکیل دهنده هالواستیک اسیدها

حضور مواد آلی طبیعی به عنوان پیش ساز تشکیل فراورده های جانبی گندزدایی بسیار مهم است. مقدار و نوع این فرآورده ها بستگی به ویژگی های مواد آلی طبیعی دارد. تحقیقات انجام شده توسط Golfinopolous و همکاران در سال ۲۰۰۳ نشان داد که مواد آلی طبیعی شامل ترکیبات آلی متنوعی است و غلظت آن بسته به گیاهان نزدیک منبع آب، غلظت جلبک در آب و زمان سال تغییر می کند (۲۶). همانطوریکه مشاهده می گردد غلظت کربن آلی و جذب اشعه فرابنفش در هر ۳ رودخانه در فصل بهار بیشتر از تابستان است و غلظت هالواستیک اسیدها

جانبی گندزدایی در آب شرب شبکه توزیع آب تهران که توسط Zazuli و همکاران در سال ۱۳۸۸ صورت گرفته نشان می دهد که در شبکه شهری غلظت TOC در تمام نمونه های برداشت شده از سطح شهر کمتر از 1 mg/L بوده است که وجود کربن آلی در شبکه توزیع دلالت بر این دارد که تصفیه خانه های موجود احتمالاً قادر به حذف کامل مولد کربن آلی از آب نیستند و بخشی از آنها وارد شبکه توزیع می گردد، همچنین در آب شرب تهران نسبت اجزای هیدروفوبیک کمتر از اجزا هیدروفیلیک است (۲۳). جدول ۳ و ۴ نشان می دهند که میانگین غلظت هالواستیک اسیدها بر حسب میکروگرم در لیتر نیز در آب های تصفیه شده توسط تصفیه خانه های شماره ۱، ۳، ۴، ۵ در فصل بهار به ترتیب $49/01$ ، $55/56$ و $41/7$ و در فصل تابستان $43/73$ ، $48/82$ و $34/83$ هستند. همچنین به علت پایین بودن یون پروماید در آب تنها ترکیبات دی و تری کلرو استیک اسید مشاهده می گردد. میزان هالواستیک اسیدها در تحقیقی که توسط Chang و همکاران در سال ۲۰۱۰ در تایوان انجام گرفت در فصل زمستان $38/9$ - 1 و در فصل تابستان $46/7$ - $0/2$ گزارش شد. همچنین در این مطالعه گونه غالب هالواستیک اسیدها، دی کلرو و تری کلرو استیک اسید است (۲۴). در مطالعه صورت گرفته توسط Lou و همکاران در سال ۲۰۱۰، میزان هالواستیک اسیدها در تصفیه خانه های

بیفتد ولی حضور پیش سازهای مطلوب تشکیل هالواستیک اسیدها در فصل بهار و در زمان ذوب برف و بارش های بهاره دیده می گردد.

حضور DCAA و TCAA در آب

در این پژوهش در همه نمونه ها فقط دی وتری کلرواستیک اسید مشاهده و ترکیبات برومینه یافت نشدند، همچنین در مطالعات مختلف صورت گرفته در تایوان (۷ و ۲۴)، کانادا (۲۸ و ۲۹)، یونان (۹)، کره جنوبی (۲۵)، ترکیه (۳) مشاهده شد که دی وتری کلرواستیک اسید گونه های اصلی و غالب حضور هالواستیک اسیدها هستند. در مطالعه انجام شده توسط Rodriguez (2004) تنها این دو گونه مشاهده گردیدند. واکنش پذیری برومین با مواد آلی طبیعی سریع تر از یون کلر است و تشکیل فرآورده های جانبی گندزدایی برومینه یا کلرینه در فرایند کلرزی اساسا به نسبت یون بروماید به یون کلر بستگی دارد. واکنش کلر و برم در فرایند کلرزی رقابتی بوده و نسبت واکنش یون برم با مواد آلی طبیعی به کلر ۱۰:۱ است (۳۰)، لذا می توان گفت در تمامی آب های مطالعه شده غلظت یون بروماید بسیار پایین است. با توجه به متفاوت بودن ویژگی های مواد آلی طبیعی و پیش سازهای دی وتری کلرواستیک اسید وجود تفاوت در غلظت و فصول قابل پیش بینی است. Rodriguez و همکاران در سال ۲۰۰۴ و ۲۰۰۷ کاهش میزان دی کلرواستیک اسید در آب تصفیه شده در تابستان را به علت فراهم بودن شرایط میکروبی مطلوب درون فیلتر در تصفیه خانه ها می دانند (۲۷ و ۲۹).

نتیجه گیری

میزان هالواستیک اسیدها در آب تصفیه شده شهر تهران از میزان استاندارد EPA ($60 \mu\text{g/L}$) کمتر ولی نزدیک به آنست که می تواند هشدار برای مسئولان صنعت آب محسوب گردد. همچنین میزان دی و تری کلرواستیک اسید پایین تر از مقادیر رهنمودی سازمان بهداشت جهانی است.

نیز در هر ۳ تصفیه خانه در فصل بهار بیشتر از تابستان است. مطالعات انجام شده توسط Uyak در ترکیه (۳)، Rodriguez در Qubec کانادا (۲۷) و Serodes در کانادا (۲۸)، نیز نشان می دهند که بالاترین میزان پیش سازهای فرآورده های جانبی گندزدایی در فصل بهار مشاهده می گردد. به طور کلی حضور کل کرین آلی و جذب اشعه فرابنفش در 254 nm در آب بسته به نوع منبع آب، شرایط آب و هوایی و فصل متفاوت است و می توان یکی از دلایل مهم افزایش کرین آلی و جذب اشعه فرابنفش در فصل بهار را حضور رواناب های ناشی از بارندگی، رواناب های ناشی از ذوب لایه های بالایی یخ و برف ها را که معمولا حاوی مواد هیومیکی هستند، دانست.

تغییرات فصلی هالواستیک اسیدها

تغییرات فصلی فرآورده های جانبی گندزدایی با تغییر در مقدار مواد آلی طبیعی و ویژگی های منبع آب ارتباط دارد. همان طور که مشاهده می شود تغییرات pH، دما و میزان دوز کلر باقی مانده پارامتر تاثیر گذاری بر میزان هالواستیک اسیدها نیست، در واقع می توان گفت تغییرات هالواستیک اسیدها در طی فصول مختلف تابع تغییرات TOC و UV-254 است. Uyark و همکاران در سال ۲۰۰۸ بیان نمودند که افزایش DOC احتمالا هالواستیک اسیدها بیشتری تولید می نماید (۳). نتایج آنالیز آماری رگرسیون در رودخانه کرج نشان می دهد که UV-254 و $\text{sig} < 0.05$ است که نشان می دهد ارتباط زیادی بین این دو پارامتر وجود دارد، در آنالیز آماری مدل رگرسیون خطی برای هالواستیک اسیدها و TOC، $R^2 = 0.615$ ، $\text{sig} = 0.06$ است، در آنالیز رگرسیون برای هالواستیک اسیدها و UV-254 $R^2 = 0.72$ و $\text{sig} = 0.031$ است، لذا UV-254 به عنوان متغیر تاثیر گذار و اندیکاتور فعالیت پیش سازهای هالواستیک اسیدها در نظر گرفته می شود و به دلیل ارتباط زیاد بین UV-254 و TOC، TOC در مدل وارد نمی گردد. نتایج مدل رگرسیون در رودخانه جاجرود و لار نیز حاکی از ارتباط زیاد بین TOC و UV-254 هستند. ارتباط بین UV-254 و هالواستیک اسیدها نشان می دهد که با افزایش میزان UV-254 در فصل بهار میزان هالواستیک اسیدها هم افزایش می یابد. با وجود این که پیش بینی می گردد که تشکیل بیشتر هالواستیک اسیدها در دمای بالاتر (فصل تابستان) اتفاق

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل از طرح تحقیقاتی مصوب مرکز تحقیقات محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی تهران در سال ۸۸ با کد ۸۸-۰۴-۴۶-۹۹۲۳ با عنوان " بررسی غلظت هالواستیک اسیدها در آب آشامیدنی شهر تهران " است که با حمایت این مرکز اجرا شده است.

منابع

1. Krasner S, McGuire M, Jacangelo J, Patania N, Reagan K, Aieta E. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water. *Journal American Water Works Association*. 1989;81(8):41-53.
2. Crittenden J, Rhodes T, Hand D, Howe K, Tchobanoglous G. *Water Treatment: Principles and design*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc; 2005.
3. Uyak V, Ozdemir K, Toroz I. Seasonal variations of disinfection by-product precursors profile and their removal through surface water treatment plants. *Science of The Total Environment*. 2008;390(2-3):417-24.
4. Ates N, Kaplan SS, Sahinkaya E, Kitis M, Dilek FB, Yetis U. Occurrence of disinfection by-products in low DOC surface waters in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;142(1-2):526-34.
5. Urbansky E. Techniques and methods for the determination of haloacetic acids in potable water. *Journal of Environmental Monitoring*. 2000;2(4):285-91.
6. Loos R, Barceló D. Determination of haloacetic acids in aqueous environments by solid-phase extraction followed by ion-pair liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*. 2001;938(1-2):45-55.
7. Lou J, Huang C, Han J, Huang Y. Generation of disinfection by-products (DBPs) at two advanced water treatment plants. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2010;162(1):365-75.
8. Malliarou E, Collins C, Graham N, Nieuwenhuijsen M. Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom. *Water Research*. 2005;39(12):2722-30.
9. Golfinopoulos S, Nikolaou A. Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece. *Desalination*. 2005;176(1-3):13-24.
10. Ivancev VT, Dalmacijam B, Tamas Z, Karlovic E. The effect of different drinking water treatment processes on the rate of chloroform formation in the reactions of natural organic matter with hypochlorite. *Water Research*. 1999;33(18):3715-22.
11. Yang C, Cheng B, Tsai S, Wu T, Lin M, Lin K. Association between chlorination of drinking water and adverse pregnancy outcome in Taiwan. *Environmental Health Perspectives*. 2000;108(8):765-68.
12. Cedergren M, Selbing A, Löfman O, Källen B. Chlorination byproducts and nitrate in drinking water and risk for congenital cardiac defects. *Environmental Research*. 2002;89(2):124-30.
13. Nieuwenhuijsen M, Toledano M, Eaton N, Fawell J, Elliott P. Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review. *Occupational and Environmental Medicine*. 2000;57(2):73-85.
14. Kato-Weinstein J, Lingohr M, Orner G, Thrall B, Bull R. Effects of dichloroacetate on glycogen metabolism in B6C3F1 mice. *Toxicology*. 1998;130(2-3):141-54.
15. Nikolaou A, Golfinopoulos S, Kostopoulou M, Lekkas T. Determination of haloacetic acids in water by acidic methanol esterification-GC-ECD method. *Water Research*. 2002;36(4):1089-94.
16. Johnson P, Dawson B, Goldberg S. Cardiac teratogenicity of trichloroethylene metabolites. *Journal of the American College of Cardiology*. 1998;32(2):540-45.
17. Cicmanec J, Condie L, Olson G, Wang S. 90-Day toxicity study of dichloroacetate in dogs. *Fundamental and Applied Toxicology*. 1991;17(2):376-89.
18. Linder R, Klinefelter G, Strader L, Suarez J, Dyer C. Acute spermatogenic effects of bromoacetic acids. *Fundamental and Applied Toxicology*. 1994;22(3):422-30.
19. Toth G, Kelty K, George E, Read E, Smith M. Adverse male reproductive effects following subchronic exposure of rats to sodium

- dichloroacetate. *Fundamental and Applied Toxicology*. 1992;19(1):57-63.
20. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. Washington, DC: APHA; 1998.
21. Neitzel P, Walther W, Nestler W. In-situ methylation of strongly polar organic acids in natural waters supported by ion-pairing agents for headspace GC-MSD analysis. *Fresenius' journal of Analytical Chemistry*. 1998;361(3):318-23.
22. Zazouli M, Nasser S, Mesdaghinia A. Study of natural organic matter characteristics and fractions in surface water resources of Tehran. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2008;1(1):1-7 (in Persian).
23. Zazouli MA, Nasser S, Mahvi AH, Mesdaghinia A. Investigation of organic carbon content and determination of DBPs formation potential in drinking water of water distribution system of Tehran. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2008;7(3):51-59 (in Persian).
24. Chang H, Tung H, Chao C, Wang G. Occurrence of haloacetic acids (HAAs) and trihalomethanes (THMs) in drinking water of Taiwan. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2010;162(1):237-50.
25. Kim J, Chung Y, Shin D, Kim M, Lee Y, Lim Y, et al. Chlorination by-products in surface water treatment process. *Desalination*. 2003;151(1):1-9.
26. Golfinopoulos S, Nikolaou A, Lekkas T. The occurrence of disinfection by-products in the drinking water of Athens, Greece. *Environmental Science and Pollution Research*. 2003;10(6):368-72.
27. Rodriguez M, Serodes J, Roy D. Formation and fate of haloacetic acids (HAAs) within the water treatment plant. *Water Research*. 2007;41(18):4222-32.
28. Sérodes J, Rodriguez M, Li H, Bouchard C. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada). *Chemosphere*. 2003;51(4):253-63.
29. Rodriguez MJ, Sérodes J-B, Levallois P. Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system. *Water Research*. 2004;38(20):4367-82.
30. Westerhoff P, Chao P, Mash H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. *Water Research*. 2004;38(6):1502-13.

Survey of the effective factors in the production of HAAs and measuring their concentration in the Tehran outlet water treatment plants in the first half of 2010

Amir Hossein Mahvi^{1,2}, Noushin Rastkari³, Ramin Nabizadeh Nodehi¹, Shahrokh Nazmara¹, Simin Nasseri⁴, Mahboobeh Ghoochani^{5*}

¹Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

²Centers for Solid Waste Research, Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

³Centers for Air Pollution Research, Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

⁴Centers for Water Quality Research, Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

⁵ Ministry of Health and Education, Tehran, Iran.

Received; 4 April 2012 Accepted; 16 May 2012

Background and Objectives: Chlorination is the most common method of water disinfection. Chlorine reaction with natural organic compounds nor removed completely during treatment process would result in forming disinfection byproducts. Followed by trihalomethanes, Haloaceticacides are the second main byproducts of chlorination in water. The research works conducted in Iran have assessed trihalomethanes. Hence, this is the first time we are reporting haloacetic acids in Iran.

Materials and Methodology: We collected samples from surface water resources and treated water in Tehran for six consecutive months (first half, 2010). We measured temperature, pH, UV adsorption at 254 nm and TOC in each surface water sample and analyzed pH, residual chlorine, and haloacetic acids in the treated water samples.

Results: We found that TOC in surface water resources is 3.6-4.42 and 1.78-2.71 mg/l in spring and summer respectively. Moreover, haloacetic acids concentration was found to be 41.7-55.56 and 34.83-43.73 µg/l in spring and summer respectively.

Conclusion: Our results revealed that concentration of NOM, TOC, and HAAs was more in spring than summer. In addition, concentration of HAAs was depended up on NOM and TOC. Considering maximum permeable concentration of HAAs (60 µg/l) by EPA, it can be claimed that concentration of HAAs was less than the maximum permissible level in all of the samples. However, the immanency of the monitored values to the standard values can be a warning for concerned authorities in water industry.

Keywords: trihalomethanes, TOC, UV adsorption at 254 nm, water resources, disinfection byproducts

*Corresponding Author: mgh939@gmail.com

Tel: +98 9398283601