

ORIGINAL ARTICLE

Chloroform Concentration in Drinking Water of Tehran, 2009

Ahmadreza Yazdanbakhsh¹

Mostafa Leili²,

Mansour Rezazadeh Azari¹,

Mohammadreza Masoudinejad¹,

Monireh Majlesi¹

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

(Received January 20, 2013; Accepted May 28, 2014)

Abstract

Background and purpose: Chloroform is a disinfection byproducts (DBPs) that results from reactions between residual chlorine and organic compounds as precursors. The presence of these DBPs in chlorinated drinking water can pose a severe public health threat including potential carcinogenicity. In this study chloroform concentrations as an indicator of DBPs of chlorinated water was evaluated in Tehran's drinking water system.

Material and Methods: This study was a cross-sectional study in which the samples were taken from water treatment outlet and from certain points of the water distribution network in different seasons during 2009. The samples were analyzed for presence of chloroform compounds using standard methods. The temperature, pH, and residual chlorine concentration were measured as the most important factors associated with chloroform concentrations.

Results: Total average concentrations of chloroform in the water treatment plant outlet and in the distribution network were 11.2 and 36.5 micrograms per liter, respectively. These amounts in distribution network concentrations were almost 3.3 times more than the amount of water treatment outlet concentrations.

Conclusion: Evaluation of chloroform concentrations in the water treatment plant outlet and distribution network involving temperature, pH, and chlorine residual indicated a direct correlation between them, which was significant in distribution network system and non-significant in the water treatment plant.

Keywords: Chloroform, residual chlorine, disinfection, precursors

J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 24(114): 102-113 (Persian).

بررسی غلظت کلروفرم در آب شرب تهران در سال ۱۳۸۸

احمد رضا یزدانیخشن^۱

مصطفی لیلی^۲

منصور رضازاده آذری^۱

محمد رضا مسعودی نژاد^۱

منیره مجلسی^۱

چکیده

سابقه و هدف: کلروفرم از محصولات جانبی گندزدایی است که بر اثر واکنش بین کلر باقیمانده در آب با ترکیبات آلی به عنوان پیش‌ساز آن‌ها تشکیل می‌شود. وجود این محصولات جانبی گندزدایی در آب شرب می‌تواند خطرات بهداشت عمومی از جمله پتانسیل سلطان‌زایی داشته باشد. لذا در این مطالعه غلظت کلروفرم به عنوان شاخص محصولات جانبی گندزدایی با کلر در داخل آب شرب تهران بررسی شد.

مواد و روش‌ها: این مطالعه از نوع توصیفی- مقطوعی بود که در آن، نمونه‌های مورد نظر از آب خروجی تصفیه‌خانه‌ها و نقاط مشخصی از شبکه توزیع آب در فضول مختلف سال در تهران در سال ۱۳۸۸ برداشت شده و با استفاده از روش‌های استاندارد از نظر وجود ترکیبات کلروفرم مورد آنالیز قرار گرفت. هم‌چنین پارامترهای دما، pH و غلظت کلر باقیمانده به عنوان مهمترین فاکتورهای در ارتباط با غلظت‌های کلروفرم اندازه‌گیری شدند.

یافته‌ها: میانگین کل غلظت کلروفرم در آب خروجی از تصفیه‌خانه‌ها و شبکه توزیع به ترتیب برابر $11/2$ و $5/26$ میکروگرم در لیتر اندازه‌گیری شد که در شبکه توزیع تقریباً $3/3$ برابر بیشتر از مقدادیر مربوط به آب خروجی از تصفیه‌خانه‌هاست.

استنتاج: بررسی غلظت‌های کلروفرم در آب خروجی از تصفیه‌خانه‌ها و شبکه توزیع با مقدادیر دما، pH و کلر باقیمانده نشان‌دهنده وجود ارتباط مستقیم بین آن‌ها می‌باشد که این ارتباط در شبکه توزیع معنی‌دار بوده در حالی که در آب خروجی از تصفیه‌خانه‌ها این ارتباط معنی‌دار نبود. هم‌چنین مقدادیر اندازه‌گیری شده غلظت‌های کلروفرم پائین‌تر از حدود مجاز قرار داشت.

واژه‌های کلیدی: کلروفرم، کلر باقیمانده، گندزدایی، پیش‌سازها

مقدمه

آلاینده‌ها و آلوده شدن منابع آبی موجود و نزول کیفیت آب، این مشکل حادتر و پیچیده‌تر نیز شده است^(۱). امروزه منابع آب‌های سطحی به عنوان یکی از منابع تأمین آب شرب در سرتاسر جهان محسوب می‌شود. از طرف دیگر، امروزه این منابع آب معمولاً در معرض

آب یکی از نیازهای اساسی انسان محسوب می‌شود. امروزه با رشد جمعیت و افزایش میزان استحصال آب‌های سطحی و زیرزمینی و از طرفی کاهش نزولات جوی، مشکل کم آبی در بیش‌تر نقاط جهان وجود دارد. از طرف دیگر به دلیل ورود انواع

مؤلف مسئول: مصطفی لیلی- همدان: گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

E-mail: mostafa.leili@gmail

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط ، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۰/۳۰ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۲/۱۲/۶ تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۳/۷

WHO گزارش کرده است که THMs غلظت DBPs را داراست. EPA نیز گزارش نموده که THMs شامل چهار گروه از ترکیبات شامل کلروفرم، برmodی کلرومتان، دیبرموکلرومتان و برموفرم است که کلروفرم ترکیب غالب در بین این ترکیبات بوده و سرطان زایی و اثرات بر بهداشت عمومی آنها به اثبات رسیده است (سرطان زاهای گروه 2B). سرطان زایی این ترکیبات در غلظت‌های بیشتر از $50 \mu\text{g/L}$ مشاهده شده است. به علاوه این که می‌توانند مشکلات دیگری مثل تولد کودکان ناقص‌الخلقه و همین‌طور کودکان مبتلا به آسم بر اثر تنفس بخارات ترکیبات جانبی گندздایی را باعث شوند^(۵). WHO مقدار رهنمودی برای کلروفرم در آب آشامیدنی را برابر $200 \mu\text{g/L}$ بیان کرده است ولی در بیشتر کشورها، رهنمودها و استانداردها برای محصولات جانبی گندздایی بیشتر بر اساس مجموع ترکیبات (TTHM) THM می‌باشد که مقدار رهنمودی در این زمینه توسط سازمان حفاظت محیط زیست (U.S. EPA) برابر $80 \mu\text{g/L}$ تعیین شده است^(۶-۹).

در زمینه بررسی کیفیت آب و آلودگی آب شرب تحقیقات زیادی در جهان و ایران انجام گرفته است. به عنوان مثال دیانتی تیلکی و همکاران در سال ۱۳۸۹ مطالعه‌ای را در خصوص کیفیت شیمیایی و میکروبی آب آشامیدنی شهرستان سوادکوه انجام دادند. نتایج این مطالعه نشان داد که میانگین غلظت سختی و هدایت الکتریکی در حد مطلوب و قابل قبول بود ولی میزان فلوراید کمتر از حد مطلوب بود^(۱۰). یوسفی و همکاران در سال ۱۳۹۱ در مطالعه دیگری، تغییرات زمانی و مکانی غلظت نیترات و نیتریت در منابع آب آشامیدنی شهر گچساران را با استفاده از سیستم اطلاعات جغرافیایی (GIS) بررسی کردند. نتایج نشان داد غلظت این ترکیبات کمتر از حد استاندارد ملی و بین‌المللی بوده ولی غلظت این ترکیبات روند افزایشی داشته است^(۱۱).

انواع آلاینده‌ها قرار دارند^(۲). از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود، می‌توان کدورت، ترکیبات آلی طبیعی (NOM)، انواع حشره‌کش‌های استفاده شده در بخش کشاورزی، انواع ترکیبات شیمیایی دفع شده توسط پساب صنایع و ... را نام برد^(۳). برای این که بتوان این نوع آب‌ها را قابل استفاده نمود، لازم است تا در تصفیه‌خانه‌های آب آنها را تصفیه نمود. بسته به نوع ترکیبات موجود، نوع روش تصفیه‌ای مورد نیاز نیز متفاوت خواهد بود. یکی از فرایندهای تصفیه‌ای که لازم است در تمام تصفیه‌خانه‌های آب‌های سطحی طراحی و استفاده شود، گندздایی است که به عنوان مهم‌ترین نگرانی در قرن ۲۰ محسوب می‌شود^(۴). کلر و ترکیبات مختلف آن به عنوان رایج‌ترین ترکیب گندздایی آب شرب و نیز آب استخرهای شنا است که در طول ۱۰۰ سال گذشته به علت هزینه‌های مورد نیاز پائین و سایر امتیازها مثل ماندگاری بیشتر نسبت به دیگر روش‌ها مورد استفاده قرار گرفته و باعث شده است کاهش چشمگیری در میزان ابتلاء به انواع بیماری‌های منتقله از طریق آب و همین‌طور میزان مرگ و میر اتفاق یافتد^(۵). هرچند که استفاده از کلر به عنوان یک اکسیدکننده و نابودکننده میکروارگانیسم‌ها دارای مزایای زیادی است ولی استفاده از آن دارای معایبی نیز می‌باشد. یکی از مهم‌ترین معایبی که کلر دارد تشکیل محصولات جانبی گندздایی (DBPs) مثل تری‌هالومتان‌ها (THMs) (که کلروفرم مهم‌ترین ترکیب در بین THMs محسوب می‌شود) و هالوستیک اسیدها (HAAs) است که بر اثر ترکیب و واکنش کلر و ترکیبات آن با پیش‌سازهای موجود در آب‌های سطحی و زیرزمینی یعنی ترکیبات آلی (NOM) حادث می‌شود^(۶). مواد آلی طبیعی موجود در این بدندهای آبی ترکیب پیچیده‌ای از انواع اسیدهای هیومیک و فولویک، پروتئین‌ها، چربی‌ها، هیدروکربن‌ها و آمینواسیدها می‌باشد^(۷).

نتایج این تحقیق نشان داد که با افزایش سطح ویژه کربن فعال، کارایی جذب آن افزایش پیدا کرده ولی با افزایش اندازه منافذ، راندمان حذف کلروفرم توسط کربن فعال کاهش پیدا می کند(۱۷).

با توجه به مقدمه ذکر شده، هدف از انجام این مطالعه، بررسی غلظت کلروفرم پس از فرآیندهای تصفیه ای و گندزدایی و در خروجی تصفیه خانه های آب و نیز در شبکه توزیع آب تهران می باشد. ضمناً از آنجایی که کلروفرم جزء غالب ترین محصولات جانبی گندزدایی می باشد که بر اثر کلرزنی آب حاصل می شود(۱۸، ۱۹)، بنابراین به عنوان شاخص محصولات جانبی گندزدایی جهت اندازه گیری در این مطالعه انتخاب شد.

مواد و روش ها

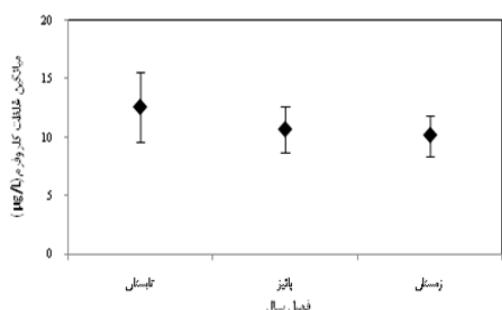
این مطالعه از نوع توصیفی- مقطوعی می باشد. تمام ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در مطالعه با درجه تجاری بوده و محلول های مورد نظر نیز با استفاده از آب دوبار تقطیر ساخته شد. نمونه ها از نقاط مورد نظر و از پیش تعیین شده برداشت شده و در شرایط استاندارد به آزمایشگاه منتقل و مورد آنالیز قرار گرفتند. جامعه آماری در این مطالعه، نمونه های برداشت شده از چهار تصفیه خانه آب تهران و نیز شبکه توزیع آب بود. تعداد نمونه در فصل های تابستان، پائیز و زمستان با توجه به مساحت شهر و نیز بر اساس فرمول $S = \frac{Z}{d} \cdot n = \frac{28}{40}$ ، $Z=1/96$ ، $d=10$ ، برای شبکه توزیع حدود ۶۰ نمونه و برای خروجی تصفیه خانه ها مجموعاً ۳۶ نمونه برآورد گردید. با توجه به گستردگی شبکه توزیع آب در تهران بزرگ و برای تحت پوشش قرار دادن تمام شبکه، در این طرح بر طبق الگوی تقسیم بندی شرکت آب و فاضلاب تهران، محل های مناسب جهت نمونه برداری به طور تصادفی از مرکز، جنوب، شمال، غرب و شرق تهران تعیین گردید. نقاط نمونه برداری در شبکه توزیع در هر سه فصل یکسان در نظر گرفته شد. در هر فصل از

مطالعات گستره ای در زمینه ارزیابی پتانسیل تشکیل DBPs و THMs و نیز روش های حذف و جلوگیری از تشکیل آنها در بیشتر نقاط دنیا انجام گرفته است. Furlong و همکاران در سال ۱۹۸۶ میزان THMs تشکیل شده در آب شرب کلرزنی شده در میشیگان آمریکا را بررسی کردند و بالا بودن غلظت برخی از این ترکیبات از مقادیر استاندارد را نشان داد(۱۴). Mouly و همکاران در سال ۲۰۰۶ تا ۲۰۰۷ تغییرات غلظت تری هالومتان ها در شبکه توزیع در فرانسه را مورد مطالعه قرار دادند و بیان داشتند که غلظت این ترکیبات با فاکتور ۱/۱ تا ۵/۷ از محل تصفیه تا نقطه نمونه برداری در شبکه توزیع روند افزایشی دارد(۸). نتایج تحقیقی که توسط Ivancev-Tumbas و همکاران در سال ۱۹۹۹ در زمینه تأثیر فرایندهای مختلف تصفیه آب آشامیدنی بر میزان تشکیل کلروفرم در نتیجه واکنش هیبوکلریت با ترکیبات آلی انجام شد، نشان داد که استفاده از فرایندهای انعقاد و لخته سازی با ترکیبات مختلف، صاف سازی آب خام با استفاده از ستون های جاذب کربن فعال (GAC) و همچنین ستون های پرشده با رزین ها همگی باعث کاهش میزان تشکیل کلروفرم می شوند(۱۵). Chu و همکاران در سال ۲۰۰۹، پتانسیل تشکیل کلروفرم در تصفیه آبهای حاوی آلانین را مورد بررسی قرار دادند. آلانین از ترکیبات آلی نیتروژن و جزء مهم ترین پیش سازهای محصولات جانبی گندزدایی محسوب می شود که در منابع آب می تواند وجود داشته باشد. نتایج این مطالعه نشان داد که بیشترین پتانسیل تشکیل کلروفرم در شرایط قلیایی ضعیف بوده ($pH=8$)، در حالی که تحت شرایط $pH=4-7$ ، تشکیل کلروفرم تقریباً خنثی تا اسیدی ($pH=4-7$) متوقف می شود. ضمن این که نسبت مولی Cl/N نیز بر نرخ تشکیل کلروفرم تأثیر زیادی دارد(۱۶). Abe و همکاران در سال ۲۰۰۱ مطالعه ای را در زمینه تهیه جاذب های کربنی از مواد خام طبیعی مثل بامبو، نار گیل و جهت حذف کلروفرم از آب آشامیدنی انجام دادند.

در در فصل تابستان نسبت به پائیز و زمستان در آب اندازه گیری شده است. در این مطالعه، با انجام آزمون همبستگی پیرسون ارتباط ضعیفی ($r = 0.259$) بین کلر باقیمانده و غلظت‌های کلروفرم تشکیل شده در نقطه تصفیه مشاهده شد که این ارتباط معنی‌دار نبود ($p = 0.371$).

جدول شماره ۱: میانگین غلظت کلروفرم، دما، pH و کلر باقیمانده در آب خروجی از تصفیه‌خانه‌ها در فصول تابستان، پائیز و زمستان

نام تصفیه‌خانه	فصل	دما (°C)	pH	کلر باقی‌مانده (mg/L)	کلروفرم (μg/L)
تابستان	تابستان	۱۹/۷	۷/۷	۰/۹	۱۴/۳
پائیز	تابستان	۱۷/۷	۷/۶	۰/۹	۱۲
زمستان	تابستان	۱۷/۳	۷/۷	۰/۸	۱۱/۳
تابستان	تابستان	۱۹	۷/۸	۰/۸	۱۰
پائیز	تابستان	۱۷/۷	۷/۷	۰/۸	۱۰/۷
زمستان	تابستان	۱۷	۷/۸	۰/۹	۹/۳
تابستان	تابستان	۱۹	۷/۶	۰/۹	۱۳
پائیز	تابستان	۱۸/۷	۷/۷	۰/۹	۱۰
زمستان	تابستان	۱۷/۳	۷/۸	۰/۸	۱۰
تابستان	تابستان	۱۹/۷	۷/۶	۰/۹	۱۳
پائیز	تابستان	۱۷	۷/۷	۰/۹	۱۰
زمستان	تابستان	۱۶/۷	۷/۸	۰/۸	۱۰
تهرانپارس ۳					
تهرانپارس ۴					



نمودار شماره ۱: تغییرات میانگین غلظت کلروفرم در فصول مختلف در آب خروجی تصفیه‌خانه‌ای آب تهران

از طرف دیگر، همان طور که در جدول مشاهده می‌شود میانگین حداقل و حداکثر غلظت کلروفرم در نمونه‌های آب خروجی از تصفیه خانه‌های آب تهران به ترتیب $۹/۳$ و $۱۴/۳$ میکروگرم در لیتر اندازه گیری شد که مربوط به تصفیه خانه‌های جلالیه و گن می‌باشد. کمترین و بیشترین مقدار کلروفرم نیز برابر ۵ و ۱۷ میکروگرم در لیتر اندازه گیری شد. میانگین کل غلظت کلروفرم در مجموع تصفیه خانه‌های بررسی شده نیز برابر

هر نقطه ۴ نمونه و مجموعاً ۱۲ نمونه در هر فصل برای هر کدام از مناطق با فواصل زمانی حدود 10 روز برداشت شد.

نمونه‌برداری از آب جهت انجام آزمایش غلظت‌های کلروفرم بر اساس روش $B6010$ که در کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب (۲۰) ارائه شده است، انجام گرفت. آزمایش‌های انجام شده روی نمونه‌های آب برداشت شده از شبکه توزیع و خروجی از تصفیه‌خانه‌های آب شامل تعیین دما، pH، غلظت کلر باقیمانده و غلظت کلروفرم بوده است. تعیین دما و کلر باقیمانده بر روی نمونه‌های برداشت شده در محل انجام شده است. برای تعیین دما از دماسنجه جیوه‌ای، برای تعیین غلظت کلر باقیمانده از کیت کلرسنچ با معرف DPD و برای تعیین pH در آزمایشگاه از دستگاه pH متر دارای الکترود استفاده شد. برای استخراج نمونه‌ها و تعیین غلظت کلروفرم از دستگاه GC با آشکارساز رباش ریون (ECD) طبق روش استاندارد استفاده شد که جزء روش استاندارد معروف شده در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب و روش‌های بیان شده در سایر متون می‌باشد (۲۰، ۲۱). برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزارهای SPSS و Excel استفاده شد (۲۲).

یافته‌ها

میانگین مقادیر پارامترهای اندازه گیری شده برای فصول تابستان، پائیز و زمستان برای تصفیه‌خانه‌های مورد بررسی در جدول شماره ۱ ارائه شده است. همان‌گونه که در جدول قابل مشاهده است غلظت کلروفرم در هر سه فصل اندازه گیری شده، برای تصفیه خانه جلالیه نسبت به دو تصفیه خانه دیگر بیشتر است.

بالاتر بودن میانگین غلظت کلروفرم در فصل تابستان در مقایسه با فصل دیگر در نمودار شماره ۱ قابل مشاهده است. در مورد کلر باقی‌مانده نیز این روند مشاهده می‌شود و غلظت‌های بیشتری از کلر باقی‌مانده

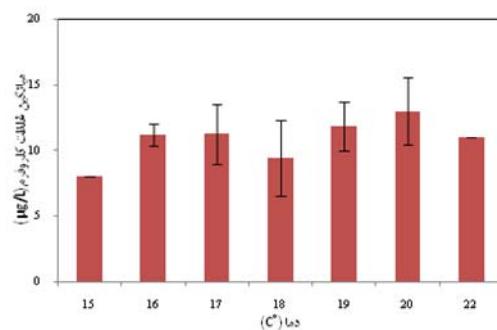
جدول شماره ۲: میانگین غلظت کلروفرم، دما، pH و کلر باقیمانده در آب خروجی از شبکه توزیع در فضول تابستان، پاییز و زمستان

ناحیه برداشت نمونه	فصل	دما (°C)	pH	کلر (mg/L)	کلروفرم ($\mu\text{g}/\text{L}$)	باقیمانده (mg/L)
شمال	تابستان	۱۹/۳	۷/۶	۰/۶	۴۱	۰/۴
پاییز	تابستان	۱۵/۸	۷/۶	۰/۴	۳۴	۰/۴
زمستان	تابستان	۱۶/۳	۷/۷	۰/۶	۳۱	۰/۶
جنوب	تابستان	۱۹/۳	۷/۶	۰/۵	۴۳	۰/۵
پاییز	تابستان	۱۶/۳	۷/۶	۰/۵	۳۹/۵	۰/۵
زمستان	تابستان	۱۶/۳	۷/۶	۰/۶	۳۲	۰/۶
مرکز	تابستان	۱۹	۷/۶	۰/۶	۴۰/۳	۰/۶
پاییز	تابستان	۱۶/۸	۷/۳	۰/۵	۲۸/۵	۰/۵
زمستان	تابستان	۱۵/۵	۷/۶	۰/۵	۳۰	۰/۵
شرق	تابستان	۱۹/۵	۷/۸	۰/۷	۴۵	۰/۷
پاییز	تابستان	۱۶/۵	۷/۷	۰/۶	۳۵/۵	۰/۶
زمستان	تابستان	۱۴/۵	۷/۶	۰/۵	۲۶/۳	۰/۵
غرب	تابستان	۱۹/۵	۷/۸	۰/۷	۴۹	۰/۷
پاییز	تابستان	۱۸	۷/۶	۰/۷	۴۰/۸	۰/۷
زمستان	تابستان	۱۷/۵	۷/۵	۰/۷	۳۲	۰/۷

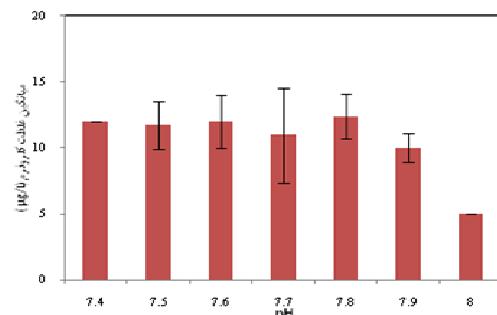
تغییرات میانگین غلظت کلروفرم در نقاط مختلف شبکه توزیع در فضول مختلف نیز در نمودار شماره ۵ نشان داده شده است. نکته قابل توجه بالاتر بودن میانگین غلظت کلروفرم در شبکه توزیع ($۳۶/۵ \mu\text{g}/\text{L}$) در مقایسه با آب خروجی از تصفیه خانه هاست ($\mu\text{g}/\text{L}$). همین طور میانگین غلظت کلروفرم در فصل تابستان ($۴۳/۷ \mu\text{g}/\text{L}$) در مقایسه با فصل پاییز ($\mu\text{g}/\text{L}$) و زمستان ($۳۰/۲ \mu\text{g}/\text{L}$) بیشتر است، این روند در تمام نقاط شبکه توزیع نیز صادق است یعنی به جز در ناحیه مرکزی که در آن میانگین غلظت کلروفرم در فصل پاییز در مقایسه با زمستان اندکی کم تر است (نمودار شماره ۵)، در بقیه موارد میانگین غلظت ها از فصل تابستان به سمت زمستان روند نزولی دارد. ارتباط بین میانگین غلظت کلروفرم و دما و مقدار کلر باقیمانده در نمودار شماره ۶ نشان داده شده است. با انجام آزمون همبسگی پیرسون، ارتباط مستقیمی بین افزایش دما و افزایش غلظت کلروفرم ($r = 0/۵۶۴$ ، $p = 0/۰۹۳$) مشاهده شد. ارتباط بین pH و میانگین غلظت کلروفرم در شبکه توزیع نیز بررسی شد که نتایج آن در نمودار شماره ۷ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که بیشترین و کمترین غلظت کلروفرم اندازه گیری شده در کل شبکه توزیع آب مناطق تحت پوشش به ترتیب برابر ۶۸ و ۱۸ میکرو گرم بر لیتر

۱۱/۲ میکرو گرم در لیتر اندازه گیری شد. تغییرات غلظت کلروفرم در برابر دما، pH و کلر باقیمانده نیز به ترتیب در نمودارهای شماره ۲ تا ۴ نمایش داده شده است.

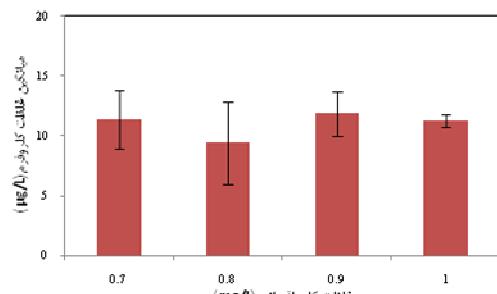
نتایج مربوط به اندازه گیری پارامترهای مورد نظر (شامل غلظت کلروفرم، دما، pH و کلر باقیمانده) بر روی نمونه های آب برداشت شده از شبکه توزیع در فضول تابستان، پاییز و زمستان در جدول شماره ۲ ارائه شده است.



نمودار شماره ۲: نمودار تغییرات غلظت کلروفرم در آب خروجی از تصفیه خانه ها در برابر دما



نمودار شماره ۳: نمودار تغییرات غلظت کلروفرم در آب خروجی از تصفیه خانه ها در برابر pH

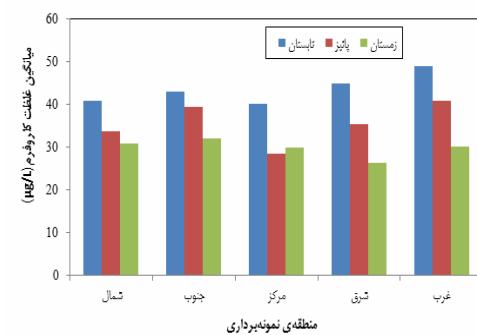


نمودار شماره ۴: نمودار تغییرات غلظت کلروفرم در آب خروجی از تصفیه خانه ها در برابر کلر باقیمانده

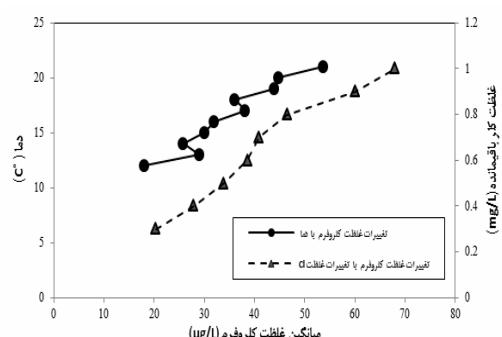
کلروفرم محسوب می‌شوند(۲۴، ۲۳). همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، وجود کلروفرم در آب باعث ایجاد مشکلات بهداشتی عدیده‌ای خواهد شد. به عنوان مثال، Miettinen و همکاران نشان دادند که بین غلظت‌های کلروفرم و خاصیت جهش‌زایی آب ارتباط مستقیم ($p = 0.001$) وجود دارد(۲۵).

در تصفیه خانه‌هایی که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته‌اند از کلر به منظور گندزدایی و جلوگیری از رشد مجدد میکرووارگانیسم‌ها در شبکه توزیع استفاده می‌شود. بنابراین در صورت وجود پیش‌سازها، ترکیبات جانبی گندزدایی از جمله کلروفرم‌ها تشکیل خواهد شد. ولی از آنجا که جهت انجام واکنش‌های مورد نظر نیاز به زمان تماس است لذا کلر باقی‌مانده در خروجی تصفیه‌خانه نمی‌تواند در تشکیل کلروفرم نقش زیادی داشته باشد که مقایسه میانگین غلظت‌های اندازه‌گیری شده در خروجی تصفیه‌خانه‌های مورد مطالعه و در شبکه توزیع نیز مؤید این مطلب است. در این مطالعه، با انجام آزمون همبستگی پیرسون ارتباط ضعیفی ($r = 0.259$) بین کلر باقی‌مانده و غلظت‌های کلروفرم تشکیل شده در نقطه تصفیه مشاهده شد که این ارتباط معنی‌دار نبود ($p = 0.371$). این روند در مطالعه El-Shafy و همکاران نیز مشاهده شد که در آن تنها ۴۵ درصد از کل ترکیبات جانبی گندزدایی تولید شده در انتهای شبکه توزیع در محل تصفیه‌خانه اندازه‌گیری شد و در یکی از تصفیه‌خانه‌های بررسی شده در این مطالعه، تشکیل THMs، ۷ ساعت پس از تزریق کلر اتفاق افتاد که در آن کلروفرم حدود ۸۲ درصد از THMs را تشکیل می‌داد و بین زمان تماس و تشکیل کلروفرم ارتباط مستقیم قوی ($r = 0.91$) مشاهده شد(۱۸). در مطالعه‌ای که Ivancev-Tumbas و همکاران در سال ۱۹۹۹ انجام دادند نیز مشاهده شد که هر چه زمان واکنش بین کلر با ترکیبات موجود در آب بیش‌تر باشد پتانسیل تشکیل کلروفرم در آب نیز بیش‌تر خواهد بود(۱۵). در مورد ارتباط pH نیز ثابت شده است که افزایش pH باعث

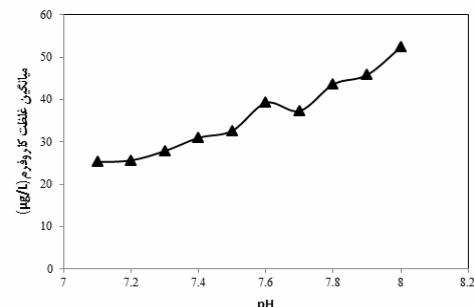
اندازه‌گیری شد. میانگین کل غلظت کلروفرم در شبکه توزیع نیز برابر $36/5$ میکروگرم بر لیتر اندازه‌گیری شد که تقریباً $3/3$ برابر بیش‌تر از مقادیر مربوط به آب خروجی از تصفیه‌خانه‌هاست.



نمودار شماره ۵: نمودار نشان‌دهنده تغییرات میانگین غلظت کلروفرم در نقاط مختلف شبکه توزیع در فصول مختلف



نمودار شماره ۶: ارتباط بین تغییرات غلظت کلروفرم باقیمانده با دما و کل باقی‌مانده



نمودار شماره ۷: ارتباط بین تغییرات غلظت کلروفرم باقیمانده با pH

بحث

طبق مطالعات انجام گرفته، pH، دما، زمان تماس و دوزاژ کلر جزو مهم‌ترین فاکتورهای مؤثر در تشکیل

معنی دار ($p < 0.01$) و قوی بین دما و غلظت های کلروفرم ($r = 0.962$) مشاهده شد. بیشتر مطالعاتی هم که انجام گرفته اند نشان داده اند که بین دما و افزایش تشکیل کلروفرم همبستگی وجود دارد که دلیل آن هم تاثیر دما بر سرعت واکنش ها یا به عبارتی افزایش سرعت واکنش های شیمیایی می باشد که در مورد واکنش کلر با پیش سازها نیز این واکنش های شیمیایی اتفاق می افتد (۲۶، ۳۱، ۳۰). مطالعه ای که Knocke و همکاران انجام دادند نیز نشان داد که سرعت تشکیل کلروفرم در دمای 20°C معمولاً ۶۰ تا ۷۰ درصد کمتر از سرعت های مربوط به دمای 22°C است (۲۹). به علاوه این که افزایش دما باعث افزایش سرعت تجزیه کلر می شود در نتیجه باید از دوز از های کلر بیشتری جهت اطمینان از داشتن سطح قابل قبول گندزدایی کلر باقی مانده استفاده کرد که خود شرایط را جهت تولید محصولات جانی گندزدایی مساعدتر می کند که در ادامه توضیح بیشتری در این زمینه ارائه شده است. روند تغییرات نشان داده شده در نمودار شماره ۱ و جدول شماره ۲ که در آن میانگین غلظت های کلروفرم در فصل تابستان تقریباً $1/43$ برابر زمستان و $1/22$ برابر پاییز است بر اساس توضیحاتی که در اینجا ارائه شد می تواند توجیه شود که با نتایج مطالعات دیگر هم خوانی دارد (۲۸، ۲۴، ۳۲). نکته دیگری که در نمودار شماره ۶ قبل مشاهده است افزایش غلظت کلروفرم با افزایش میزان باقی مانده کلر است. به عنوان نمونه، غلظت کلروفرم در دوز کلر باقی مانده $\text{mg/L} / 0.3$ برابر $\text{mg/L} / 20/3$ بوده ولی با افزایش دوز کلر باقی مانده به $\text{mg/L} / 1$ غلظت کلروفرم به $\text{mg/L} / 68$ افزایش پیدا کرد. در اینجا نیز همبستگی این دو پارامتر با استفاده از آزمون پیرسون بررسی شد و علاوه بر معنی دار بودن ارتباط ($p < 0.01$)، ارتباط بسیار قوی بین آنها ($r = 0.981$) مشاهده شد که در مطالعات دیگر نیز وجود این ارتباط تأیید شده است (۲۶، ۳۳). برای توضیح مطلب این گونه می توان اظهار داشت که افزودن کلر به آب منجر به تشکیل اسید هیپو کلروس (HOCl) و

افزایش پتانسیل تشکیل محصولات جانی گندزدایی می شود ولی در اینجا نیز جهت این افزایش، نیاز به داشتن زمان تماس کافی است که معمولاً در مخازن ذخیره پس از کلرزنی و در شبکه توزیع این پتانسیل به فعل رسیده و منجر به افزایش های غلظت کلروفرم می شود (۲۳، ۱۸).

دما یکی از فاکتورهای مهم در انجام واکنش های شیمیایی محسوب می شود که باعث تسریع فرایندها می شود (۲۶، ۲۷). در مورد کلر نیز افزایش دما منجر به افزایش سرعت تجزیه آن شده و در نتیجه واکنش هایی که کلر در آنها شرکت دارد از جمله تشکیل کلروفرم با افزایش دما می تواند تسریع شده (۲۸، ۲۹) و بنابراین باعث وجود غلظت های بالایی از آن خواهد شد. با انجام آزمون همبستگی پیرسون، ارتباط مستقیمی بین افزایش دما و افزایش غلظت کلروفرم ($p = 0.093$ ، $r = 0.564$) مشاهده شد. بالا بودن میانگین غلظت های اندازه گیری شده کلروفرم در تابستان ($\text{mg/L} / 12.6$) در مقایسه با پاییز ($\text{mg/L} / 10.7$) و زمستان ($\text{mg/L} / 10.2$) نیز می تواند بر اساس همین یافته ها توجیه شود. در مطالعه Garcia و Villanova و همکاران نیز مشاهده شد که افزایش pH و دما به عنوان مهم ترین پارامترهایی هستند که در تشکیل کلروفرم سهم دارند به طوری که ارتباط معنی دار غلظت های کلروفرم وجود داشت (۲۴). در مطالعه Rodriguez و همکاران نیز روند مشابهی مشاهده شد که در آن دما تأثیر بیشتری در تشکیل کلروفرم در شبکه توزیع در مقایسه با تصفیه خانه و مراحل ابتدایی ورود آب تصفیه به شبکه توزیع داشت (۲۳) که یافته های این مطالعه نیز با آن هم خوانی دارد.

با توجه به نمودار شماره ۵ با افزایش دمای آب، میانگین غلظت کلروفرم نیز افزایش پیدا می کند. به عنوان نمونه، با افزایش دما از 12°C به 21°C ، غلظت کلروفرم از $\text{mg/L} / 18$ به حدود $\text{mg/L} / 54$ افزایش پیدا می کند. با انجام آزمون همبستگی پیرسون، ارتباط

در مطالعه Chu و همکاران نیز این روند مشاهده شد که با افزایش pH، غلظت کلروفرم نیز افزایش پیدا می کند و دلیل آن، وجود گونه های مختلف کلر فعال در pH های مختلف بیان شد که در pH پائین HOCl که گونه فعالتر کلر می باشد، غالب بوده و بنابراین واکنش های بیشتری اتفاق افتاده و غلظت های بیشتری از کلروفرم نیز تشکیل خواهد شد(۱۶). pH به عنوان مهم ترین فاکتور تأثیر گذار بر تشکیل کلروفرم شناخته شده است زیرا با افزایش pH غلظت یون های OH در محلول نیز افزایش پیدا کرده و از طرفی میزان انحلال اسید های هیومیک که به عنوان پیش سازه ای کلروفرم ها محسوب می شوند نیز افزایش پیدا کرده و بنابراین پتانسیل تشکیل محصولات جانبی گندزدایی از جمله کلروفرم افزایش پیدا می کند(۳۸).

رهنمود سازمان جهانی بهداشت (WHO) برای کلروفرم برابر $200 \mu\text{g/L}$ بوده(۱۱) و استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (EPA) برای THMs برابر $80 \mu\text{g/L}$ تعیین شده است. بنابراین با مقایسه حداکثر غلظت های مشاهده شده در آب خروجی از تصفیه خانه ها ($17 \mu\text{g/L}$) و شبکه توزیع ($68 \mu\text{g/L}$)، خوشبختانه مقادیر غلظت های اندازه گیری شده برای کلروفرم از حدود مجاز فراتر نرفته است.

یون های هیپو کلریت (OCl⁻) می شود که نسبت تولید آن ها به pH محیط بستگی داشته و در pH اسیدی، HOCl غالباً بوده در حالی که در pH قلیایی OCl⁻ بیشتر خواهد بود(۳۴). با توجه به این که در این مطالعه pH محدوده pH بین ۷/۱ تا ۸ اندازه گیری شد بنابراین pH جهت تشکیل یون های HOCl مطلوب تر است که متعاقباً مسئول تشکیل کلروفرم خواهد بود(۱۶). با افزایش میزان تولید کلروفرم، یون های HOCl و OCl⁻ کاهش پیدا می کند که خود جزء کلر باقیمانده محسوب می شود. نتایج این مطالعه با دیگر مطالعات انجام شده نیز مطابقت دارد(۳۵، ۳۶). نکته دیگر آن که در اینجا نیز افزایش دوز از کلر باقیمانده با افزایش دما خود باعث افزایش تولید کلروفرم می شود زیرا بین این دو پارامتر نیز همبستگی بسیار قوی ($r = 0.99$) و معنی داری ($P < 0.01$) وجود دارد. خاطر نشان می شود بر پایه همین یافته ها، گاهی دوز از کلر مورد نیاز بر اساس دمای آب تنظیم می شود(۲۹).

تغییرات غلظت کلروفرم با pH نیز در این مطالعه بررسی شد و همان طور که در نمودار شماره ۷ نشان داده شد، با افزایش pH روند تغییرات غلظت کلروفرم نیز به صورت افزایشی است. این روند افزایشی در مطالعات دیگر نیز مشاهده شده است(۳۷).

References

1. Sentana I, Rodríguez M, Sentana E, M'Birek C, Prats D. Reduction of disinfection by-products in natural waters using nanofiltration membranes. Desalination 2010; 250(2): 702-706.
2. Sarkar B, Venkateswralu N, Rao RN, Bhattacharjee C, Kale V. Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation-adsorption- nanofiltration approach. Desalination 2007; 212(1-3):129-140.
3. Viana RB, Cavalcante RM, Braga FM, Viana AB, de Araujo JC, Nascimento RF, et al. Risk assessment of trihalomethanes from tap water in Fortaleza, Brazil. Environ Monit Assess. 2009; 151(1-4): 317-325. PMID: 18365760.
4. Wang W, Ye B, Yang L, Li Y, Wang Y. Risk assessment on disinfection by-products of drinking water of different water sources and disinfection processes. Environ Int. 2007; 33(2): 219-225. PMID:17056115.

5. Panyakapo M, Soontoranchai S, Paopuree P. Cancer risk assessment from exposure to trihalomethanes in tap water and swimming pool water. *J Environ Sci (China)*. 2008; 20(3): 372-378. PMID: 18595407.
6. Mosteo R, Miguel N, Martin-Muniesa S, Ormad MP, Ovelleiro JL. Evaluation of trihalomethane formation potential in function of oxidation processes used during the drinking water production process. *J Hazard Mater*. 2009; 172(2-3): 661-666. PMID: 19695773.
7. Moncayo-Lasso A, Pulgarin C, Benitez N. Degradation of DBP's precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor. *Water Res*. 2008; 42(15): 4125- 4132. PMID: 18718626.
8. Mouly D, Joulin E, Rosin C, Beaudeau P, Zeghnoun A, Olszewski-Ortar A, et al. Variations in trihalomethane levels in three French water distribution systems and the development of a predictive model. *Water Res*. 2010; 44(18): 5168- 5179. PMID: 20663536.
9. EPA. US, Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection By-products (DBP rule). *Federal Register*: Washington, DC: 2006. p. 387-493.
10. Gopal K, Tripathy SS, Bersillon JL, Dubey SP. Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water. *J Hazard Mater*. 2007; 140(1-2): 1-6. PMID: 17129670
11. World Health Organization (WHO), Guidelines for Drinking-Water Quality. 4 th ed. Geneva: WHO, 2011, p. 564.
12. Dianati Tilaki R, Rasouli Z. Reviewing the Chemical Quality (Nitrate, Fluoride, Hardness, Electrical Conductivity) and Bacteriological Assessment of Drinking Water in Svadkoooh, Iran, during 2010-2011. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2013; 23(104): 51-5 (Persian).
13. Yousefi Z, BarafrahestehPour M, Taghavi M, MashayekhSalehi A, Sedaghat F. Survey on Temporal and spatial variation of nitrate and nitrite in drinking water of Gachsaran by using Geographic Information System (GIS). *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2013; 22(2): 158-162. (Persian).
14. Furlong Eileen AN, D'Itri FM. Trihalomethane levels in chlorinated Michigan drinking water. *Ecol Model*. 1986; 32(1-3): 215-225.
15. Ivancev-Tumbas I, Dalmacija 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 Res*. 1999; 33(18): 3715-3722.
16. Chu WH, Gao NY, Deng Y, Dong BZ. Formation of chloroform during chlorination of alanine in drinking water. *Chemosphere*. 2009; 77(10): 1346-1351. PMID: 19822347.
17. Cimetiere N, Dossier-Berne F, De Laat J. Effect of some parameters on the formation of chloroform during chloramination of aqueous solutions of resorcinol. *Water Res*. 2010; 44(15): 4497-4504. PMID: 20591462.
18. El-Shafy MA, Grünwald A. THM formation in water supply in South Bohemia, Czech republic. *Water Res*. 2000; 34(13): 3453-3459.
19. Ossenbruggen PJ, Gaudard M, Collins MR. Predicting THM concentration in treated water with highly correlated data. *Math Comp Model*. 1988; 11:1073-1076.

20. Eaton AD. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington, D.C: American public health association, 2005.
21. Chiang PC, Chang EE, Chang PC, Huang CP. Effects of pre-ozonation on the removal of THM precursors by coagulation. *Sci Total Environ.* 2009; 407(21): 5735-5742. PMID: 19674771.
22. Norusis M. SPSS 16.0 guide to data analysis. 2nd ed. New Jersey: Prentice Hall Press; 2008.
23. Rodriguez MJ, Sérodes JB. Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems. *Water Res.* 2001; 35(6): 1572-1586.
24. Garcia-Villanova RJ, Garcia C, Gomez JA, Garcia MP, Ardanuy R. Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: II. In the distribution system. *Water Research.* 1997; 31(6): 1405-1413.
25. Miettinen IT, Martikainen PJ, Vartiainen T. Mutagenicity and amount of chloroform after chlorination of bank filtered lake water. *Sci Total Environ.* 1998; 215(1-2): 9-17. PMID: 9599453.
26. Toroz I, Uyak V. Seasonal variations of trihalomethanes (THMs) in water distribution networks of Istanbul City. *Desalination* 2005; 176(1-3): 127-41.
27. Adin A, Katzhendler J, Alkaslassy D, Rav-Acha Ch. Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: A kinetic model. *Water Research* 1991; 25(7):797-805.
28. Abdullah MP, Yew CH, Ramli MSB. Formation, modeling and validation of trihalomethanes (THM) in Malaysian drinking water: a case study in the districts of Tampin, Negeri Sembilan and Sabak Bernam, Selangor, Malaysia. *Water Res.* 2003; 37(19): 4637-4644. PMID:14568050.
29. Knocke WR, West S, Hoehn RC. Effect of low temperature on the removal of trihalomethane precursors by coagulation. *J American Water Works Association (Journal AWWA)* 1986; 78(4): 189-195.
30. Milot J, Rodriguez MJ, Serodes JB. Modeling the susceptibility of drinking water utilities to form high concentrations of trihalomethanes. *J environ manage.* 2000; 60(2): 155-171.
31. Sohn J, Gatel D, Amy G. Monitoring and modeling of disinfection by-products (DBPs). *Environ Monit Assess.* 2001; 70 (1-2): 211-222. PMID:11516016.
32. Aydin E, Yaman FB, Ates Genceli E, Topuz E, Erdim E, Gurel M, et al. Occurrence of THM and NDMA precursors in a watershed: Effect of seasons and anthropogenic pollution. *J Hazard Mater.* 2012; 221-222: 86-91. PMID: 22542776.
33. Wei QS, Feng CH, Wang DS, Shi BY, Zhang LT, Wei Q, et al. Seasonal variations of chemical and physical characteristics of dissolved organic matter and trihalomethane precursors in a reservoir: a case study. *J Hazard Mater.* 2008; 150(2): 257-264. PMID: 17560713.
34. White GC. White's handbook of chlorination and alternative disinfectants. 5th ed. New Jersey: Wiley; 2010.
35. Garcia-Villanova RJ, Garcia C, Gomez JA, Garcia MP, Ardanuy R. Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: I. At the municipal treatment utilities. *Water Research* 1997; 31(6): 1299-1308.
36. Golfinopoulos SK, Arhonditsis GB. Multiple regression models: A methodology for

- evaluating trihalomethane concentrations in drinking water from raw water characteristics. *Chemosphere*. 2002; 47(9): 1007-1018. PMID: 12108692.
37. 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.
38. Rook JJ. Formation of haloforms during chlorination of natural waters1974. *Indoor Built Environ*.2003; 12(6): 413-417.