



فصلنامه علوم محیطی، دوره بیست و یکم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۲

۱۵-۲۸

مقاله پژوهشی

## شناسایی و تعیین مقدار هفت محصول جانبی گندزدایی نظام مندی نشده در آب آشامیدنی شهر تهران

زهرا جعفری و امیر سالمی\*

گروه فناوری‌های محیط زیست، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۲۴

جعفری، ز. و ا. سالمی. ۱۴۰۲. شناسایی و تعیین مقدار هفت محصول جانبی گندزدایی نظام مندی نشده در آب آشامیدنی شهر تهران. فصلنامه علوم محیطی. ۲۱(۲): ۱۵-۲۸.

**سابقه و هدف:** گندزدایی با کلر رایج‌ترین روش گندزدایی آب آشامیدنی در ایران است. واکنش‌پذیری کلر سبب می‌شود تا علاوه بر تخریب عوامل بیماری‌زا، ترکیبات آلی متنوعی تحت عنوان محصولات جانبی گندزدایی تولید شوند. تعداد بسیار کمی از این ترکیبات نظام‌مند شده به صورت پیوسته پایش می‌شوند. با این حال، ترکیبات فراوان دیگری نیز در این دسته هستند که علی‌رغم مخاطرات بسیار جدی، در سنجش‌های روزمره مورد توجه قرار نمی‌گیرند. این پژوهش به توسعه‌ی روشی نوین برای تعیین مقدار ترکیبات مذکور و همچنین شناسایی آن‌ها در آب آشامیدنی شهر تهران می‌پردازد.

**مواد و روش‌ها:** در این مطالعه محصولات جانبی گندزدایی منتخب- تری کلرواستونیتریل، دی کلرواستونیتریل، دی کلروپروپانول، کلروپیکرین، بروموکلرواستونیتریل، تری کلروپروپانول و دی برومواستونیتریل- با استفاده از روش اصلاح‌شده‌ی میکرواستخراج فاز جامد و دستگاه کروماتوگرافی گازی آشکارساز جرمی آنالیز شدند. روش استخراج، با استفاده از راهبرد سطح پاسخ، بهینه و سپس اعتباربخشی شد. سپس نمونه‌های واقعی از مناطق مختلف شهر تهران جمع‌آوری و آنالیز شد.

**نتایج و بحث:** روش آنالیز معرفی شده برای تمام آنالیت‌ها پاسخ خطی، حساسیت بسیار بالا (حد تشخیص بین ۰/۴ و ۲۰ نانوگرم بر لیتر) و دقت مناسب (انحراف معیار نسبی با ۵ تکرار کمتر از ۲۱/۶ درصد) نشان داد. بازیابی آنالیت‌ها در نمونه‌های واقعی بین ۶۰ تا ۹۵ درصد برآورد شد.

**نتیجه‌گیری:** آلاینده‌های مورد مطالعه با غلظت‌های گوناگون در آب آشامیدنی نقاط مختلف شهر تهران مشاهده شدند. با توجه به

\* Corresponding Author: *Email Address.* a\_salemi@sbu.ac.ir

<http://dx.doi.org/10.48308/envs.2022.1136>

<http://dorl.net/dor/20.1001.1.17351324.1402.21.2.3.1>



**Copyright:** © 2023 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

مخاطرات ناشی از این آلاینده‌ها و حضور قابل توجه آن‌ها، بازنگری استاندارد کیفیت آب آشامیدنی و پایش پیوسته‌ی آن‌ها ضروری به نظر می‌رسد.

**واژه‌های کلیدی:** آب آشامیدنی، محصولات جانبی گندزدایی، کروماتوگرافی گازی، میکرواستخراج فاز جامد.

## مقدمه

راه‌های مختلفی در معرض این ترکیبات قرار می‌گیرد، از جمله نوشیدن آب آشامیدنی و استفاده از آب برای پخت غذا، استنشاق برخی ترکیبات تبخیر شده در هوا، تماس پوستی با آب در حین استفاده یا استحمام (Shah and Mitch, 2012). در مطالعات حیوانات آزمایشگاهی رابطه معنی‌داری بین حضور محصولات جانبی ناشی از گندزدایی و خطر ابتلا به سرطان مثانه و سرطان روده گزارش شده است (Costet et al., 2011; Rahman et al., 2007). تأثیر محصولات جانبی در بروز ناهنجاری‌های مادرزادی، تولید مثل، نارسایی کلیه و کبد، تأثیر بر سیستم عصبی و گردش خون و... در تحقیقات مختلف بیان شده است (Richardson et al., 2007; Li and Mitch, 2018; Fenster et al., 2003). هم‌چنین مطالعات گوناگونی برای ارزیابی اثرات احتمالی محصولات جانبی گندزدایی نوظهور و نظام مند نشده بر سلامت انسان و فرایند تشکیل و حضور آنها در آب آشامیدنی انجام شده است (Huang et al., 2017; Uyak et al., 2014; Guilherme et al., 2014; Yu et al., 2019).

با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آنالیت‌ها روش‌های مختلفی برای استخراج و آنالیز DBPs در نمونه‌های آب توسعه یافته و مورد استفاده قرار گرفته است. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا برای محصولات جانبی گندزدایی روش استخراج مایع مایع با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی آشکارساز رابیش الکترون (روش‌های Ioannou et al., 2017; Han et al., 2016). روش استخراج فاز جامد، روش رایج دیگری است که برای شناسایی محصولات جانبی گندزدایی مورد استفاده قرار گرفته است. این دو روش با

گندزدایی یکی از مهمترین مراحل تصفیه آب آشامیدنی است که باعث غیر فعال شدن باکتریها در مبدا و یا در شبکه توزیع و در مخازن ذخیره می‌گردد (Krasner et al., 1989; Pontius, 1998). برای گندزدایی آب از کلر، کلرامین، ازن، اشعه فرابنفش و... استفاده می‌شود که به دلیل مزایای متعدد، استفاده از کلر همچنان معمول‌ترین روش گندزدایی در جهان به شمار می‌رود (Mercier Shanks et al., 2013). در فرایند گندزدایی آب با کلر برای از بین بردن میکروارگانیسم‌ها، در اثر واکنش ناخواسته‌ی کلر آزاد با ترکیبات آلی طبیعی (و گاه سنتزی) موجود در آب، ترکیبات جدیدی تولید می‌شوند که به نام محصولات جانبی گند زدایی شناخته می‌شوند (Tang et al., 2020). به طور کلی، مولکول‌های آلی بزرگ، مانند هیومیک اسیدها و فولویک اسیدها، که از طریق روش‌های معمول تصفیه آب به طور کامل حذف نمی‌شوند یا بسیاری از مولکول‌های کوچک‌تر به عنوان ترکیبات پیش ماده تشکیل محصولات جانبی گندزدایی عمل می‌کنند (Singer, 1994). مقدار و نوع محصولات جانبی تحت تأثیر نوع عواملی چون میزان پیش ماده، کلر، زمان واکنش، pH و غلظت بروم است (Losty and Goslan, 2017). صدها محصول جانبی گندزدایی تا به حال شناسایی شده اند از جمله تری‌هالومتانها (THMs)، هالواستیک اسیدها (HAAs)، هالوکتونها (HKs) و هالو استونیتریل‌ها (HAN) که تنها بخش کوچکی از این ترکیبات نظام مند شده اند (Chowdhury et al., 2009; Wang et al., 2014).

مطالعات متعددی در رابطه با خطرات ناشی از تماس با این آلاینده‌ها در آب آشامیدنی انجام شده است. انسان از

گندزدایی آب با استفاده از فیبرهای جدید میکرواستخراج فاز جامد و دستگاه کروماتوگرافی گازی طیف سنج جرمی است. پارامترهای تاثیرگذار بر استخراج با روش طراحی مرکب مرکزی مورد مطالعه و بهینه سازی قرار گرفتند. در نهایت چند نمونه واقعی آب شرب تهران به منظور بررسی حضور آنالیت‌های هدف و ارزیابی عملکرد روش توسعه یافته، جمع آوری و آنالیز شد.

### مواد و روش‌ها

#### منطقه مورد مطالعه

آب آشامیدنی شهر تهران از منابع متعددی چون منابع سطحی و سدها و منابع زیر زمینی تهیه می شود بنابراین احتمال دارد تنوع و غلظت بالایی از پیش ماده در خود داشته باشد و واکنش این ترکیبات با کلر آزاد، با توجه به طول شبکه و زمان ماند آب، موجب تشکیل طیف گسترده ای از محصولات جانبی در شبکه توزیع آب شهری شود. برای انجام این مطالعه نمونه آب از سیستم آبرسانی آشامیدنی شهر تهران در ۱۰ نقطه مختلف نمونه برداری شد (شکل ۱). انتقال نمونه ها در کنار یخ در باکس مخصوص انجام شد. نمونه ها در دمای کمتر از ۴ درجه سلسیوس در تاریکی تا زمان استخراج (کمتر از ۴۸ ساعت) نگهداری شد. از این نمونه‌ها برای تخمین بازیابی استخراج و اعتباربخشی روش نیز استفاده شد.

#### مواد و استانداردها

محلول استاندارد محصولات جانبی گندزدایی حاوی مخلوط ۵ میلی گرم بر لیتر از هر آنالیت در استون شامل تری کلرواستونیتریل، دی کلرواستونیتریل، دی کلروپروپانول، کلروپیکرین، بروموکلرواستونیتریل، تری کلروپروپانول و دی برومواستونیتریل، از شرکت AccuStandard آمریکا خریداری شد. استون با خلوص کروماتوگرافی و نمک سدیم سولفات مورد استفاده، ساخت شرکت مرک آلمان بودند.

وجود اینکه کارایی استخراج قابل قبولی دارند ولی به دلیل استفاده زیاد از حلال، می توانند برای محیط زیست آسیب رسان باشند (Postigo *et al.*, 2016). بنابر این روش های جدید به منظور کاهش حجم حلال استخراج و نمونه مورد استفاده، کاربری آسان و افزایش کارایی تجزیه توسعه یافتند. روش های متنوع میکرواستخراج مایع ازین دست روش ها هستند، مانند میکرواستخراج مایع با هالوفیبر LPME (Domínguez-Tello *et al.*, 2015)، میکرواستخراج مایع مایع MLL (Liu *et al.*, 2015) و میکرو استخراج مایع مایع پخشی DLLME (On *et al.*, 2018).

روش میکرواستخراج فاز جامد SPME در مطالعات متعدد برای استخراج محصولات جانبی فرار مورد استفاده قرار گرفته است (Montesinos and Gallego, 2012; Lou *et al.*, 2014). این روش یکی از پرکاربردترین روش ها برای آنالیز محصولات جانبی منتخب می باشد (González *et al.*, 2012; Kristiana *et al.*, 2017; Hernández *et al.*, 2017). میکرواستخراج فاز جامد روشی آسان، کم هزینه، سریع، حساسیت بالا، کاربری راحت، حداقل حلال و قابل اعتماد است (Souza-Silva *et al.*, 2015). از مشکلات این روش می توان به مقاومت مکانیکی کم فیبر و حجم کم جاذب اشاره کرد. به تازگی فیبر میکرواستخراج فاز جامد با نام PAL SPME Arrow معرفی شده است. حجم بیشتر جاذب در این فیبر استخراج می تواند حساسیت روش را به طور قابل توجهی افزایش دهد و همچنین مقاومت مکانیکی در طراحی جدید بالا رفته است (Kremser *et al.*, 2016). با توجه به مطالعات انجام شده این فیبر حساسیت بسیار بهتری نسبت به سایر فیبرهای استخراج نشان داده است (Kaziur *et al.*, 2019) و می تواند جایگزین مناسبی برای فیبرهای میکرو استخراج کلاسیک برای آنالیز طیف گسترده ای از آنالیت ها باشد (Song *et al.*, 2019; Ruiz-Jimenez *et al.*, 2019; Cernosek *et al.*, 2020; Yuan *et al.*, 2019). هدف ازین مقاله توسعه روش استخراج محصولات جانبی



شکل ۱- نقاط حدودی نمونه برداری شهر تهران

Fig. 1- Approximate location of the collected drinking water samples

DVB/CWR، CWR/PDMS، DVB/PDMS و PA بود.

برای انتخاب فیبر مناسب ۳۰ میلی لیتر نمونه‌ی آب خالص اسپایک شده با ۵۰۰ نانوگرم بر لیتر استاندارد محصولات جانبی گندزدایی، با دور ثابت ۹۰۰ همزن مغناطیسی در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۰ دقیقه در فضای فوقانی نمونه استخراج شد. با پایان زمان استخراج، فیبر به منظور واجذب وارد محفظه تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی شد.

برای ادامه‌ی بهینه سازی روش توسعه یافته از طراحی آزمایش مرکب مرکزی (براساس ۳ فاکتور، با مقدار آلفا برابر ۱/۶۸۱۷۹) استفاده شد. زمان استخراج، دمای استخراج و غلظت نمک به عنوان مهم‌ترین عوامل موثر بر کارایی استخراج در نظر گرفته شدند. جدول ۱ خلاصه‌ای از مقادیر در نظر گرفته شده برای این عوامل در طی فرایند بهینه سازی را نشان می‌دهد. به منظور تعیین شرایط بهینه برای آنالیز همزمان آنالیت‌ها، از میانگین هندسی سطح پیک‌ها استفاده شد. به این ترتیب، علاوه بر تعیین مناسب‌ترین شرایط تجربی برای استخراج هریک از محصولات جانبی گندزدایی، شرایط بهینه‌ی استخراج و آنالیز همزمان آن‌ها نیز به دست می‌آید.

### تجهیزات مورد استفاده

دستگاه کروماتوگرافی گازی طیف سنج جرمی (GC-MS) ساخت شرکت Agilent technologies مدل A7890 برای جداسازی، شناسایی و تعیین مقدار آلاینده‌ها استفاده گردید برای جداسازی ترکیبات از ستون موبینه با فاز ساکن غیرقطبی Rx1-5ms به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و ضخامت فیلم ۰/۲۵ میکرومتر، ساخت شرکت Restek آمریکا و هم‌چنین از هلیوم به عنوان گاز حامل، استفاده شد. دمای محفظه تزریق ۲۵۰ درجه سلسیوس در حالت غیر انشعابی تنظیم شد. برنامه دمایی محفظه‌ی ستون از ۴۰ درجه سلسیوس (به مدت ۳ دقیقه) آغاز شد و سپس با نرخ ۱۰ درجه سلسیوس در دقیقه تا دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس افزایش یافت. پس از آن با نرخ ۳۰ درجه سلسیوس در دقیقه تا دمای ۲۸۰ درجه افزایش یافت و ۱۰ دقیقه در این دما باقی ماند. دمای مسیر انتقال و دمای محفظه یونش به ترتیب ۲۸۰ و ۲۳۰ درجه سلسیوس در دستگاه تنظیم گردید. حجم نمونه‌های استاندارد تزریق شده ۱ میکرولیتر بود.

### فرایند استخراج و بهینه سازی

چهار فیبر میکرواستخراج فاز جامد محصول شرکت CTC Analytik سوئیس برای استخراج آنالیت‌ها مورد آزمایش قرار گرفتند. فیلم جاذب استفاده شده در فیبرها شامل

جدول ۱- بهینه سازی پارامترهای تاثیرگذار بر استخراج محصولات جانبی گند زدایی

Table 1. Optimization of the influential factors on DBPs extraction

نمک (درصد) Salt content (%)	دما (سلسیوس) Temperature (°C)	زمان (دقیقه) Extraction time (min)	
0	30	5	-alpha
5	38	19	-1
12.5	50	40	0
19.9	61	60	1
25	70	75	alpha
15	48	49	تری کلرواستونیتریل Trichloroacetonitrile (TCAN)
16	50	44	دی کلرواستونیتریل Dichloroacetonitrile (DCAN)
24	46	72	دی کلروپروپانون 1,1-Dichloro-2-propanone (1,1-DCP)
16	48	64	کلروپیکرین Chloropicrin (CP)
25	46	61	بروموکلرواستونیتریل Bromochloroacetonitrile (BCAN)
24	48	36	تری کلروپروپانون 1,1,1-Trichloro-2-propanone (1,1,1-TCP)
25	38	75	دی برومواستونیتریل Dibromoacetonitrile (DBAN)
19	48	50	میانگین هندسی Geometric mean

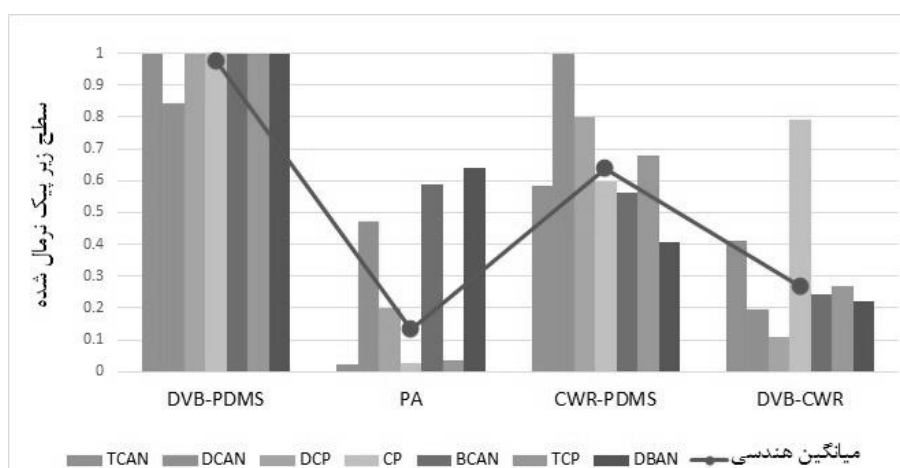
سطوح طراحی آزمایش  
CCD levelsنتایج بهینه سازی  
Optimum solutions

## نتایج و بحث

## انتخاب جاذب

نمونه، صورت پذیرفت. چهار نوع فیبر میکرواستخراج فاز جامد (Arrow) که معمولاً برای استخراج ترکیبات آلی از آب مورد استفاده قرار می‌گیرند در نظر گرفته شده و مطابق با شرایط ذکر شده در بخش تجربی، مقایسه شدند. نتایج حاصل از استخراج نمونه‌های با غلظت ۵۰۰ نانوگرم بر لیتر محصولات جانبی گندزدایی در شکل ۲ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که به منظور سهولت مقایسه بین جاذب‌های مختلف، نتایج به صورت سطح پیک نرمال شده ارائه شده‌اند. مشاهده می‌شود که فیبر دی وینیل بنزن/ پلی دی متیل سیلوکسان (DVB/PDMS) برای تمام آنالیت‌ها، به جز دی کلرواستونیتریل، بهترین کارایی استخراج را فراهم می‌کند. در مورد دی کلرواستونیتریل، اگرچه جاذب CWR-PDMS اندکی کارایی استخراج بیش‌تری داشت، با این حال با در نظر گرفتن تمام آنالیت‌ها، جاذب DVB/PDMS گزینه‌ی مطلوب بود و ادامه‌ی فرایند بهینه‌سازی و اعتباربخشی روش، با استفاده از این جاذب صورت پذیرفت.

بهینه‌سازی فرایند استخراج در این پژوهش، طی دو مرحله و با راهبردهای مختلف، به انجام رسید. پیش از اجرای فرایند طراحی آزمایش، فیبر (جاذب) مناسب برای استخراج به صورت مجزا از سایر عوامل موثر بر کارایی، یعنی دمای استخراج، زمان استخراج و غلظت نمک محلول، انتخاب شد. این انتخاب به این دلیل صورت پذیرفت که با توجه به تعداد فیبرهای مورد بررسی (۴ فیبر) و کیفی بودن این نوع از متغیر، گنجاندن آن در طراحی آزمایش مرکب مرکزی دشوار و باعث افزایش تعداد آزمایش‌ها می‌شد. هم‌چنین، در صورت امکان اجرای چنین طراحی آزمایش، تفسیر داده‌های حاصل از آن بسیار پیچیده بود. نکته‌ی حائز اهمیت دیگر، انتخاب روش استخراج از فضای فوقانی (به جای ورود مستقیم جاذب به نمونه) بود. این امر به دلیل فرار بودن آلاینده‌ها و هم‌چنین، پرهیز از آلوده شدن جاذب و محافظت از آن در برابر غلظت بالای نمک افزوده شده به



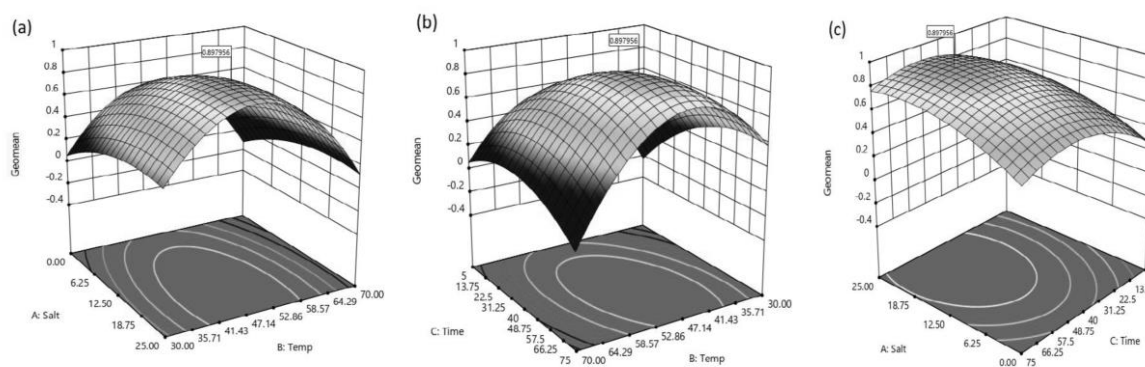
شکل ۲- کارایی نسبی استخراج فیبرهای مختلف برای محصولات جانبی گند زدایی

Fig. 2- Relative extraction efficiencies of different PAL SPME arrows for DBPs

و عدم برآزش آن غیرمعنی دار (مقدار p برابر با ۰/۰۷۵۷) بود. زمان استخراج و قدرت یونی محلول نمونه به صورت خطی (مرتبه اول) و دمای استخراج و قدرت یونی به صورت مرتبه‌ی دوم، تاثیر معنی‌دار (مقدار p کم‌تر از ۰/۰۵) بر پاسخ داشتند. هیچ‌کدام از برهم‌کنش‌های بین فاکتورها نیز معنی‌دار نبود. در شکل ۳، سطوح پاسخ حاصل از طراحی آزمایش و نحوه‌ی تاثیر هر یک از فاکتورها بر مقدار کارایی استخراج هم‌زمان آنالیت‌ها (براساس میانگین هندسی) مشاهده می‌شود.

### طراحی آزمایش

فرایند بهینه‌سازی بر اساس طراحی مرکب مرکزی (CCD) به منظور مطالعه‌ی سه فاکتور دما، زمان استخراج و قدرت یونی محلول، شامل ۲۰ آزمایش بود. پس از انجام آزمایش‌ها (بر اساس مقادیر موجود در جدول ۱)، از محاسبات تحلیل واریانس برای بررسی مدل و نحوه‌ی تاثیر متغیرها استفاده شد. بر اساس جدول تحلیل واریانس برای میانگین هندسی سطح پیک آنالیت‌ها، مدل درجه دو اعمال شده معنی‌دار (مقدار p برابر با ۰/۰۰۰۴)



شکل ۳- سطوح پاسخ طراحی مرکب مرکزی براساس فاکتورهای (a) نمک و دما، (b) دما و زمان، و (c) نمک و زمان

Fig. 3- CCD response surfaces based on (a) added salt and temperature, (b) temperature and time, and (c) added salt and time

شکل‌ها انحنای سطح پاسخ در محور دما قابل توجه است که می‌تواند به دلیل تاثیر دوگانه‌ی این فاکتور باشد. از یک سو افزایش دما سبب افزایش فشار جزئی آنالیت‌ها و متعاقب آن افزایش غلظت در فضای فوقانی نمونه و بالا رفتن کارایی استخراج شود. از سوی دیگر با توجه به ویژگی گرم‌ماز بودن

مقادیر بهینه‌ی هر یک از فاکتورهای موثر بر کارایی استخراج، به ازای هر یک از آلاینده‌ها و همچنین مقدار محاسبه شده به عنوان مقدار بهینه برای استخراج هم‌زمان آن‌ها، در جدول ۱ ارائه شده است. همچنین، شکل ۳ نحوه‌ی تاثیر متغیرهای بررسی شده را به صورت سطح پاسخ نمایش می‌دهد. در این

در نهایت، به عنوان شرایط بهینه، استخراج با فیبر DVB/PDMS، از فضای فوقانی ۳۰ میلی لیتر محلول نمونه-ی حاوی ۱۹ درصد سدیم سولفات در دمای ۴۸ درجه سلسیوس و به مدت ۵۰ دقیقه انجام شد.

### مشخصات کارایی تجزیه ای

به منظور اعتباربخشی روش استخراج بهینه شده برای آنالیز کمی محصولات جانبی گندزدایی منتخب، مجموعه‌ای از منحنی های کالیبراسیون در محدوده غلظت ۵۰ تا ۱۰۰۰۰۰ نانوگرم بر لیتر با ۳ بار تکرار در شرایط بهینه استخراج محاسبه شد (جدول ۲). با توجه به ضریب تعیین به دست آمده، روش معرفی شده قادر به ایجاد پاسخ خطی در محدوده‌ی مورد مطالعه بود ( $R^2 > 0.997$ ). این گستره‌ی وسیع خطی بودن پاسخ که در آنالیز نمونه‌های واقعی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است را می توان مرتبط با حجم زیاد و ظرفیت بالای جاذب فیبر میکرواستخراج دانست. حد تشخیص روش (۳ برابر نسبت سیگنال به نویز) بین ۰/۴ و ۲۰ نانوگرم بر لیتر و حد تعیین مقدار آن (۱۰ برابر نسبت سیگنال به نویز) ۱/۴ تا ۶۲ نانوگرم بر لیتر محاسبه شد. این مقادیر نشان دهنده‌ی حساسیت بالای روش و توانایی آن در آنالیز مقادیر بسیار کم آنالیت ها در آب شرب است. دقت یا تکرارپذیری روش نیز از طریق ۵ بار تکرار در دو غلظت متفاوت ۵۰ و ۵۰۰۰ نانوگرم بر لیتر ارزیابی شد. انحراف معیار نسبی کمتر از ۲۱/۶ درصد مشخص کرد که روش از دقت قابل قبولی برخوردار است. جزئیات مشخصات تجزیه ای روش بهینه شده در جدول ۲ آورده شده است

جدول ۲- مشخصات تجزیه ای روش استخراج فاز جامد برای محصولات جانبی گندزدایی

Table 2. Analytical performance characteristics of SPME for DBPs compounds

بازیابی (%) Recovery (%)	انحراف معیار نسبی (%) RSD (%)		حد تعیین مقدار (نانوگرم بر لیتر) LOQ (ng/l)	حد تشخیص (نانوگرم بر لیتر) LOD (ng/l)	ضریب تعیین R2
	5000 (نانوگرم بر لیتر) Nanograms per liter	50 (نانوگرم بر لیتر) Nanograms per liter			
95	12.7	9.4	16	4.7	0.9917
					تری کلرواستونیتریل Trichloroacetonitrile (TCAN)
83	16.5	13.6	3	0.9	0.9986
					دی کلرواستونیتریل Dichloroacetonitrile (DCAN)

فرایند جذب آنالیت ها روی سطح جاذب، بالابردن دما سبب کاهش بازده این فرایند می‌شود. با در نظر داشتن این موارد، دمای بهینه در تحقیق حاضر با توجه به روند غیر خطی سطح پاسخ در بالاترین نقطه، دمای ۴۸ درجه سلسیوس انتخاب شد. هم‌چنین، با توجه به زمان مورد نیاز برای انتقال آنالیت ها از فاز نمونه به فضای فوقانی ظرف نمونه برداری و سپس جذب روی سطح جاذب فیبر، می توان انتظار داشت که افزایش زمان استخراج تاثیر مثبتی بر کارایی استخراج داشته باشد و بیشترین مقدار کارایی در پس از رسیدن به تعادل مشاهده شود. جدول ۱ نشان می‌دهد که هر آنالیت زمان تعادل مختص به خود را در محدوده ۳۶ تا ۷۵ دقیقه دارد (به ترتیب برای تری کلروپروپانول و دی برومواستونیتریل). با توجه به معادله‌ی مدل ارائه شده توسط طراحی مرکب مرکزی، و با در نظر گرفتن میانگین هندسی سطح پیک آنالیت‌ها، در زمان‌های استخراج بیش از ۵۰ دقیقه افزایش معنی داری در کارایی استخراج هم‌زمان مشاهده نشده است. به عبارت دیگر، گرچه آنالیت های دی کلروپروپانول، کلروپیکرین، دی برومواستونیتریل و برومواستونیتریل برای رسیدن به تعادل به زمان بیشتری احتیاج دارند، ولی اثر زمان اضافی قابل تفکیک از سایر عوامل و خطای آزمایش نیست. اثر افزایش قدرت یونی محلول بر کارایی استخراج نیز در شکل ۳ قابل مشاهده است. میزان تاثیر نمک در آنالیت های مختلف متفاوت بود، با این حال، بالاترین مقدار میانگین هندسی (کارایی استخراج) در ۱۹ درصد نمک سدیم سولفات بدست آمد.

ادامه جدول ۲- مشخصات تجزیه ای روش استخراج فاز جامد برای محصولات جانبی گندزدایی  
Table 2. Cont. Analytical performance characteristics of SPME for DBP's compounds

بازیابی (%) Recovery (%)	انحراف معیار نسبی (%) RSD (%)		حد تعیین مقدار (نانوگرم بر لیتر) LOQ (ng/l)	حد تشخیص (نانوگرم بر لیتر) LOD (ng/l)	ضریب تعیین R2	
	5000 (نانوگرم بر لیتر) Nanograms per liter	50 (نانوگرم بر لیتر) Nanograms per liter				
84	18.6	15.4	1.4	0.4	0.9978	دی کلروپروپانون 1,1-Dichloro-2-propanone (1,1-DCP)
80	9.0	8.6	26	7.9	0.9981	کلروپیکرین Chloropicrin (CP)
94	10.7	11.8	4.6	1.4	0.9953	بروموکلرواستونیتریل Bromochloroacetonitrile (BCAN)
79	14.6	18.6	4.8	1.5	0.9984	تری کلروپروپانون 1,1,1-Trichloro-2-propanone (TCP)
60	19.4	21.6	62	20	0.9938	دی برومواستونیتریل Dibromoacetonitrile (DBAN)

### آنالیز نمونه‌های واقعی

پنج منبع اصلی شامل ۴ منبع آب سطحی (سدها) و آب زیر زمینی آب شرب شهر تهران را تامین می کنند که در تصفیه خانه ها مخلوط و تصفیه می شوند. بنابراین مواد آلی طبیعی، به عنوان پیش ماده محصولات جانبی گند زدایی، با توجه به طیف گسترده منابع تامین آب، متفاوت و متنوع خواهند بود. از سوی دیگر، غلظت و نوع محصولات جانبی گند زدایی به مدت زمان تماس پیش ماده و کلر از لحظه کلرزنی تا استفاده نهایی (لحظه نمونه برداری) بستگی دارد.

به منظور ارزیابی بهتر عملکرد روش بهینه شده و مطالعه مختصری بر وجود و پراکندگی محصولات جانبی گندزدایی مورد بررسی در آب آشامیدنی، ۱۰ نمونه آب شهر تهران مورد آنالیز قرار گرفت. با توجه به داده های بدست آمده بازیابی نسبی روش بین ۶۰ تا ۹۵ درصد برآورد شد که با توجه به میزان کم آنالیت اسپایک شده به نمونه واقعی (۱۰۰ نانوگرم بر لیتر) قابل قبول است. نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های واقعی در جدول ۳ آورده شده است و بر طبق آن بجز تری کلرواستونیتریل تمام آنالیت ها در نمونه های آب آشامیدنی تصفیه شده مشاهده شدند.

بررسی، متفاوت بوده اند.

جدول ۳- نتایج آنالیز نمونه های آب شرب (میکروگرم بر لیتر)

Table 3. Results of the analysis of the drinking water samples (microgram per liter)

منطقه Location	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	حکیمیه Hakimie	افسریه Afsarie	گیشا Gisha	سعادت آباد Saadat abad	نواب Navab	راه آهن Rahahan	صادقیه Sadeghie	تئاتر شهر Shahr Theater	توحید Tohid	ولنجک Velenjak
تری کلرواستونیتریل TCAN	ND <sup>۱</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
دی کلرواستونیتریل DCAN	1.7	1.8	1.9	1.4	1.1	1.1	1.4	1.3	2	1.8
دی کلروپروپانون DCP	6.1	10.9	1.9	4.3	22.6	7.3	4.3	4.7	1	22.7



ادامه جدول ۳- نتایج آنالیز نمونه های آب شرب (میکروگرم بر لیتر)  
Table 3. Cont. Results of the analysis of the drinking water samples (microgram per liter)

منطقه Location	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	حکیمیه Hakimie	افسریه Afsarie	گیشا Gisha	سعادت آباد Saadat abad	نواب Navab	راه آهن Rahahan	صادقیه Sadeghie	تئاتر شهر Shahr Theater	توحید Tohid	ولنجک Velenjak
کلروپیکرین CP	2	1.7	1.7	0.9	ND	ND	1	ND	1.7	1.8
بروموکلرواستونیتریل BCAN	3.2	2.5	1.9	2.1	1.7	1.4	2	2.1	1.5	3.2
تری کلروپروپانول TCP	2.8	2	2.3	0.9	0.2	4	0.9	1.7	3.6	0.4
دی برومواستونیتریل DBAN	4.6	4.8	2.7	2.6	5	4.5	2.6	4.7	2.4	5.3

<sup>1</sup> مشاهده نشده، not detected

### نتیجه گیری

روش و عمر موثر جاذب را بالاتر می برد. از مزایای روش می توان به فرایند بدون حلال (بجز مقدار کم برای پاکسازی گاه به گاه فیبر)، کاربری راحت، سرعت نسبی، نیاز به حجم نمونه کم و توانایی جذب و اندازه گیری طیف وسیعی از آنالیت ها اشاره کرد. از سوی دیگر، نتایج آنالیز نمونه های واقعی و حضور اغلب آلاینده های هدف با غلظت بسیار بالا در آن نمونه ها نشان داد که تعداد و تنوع آلاینده های موجود در آب آشامیدنی، فراتر از مواردی است که در آزمایش های کنترل کیفیت شرکت آب و فاضلاب پایش می شود. بنابراین، به نظر می رسد که پایش جامع آب آشامیدنی و اصلاح استانداردهای کیفی آن، با هدف افزودن آلاینده های جدید کاملاً ضروری است.

به منظور اندازه گیری محصولات جانبی گندزدایی آب آشامیدنی روش جدیدی بر پایه میکرواستخراج فاز جامد فیبر (PAL SPME Arrow) و دستگاه کروماتوگرافی گازی طیف سنج جرمی توسعه داده و بهینه سازی و اعتباربخشی شد. بخاطر حجم بالای جاذب در فیبر مورد استفاده حساسیت بالایی در آنالیز آنالیت ها بدست آمد. علاوه بر این، فیبر استخراج دارای استحکام مکانیکی بسیار زیاد و شکل و اندازه مناسبی برای ورود به دستگاه کروماتوگرافی و ظرف استخراج است. هم چنین، در استخراج محصولات جانبی گندزدایی، استفاده از فضای فوقانی ظرف استخراج و عدم تماس مستقیم فیبر و ترکیبات بافت نمونه (از جمله نمک افزوده شده) کارایی

### منابع

Cernosek, T., Eckert, K.E., Carter, D.O. and Perrault, K.A., 2020. Volatile organic compound profiling from postmortem microbes using gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*. 65, 134-143.

Chowdhury, S., Champagne, P. and McLellan, P.J., 2009. Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: a chronological review. *Science of the Total Environment*. 407(14), 4189-4206.

Costet, N., Villanueva, C.M., Jaakkola, J.J.K., Kogevinas, M., Cantor, K.P., King, W.D., Lynch, C.F., Nieuwenhuijsen, M.J. and Cordier, S., 2011. Water disinfection by-products and bladder cancer: is there a European specificity? A pooled and meta-analysis of European case-control studies. *Occupational and environmental medicine*. 68, 379-385.

Domínguez-Tello, A., Arias-Borrego, A., García-Barrera, T. and Gómez-Ariza, J.L., 2015.

- Application of hollow fiber liquid phase microextraction for simultaneous determination of regulated and emerging iodinated trihalomethanes in drinking water. *Journal of Chromatography A*. 1402, 8-16.
- Fenster, L., Waller, K., Windham, G., Henneman, T., Anderson, M., Mendola, P., Overstreet, J.W. and Swan, S.H., 2003. Trihalomethane levels in home tap water and semen quality. *Epidemiology*. 650-658.
- González-Hernández, P., Hernández-Padrón, M., Pino, V., Afonso, A.M. and Ayala, J.H., 2017. Monitoring trihalomethanes and nitrogenous disinfection by-products in blending desalinated waters using solid-phase microextraction and gas chromatography. *Environmental Technology*. 38(7), 911-922.
- Golfinopoulos, S.K. and Nikolaou, A.D., 2017. The screening of disinfection by-products in large and small water systems in Greece. *Desalin. Water Treat.* 58, 80-85.
- Guilherme, S. and Rodriguez, M.J., 2014. Occurrence of regulated and non-regulated disinfection by-products in small drinking water systems. *Chemosphere*. 117, 425-432.
- Huang, H., Zhu, H., Gan, W., Chen, X. and Yang, X., 2017. Occurrence of nitrogenous and carbonaceous disinfection byproducts in drinking water distributed in Shenzhen, China. *Chemosphere*. 188, 257-264.
- Han, J., Zhang, X., Liu, J., Zhu, X. and Gong, T., 2017. Characterization of halogenated DBPs and identification of new DBPs trihalomethanols in chlorine dioxide treated drinking water with multiple extractions. *Journal of Environmental Sciences*. 58, 83-92.
- Ioannou, P., Charisiadis, P., Andra, S.S. and Makris, K.C., 2016. Occurrence and variability of iodinated trihalomethanes concentrations within two drinking-water distribution networks. *Science of the Total Environment*. 543, 505-513.
- Kaziur, W., Salemi, A., Jochmann, M.A. and Schmidt, T.C., 2019. Automated determination of picogram-per-liter level of water taste and odor compounds using solid-phase microextraction arrow coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 411(12), 2653-2662.
- Krasner, S.W., McGuire, M.J., Jacangelo, J.G., Patania, N.L., Reagan, K.M. and Aieta, E.M., 1989. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water. *Journal-American Water Works Association*. 81(8), 41-53.
- Kremser, A., Jochmann, M.A. and Schmidt, T.C., 2016. PAL SPME Arrow—Evaluation of a novel solid-phase microextraction device for freely dissolved PAHs in water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 408(3), 943-952.
- Kristiana, I., Joll, C. and Heitz, A., 2012. Analysis of halonitriles in drinking water using solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1225, 45-54.
- Li, X.F. and Mitch, W.A., 2018. Drinking water disinfection byproducts (DBPs) and human health effects: multidisciplinary challenges and opportunities. *Environmental Science and Technology*. 52 (4), 1681-1689.
- Liu, Y., Duan, J., Li, W., Lai, Q., Saint, C.P. and Mulcahy, D., 2015. Determination of volatile disinfection byproducts in water by gas chromatography–triple quadrupole mass spectrometry. *Analytical Letters*. 48, 188-203.
- Losty, E. and Goslan, E., 2017. Formation

- potential of disinfection by products of 4 water sources after nanofiltration (NF) and advanced oxidation processes (AOPs) at optimal and sub-optimal conditions. In Proceedings 15<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology, 31<sup>th</sup> August – 2<sup>nd</sup> September, Rhodes, Greece. p.78.
- Luo, Q., Chen, X., Wei, Z., Xu, X., Wang, D. and Wang, Z., 2014. Simultaneous and high-throughput analysis of iodo-trihalomethanes, haloacetonitriles, and halonitromethanes in drinking water using solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry: an optimization of sample preparation. *Journal of Chromatography A*. 1365, 45-53.
- Montesinos, I. and Gallego, M., 2012. Headspace gas chromatography–mass spectrometry for rapid determination of halonitromethanes in tap and swimming pool water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 402, 2315-2323.
- Shanks, C.M., Sérodes, J.B. and Rodriguez, M.J., 2013. Spatio-temporal variability of non-regulated disinfection by-products within a drinking water distribution network. *Water Research*. 47(9), 3231-3243.
- Radjenović, J., Farré, M.J., Mu, Y., Gernjak, W. and Keller, J., 2012. Reductive electrochemical remediation of emerging and regulated disinfection byproducts. *Water Research*. 46(6), 1705-1714.
- On, J., Pyo, H. and Myung, S.W., 2018. Effective and sensitive determination of eleven disinfection byproducts in drinking water by DLLME and GC–Environmental Engineering. 120(4), 727-744.
- Song, N.E., Lee, J.Y., Lee, Y.Y., Park, J.D. and Jang, H.W., 2019. Comparison of headspace–SPME and SPME–Arrow–GC–MS methods for the MS. *Science of the Total Environment*. 639, 208-216.
- Pontius, F.W., 1998. Small Systems to Tackle Disinfection By-products. *Journal-American Water Works Association*. 90(4), 14-176.
- Postigo, C., Cojocariu, C.I., Richardson, S.D., Silcock, P.J. and Barcelo, D., 2016. Characterization of iodinated disinfection by-products in chlorinated and chloraminated waters using Orbitrap based gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 408(13), 3401-3411.
- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R. and DeMarini, D.M., 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*. 636(1-3), 178-242.
- Ruiz-Jimenez, J., Zanca, N., Lan, H., Jussila, M., Hartonen, K. and Riekkola, M.L., 2019. Aerial drone as a carrier for miniaturized air sampling systems. *Journal of Chromatography A*. 1597, 202-208.
- Shah, A.D. and Mitch, W.A., 2012. Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides, and N-nitrosamines: a critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways. *Environmental Science and Technology*. 46(1), 119-131.
- Singer, P.C., 1994. Control of disinfection by-products in drinking water. *Journal of* determination of volatile compounds in Korean salt–fermented fish sauce. *Applied Biological Chemistry*. 62, 1-8.
- Souza-Silva, E.A., Jiang, R., Rodriguez-Lafuente,

A., Gionfriddo, E. and Pawliszyn, J., 2015. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices I. Environmental analysis. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 71, 224-235.

Tang, Y., Long, X., Wu, M., Yang, S., Gao, N., Xu, B. and Dutta, S., 2020. Bibliometric review of research trends on disinfection by-products in drinking water during 1975–2018. Separation and Purification Technology. 241, 116741.

Wang, X., Mao, Y., Tang, S., Yang, H. and Xie, Y.F., 2015. Disinfection byproducts in drinking water and regulatory compliance: a critical review. Frontiers of Environmental Science and Engineering. 9(1), 3-15.

Rahman, M.B., Armstrong, B., Cowie, C. and Driscoll, T., 2007. Disinfection by-products in drinking water and colorectal cancer: A meta-analysis. Epidemiology. 18, 211.

Uyak, V., Soylu, S., Topal, T., Karapinar, N., Ozdemir, K., Ozaydin, S. and Avsar, E., 2014. Spatial and seasonal variations of disinfection

byproducts (DBPs) in drinking water distribution systems of Istanbul City, Turkey. Environmental Forensics. 15, 190-205.

Yu, Y., Ma, X., Chen, R., Li, G., Tao, H. and Shi, B., 2019. The occurrence and transformation behaviors of disinfection byproducts in drinking water distribution systems in rural areas of eastern China. Chemosphere. 228, 101-109.

Yuan, Y., Lin, X., Li, T., Pang, T., Dong, Y., Zhuo, R., Wang, Q., Cao, Y. and Gan, N., 2019. A solid phase microextraction Arrow with zirconium metal–organic framework/molybdenum disulfide coating coupled with gas chromatography–mass spectrometer for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish samples. Journal of Chromatography A. 1592, 9-18.





Environmental Sciences Vol.21 / No.2 / Summer 2023

15-28

Original Article

## Determination of seven non-regulated disinfection byproducts in Tehran drinking water

Zahra Jafari and Amir Salami\* 

Department of Environmental Technologies, Environmental Sciences Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Received: 2021.12.25 Accepted: 2022.02.13

**Jafari, Z. and Salemi, A., 2023.** Determination of seven non-regulated disinfection byproducts in Tehran drinking water. *Environmental Sciences*. 21(2): 15-28.

**Introduction:** The reaction of disinfection reagents, particularly chlorine, with natural organic material existing in raw water, results in the production of a wide range of organic compounds, also known as disinfection byproducts. Despite their severe impacts on human health, only a tiny fraction of disinfection byproducts is regulated and controlled.

**Material and methods:** In the present work, a novel solid-phase microextraction arrow coupled with GC-MS was developed, optimized and implemented for the determination of seven non-regulated disinfection byproducts; trichloroacetonitrile, dichloroacetonitrile, 1,1-dichloro-2-propanone, chloropicrin, bromochloroacetonitrile, 1,1,1-trichloro-2-propanone and dibromoacetonitrile. A central composite design was used to optimize the extraction parameters.

**Results and discussion:** The method was sensitive enough to detect traces of the target compounds, with LOD values of 0.4-20 ng L<sup>-1</sup>. Also, quantitative analysis was possible over a wide linear range of about four orders of magnitude (50 to 100000 ng L<sup>-1</sup> with R<sup>2</sup> values of more than 0.997) with reasonable precision (RSD% values of less than 21.6% at 50 ng L<sup>-1</sup>). Relative recoveries were between 60 and 95 %.

---

\* Corresponding Author: *Email Address.* a\_salemi@sbu.ac.ir

<http://dx.doi.org/10.48308/envs.2022.1136>

<http://dorl.net/dor/20.1001.1.17351324.1402.21.2.3.1>



**Copyright:** © 2023 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Conclusion:** The optimized technique was also successfully implemented for the determination of the target compounds in ten drinking water samples and as a result, most of them were observed in various concentration levels.

**Keywords:** Disinfection byproducts, Drinking water, Gas chromatography-mass spectrometry, Solid-phase microextraction arrow.