هالواستیک اسیدها در آب

ضرورت پالایش آب از فراورده‌های کلرزنی

سحر نوین فرد
دانشجوی دکترای شیمی کاربردی- دانشگاه آزاد واحد تهران شمال
عباسعلی زمانی
عضو هیئت علمی دانشگاه زنجان

اشاره

هالواستیک اسیدها ترکیب‌هایی هستند که هنگام گندزدایی به روش کلرزنی، در آب‌های آشامیدنی ایجاد می‌شوند. در فرایند کلرزنی، کلر با مواد آلی طبیعی موجود در آب واکنش می‌دهد در نتیجه، هالواستیک اسیدها و هالومتان‌ها تشکیل می‌شوند. با توجه به تأیید ویژگی سرطان‌زایی این ترکیب‌ها در بدن انسان، اندازه‌گیری و کنترل مقدار آن‌ها در آب اهمیت دارد. در این مقاله ویژگی‌های تری، دی و مونوکلرواستیک اسید به‌عنوان سه ترکیب هالواستیک اسیدی که بیشتر در آب‌ها اندازه‌گیری شده‌اند معرفی می‌شوند. این ترکیب‌ها فراورده‌های جانبی و به نسبت شناخته شده جدید در فرایند گندزدایی آب به روش کلرزنی هستند.

کلیدواژه‌ها: هالواستیک اسید، ترکیب‌های کلردار

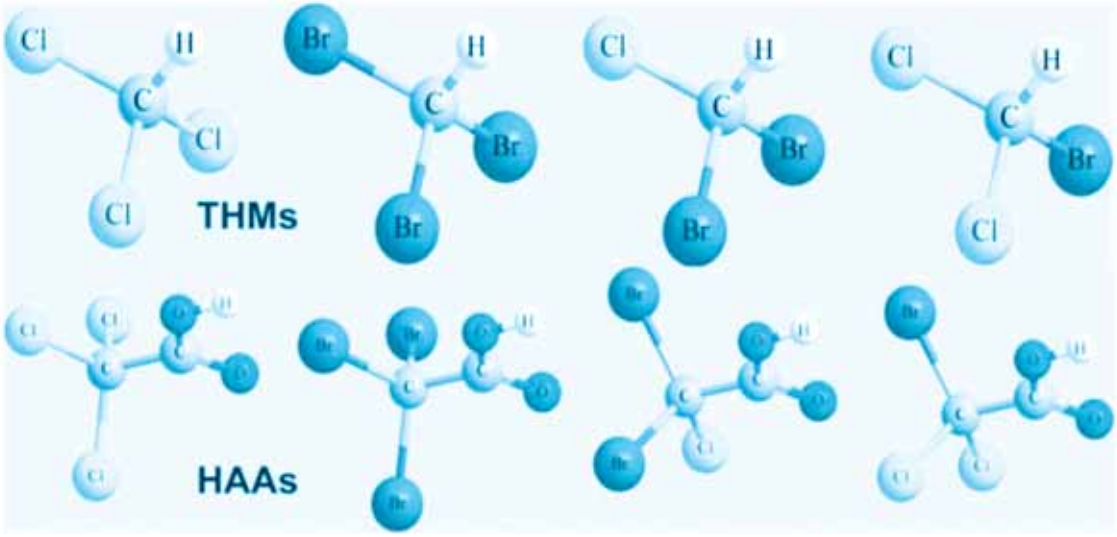
مقدمه

امروزه آلودگی آب‌های آشامیدنی به ترکیب‌های کلردار و برم‌دار در نتیجه استفاده از ترکیب‌های کلردار در گندزدایی فاضلاب، از چالش‌های پالایش آب‌های آشامیدنی به‌شمار می‌رود. هالواستیک اسید[1]ها مجموعه‌ای از چند ترکیب مختلف هستند. مجموعه برمودی‌کلرواستیک اسید ($BrCl_2AA$)، دی‌برموکلرواستیک اسید (Br_2ClAA)، تری‌برمواستیک اسید (Br_3AA) با نام HAA۳ شناخته می‌شوند. استیک اسیدهای کلردار یعنی مونوکلرواستیک اسید (ClAA)، مونوبرمواستیک اسید(BrAA)، دی‌کلرواستیک اسید (Cl_2AA)، تری‌کلرواستیک اسید (Cl_3AA)، دی‌برمواستیک اسید (Br_2AA) را با نام HAA5 می‌شناسند. مجموعه HAA5 همراه با ترکیب برمو کلرو استیک اسید (BrClAA) را HAA6 می‌خوانند. دو خانوادهٔ HAA6 و HAA3 با هم ،گروه HAA9 را می‌سازند. مقدار گزارش‌شده هالواستیک اسیدها در آب به مجموع غلظت ٦ ترکیب مونو- دی- و تری‌کلرواستیک اسید و مونو- دی‌برومواستیک اسید و برموکلرواستیک‌اسید برمی‌گردد و بیشترین مقدار قابل پذیرش برای هالواستیک اسیدها در آب آشامیدنی، از سوی سازمان کیفیت آب کانادا، ۸۰ µg/L تعیین شده است[۱].

استیک اسیدهای هالوژن‌دار

هالواستیک اسیدها ترکیب‌هایی سرطان‌زا و سمی برای انسان هستند. بیشینه غلظت مجاز آن‌ها بنا به اعلام سازمان بهداشت جهانی برای دی کلرو و تری کلرو استیک اسید در آب‌های آشامیدنی، به ترتیب ۵۰ µg/L و ۲۵۰ سفارش شده است. وجود این ترکیب‌ها در آب سبب مشکلات زیست بوم‌شناسی، به خطر افتادن سلامت انسان و تحمیل هزینه‌های اقتصادی بر جامعه بشری می‌شود. درباره موضوع بررسی وجود این ترکیب‌ها در فاضلاب‌ها، آب آشامیدنی و استخرها، پژوهش‌های ناچیزی در کشور صورت گرفته است. بنابراین کنترل کاهش وجود این ترکیب‌ها در آب‌های آشامیدنی به‌طور جدی احساس می‌شود. [۲].

مصرف بیش از حد هالواستیک اسیدها در طول سال‌های متوالی می‌تواند مشکلات دستگاه عصبی، کبد، کلیه و خطر ابتلا به سرطان را افزایش دهد. در حالی که کنترل و به کمینه رساندن ترکیب‌های HAA ضروری است، هدف اولیه از گندزدایی آب



آشامیدنی را نمی‌توان در معرض خطر قرار داد. روش پیشنهادی برای کنترل مقدار HAA این اســت که مقدار مواد آلی طبیعی در آب خام را کاهش داد. به نظر می‌رسد تنظیم سامانه پالایش و کنترل شرایط کلرزنی نیز ســبب کاهش فراورده‌های جانبی می شود [۳].

فراورده‌های جانبی گندزدایی آب آشامیدنی

اقدامات کنترلی مختلفی برای کنترل ســطح HAA در منابع آب آشامیدنی عمومی موجود است . با این حال اقدامات کنترل برای پالایشــگاه‌های مختلف، متفاوت اســت و بایستی با توجه به ســازوکار تولید این فراورده‌ها طراحی شــوند. در جدول ۱، فراورده‌های جانبی فرایند گندزدایی در پالایش آب، همراه با اثر آن‌ها بر سلامتی انسان آورده شده است.[۴،۵]

ویژگی‌های ساختاری و فیزیکی

هالواســتیک اســیدها ترکیب‌هایی بی‌رنگ، محلول در آب و به‌نســبت پایدارند. این ترکیب‌های آلی غیر فرار، با نقطه جوش ۱۸۹ °C تا ۲۵۰، بســیار آب دوســت هستند. شکل ۱ فرمول ســاختاری چند نمونه تری‌هالومتان و تری‌هالو استیک اسید را نشان می‌دهد. [۲]

منبع هالواستیک اسیدها

ترکیب‌هــای آلی طبیعی در آب بی‌ضرر هســتند اما به‌دلیل واکنش با کلر و تشــکیل فراورده‌های جانبــی، اهمیت ویژه‌ای دارند. ترکیب‌های آلی طبیعی به دو دسته آب گریز و آب‌دوست تقســیم می‌شوند و انواع آب دوست، توانایی بالاتری در تشکیل هالواستیک اسیدها دارند. منبع اصلی تولید هالواستیک اسیدها در محیط زیست، ترکیب‌های موجود در داروها (مانند داروهای ضد قارچ، تعدیل‌کننده اســید خون، قند خون و چربی خون) و مواد شــیمیایی همچون سفیدکننده‌های خمیر چوب در تولید کاغذ هســتند. آب‌های آشــامیدنی و آب استخرها نیز از منابع عمده تولید این ترکیب‌ها به شمار می روند. [۲]

عوارض جانبی

احتمال ســرطان‌زایی دی‌کلرو و تری کلرو اســتیک اسید در بدن انســان تأیید شده است. روی هم‌رفته، هالواستیک اسیدها از راه ســبزیجات، حبوبات، غلات و آب آشــامیدنی کلردار وارد بدن انسان می‌شــوند و جذب آن‌ها در بدن از راه جریان خون رخ می‌دهــد. غلظت بیش از حد این ترکیب‌ها در بدن انســان روی کبد، کلیه، چشم‌ها و دستگاه عصبی اثرهای نامطلوب دارد. جذب این ترکیب‌ها از راه پوست ممکن نیست.[۲] ایجاد سرطان کبد در جانوران، در نتیجه مصرف دی کلرو و تری کلرو استیک اسید ثابت شده است. همچنین تماس با مقدار ۲۷۳۰میلی‌گرم بر لیتر تری کلرو اســتیک اسید در موش‌ها سبب نارسایی‌های قلبی در آنان می‌شود. [۲]

روش‌های شناسایی

شناسایی این ترکیب‌ها با اســتفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایــع (HPLC) و کروماتوگارفــی گازی- آشکارســاز گیرانداز الکترونی (ECD-GC) و کروماتوگرافی گازی- آشکارساز جرمی (GC-MASS) امکان‌پذیر است. HPLC فناوری جداسازی مواد و ترکیب‌های متفاوت اســت که اساس کار آن بر انحلال‌پذیری متفاوت ماده بین دو فاز ســاکن (جامد) و متحرک (مایع) تکیه دارد. در این دستگاه، جداسازی بر پایه تفاوت مقداری توزیع ماده مورد جداسازی در دو فاز ساکن و متحرک انجام می‌گیرد. طیف

جدول ۱ فراورده‌های جانبی فرایند گندزدایی آب آشامیدنی

هالومتان‌های موجود	روش تشکیل	اثر بر سلامتی
برمودی‌کلرو متان برموفرم دی‌برموکلرو متان کلروفرم	تری هالومتان‌ها از واکنش مواد آلی طبیعی و مواد معدنی در آب با گندزداهایی همچون کلر و کلر آمین تشکیل می‌شوند.	در برخی افراد با مصرف آب‌های آشامیدنی حاوی هالومتان‌های اضافی در حد واحد میلی‌گرم بر لیتر طی سال‌های متمادی، ابتلا به سرطان کبد، کلیه و مشکلاتی دردستگاه عصبی مرکزی افزایش می‌یابد و احتمال ابتلا به سرطان در این افراد زیاد می‌شود.
هالو استیک اسیدهای موجود		
دی‌کلرو استیک اسید تری‌کلرواستیک اسید کلرواستیک اسید برمواستیک اسید دی‌برمواستیک اسید	از واکنش مواد آلی طبیعی و مواد معدنی در آب با گندزداها کلر و کلر آمین تشکیل می‌شوند.	در برخی افراد با مصرف آب‌های آشامیدنی حاوی هالواستیک اضافی در حد واحد میلی‌گرم بر لیتر طی سال‌های متمادی، ممکن است خطر ابتلا به سرطان افزایش یابد.
برومات	برومات‌ها از واکنش برومید با گندزداها و اوزون تشکیل می شوند.	در برخی فراد با مصرف آب‌های آشامیدنی حاوی برومات اضافی در حد واحد میلی‌گرم بر لیتر طی سال‌های متمادی مصرف، ممکن است خطر ابتلا به سرطان افزایش یابد.
کلریت	یون کلریت از تجزیه شدن کلرین دی‌اکسید تشکیل می‌شود.	در برخی از نوزادان و خردسالان، اگر از آب‌های آشامیدنی حاوی کلریت اضافی در حد واحد میلی‌گرم بر لیتر استفاده شود، دستگاه عصبی آسیب می‌بیند. مشابه این اثر منفی می‌تواند روی جنین‌ها در خانم‌های باردار مشاهده شود. همچنین در اثر مصرف کلریت در مقدارهای زیاد، کم خونی نیز گزارش شده است.

هالومتان‌ها	بهترین مقدار در آب بدون ایجاد خطر برای سلامتی	بیشینه مقدار قابل پذیرش
برمودی‌کلرومتان	صفر	۰/۰۸ میلی‌گرم بر لیتر یا ۸۰ میکروگرم بر لیتر (مجموع سهم غلظت هر کدام از هالومتان‌ها) در مقدارهای متوسط سالیانه
برموفرم	صفر	
دی برموکلرومتان	۰/۰۶ میلی‌گرم بر لیتر یا ۶۰ میکروگرم بر لیتر	
کلروفرم	۰/۰۷ میلی‌گرم بر لیتر یا ۷۰ میکروگرم بر لیتر	

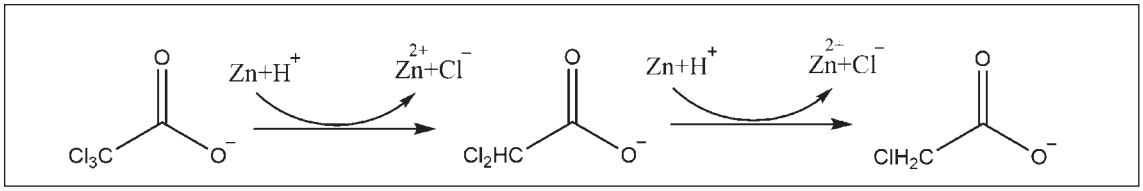
سنج مرئی- نامرئی به‌عنوان آشکارساز، برای شناسایی ترکیب جدا شده به این دستگاه متصل است و از روی پیکی که هر هالواستیک اسید پیکی مخصوص به خود دارد و از سطح زیر هر پیک می‌توان هریک از مواد را شناسایی کرد.

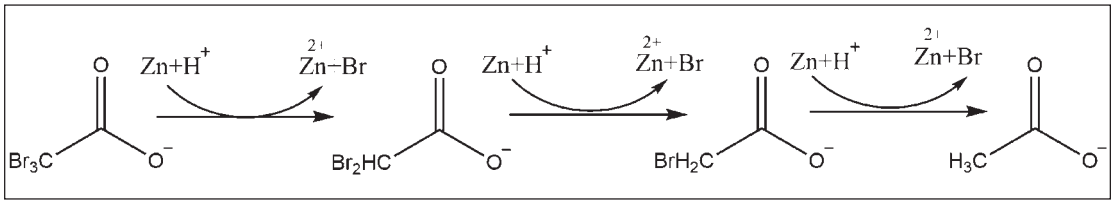
روش کروماتوگرافی گازی بیشتر برای نمونه‌های فرار و ترکیب‌های هالوژن‌دار به‌کار می‌رود. در این روش، فاز گازی یا فاز متحرک، گازی بی‌اثر مانند هلیم، نیتروژن، آرگون و کربن‌دی‌اکسید است. فاز ساکن یک جسم جامد جاذب یا لایهٔ نازکی از یک مایع غیر فرار است که در دیواره داخلی ستون وجود دارد یا به‌صورت پوششی در سطح گلوله‌های شیشه‌ای یا فلزی قرار داده شده است. [۷]

کروماتوگرافی گازی به آشکارساز گیرانداز الکترون،GCECD، مجهز است. این آشکارساز با عبور هر مولکول، برخی از الکترون‌های موجود در نمونه را می‌گیرد و سبب کاهش مقدار جریان می‌شود. در کروماتوگرافی گازی با آشکارساز جرمی (GC-MASS)، مولکول‌ها پس از عبور از یک تفنگ الکترونی به قطعه‌های یونی شکسته می‌شوند که با توجه به نسبت جرم به بار متفاوت، با سرعت‌های متفاوتی در مسیر الکترومغناطیسی حرکت می‌کنند در نتیجه، قطعه‌های ایجاد شده براساس تفاوت در وزن، جدا و آشکارسازی می‌شوند.[۸]

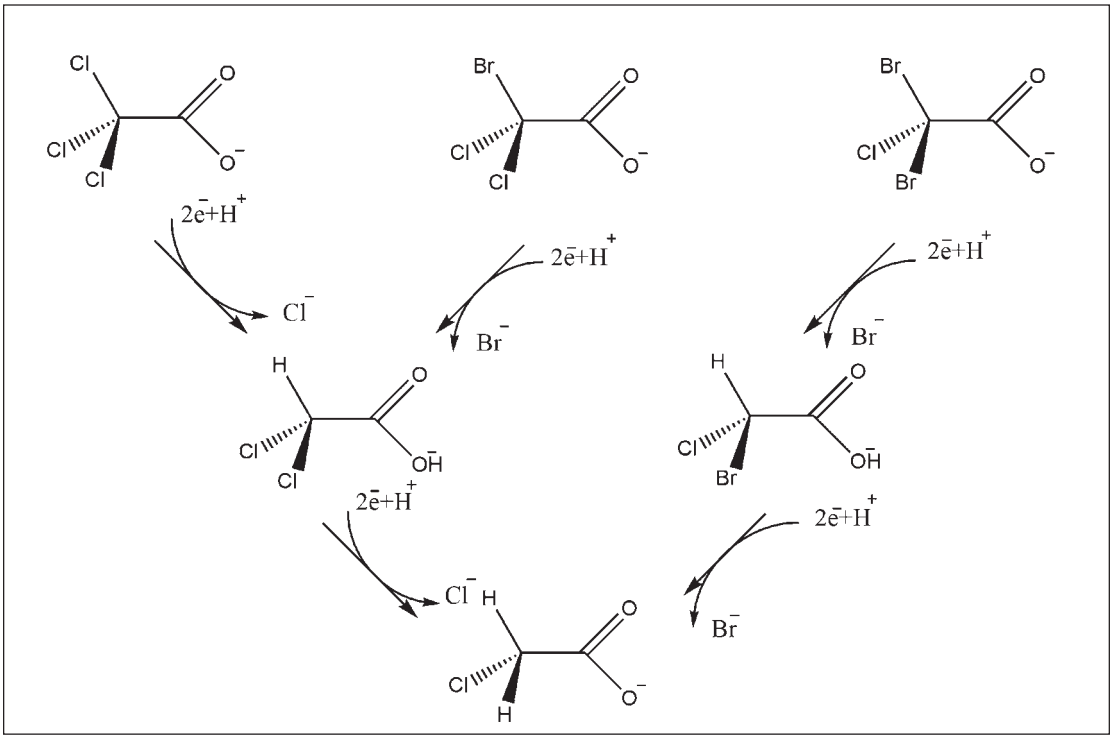
فناوری‌های استفاده شده در حذف هالواستیک اسیدها

روش‌های گوناگونی در زمان‌های مختلف برای کاهش فراورده‌های جانبی سمی آب‌ها به‌کار گرفته شده است و هرکدام





تا حدودی در رفع این مشکل مؤثر بوده‌اند. بنابر پژوهش‌ها، استفاده از کاهنده‌هایی همچون Fe و Zn از دیدگاه اقتصادی به صرفه است. کاتالیزگر آهن، سمیت پایینی دارد. فلز روی نیز به‌عنوان کاتالیزگر کاهنده، در واکنش با هالواستیک اسیدها سرعت زیادی از خود به نمایش می‌گذارد که از اهمیت بالایی برخوردار است. از سوی دیگر، استفاده از جاذب‌های چندسازه‌ای[۲] می‌تواند مقدار زیادی



هالواستیک اسید شناسایی شده را جذب کند و به حذف فیزیکی این ترکیب بیانجامد.

پی‌نوشته‌ها

1.haloacetic acid
2.Composite

منابع

1. www.mae.gov.nl.ca/waterres/quality/drinkingwater/haa.html.

۲. مشـیری، ا. باغبان، م. نقش عوامل مؤثر در تشـکیل کلرواسـتیک اسیدها در فرایند کلرزنی و شناسایی و تعیین مقدار این ترکیبات در آب آشامیدنی شهر تهران، ۱۳۹۰.

۳. محوی، ا. ح. بررسـی عوامل مؤثر در تولید هالواسـتیک اسیدها و اندازه‌گیری غلظت آن‌ها در آب خروجی تصفیه‌خانه‌های شهر تهران در نیمه اول سال ۱۳۸۹، مجله سلامت و محیط، فصلنامهٔ علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، دورهٔ ششم، شماره سوم، پاییز ۱۳۸۹، صفحه ۳۵۳.

4. https://safewater.zendesk.com/hc/en-us/articles/211402248.

5.https://safewater.zendesk.com/hc/en-us/articles/212076427-2.

6.Carrero, H. and Rusling, J.F. Analysis of haloacetic acid mixtures by HPLC using an electrochemical detector coated with a surfactant-nafion film. Talanta, 48(3), pp.711-718.)1999(.

7.https://www.airproducts.com/industries/analytical-laboratories/analytical-lab application/product-list.

8.http://www.bris.ac.uk/nerclsmsf/techniques/gcms.html.

9.Hozalski, R. M. Zhang, L. & Arnold, W.A. Reduction of haloacetic acids by Fe0 implications for treatment and fate. Environmental science & technology, 35(11), 2258-2263. (2001).

10.Wang, W. & Zhu, L. Effect of zinc on the transformation of haloacetic acids (HAAs) in drinking water. Journal of hazardous materials, 174(1), 40-46. (2010).