

بررسی تری هالومتان ها در آب های مشروب کشور و کاربرد یک روش حذف آن

دکتر علی تراییان^۱

واژه های کلیدی: تری هالومتان ها، آب مشروب، جذب سطحی، زغال فعال

چکیده

مطالعات نشان داده است که میزان حذف مواد مولد ترکیبات تری هالومتان (پیش سازها) در طی فرایندهای معمول تصفیه خانه های آب کم بوده است و از آنجا که آخرین مرحله تصفیه آب، کلرزنی می باشد لازم است در صورت تشکیل این ترکیبات برای حذف و یا کاهش آنها روشی پیشنهاد گردد. هدف اصلی این تحقیق، مطالعه احتمال وجود ترکیبات تری هالومتان در آب آشامیدنی کشور و راههای حذف آن می باشد.

تحقیق کیفیت آب خام و نهایی خروجی تصفیه خانه شهرهای اهواز، اصفهان، بندرعباس، شیراز، مشهد و تهران بمدت سه ماه از نظر میزان کل تری هالومتان ها و برای آب خام تهران به مدت ۱۰ ماه و آب تصفیه شده به مدت ۷ ماه بررسی شد. در این تحقیق مقدار کل تری هالومتان ها به روش استخراج مایع - مایع و با استفاده از دستگاه گازکروماتوگراف تعیین گردیده که این خود تمایز تحقیق حاضر با سایر تحقیقاتی است که تاکنون در ایران بر روی این موضوع انجام گرفته است.

نتایج حاصله نشان داد که میزان این ترکیبات متغیر و از حداقل پنج (کمترین میزانی که دستگاه قادر به تشخیص بود تا حداکثر ۷۳۲ میکروگرم در لیتر) پتانسیل تشکیل تری هالومتان در آب تصفیه شده بندرعباس (در نوسان بوده و در چهار مورد از ۱۵۸ مورد نمونه برداری مقدار کل تری هالومتان ها در آب آشامیدنی از حد مجاز تعیین شده بالاتر بوده است).

در بخش دوم، جهت بررسی چگونگی کاهش یا حذف تری هالومتان ها، یک واحد ستون کربن فعال دانه ای طراحی و راه اندازی شده و کارایی آن در حذف ترکیبات تری هالومتان بررسی گردید. برای این منظور آب شیر که به طور مصنوعی دارای مقادیر معینی کلروفورم و بروموفورم (در حدود ۵۰۰ میکروگرم در لیتر) بود از ستون عبور داده شد و از آب ورودی و خروجی به طور منظم نمونه برداری گردید نتایج بررسی نشان دهنده کارایی مناسب کربن فعال در حذف کل تری هالومتان ها می باشد.

سرآغاز

استفاده از کلر به عنوان یک گندزدای موثر جهت از بین بردن میکروارگانیسم های بیماری زا و نیز بعنوان یک اکسیدکننده قوی از سابقه ای طولانی، در صنعت تصفیه آب برخوردار است. کلرزنی آب، به دلیل سهولت کاربرد و پایین بودن نسبی هزینه آن در مقایسه با سایر نژده های گندزدایی آب هنوز هم معمول ترین روش در بیشتر کشورهای دنیا به خصوص کشورهای در حال توسعه می باشد (۱).

امروزه ثابت شده است که در نتیجه کلرزنی آب برخی از مواد فرعی^۱ تولید می شود که در غلظت های مشخص سمی بوده و برای سلامت انسان زیان آور می باشند. یک دسته از این مواد که عموماً به تری هالومتان ها^۲ معروفند، موادی سمی هستند که از ترکیب کلر با مواد آلی طبیعی موجود در آب بوجود می آیند (۲ و ۱۰). در مورد اثرات سرطان زایی ترکیبات THM تحقیقات وسیعی در دنیا انجام گرفته است. در تحقیقی که در سال ۱۹۹۳ انجام گرفته پتانسیل سرطان زایی آب کلرینه شده با کلرآمینته شده و چهار ترکیب اصلی تری هالومتان ها با بهره گیری از حیوانات آزمایشگاهی نظیر موش مورد بررسی قرار گرفته بدین نحو که کلر و کلرآمین به آب آشامیدنی حیوانات مزبور به میزان ۰/۵ تا ۰/۳ میلی مول در هر کیلوگرم در روز به مدت ۲ سال اضافه شده است همچنین چهار ترکیب اصلی تری هالومتان ها به روغن ذرت به میزان ۰/۱۵ تا ۴ میلی مول در کیلوگرم در هر روز به مدت ۲ سال اضافه و به حیوانات خوراندن شده است نتیجه این بود که تری هالومتان ها در حیوانات آزمایشگاهی ایجاد سرطان کبد و کلیه نمودند ولی دلایل درستی در مورد ایجاد سرطان توسط کلر با کلرآمین ملاحظه نشد (۸).

اصطلاحات مختلفی در ارتباط با تری هالومتان ها استفاده می شوند که مهمترین آنها عبارتند از:

- تری هالومتان لحظه ای یا آتی^۳: غلظت ترکیبات تری هالومتان را به هنگام نمونه برداری، تری هالومتان لحظه ای گویند، این پارامتر را معمولاً در شبکه های آب رسانی و نیز جهت مقایسه تری هالومتان نمونه ها با استاندارد مورد استفاده قرار می دهند.
- تری هالومتان حداکثر^۴: حداکثر امکان تولید تری هالومتان یک نمونه آب مشخصه ای از میزان ماده آلی تری هالومتان در آب است. این پارامتر با اضافه کردن کلر اضافی به نمونه و نگهداری آن در دمای معین مانند pH و درجه حرارت، اندازه گیری می شود (۹ و ۵).

اهمیت تری هالومتان حداکثر در این است که:

- ۱- از روی آن می توان به مقدار مواد آلی موجود در آب پی برد و براساس آن منابع مختلف آب را با هم مقایسه نمود و یا مقدار مواد آلی یک منبع خاص را در فصول مختلف برآورد نمود.
- ۲- با مقایسه این پارامتر قبل و بعد از مراحل مختلف تصفیه، راندمان هر مرحله را در حذف مواد آلی مولد تری هالومتان تعیین نمود.
- نحوه تشکیل و راههای کنترل تری هالومتان ها در آب: همانطور که ذکر شد تری هالومتان ها در نتیجه ترکیب کلر آزاد با برخی از ناخالصی های آلی آب به وجود می آیند. این مواد آلی که بطور طبیعی در آب وجود داشته و بیشتر آنها را اسیدهای هیومیک و فولویک تشکیل می دهند.

1- Chlorination by-products
3- Instantaneous THM

2- Trihalomethanes or THMs
4- (THM Formation potential or THMFP)

از مواد اصلی مولد تری هالومتان^۱ به شمار می آیند. درصد بیشتر کل کربن آلی آب را همین مواد تشکیل می دهند.

واکنش تشکیل این ترکیبات را می توان به صورت زیر نشان داد:



تری هالومتان های کلردار \rightarrow مواد آلی موجود در آب + HClO

طبق بررسی های انجام شده روی برخی از دریاچه های یونان به این نتیجه رسیده اند که به علت وجود یون برم در آب خام، درصد بالایی از ترکیبات برم بعد از کلرزنی آب تشکیل می شود (۴). بسته به میزان برم و کلر در آب میزان مواد برمودی کلرومتان و دی بروموکلرومتان متغیر خواهد بود. عوامل بسیاری در ایجاد تری هالومتان ها موثرند که مهمترین آنها عبارتند از:

- ۱- زمان تماس کلر با مواد آلی، ۲- درجه حرارت، ۳- pH آب، ۴- غلظت برم در آب، ۵- میزان ونوع مواد آلی و ۶- مقدار کلر آزاد (۴).

- روش های کنترل تری هالومتان ها در آب عبارتند از:

- ۱) کنترل منابع آب از نظر آلودگی به مواد آلی، ۲) عدم استفاده از منابع آلوده، ۳) اصلاح منابع موجود، ۴) جداسازی پیش سازها از آب خام، ۵) استفاده از گندزداها غیر از کلر آزاد، ۶) تغییر محل تزریق کلر در طول فرایند تصفیه آب (۶ و ۷).

- مرحله اول کار تحقیق

ابتدا جهت اطلاع از وجود یا عدم وجود تری هالومتان، آب خام تصفیه شده شهرهای اصفهان، اهواز، بندرعباس، تهران، شیراز و مشهد مورد بررسی قرار گرفت.

نمونه برداری و روش بررسی

جمع آوری نمونه ها بصورت ماهانه (به مدت ۳ ماه برای شهرهای مورد مطالعه، ۱۰ ماه آب خام و ۷ ماه آب تصفیه شده تهران) انجام گرفته است در هر نمونه برداری چهار نمونه آب خام و چهار نمونه آب شیر برداشت تهیه شده است نمونه های شهرهای اصفهان، اهواز، مشهد، بندرعباس در ماههای تیر، مرداد، شهریور برداشت شده و نمونه های شهر تهران در ماههای فروردین تا اسفندماه برداشت شده است. بطوری که یک نمونه آب شیر و آب خام برای تعیین تری هالومتان لحظه ای، دو نمونه آب خام و شیر برداشت برای تعیین تری هالومتان حداکثر و یک نمونه از هر کدام برای تعیین قلبایت مورد استفاده قرار گرفته است لازم به ذکر است که یک نمونه از دو نمونه برداشت شده جهت تعیین تری هالومتان ها حداکثر پس از هفت روز (در ۲۵ درجه سانتی گراد) از نظر میزان کلر باقیمانده مورد آزمایش قرار می گرفت.

جهت اندازه گیری تری هالومتانها در این تحقیق از دستگاه گازکروماتوگراف Unicam مدل ۶۱۰ دارای آشکارساز گیرنده الکترونی از نوع نیکل ۶۳ ساخت کشور انگلیس با مشخصات زیر استفاده شده است.

- ستون SE-30 تقریباً غیرمنطقی از نوع پرشده (Packed) به طول تقریبی ۱ متر

- نیتروژن به عنوان گاز حامل با دبی ۳۵ میلی لیتر در دقیقه و گاز تکمیل کننده با دبی ۱۵ میلی

لیتر در دقیقه برنامہ حرارتی. زمان دستگاه گاز کروماتوگراف بصورت زیر می باشد :

- دمای شروع 70°C
- دمای نهایی 210°C
- دمای ردیاب 230°C
- دمای قسمت تزریق 150°C
- دمای ستون 70°C
- Hold Time ۳ دقیقه

- افزایش درجه حرارت در هر دقیقه ۳۵ درجه سانتی گراد

- کل زمان آنالیز ۷ دقیقه

براجل انجام آزمایش :

- ۱- تزریق یک میکرولیتر حلال هگزان به دستگاه بعنوان نمونه شامد
 - ۲- تزریق یک میکرولیتر از محلول استاندارد با غلظت ۵۰۰ میکروگرم در لیتر به دستگاه
 - ۳- اضافه نمودن ۲ میلی لیتر هگزان به نمونه ها(پس از هم دما شدن با محیط و تخلیه تا حجم ۶۰ میلی لیتر)
 - ۴- نکان دادن نمونه ها به مدت ۲ دقیقه با حرکات یکنواخت جهت انتقال تری هالومتان ها موجود در فاز آبی به فاز حلال پس از آرامش جهت تشکیل ۲ فاز
 - ۵- تزریق یک میکرولیتر از لایه فوقانی تشکیل شده در لوله آزمایش به دستگاه گازکروماتوگراف کارایی روش استخراج^۱ با آزمایشهای متعدد تعیین شده است.
- دراین قسمت جهت بررسی کارایی حذف تری هالومتان ها از آب به کمک کربن فعال دو سری آزمایش انجام گرفت :

۱- انجام آزمایش ایزوترم جذب به کمک آزمایش ناپیوسته

۲- بکارگیری ستون کربن فعال دانه ای

پایلویت استفاده شده دراین تحقیق یک ستون شیشه ای به قطر ۲/۵ سانتیمتر و ارتفاع کلی ۵۰ سانتیمتر می باشد حجم ستون خالی ۲۳۰ سانتیمترمکعب است. کربن مورد استفاده دراین تحقیق ساخت کارخانه مرک^۲ آلمان می باشد. محلول حاوی غلظت های مشخص تری هالومتان ها به فاصله هریک لیتر انجام گرفته و نمونه های برداشت شده از نظر کل تری هالومتان، کلر باقیمانده، pH، قلیانیت و هدایت الکتریکی مورد آنالیز قرار گرفته اند. به طور متوسط ۸۵ لیتر از ستون عبور نموده و نمونه ها بلافاصله مورد سنجش قرار گرفته اند.

۱- ها و گفتگو و بهره گیری پایانی

میانگین THM.F.P., THMs آب خام و آب مشروب شهرهای مورد مطالعه به ترتیب در نمودارهای ۱ و ۲ نشان داده شده است. همانطوری که از این نمودارها پیداست میانگین غلظت تری هالومتان ها در شهرهای اهواز و بندرعباس از حد مجاز بیشتر می باشد و آب این شهرها از

1- Recovery

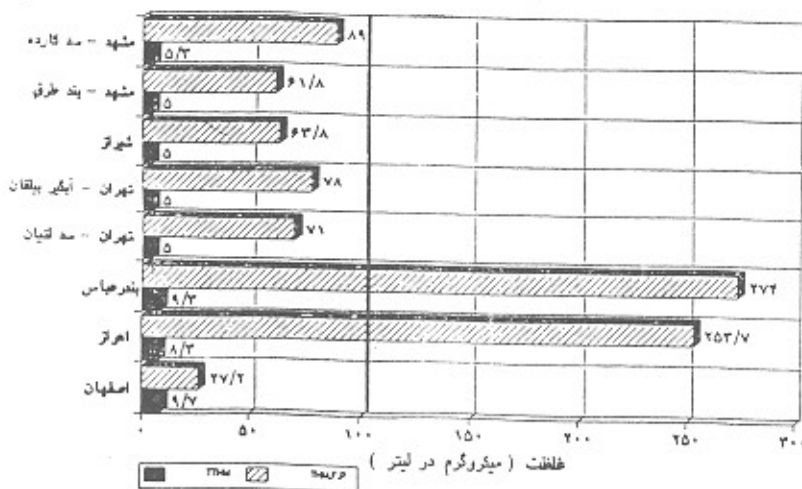
2- Merck

نقطه نظر تری هالومتان ها با مشکل روبروست و لازم است سنجش این ترکیبات بطور مداوم صورت گیرد.

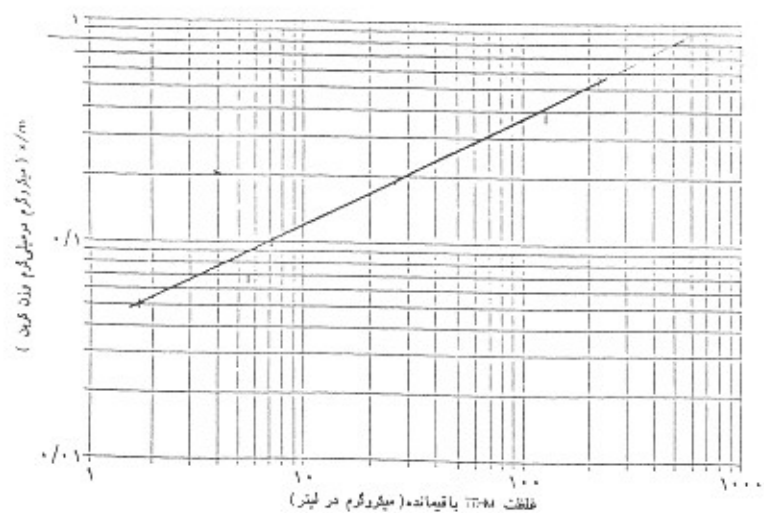
میزان تری هالومتان ها در آب مشروب تهران در ماههای مختلف سال و مناطق مختلف شهر مورد سنجش قرار گرفته و میزان THM.F.P., THM آب شهر تهران در مناطق مختلف در ماه اردیبهشت در نمودار ۳ نشان داده شده است. این نمودار نشان می دهد که میزان تری هالومتان ها در آب مشروب تهران در بعضی از مناطق شهر در اردیبهشت ماه از حد مجاز بالاتر می باشد. مقایسه میزان تری هالومتان حداکثر آب خام و آب آشامیدنی نشان دهنده کارایی خوب تصفیه خانه های آب تهران در حذف پیش سازها می باشد. بطورکلی در ماههای مورد مطالعه غالباً کیفیت آب آشامیدنی شهرهای مورد مطالعه از نظر ترکیبات تری هالومتان دارای کیفیت مطلوب و زیر حد مجاز بوده و تنها شهرهای اهواز و بندرعباس در ماههای گرم دارای مشکل می باشند. در عین حال با توجه به رشد فرایند جمعیت در شهرهای بزرگ و لزوم استفاده بیشتر از منابع آب خام اندازه گیری و سنجش مستمر این ترکیبات در آبهای آشامیدنی ضروری است. زیرا همیشه این خطر بالقوه آبهای آشامیدنی شهرهای بزرگ را تهدید می نماید.

برای ارزیابی عملکرد کربن فعال مطالعات ایزوترم صورت گرفته ونتایج حاصل از آزمایش نشان می دهد که فرایند جذب از ایزوترم فرنرندلیچ پیروی کرده و ثابتهای تجربی ایزوترم با توجه به نمودار ۴ به ترتیب معادل $n = 2/2$ و $K = 0/038$ می باشد.

سنجش تری هالومتان ها در خروجی ستون جذب در نمودار ۵ نشان داده شده است. نتایج حاصل از ستون نشان می دهد که جذب ترکیبات تری هالومتان ها به کمک کربن فعال ممکن بوده و برای کاهش غلظت کل تری هالومتانها از ۵۰۰ میکروگرم در لیتر به زیر ۱۰۰ میکروگرم در لیتر قابلیت جذب کربن استفاده شده ۱۵۷۰۵ لیتر بر کیلوگرم می باشد.

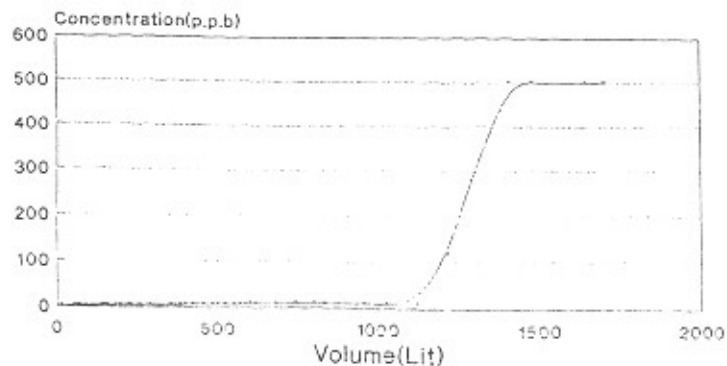


نمودار ۱- مقایسه میانگین THM و THM.F.P آب خام شهرهای مورد مطالعه (۱۳۷۴)

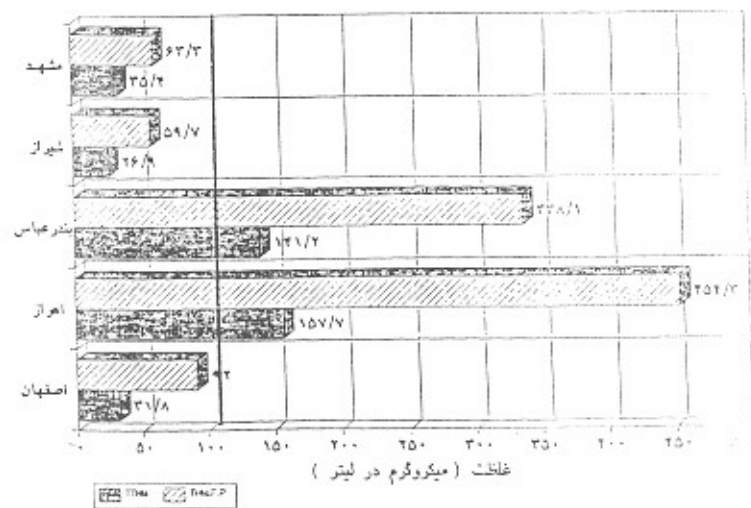


نمودار ۴ - ایزوترم فرندلیج برای جذب کل تری هالومتانها

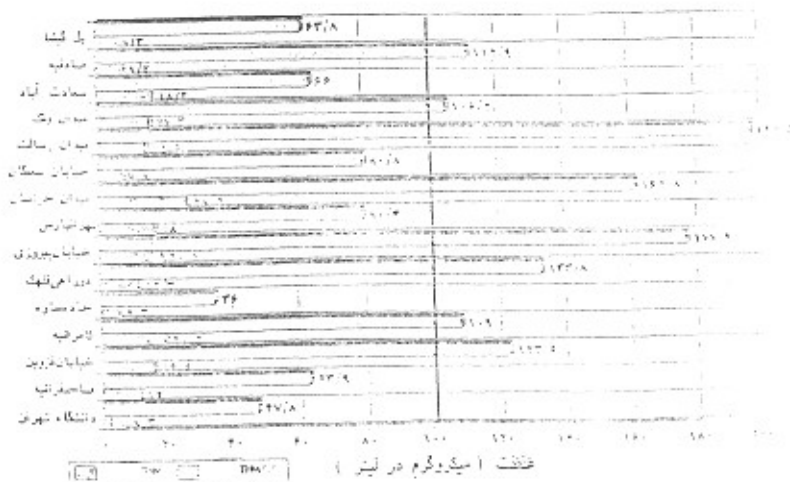
BreakThrough TTHM



نمودار ۵ - منحنی شکست تری هالومتان ها در عبور از ستون کربن فعال دانه ای



نمودار ۶ - مقایسه میانگین TTHM، F.P و THM در آب آشامیدنی شهرهای مورد مطالعه (۱۳۷۴).



نمودار ۷ - مقایسه میانگین TTHM، F.P و THM در آب آشامیدنی مناطق مختلف تهران (اردیبهشت-۱۳۷۵)

کتابنامه

- ۱- نرایان ، علی (۱۳۷۶): سنجش و حذف نری هالومتانها در آب مشروب تهران . گزارش طرح مصوب شورای پژوهشی ، دانشگاه تهران.
- ۲- طبری ، انسیه (۷۲ - ۱۳۷۱): بررسی نقش زغال فعال در کاهش و جداسازی THM از آب. پایان نامه کارشناسی ارشد ، مهندس بهداشت محیط، دانشگاه تربیت مدرس.
- 3- Annual Book of ASTM Standards (1993): Water Environmental Technology, section 13, USA.
- 4- AWWA Research Foundation (1987): Development of Haloform Potential Tests For Water Treatment Plant Control , Bathchlor, Bill, ph, D.P.E.
- 5- AWWA Research Report(1989): Development and Laboratory Evaluation of the Haloform Potential Tests.
- 6- AWWA Seminar Proceedings(1983): Startegies for the Control of Trihalomethans, No. 5.
- 7- AWWA Seminar Proceedings (1894): Chloramination for THM Control.
- 8- Dunnich, J.K., et al. (1993): Assesment of the carcinogenic potensial of chlorinnated water: Experimental of chlorine, chloramine and trihalo methanes J. Nat. Cancer Inst. 817-822.
- 9- Golfinopolos , Sk. et al. (1996): THM formation in the high bromide water supply of Athens, J. Environmental Sci. Health. 67-81.
- 10- WHO (1993): Guideline for Drinking water Quality, Second Edition, Vol: 9, Recommendations, P. 10-112.