



ARSENICPLATFORM

HUSRB/1002/121/075



ANALIZA ODABRANIH DEZINFEKCIONIH NUSPRODUKATA U VODI

Dr Jelena Molnar

Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu



Projekat sufinansira
Evropska unija

Novi Sad, 4-5. septembar 2012.



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

ISTORIJAT DEZINFEKCIONIH NUSPRODUKATA (DBP)

- Istraživanja datiraju iz sredine sedamdesetih godina, kada je formiranje trihalometana dovedeno u vezu sa reakcijom hlora i POM tokom tretmana vode za piće u Holandiji (*Rook, 1974*).



- Krajem te decenije trihalometani su regulisani u USA na 100 µg/l; a druga grupa DBP, halosirćetne kiseline su identifikovane u vodi za piće u sličnim koncentracijama kao i THM.
- Nitrozoamini – NDMA prvobitno je detektovan u vodi za piće u Kanadi 1980 (*Jobb et al., 1994*); nastaje reakcijom između NH_2Cl i DMA.
- Haloacetonitrili, važna grupa N-DBP je detektovana hlorisanjem prirodnih voda (*Trehy i Bieber, 1981*).

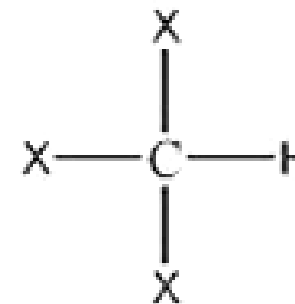


Mađarska-Srbija

IPA prekogranični program

- U vodi za piće ili simuliranjem dezinfekcije u laboratorijskim testovima primenom:
 - ✓ hlora,
 - ✓ hloramina,
 - ✓ hlordioksid
 - ✓ ozona i a detektovano je preko 600 DBP (*Krasner, 2006*).
- Malo podataka o azotnim DBP.
- U Sjedinjenim Američkim Državama odabrani N-DBP su analizirani tokom pripreme vode u periodu 1988–1989., 1997–1998., 2000–2002. i 2006–2007. (*Mitch et al., 2009*).
- Studija iz 2000-2002. je obuhvatila preko 70 novih DBP u razvoju (eng. Emerging DBP), gde su od N-DBP detektovani HAN, HNM i HAcAms.

TRIHALOMETANI (THM)



- Najzastupljenija i najviše ispitivana grupa hlorovanih DBP.

Klasa dezinfekcionih nusproizvoda	Tipični predstavnici	Hlor	Ozon	Hlor-dioksid	Hlor-amin
Trihalometani	Hloroform, bromdihlormetan, dibromhlormetan, bromoform	+ ¹	+ ²		+

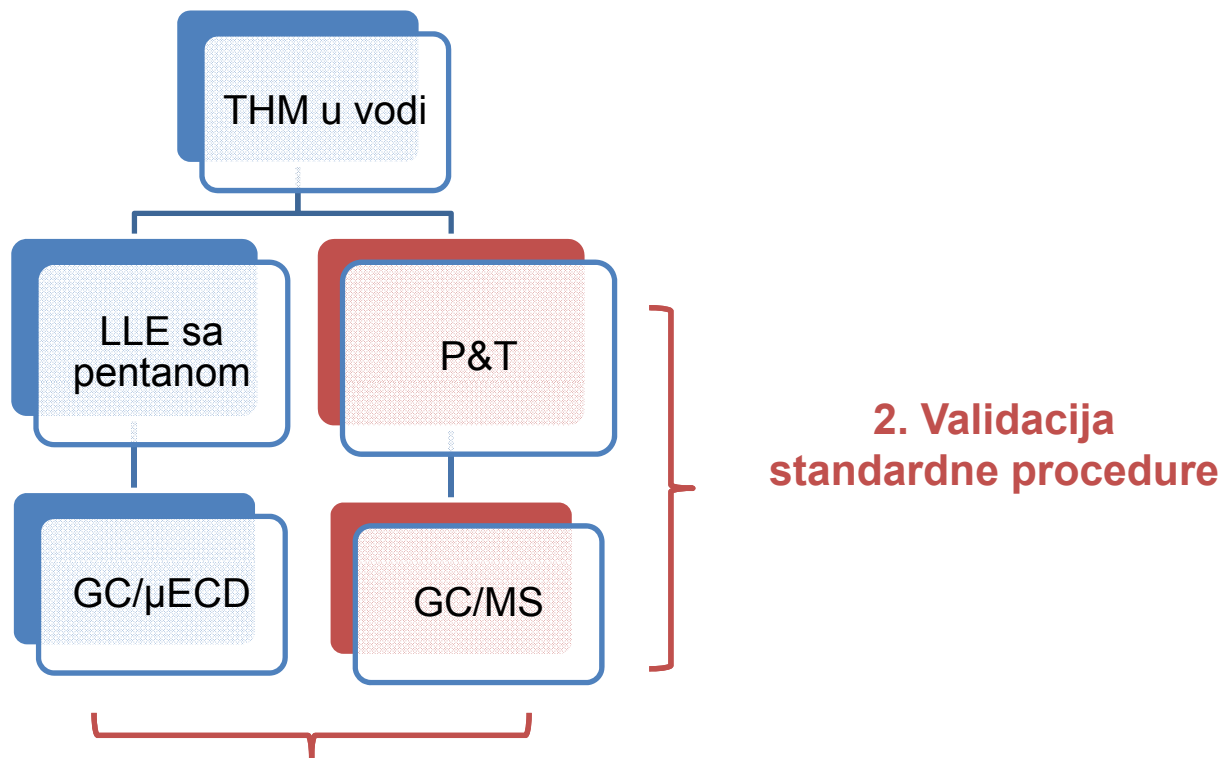
- Potencijalni humani kancerogeni.

Toksikologija	Tipični predstavnici	Klasa	Neželjeni efekti
Klasa DB Trihalometani	Hloroform Bromdihlormetan Bromoform Dibromhlormetan	B2 B2 B2 C Kanada (2007)	Kancer, efekti na jetru, bubrege i reproduktivni sistem Kancer, efekti na jetru, bubrege i reproduktivni sistem Kancer, efekti na nervni sistem, jetru i bubrege Efekti na nervni sistem, jetru, bubrege i reproduktivni sistem Smernice (2011) USEPA (2006) Aus-NZ (2004) UK (2000) Pravilnik SRJ (1998)
<p>Grupa A: humani kancerogen (ako ima dovoljno dokaza o epidemiološkim studijama o povezanosti izloženosti i pojave tumora);</p> <p>Grupa B: verovatni humani kancerogeni (ograničeni dokazi u epidemiološkim studijama (Grupa B1) i/ili dovoljno dokaza iz studija izvedenih na laboratorijskim životinjama (Grupa B2));</p> <p>Grupa C: mogući humani kancerogen (ograničeni dokazi iz studija na laboratorijskim životinjama i neadekvatni ili nepostojeći podaci o zdravstvenom efektu na ljude);</p> <p>Grupa D: ne može se klasifikovati (neadekvatni ili nepostojeći toksikološki i epidemiološki podaci).</p>			

Analiza trihalometana u vodi – primena gasne hromatografije

- Tehnike pripreme uzoraka
 - ✓ Tečno-tečno ekstrakcija
 - ✓ Purge&Trap
 - ✓ Headspace
- Analiza primenom gasne hromatografije
 - ✓ GC/ECD
 - ✓ GC/MSD

Poređenje dve tehnike za analizu THM



LLE / GC/ μ ECD u analizi THM

- 250 ml uzorka ekstrahovano je sa 1 ml pentana (*APHA, 1998*).
- Interni standard: 1,1,1-trihloretan (2,4 $\mu\text{g/L}$)
- Određivanje MDL – spajk u sintetičku dejonizovanu vodu standardnom smešom THM (0,2 $\mu\text{g/L}$).

Uslovi hromatografisanja GC/ μ ECD	
Temperatura inleta	250°C
Temperatura detektora	300°C
Kolona	DB-608 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm)
Temperaturni program	40°C tokom 5 min 10°C/min do 70°C tokom 8 min 20°C/min do 100°C tokom 5 min 50°C/min do 150°C tokom 0 min.

Uslovi hromatografisanja GC/MSD

Inlet temperature	110°C
MS Source temperature	230°C
MS Quad temperature	150°C
Column	DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Oven program	35°C for 5 min 15°C/min to 100°C for 0 min 25°C/min to 225°C for 3 min
Ions monitored:	Chloroform (83, 85) BDHM (83, 127, 129) DBHM (129, 208, 173) Bromoform (173, 171, 252) Fluorobenzene (96, 97)

Uslovi Purge and Trap sistema

Purge Time	11 min
Desorb Preheat Temp	245 °C
Desorb Time	2 min.
Desorb Temp	250 °C
Bake Time	3 min.
Bake Temp	270 °C

MSD u analizi THM

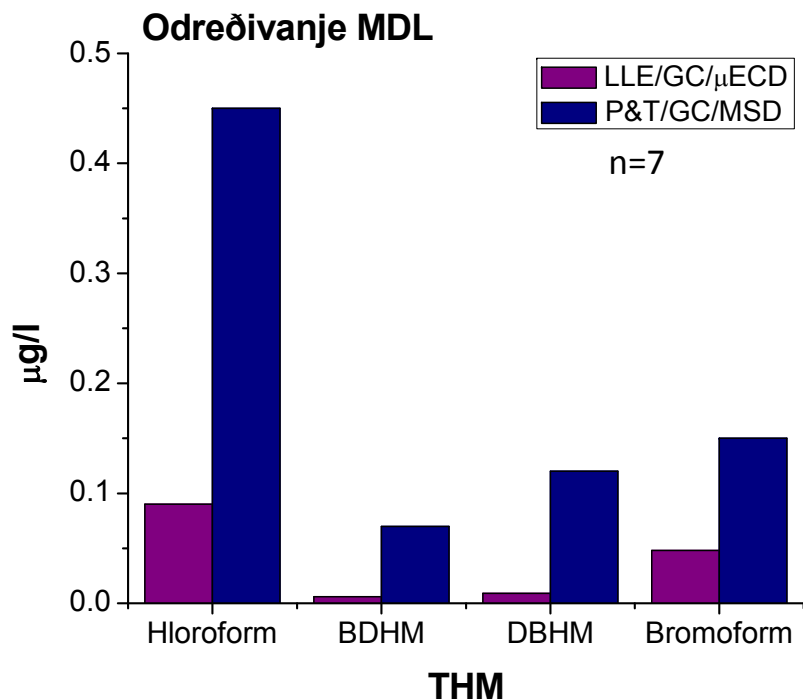
mar Dohrman 3100) zamenjuje



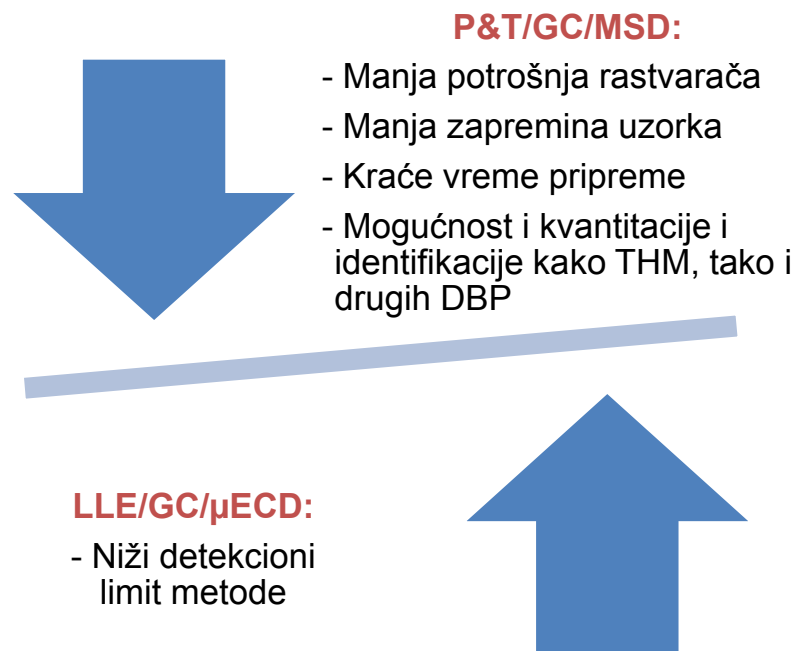


Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Poređenje metoda za analizu THM



THM	PQL (µg/l)	
	LLE/GC/µECD	P&T/GC/MSD
Hloroform	0,45	2,25
BDHM	0,03	0,35
DBHM	0,06	0,60
Bromoform	0,24	0,75



Novi Sad, 4-5. septembar 2012.



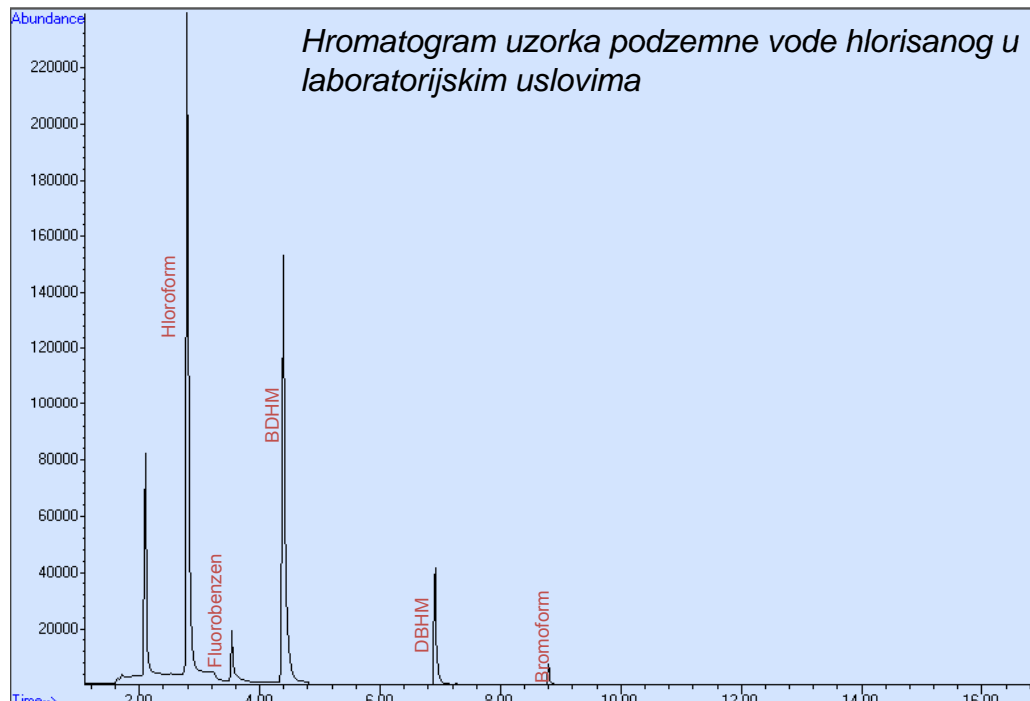
Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Određivanje linearnosti – P&T/GC/MSD (EPA

5030B i 8260B)

Opseg merenja: 0,5-25 µg/l

THM	Koeficijent korelacije R ²	Jednacina kalibracije
Hloroform	0,99843	Area ratio=0,4633*Amount ratio-0,00884
BDHM	0,99626	Area ratio=0,3973*Amount ratio-0,00880
DBHM	0,99443	Area ratio=0,7376*Amount ratio+0,00144
Bromoform	0,99690	Area ratio=0,1068*Amount ratio+0,00320

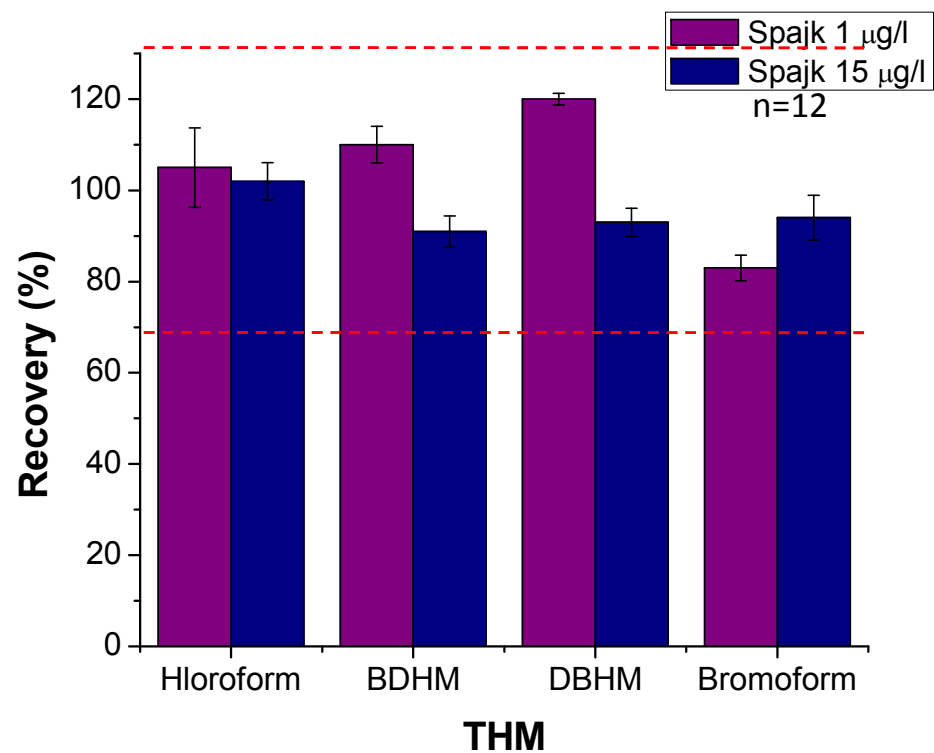


Novi Sad, 4-5. septembar 2012.



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Tačnost i preciznost P&T/GC/MSD metode za analizu THM



Tačnost: 83-120%

Preciznost: 1,3-4,9%

Novi Sad, 4-5. septembar 2012.

HALOSIRČETNE KISELINE (HAA)

- Posle THM, druga grupa DBP po zastupljenosti i ispitivosti.

Klasa DBP	Tipični predstavnici	Regulative (regulative) (µg/L)					
		Kanada (2007)	USEPA (2006)	Smernice WHO (2011)	Aus-NZ (2004)	UK (2000)	Pravilnik SRJ (1998)
Halosirčetne kiseline	Dihlorsirčetna kiselina			50	100		50
	Trihlorsirčetna kiselina			100	100		100
HAA5 ¹	Monohlorsirčetna kiselina		60		150		

1 - HAA5 predstavlja sumu 5 halosirčetnih kiselina: monohlorsirčetne kiseline, dihlorsirčetne kiseline, trihlorsirčetne kiseline, monobromsirčetne kiseline i dibromsirčetne kiseline.

Tipični predstavnici	Klasa ²	Neželjeni efekti
Dihlorsirčetna kiselina	B2	Kancer, efekti na reproduktivni sistem i razvoj
Trihlorsirčetna kiselina	C	Kancer, malaksalost, efekti na jetru i razvoj

Analiza HAA u vodi – primena gasne hromatografije

- 30 ml uzorka
- Dodatak cc H_2SO_4 i Na_2SO_4

- Ekstrakcija sa MTBE

- Metilovanje ekstrakta sa 10% H_2SO_4 u metanolu (2h na vodenom kupatilu na 50 °C)

- Neutralisanje ekstrakta sa NaHCO_3
- Dodatak IS 1,2,3-TCP (25 µg/l)

- GC/µECD analiza

Na osnovu EPA
552.2 metode





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Analiza HAA

Uslovi hromatografisanja GC/ μ ECD

Temperatura inleta	250°C (Splitless) 30 sec purge activation time
Temperatura detektora	300°C Nitrogen makeup gas (column + makeup flow = 30 mL/min constant flow)
Kolona	DB-XLB (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m)
Temperaturni program	40°C tokom 0,5 min 15°C/min do 200°C tokom 2 min.



Određivanje linearnosti – derivatizovane HAA

Opseg merenja: 2-30 µg/l

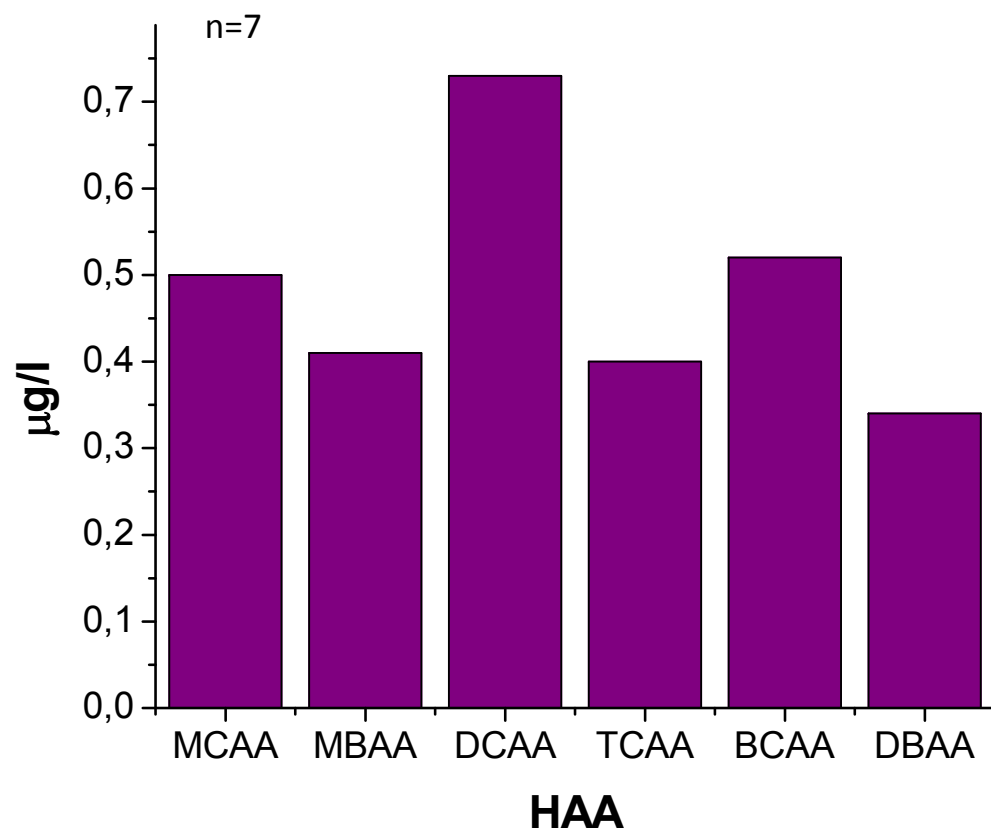
HAA	Koeficijent korelacije R ²	Jednacina kalibracije
MCAA	0,99745	Area ratio=0,34895*Amount ratio+0,0010
MBAA	0,99818	Area ratio=3,80057*Amount ratio-0,0030
DCAA	0,99926	Area ratio=4,62635*Amount ratio+0,0484
TCAA	0,99918	Area ratio=8,16238*Amount ratio-0,1767
BCAA	0,99798	Area ratio=4,98612*Amount ratio+0,0337
DBAA	0,99915	Area ratio=7,33098*Amount ratio+0,00593



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

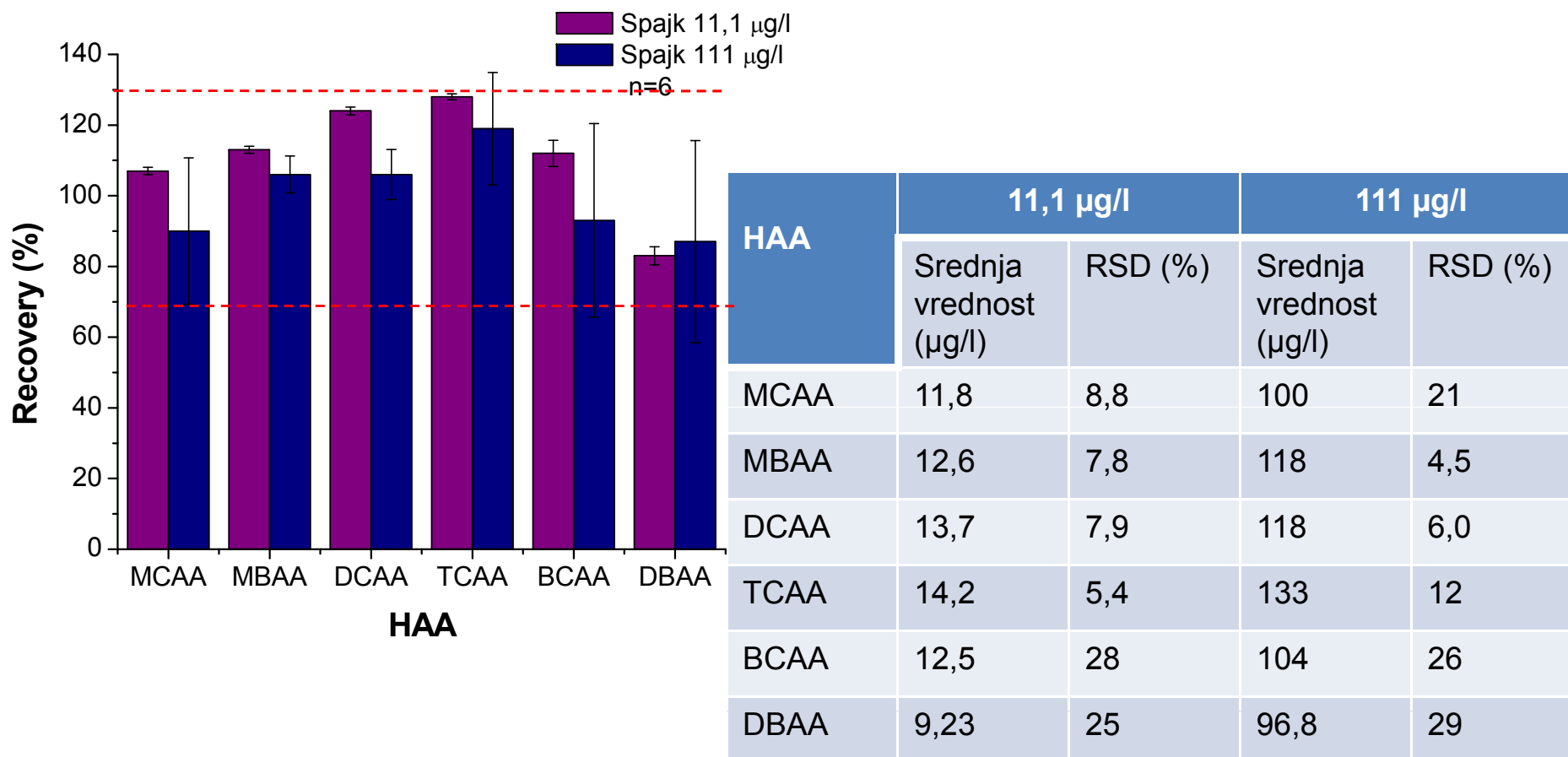
Određivanje granice detekcije metode

Određeno spajkovanjem 1 μ g/l smese HAA



HAA	PQL (μ g/l)
MCAA	2,00
MBAA	1,05
DCAA	3,15
TCAA	1,00
BCAA	1,60
DBAA	0,70

Određivanje tačnosti i preciznosti



Novi Sad, 4-5. septembar 2012.

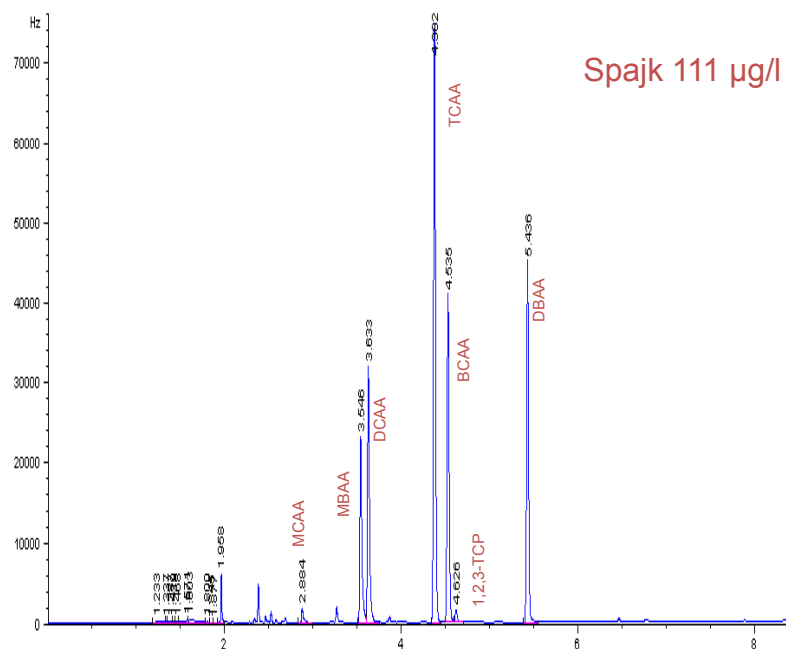
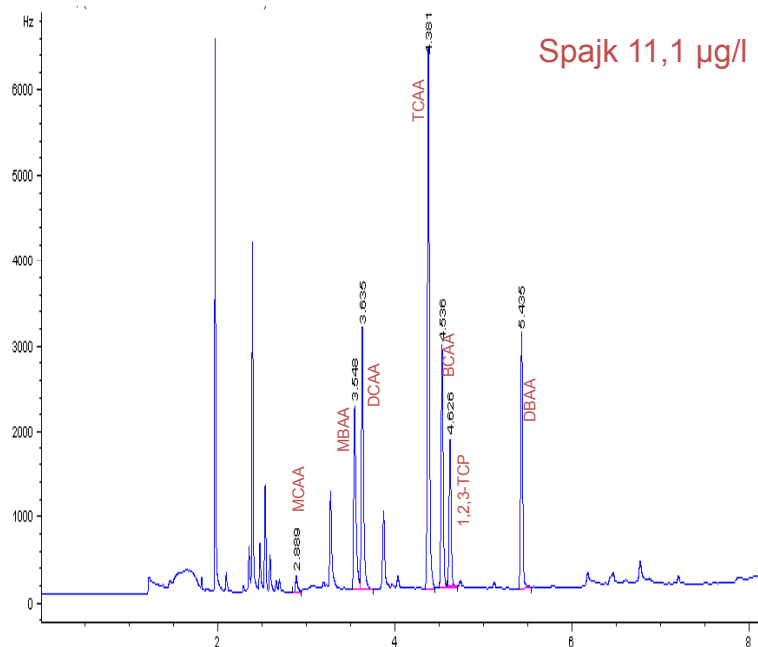


Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Primeri hromatograma spajkovanih uzoraka

HAA	Retenciono vreme (min)
MCAA	2,875
MBAA	3,539
DCAA	3,626
TCAA	4,437
BCAA IS	4,533 4,622
DBAA	5,433

Novi Sad, 4-5. septembar 2012.



Prioritetni DBP (*emerging DBP, EDBP*)

- Mogućnost ispoljavanja štetnih efekata po ljudsko zdravlje.
- U grupu EDBP se ubrajaju:
 - Haloacetonitrili,
 - Halonitrometani,
 - jodovani trihalometani,
 - Haloketoni,
 - Haloamini,
 - analozi 3-hlor-4-(dihlormetil)-5-hidroksil-2(5H)-furanona.
- Terminom „dezinfekcioni nusproizvodi u razvoju“ definisani svi DBP koji nisu regulisani pravilnicima EU ili USA.
- U vodi za piće detektovani u koncentracijama $< \mu\text{g/l}$.

**Pregled
„dezinfekcionih
nusprodukata u
razvoju“
odabranih za
prioritizaciju***

<i>Neregulisane halokiseline</i> Bromhlorsirćetna kiselina Bromdihlorsirćetna kiselina		Dibromhlorsirćetna kiselina Tribromsirćetna kiselina	<i>Neregulisani halometani</i> Dihlormetan Dibrommetan	Bromhlormetan Tetrahlormetan Dibromdihlormetan
<i>Haloamidi</i> Hloracetamid Bromacetamid Jodacetamid Dihloracetamid Bromhloracetamid Dibromacetamid		Bromjodacetamid Trihloracetamid Bromdihloracetamid Dijodacetamid Hlorjodacetamid Tribromacetamid	<i>Haloacetonitrili</i> Hloracetonitril Bromacetonitril Dihloracetonitril Bromhloracetonitril Trihloracetonitril	Bromdihloracetonitril Dibromhloracetonitril Jodacetonitril Tribromacetonitril Dibromacetonitril
<i>Jodovane kiseline</i> Jodsirćetna kiselina Bromjodsirćetna kiselina 2-jod-3-metilbutendionska kiselina		(Z)-3-brom-3-jodpropenska kiselina (E)-3-brom-3-jodpropenska kiselina	<i>Jodovani trihalometani</i> Dihlorjodmetan Bromhlorjodmetan Bromdijodmetan	Dibromjodmetan Hlordijodmetan Jodoform
<i>Nitrozamini</i> N-nitrozodimetilamin N-nitrozopirolidin N-nitrozomorfolin N-nitrozopiperidin		N-nitrozodifenilamin N-nitrozometiletilamin N-nitrozodietilamin N-nitrozo-di-n-butilamin	<i>MX i halofuranoni</i>	
<i>Aldehidi</i> Formaldehid Acetaldehid Hloracetaldehid Dihloracetaldehid		Trihloracetaldehid (hloralhidrat) Bromhloracetaldehid Tribromacetaldehid	<i>Hlorovani fenoli</i> 2-hlorfenol 2,4-dihlorfenol 2,4,6-trihlorfenol 2,3,4,6-tetrahlorfenol	2,4,5-trihlorfenol Hlorfenol Pentahlorfenol 4-hlorfenol 2,6-dihlorfenol
<i>Haloketoni</i> Hlorpropanon Heksahlorpropanon 1,3-dihlorpropanon 1,1-dibrompropanon 1,1,3-trihlorpropanon		1,1,1,3-tetrahlorpropanon 1,1,3,3-tetrahlorpropanon 1,1,3,3-tetrabrompropanon 1,1,1,3,3-pentahlorpropanon 1-brom-1,1-dihlorpropanon	<i>Haloanizoli</i> 2,4,6-trihloranizol 2,4,6-tribromanizol 2,4-dibromanizol	2,4-dihloranizol 2,6-dihloranizol 2-bromanizol 4-bromanizol
<i>Halonitrometani</i> Hlornitrometan Bromnitrometan Dihlornitrometan Dibromnitrometan		Bromhlornitrometan Trihlornitrometan Dibromhlornitrometan Tribromnitrometan	<i>Halopiroli</i> 2,3,5-tribrompirol	<i>4 druge klase DBP u razvoju</i> Heksahlorciklopentadien Tetrahlorciklopentadien Hloralhidrazin Cianogenhlrid

* Hebert et al. (2010), *Water Research* 44, 3147-3165.



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Haloacetonitili (HAN) i halonitrometani (HNM)

- Relativno su toksični i veruje se da značajno doprinose opštem riziku po zdravlje koji je vezan za konzumiranje hlorisane vode.

- Haloacetonitrili (HAN)
- Ispoljili genotoksičnost i mutagenost u različitim in vitro bioanalizama.
- Teratogenost HAN raste sa porastom supstituisanih halogena.
- Mnogo jači citotoksični i genotoksični agensi u poređenju sa THM i HAA.

- Halonitrometani (HNM)
- Ispoljena citotoksičnosti i genotoksičnosti kod sisara.
- Toksičnost HNM raste sa porastom supstituisanih atoma broma.

Klasa DBP	Tipični predstavnici	Regulative (regulative) (µg/L)					
		Kanada (2007)	USEPA (2006)	Smernice WHO (2011)	Aus-NZ (2004)	UK (2000)	Pravilnik SRJ (1998)
Haloacetonitrili	Dibromacetonitril Dihloracetonitril Trihloracetonitril			70 20			90 100 1

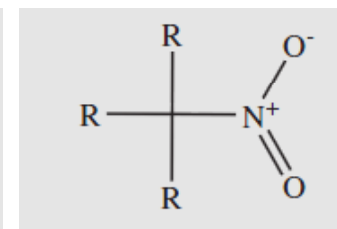
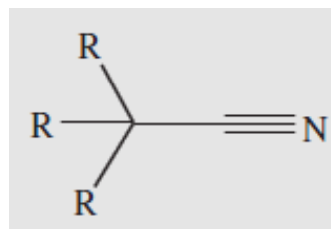
Analiza haloacetonitrila, halonitrometana (hlorpikrina) i haloketona

- 30 ml uzorka
- Dodatak fosfatnog pufera (pH 4,8-5,5) i Na_2SO_4

- Ekstrakcija sa MTBE

- Odvajanje ekstrakta, dodatak IS (4-bromfluorobenzena) i GC/ μ ECD analiza

Na osnovu EPA 551.1 metode



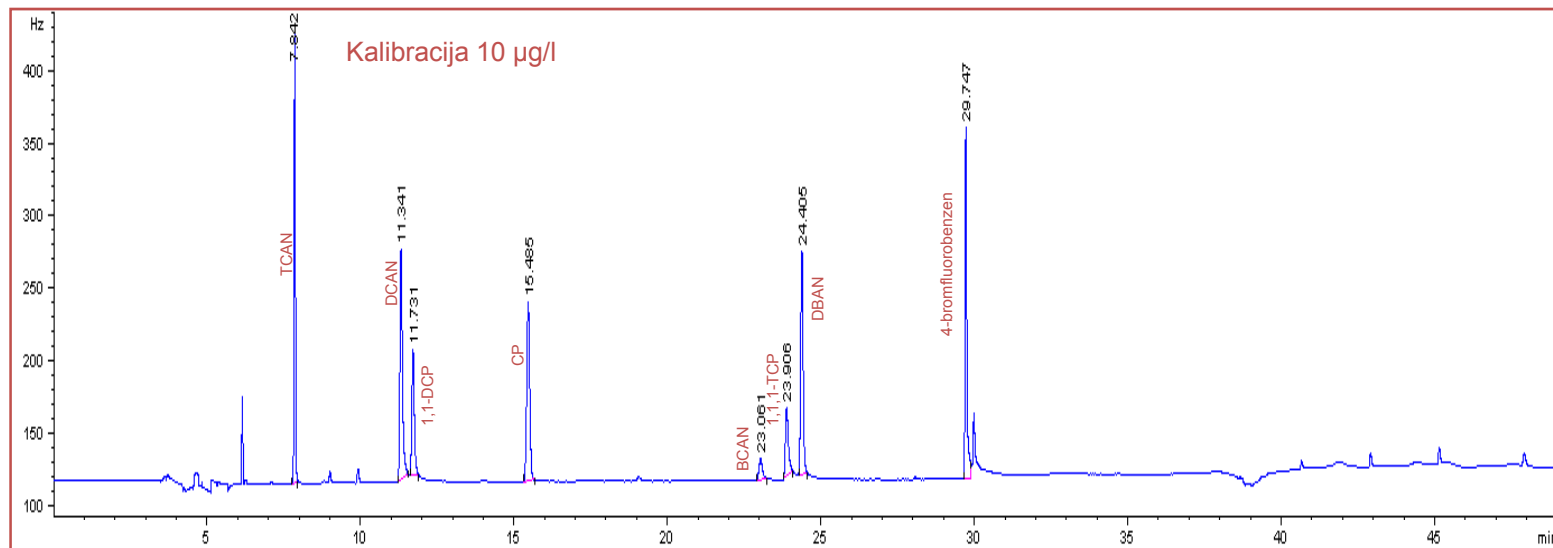
Uslovi hromatografisanja GC/ μ ECD (*Bougeard et al., 2009*)

Temperatura inleta	200°C (Splitless) 30 sec purge activation time
Temperatura detektora	290°C Nitrogen makeup gas (column + makeup flow = 30 mL/min constant flow)
Kolona	DB-XLB (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m)
Temperaturni program	35°C tokom 22 min 10°C/min do 145°C tokom 2 min. 20°C/min do 225°C tokom 5 min.



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Primer hromatograma



DBP	Retenciono vreme (min)
Trihloracetonitril - TCAN	7,844
Dihloracetonitril - DCAN	11,340
1,2-dihlorpropanon - 1,2-DCP	11,731
Hlorpikrin - CP	15,487
Bromhloracetonitril - BCAN	23,057
1,1,1-Trihlorpropanon	23,911
Dibromacetonitril – DBAN	24,042
4-bromfluorobenzen - IS	29,747



Novi Sad, 4-5. septembar 2012.

Određivanje linearnosti – HAN, CP I HK

Opseg merenja: 1-33 µg/l

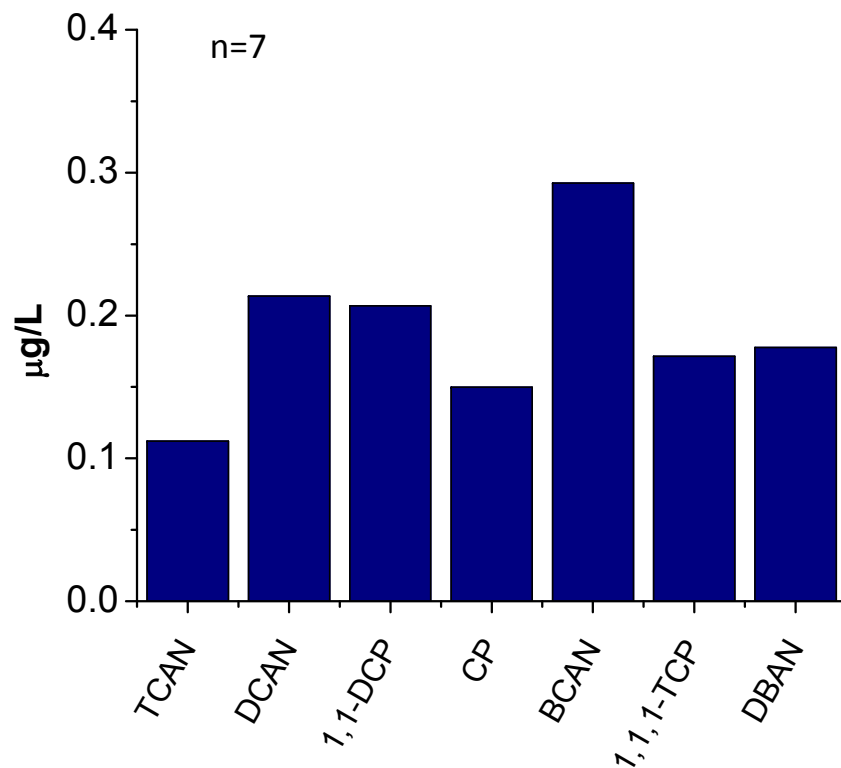
DBP	Koeficijent korelacije R ²	Jednacina kalibracije
TCAN	0,99954	Area ratio=1,96146*Amount ratio-0,04703
DCAN	0,99960	Area ratio=1,210507*Amount ratio+0,03019
BCAN	0,99959	Area ratio=0,162678*Amount ratio+0,00064
DBAN	0,99958	Area ratio=0,502558*Amount ratio+0,0014
CP	0,9999	Area ratio=1,45894*Amount ratio+0,01254
1,1-DCP	0,99968	Area ratio=0,639915*Amount ratio+0,02516
1,1,1-TCP	0,99958	Area ratio=0,50258*Amount ratio+0,0014



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

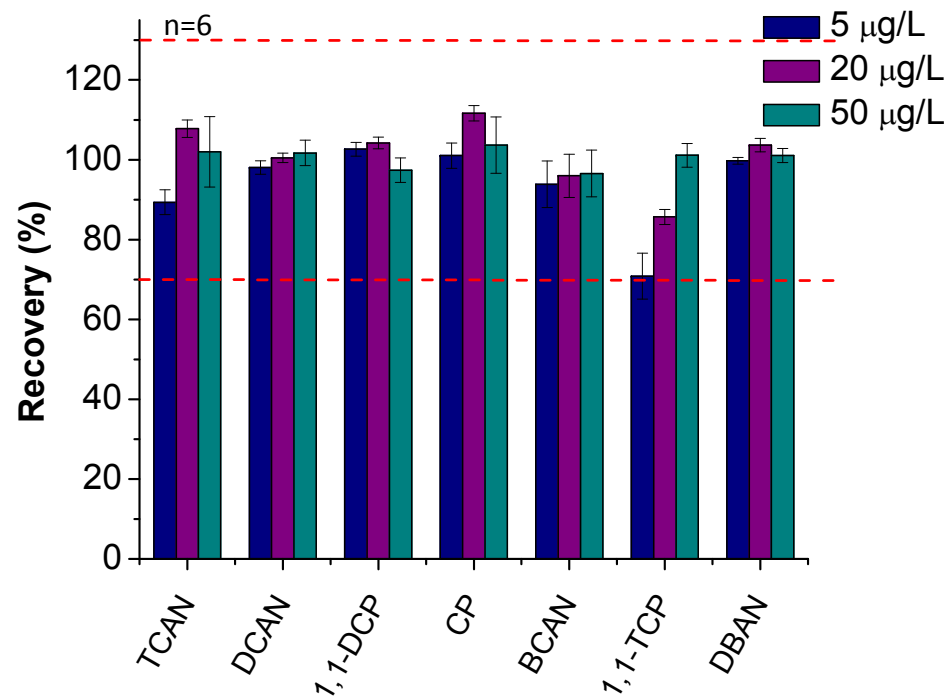
Određivanje granice detekcije metode

Određeno spajkovanjem 0,67 µg/l smeše HAN, CP i HK



DBP	PQL (µg/l)
TCAN	0,561
DCAN	1,07
1,1-DCP	1,03
CP	0,749
BCAN	1,46
1,1,1-TCP	0,857
DBAN	0,888

Određivanje tačnosti i preciznosti



DBP	5 µg/l		20 µg/l		50 µg/l	
	Srednja vrednost (µg/l)	RSD (%)	Srednja vrednost (µg/l)	RSD (%)	Srednja vrednost (µg/l)	RSD (%)
TCAN	4,67	3,11	21,6	2,19	51,0	8,79
DCAN	4,90	1,71	20,1	1,22	50,9	3,20
1,1-DCP	5,13	1,72	20,8	1,46	48,7	3,06
CP	5,05	3,15	22,3	1,91	51,8	7,06
BCAN	4,69	5,83	19,2	5,41	48,3	5,87
1,1,1-TCP	3,54	5,75	17,1	1,87	50,6	2,96
DBAN	4,99	0,867	20,7	1,69	50,5	1,80

Neorganski DBP – bromat

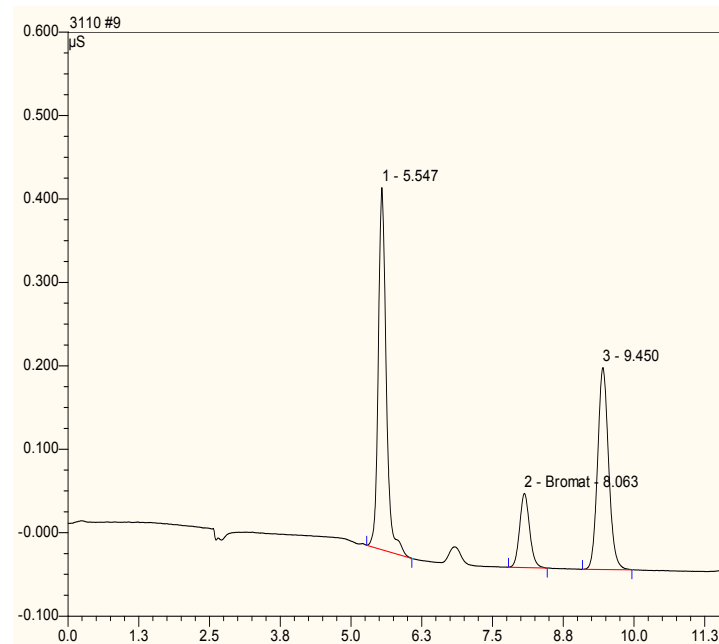
- Formira se prilikom dezinfekcije voda koje sadrže bromid.
- Potencijalni humani kancerogen.
- Kontrolne mere, u cilju snižavanja sadržaja bromata na $<10 \mu\text{g/l}$.

Klasa DBP	Regulative (regulative) ($\mu\text{g/L}$)					
	Kanada (2007)	USEPA (2006)	Smernice WHO (2011)	Aus-NZ (2004)	UK (2000)	Pravilnik SRJ (1998)
Bromat	10	10	10	20	10	10

Primena jonske hromatografije za analizu bromata

- DIONEX ICS 3000, prema USEPA metodama 300.1, 317 i 326 (USEPA, 1997, 2000b, 2002), pri sledećim uslovima:

kolone:	Ion Pac AS18 Analytical (4x250 mm) Ion Pac AG 18 Guard (4x250 mm)
eluent:	20-40 mM KOH
izvor eluenta:	ICS-3000 sa CR-ATC
protok:	1,0 ml/min
temperatura:	300C
zapremina:	75 μ l
detekcija:	konduktometrijski supresor, ASRS ULTRA, 4 mm Auto Suppression Recycle Mode
pritisak:	2500 psi
vreme analize:	30 min



A	B	C	D	E	F	G	H	I
No.	Peakname	Ret.Time min	Area μ S*min	Amount μ g/l	Type	Height μ S	Rel.Area %	Resolution
1	n.a.	5.547	0.0707	n.a.	BMB	0.434	5.65	9.09
2	Bromat	8.063	0.0181	8.1478	BMB	0.089	1.45	4.18
3	n.a.	9.450	0.0545	n.a.	BMB	0.242	4.36	18.49
4	n.a.	16.743	0.0135	n.a.	BMB	0.046	1.08	8.11
5	n.a.	20.257	0.1159	n.a.	BMB	0.362	9.27	2.60
6	n.a.	20.897	0.0066	n.a.	Rd	0.041	0.53	n.a.
7	n.a.	28.120	0.9713	n.a.	BMB	0.302	77.66	n.a.
Total:			1.2508	8.1478		1.516	100.00	

Umesto zaključka . . .

- Najčešće primenjivana dezinfekciona sredstva vode formiraju niza neželjenih produkata, od kojih su mnogi potencijalno toksični.
- Neophodnost razvoja analitičkih metoda za analizu ne samo najzastupljenijih THM i HAA, već i ostalih DBP, u cilju:
 - zaštite zdravlja stanovništva i
 - iznalaženja optimalne tehnologije za uklanjanje njihovih prekursora.

Značajnije reference

- AWWA-APHA-WEF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, 1998.
- EPA Method 5030B: Purge and Trap for aqueous samples.
- EPA Method 8260B: Volatile organic compounds by gas chromatography-Mass spectrometry (GC/MS).
- EPA Method 552.2: Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection.
- EPA Method 551.1: Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scrimanti, M.J., Onstad, G.D., Thurston, A.D., 2006. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7175–7185.
- Mitch, W.A., Krasner, S.W., Westerhoff, P., Dotson, A., 2009. Occurrence and formation of nitrogenous disinfection by-products. In: *Proc. 2009 AWWA Water Quality Technology Conference*. Denver, CO, USA.
- Rook, J.J., 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treat. Exam.* 23, 234–243.

Hvala na pažnji!
Köszönöm a figyelmet!

*Dobri susedi
zajedno stvaraju
budućnost*

