



شناسایی و اندازه‌گیری تری هالومتان‌ها در آب شرب با استفاده از میکرو استخراج فاز جامد و کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنج جرمی

(مطالعه موردی شهرهای استان مازندران)

آرزو قادی

گروه مهندسی شیمی، واحد آیت‌ا... آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران
arezoo.ghadi@gmail.com

اسماعیل بابانژاد آریمی

گروه شیمی، واحد قائمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائمشهر، ایران

علی معزی

گروه مهندسی شیمی، واحد آیت‌ا... آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران

ایمان محمدی

گروه مهندسی شیمی، واحد آیت‌ا... آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران

چکیده

کلرزنی به‌منظور ضدعفونی آب شرب به‌دلیل واکنش کلر با مواد آلی طبیعی موجود در آب مثل اسیدهای تانیک، فلویک و هیومیک موجب تشکیل محصولات جانبی نظیر تری‌هالومتان‌ها می‌شود. به‌علت سرطان‌زا بودن این ترکیبات، اندازه‌گیری سریع این ترکیبات در آب نیازمند روش‌های تجزیه‌ای سریع و حساس می‌باشد. در این تحقیق، روش میکرو استخراج فاز جامد، به‌عنوان یک تکنیک جداسازی و پیش‌تغلیظ عاری از حلال برای تعیین چهار تری‌هالومتان رایج در آب آشامیدنی و با استفاده از کروماتوگرافی گازی با طیف‌سنج جرمی مورد استفاده قرار گرفته است. در این تکنیک، فیبر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و به روش فضای فوقانی، برای پیش‌تغلیظ و استخراج آنالیت از نمونه آبی به‌کار گرفته شد. شناسایی و اندازه‌گیری آنالیت‌های استخراج شده به‌وسیله‌ی واکنش حرارتی در محفظه تزریق کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنج جرمی انجام شد. پارامترهای مختلف موثر بر کارایی استخراج تری‌هالومتان‌ها از قبیل دمای استخراج و واکنش، زمان استخراج و واکنش و هم‌چنین مقدار نمک بررسی و بهینه شدند. تحت شرایط بهینه، فاکتور تغلیظ حد تشخیص در محدوده ۱/۲ تا ۴/۴ میکروگرم بر لیتر و محدوده خطی از ۲۰ تا ۶۰۰ میکروگرم بر لیتر به‌دست آمد. انحراف استاندارد نسبی در سطح غلظت ۳۰ میکروگرم بر لیتر تری‌هالومتان‌ها در آب در محدوده ۱/۳-۵/۲٪ به‌دست آمد. روش به‌طور موفقیت‌آمیز برای استخراج و تعیین تری‌هالومتان‌ها در آب آشامیدنی شهرهای استان مازندران به‌کار برده شد.

کلیدواژه: تری‌هالومتان‌ها، آب شرب، میکرو استخراج فاز جامد، کروماتوگرافی گازی، طیف‌سنج جرمی.

مقدمه

گندزدایی فرآیندی است که برای تأمین دو هدف (الف) کشتن یا غیر فعال‌سازی عوامل بیماری‌زا، (ب) ایجاد باقی‌مانده مؤثر در آب تصفیه شده به منظور ممانعت از رشد میکروبی در شبکه توزیع آب، به کار می‌رود. کلر، کلر آمین‌ها، ازن، دی‌اکسید کلر و اشعه ماوراءبنفش جزء گندزدهای معمول می‌باشند [۱]. در فرآیندهای گندزدایی علاوه بر کشتن یا غیرفعال‌سازی عوامل بیماری‌زا، ماده گندزدا با مواد آلی طبیعی (مانند مواد هیومیک و فولیک) یا برمیدهای آب واکنش داده و منجر به تولید ترکیبات آلی و غیر آلی گوناگونی می‌شود که به این محصولات عمدتاً محصولات جانبی گندزدایی (DBPs) می‌گویند [۲].

معمول‌ترین محصولات جانبی گندزدایی در آب در حین استفاده از کلر و کلر آمین‌ها، تری‌هالومتان‌ها^۱ و هالواستیک اسیدها^۲ می‌باشند. بسیاری از محصولات جانبی گندزدایی در حد میکروگرم در لیتر ($\mu\text{g/L}$) در آب تصفیه شده حضور دارند. میزان تولید تری‌هالومتان‌ها با غلظت مواد آلی محلول رابطه مستقیمی دارد. تشکیل تری‌هالومتان‌ها به فاکتورهای زیادی از قبیل pH، زمان تماس با کلر، غلظت و خصوصیات کلر، کلر باقی‌مانده، دما و مقدار مواد آلی و غلظت برم بستگی دارد [۳].

آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده^۳ نشان داد که مواجهه با محصولات جانبی گندزدایی در آب آشامیدنی منجر به افزایش خطر سرطان در بعضی از سیستم‌های آب-رسانی شده است. بسیاری از مطالعات سم‌شناسی حاکی از احتمال سرطان‌زایی و جهش‌زا بودن محصولات مختلف ناشی از گندزدایی بود [۴]. طبق طبقه‌بندی سال ۱۹۸۶ آژانس حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده، کلروفرم، کلرودی‌برومتان، برموفوم، دی‌کلرواستیک اسید و برومات در گروه B2 قرار گرفتند که احتمالاً برای انسان

سرطان‌زا می‌باشند که این احتمال بر اساس شواهد کافی در بررسی بر روی حیوانات و عدم وجود شواهد کافی در انسان‌ها می‌باشد [۵]. کلرو دی‌برومتان، تری‌کلرواستیک اسید و هیدرات کلرال در گروه C که ممکن است برای انسان سرطان‌زا باشند. حداکثر غلظت مجاز کل تری‌هالومتان‌ها، $100 \mu\text{g/L}$ برای چهار نوع تری‌هالومتان‌ها در آب تصفیه شده بیان گردید. هم‌چنین بعداً حداکثر غلظت مجاز چهار نوع تری‌هالومتان‌ها به $80 \mu\text{g/L}$ کاهش یافت [۶]. موسسه استاندارد و تحقیقات ایران در سال ۱۳۷۶ حداکثر میزان مجاز تری‌هالومتان‌ها را $200 \mu\text{g/L}$ معادل کلروفرم اعلام کرد.

بسیاری از محصولات جانبی گندزدایی می‌بایست تحت قوانین مختلف مورد بررسی و پایش قرار بگیرند.

تا به حال روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری تری‌هالومتان‌ها گزارش شده است. اما تکنیک ریز استخراج با فاز جامد به دلیل عاری بودن از حلال‌های آلی سمی در مقایسه با دیگر روش‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۷].

تکنیک ریز استخراج با فاز جامد در سال ۱۹۹۰ توسط پاولژین و همکارانش ابداع شد. از فاز استخراج کننده عموماً مایعی پلیمری با وزن مولکولی بالا مشابه با فاز ساکن در کروماتوگرافی یا جاذب جامد دارای خلل و فرج زیاد برای افزایش سطح موثر در دسترس برای جذب می‌باشد [۸]. با قرار گرفتن فیبر در قسمت واجذب، آنالیت‌های استخراج شده، وارد دستگاه‌های تجزیه‌ای می‌شوند. فرآیند عاری از حلال، شرایط را برای ایجاد نوارهای تیز و جداسازی سریع مناسب می‌سازد [۹]. در حالت فضای فوقانی، آنالیت‌ها از فاز گازی که با نمونه به تعادل رسیده است استخراج می‌شوند. هم‌چنین حالت فضای فوقانی امکان اصلاح بافت، مانند تنظیم pH بدون اثر بر روی فیبر را فراهم می‌کند [۱۰]. دما اثر قابل ملاحظه‌ای روی سینتیک فرآیند استخراج دارد به طوری که دما، فشار بخار آنالیت‌ها را تعیین می‌کند. در سال ۱۹۹۶، شرکت ساپلکو (supelco Co.) پوشش‌های متعددی را ارائه کرده بود که شامل سه فیلم با ضخامت

¹ Disinfection By-Products

² THMs

³ HAAs

⁴ U.S.EPA

آشکارساز اسپکترومتر جرمی PACKARD HEWLETT 5973 ساخت آمریکا استفاده شد. محل تزریق از نوع انشعابی/ بدون انشعاب و از ورودی شیشه‌ای به قطر داخلی ۱mm استفاده شد. برای جداسازی تری هالومتان‌ها از ستون موئینه HP-5MS به طول ۶۰ m و قطر داخلی ۰/۲۵ mm با ضخامت فاز ساکن ۰/۲۵ μm استفاده شد. دمای محفظه تزریق 280°C تنظیم گردید. دمای منبع یونش، دمای چهار قطبی و دمای محفظه اتصال^۱ سیستم طیف‌سنج جرمی به ترتیب 230°C ، 150°C و 280°C تنظیم گردید. گاز هلیوم به عنوان گاز حامل به کار برده شده است. سرعت جریان گاز حامل ۱ mL/min تنظیم شد. زمان واجذب ترکیبات از روی فیبر، ۲ دقیقه انتخاب شد و حین واجذب مسیر انشعاب محفظه تزریق بسته بود.

دمای آون GC به صورت زیر برنامه‌ریزی شد که ابتدا دمای آون به مدت ۲ دقیقه در 50°C ثابت نگه‌داشته شد و سپس با سرعت $15^\circ\text{C}/\text{min}$ به دمای 240°C افزایش یافت. داده‌های جمع‌آوری شده به وسیله نرم افزار Chemstation پردازش شدند.

برای هم‌زدن محلول از هم‌زن مغناطیسی ساخت شرکت VELP SCIENTIFICA مدل ARE ایتالیا استفاده شد. هم-چنین از سرنگ SPME و هم‌چنین فیبر PDMS شرکت ساپلکو استفاده شده است.

آماده‌سازی فیبر

فیبر پوشش داده شده با PDMS بر روی سرنگ SPME قرار داده شد. مراحل آماده‌سازی فیبر در محل تزریق GC به این صورت انجام گرفت: در دماهای 250°C به مدت ۳۰ دقیقه تحت جریان گاز هلیوم قرار گرفت. فیبر در ابتدای هر روز قبل از استخراج، به منظور آماده‌سازی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 250°C محل تزریق GC قرار داده شد. شیوه استخراج SPME براساس بافت نمونه، فراریت آنالیت‌ها و

(۷، ۳۰ و ۱۰۰ میکرومتر)، پلی اکریلات با ضخامت ۸۵ میکرومتر، PDMS/ پلی‌دی‌وینیل‌بنزن، پلی‌اتیلن‌گلیکول/ پلی‌دی‌وینیل‌بنزن یا کربواکس/ دی‌وینیل‌بنزن و نهایتاً کربواکس/ رزین پلی‌دی‌وینیل‌بنزن می‌باشند [۱۸]. شیوه استخراج SPME براساس بافت نمونه، فراریت آنالیت‌ها و تمایل آن‌ها به بافت انتخاب می‌شود. در این تحقیق از روش میکرو استخراج فاز جامد، به عنوان یک تکنیک جداسازی و پیش تغلیظ عاری از حلال پیش تغلیظ و اندازه‌گیری تری هالومتان در آب آشامیدنی با استفاده از کروماتوگرافی گازی با طیف‌سنج جرمی استفاده شد. با استفاده از روش فضای فوقانی استخراج آنالیت‌ها انجام شده و واجذب حرارتی در محفظه تزریق کروماتوگرافی گازی صورت گرفت [۱۱]. شیوه ریز استخراج با فاز جامد از فضای فوقانی که مناسب برای استخراج آنالیت‌های فرار و نیمه‌فرار یا استخراج از بافت نمونه پیچیده یا خشن می‌باشد برای استخراج تری هالومتان‌ها به کار گرفته شده است [۱۲].

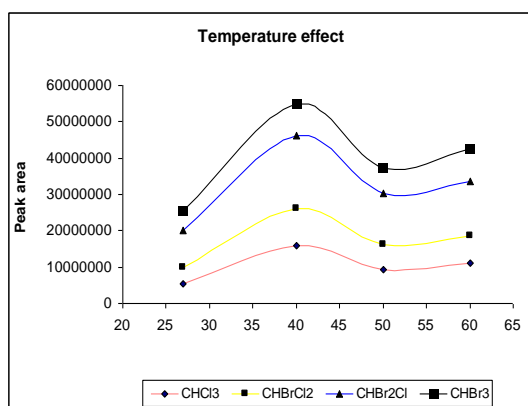
مواد شیمیایی و تهیه استانداردها

کلروفرم، برومودی‌کلرومتان، کلرودی‌برومومتان، تری-برومومتان از شرکت مرک (با درجه خلوص بالا) خریداری شده و محلول استاندارد اولیه THM ها از انحلال ۲۵mg از هر کدام از ترکیبات توسط متانول در داخل یک بالن ژوژه ۲۵ml تهیه و در یخچال نگهداری گردید. محلول‌های استاندارد ثانویه (۱۰۰ng/ml) از رقیق کردن محلول استاندارد اولیه با آب و محلول‌های کار از آغشته کردن حجم‌های معینی از نمونه‌های آبی با مقدار مشخصی از محلول‌های استاندارد تهیه شدند. برای تهیه نمونه‌های آبی در تمام آزمایش‌ها از آب دوبار تقطیر شده استفاده گردید.

ابزار و تجهیزات

برای آنالیز تری‌هالومتان‌ها از کروماتوگراف-گازی HEWLETT PACKARD 6890 مجهز به

¹ interface



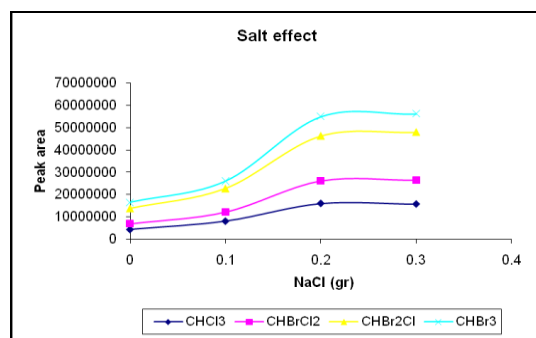
شکل ۱: اثر دما بر مقدار تری هالومتان‌های استخراج شده

غلظت ترکیبات $1 \mu\text{g/mL}$ ، زمان استخراج ۱۵ min، هم‌زدن با سرعت بیشینه و غلظت نمک 0.2 g/mL

همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش دما تا 40°C ، کارایی استخراج همه آنالیت‌ها افزایش می‌یابد. اما با افزایش بیش‌تر دما، کارایی استخراج تقریباً ثابت می‌ماند. بنابراین دمای 40°C به‌عنوان دمای بهینه استخراج تعیین شد.

اثر افزایش نمک سدیم کلرید بر کارایی استخراج تری هالومتان‌ها

افزایش نمک به نمونه‌های آبی باعث کاهش حلالیت ترکیبات آلی خنثی موجود در آب و در نتیجه موجب افزایش ثابت توزیع ترکیبات آلی بین فاز آبی و فاز پوشش فیبر می‌شود که این امر نیز سبب افزایش کارایی استخراج خواهد شد. برای بررسی اثر نمک، استخراج از محلول‌هایی با غلظت نمک در محدوده صفر تا 0.3 g/mL انجام گرفت (شکل ۲).



شکل ۲: اثر غلظت نمک بر مقدار تری هالومتان‌های استخراج شده

غلظت ترکیبات $1 \mu\text{g/mL}$ ، زمان استخراج ۱۵ min، استخراج در

دمای 40°C و هم‌زدن با سرعت بیشینه

تمایل آن‌ها به بافت انتخاب می‌شود. از طرفی شیوه استخراج فضای فوقانی را می‌توان برای استخراج آنالیت‌های فرار و نیمه‌فرار و هم‌چنین مواقعی که بافت نمونه پیچیده یا خشن باشد به‌کار برد. بنابراین شیوه ریز استخراج با فاز جامد از فضای فوقانی برای استخراج تری‌هالومتان‌ها به‌کار گرفته شده است.

بهینه‌سازی پارامترهای ریز استخراج با فاز جامد

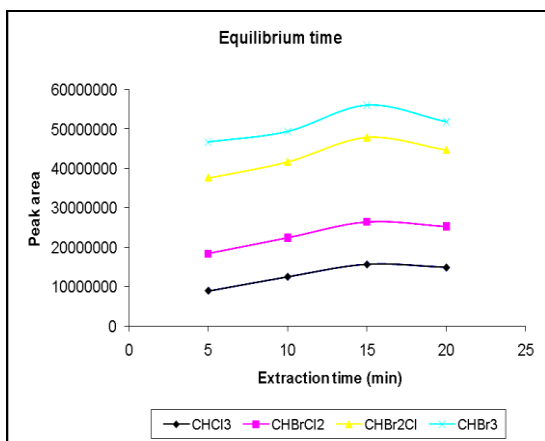
ریز استخراج با فاز جامد یک تکنیک تعادلی می‌باشد و عوامل مختلفی نظیر تغییر دما، افزایش نمک، تغییر pH و زمان استخراج می‌توانند سبب بهبود انتقال گونه‌ها از نمونه به فاز استخراج‌کننده گردد، که در نتیجه کارایی استخراج را بهبود می‌بخشند. از این‌رو اثر پارامترهای مختلف بر مقدار تری هالومتان‌های استخراج شده از فضای فوقانی نمونه‌های آبی بررسی شد [۱۳].

بهینه‌سازی دمای استخراج

دما یکی از مهم‌ترین پارامترهای موثر بر کارایی استخراج است. با افزایش دما، به‌دلیل افزایش مقدار K_{hs} ، انتقال آنالیت از نمونه‌های آبی به فضای فوقانی بهبود می‌یابد [۱۴]. ولی به‌دلیل گرمازا بودن فرآیند جذب ترکیبات بر روی فیبر SPME، با افزایش دما ضریب تقسیم ترکیبات بین پوشش فیبر و فضای فوقانی نمونه (K_{fs}) کاهش می‌یابد. بنابراین افزایش دما تا حدی سبب افزایش K_{fs} شده، ولی افزایش بیش‌تر آن موجب کاهش K_{fs} می‌شود [۱۵].

حاصل‌ضرب این دو ضریب تقسیم^۱ تعیین‌کننده کارایی استخراج می‌باشد. برای بررسی اثر دما بر روی کارایی، استخراج تری هالومتان‌ها در محدوده دمایی $60-27^\circ\text{C}$ انجام گرفت (شکل ۱).

^۱ $K_{fs} = K_{hs} \times K_{fh}$



شکل ۳. اثر زمان استخراج بر مقدار تری هالومتان‌های استخراج شده غلظت ترکیبات $1 \mu\text{g/mL}$ ، استخراج در دمای 40°C و هم‌زدن با سرعت پیشینه و غلظت نمک 0.2 g/mL

همان‌طوری که مشاهده می‌شود، با افزایش نمک تا 0.2 g/mL استخراج تمامی آنالیت‌ها افزایش می‌یابد در صورتی که، علی‌رغم افزایش مقدار آنالیت استخراج شده با افزایش نمک بیش از این مقدار برای برخی از آنالیت‌ها، مقدار استخراج آنالیت‌های دیگر کاهش می‌یابد. بنابراین مقدار نمک 0.2 g/mL به‌عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.

اثر زمان بر کارایی استخراج تری هالومتان‌ها

پس از بهینه‌کردن شرایط استخراج، یعنی دما و غلظت نمک، زمان لازم برای به‌تبادل رسیدن سیستم بررسی شده است. همان‌طوری که نشان می‌دهد، با افزایش زمان، کارایی استخراج افزایش می‌یابد. برای ترکیبات فرار زمان تعادل به‌سرعت فرا می‌رسد ولی برای ترکیبات با فراریت کمتر زمان تعادل طولانی‌تر می‌باشد. ولی در SPME می‌توان از زمان کوتاه‌تر (در مقایسه با زمان تعادل) برای استخراج ترکیبات استفاده کرد [۱۶]. البته هنگام به‌کار بردن زمان‌های استخراج کوتاه‌تر به‌جای زمان تعادل باید دقت نمود تا شیب منحنی کم بوده (به‌دلیل افزایش دقت روش) و زمان به‌کار برده شده در تمام آزمایش‌ها نیز ثابت باشد. برای بررسی اثر زمان بر مقدار تری هالومتان‌های استخراج‌شده به‌وسیله پوشش پلیمری از فضای فوقانی نمونه آبی، زمان استخراج در گستره ۵ تا ۲۰ دقیقه تغییر داده شد و کروماتوگرام حاصل از این آزمایش‌ها ثبت گردید. شکل ۳ منحنی حاصل از رسم مساحت سطح زیر پیک در کروماتوگرام بر حسب زمان استخراج مشاهده می‌شود. همان‌طوری که مشاهده می‌شود برای همه آنالیت‌ها، استخراج پس از ۱۵ دقیقه به تعادل رسیده است. بنابراین زمان استخراج ۱۵ دقیقه به‌عنوان زمان استخراج بهینه در نظر گرفته شد.

اثر دما و زمان و جذب بر کارایی استخراج تری هالومتان‌ها

تنظیم زمان و دمای واجذبی به‌منظور تضمین تکمیل فرآیند واجذب، بسیار مهم می‌باشد. دمای واجذبی به‌وسیله پایداری حرارتی پوشش جاذب محدود می‌شود و به‌کارگیری دمای خیلی بالا، موجب کم شدن عمر پوشش و هم‌چنین نشت ناشی از کنده‌شدن پلیمر و مشکلات ناشی از آن در جداسازی و کارهای کمی می‌شود، بنابراین از دماهای خیلی بالا نمی‌توان استفاده کرد. علاوه بر این، با افزایش دمای واجذبی، زمان واجذبی کاهش می‌یابد. هم‌چنان‌که دما افزایش می‌یابد، برای آنالیت‌های جذب سطحی شده به‌سرعت کاهش می‌یابد و در نتیجه واجذب آنالیت‌ها بهتر صورت می‌گیرد [۱۷]. دمای واجذبی 25°C به‌عنوان دمای بهینه انتخاب شد. در دمای واجذبی 25°C ، زمان واجذبی ۲ min انتخاب شدند.

داده‌های تجزیه‌ای حاصل از استخراج تری هالومتان‌ها

شکل ۴ کروماتوگرام حاصل از استخراج تری هالومتان‌ها را از ۵ mL نمونه آبی به‌روش SPME از فضای فوقانی نشان می‌دهد. برخی از پارامترهای تجزیه‌ای از قبیل زمان

جدول ۲- غلظت تری هالومتان‌ها بر حسب میکروگرم بر لیتر در شهر بابل

CHBr ₃	CHClBr ₂	CHCl ₂ Br	CHCl ₃	
۱/۶	۰/۷	یافت نشد	یافت نشد	خروجی مخزن
۰/۱	یافت نشد	یافت نشد	یافت نشد	آتش نشانی
۱/۶	۰/۷	یافت نشد	یافت نشد	فرمانداری
۲/۲	۱	یافت نشد	یافت نشد	پل سازه

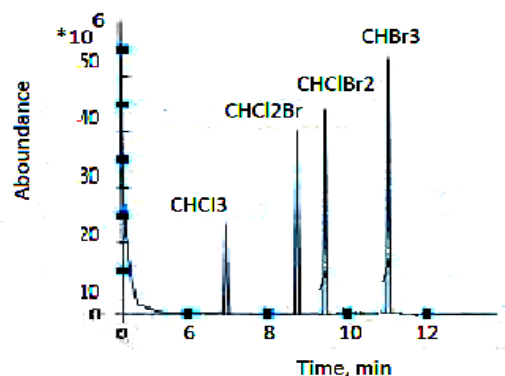
جدول ۳- غلظت تری هالومتان‌ها بر حسب میکروگرم بر لیتر در ماه تیر شهر ساری

CHBr ₃	CHClBr ₂	CHCl ₂ Br	CHCl ₃	
۱	یافت نشد	یافت نشد	یافت نشد	بلوار ارتش
۰/۹	۰/۸	یافت نشد	یافت نشد	بلوار کشاورز
یافت نشد	یافت نشد	یافت نشد	یافت نشد	چاه شماره ۱۷
۱/۶	۰/۴	یافت نشد	یافت نشد	خروجی مخزن لسانی

جدول ۴- غلظت تری هالومتان‌ها بر حسب میکروگرم بر لیتر در ماه تیر شهر بهشهر

CHBr ₃	CHClBr ₂	CHCl ₂ Br	CHCl ₃	
۵/۲	۱/۳	یافت نشد	یافت نشد	خروجی از مخزن
۱/۸	۰/۴	یافت نشد	یافت نشد	گرگی محله
۱/۸	۰/۴	یافت نشد	یافت نشد	خیابان قائم
۲/۲	۰/۹	یافت نشد	یافت نشد	محله زیروان

بازداری، حد تشخیص، گستره خطی نمودار کالیبراسیون، در جدول ۱ ارائه شده است.



شکل ۴: کروماتوگرام به دست آمده از ریز استخراج با فاز جامد فضای فوقانی تری هالومتان‌ها از نمونه آبی

غلظت ترکیبات ۱ μg/mL، زمان استخراج ۱۵min، دمای استخراج ۴۰°C و هم‌زدن با سرعت پیشینه و غلظت نمک ۰/۲ g/mL

جدول ۱- برخی از داده‌های تجزیه‌ای در اندازه‌گیری تری هالومتان‌های موجود در آب به روش SPME

از فضای فوقانی و کروماتوگرافی گازی- اسپکترومتر جرمی

Equation	R ²	LDR (ng/mL)	LOD (ng/mL)	RSD %	RT (min)	ترکیب
$y = 13649x - 68905$	۱	۲۰-۶۰۰	۴/۴	۵/۲	۶/۹	کلروفرم
$y = 30763x + 28188$	۰/۹۹۷۹	۲۰-۶۰۰	۲/۴	۳/۲	۸/۵	دی کلرو برمو متان
$y = 19981x - 17564$	۰/۹۹۹۷	۲۰-۶۰۰	۳/۸	۴/۳	۹/۵	کلرو دی برمو متان
$y = 34660x + 13240$	۰/۹۹۹۳	۲۰-۶۰۰	۱/۲	۱/۳	۱۱	تری برمو متان

نتایج آنالیز نمونه‌های آب شهرهای مختلف

تعیین غلظت تری هالومتان‌ها بر حسب میکروگرم بر لیتر در محازن و شبکه شهرهای بابل، ساری، بهشهر، نوشهر، رامسر با روش ریز استخراج فاز جامد و تحت شرایط بهینه شده انجام گرفت. نتایج آنالیز تری هالومتان‌ها در نمونه‌های آب شهرهای مختلف استان مازندران در جداول ۲ تا ۶ آورده شده است.

نتیجه گیری

بررسی نتایج آنالیز تری هالومتان‌ها در نمونه‌های آب شهرهای مختلف استان مازندران نشان می‌دهد که مقادیر تری هالومتان‌های موجود در نمونه‌های آب شرب به مراتب کم‌تر از مقادیر مجاز می‌باشد، در نتیجه کیفیت آب شرب شهرهای مورد بررسی استان مازندران از نظیر وجود تری-هالومتان‌ها بسیار مطلوب می‌باشد.

منابع

- [1] Joshph, AS., Nelson, LN., Franklin, JA., 2003, Environmental engineering. 3ed. Hoboken, New jersey, John Willy& Sons, p439-445.
- [2] Stevens, AA., Slocum, CJ., Seeger, DP., Robeck, GG., 1976, Chlorination of organics in drinking water. J. Am. Water Works Assoc. 68, 615.
- [3] Babcock, DB., Singer, PC., 1979, Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids. J. Am. Water Works Assoc; 71, 149.
- [4] Christman, RF., Norwood, DL., Millington, DS., Johnson, JD., 1983, Stevens AA. Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination. Env. Sci. Tech. 17, 625.
- [5] Lim, FY., Pauzi, A., Sadia, A., Basar, I., 2006, Dissolved organic matter and its impact on the chlorine demand of treated water. The Malaysian Journal of Analytical Sciences, 10(2): 243-250.
- [6] Singer PC., 1993, Formation and characterization of disinfection by-products, Safety of water disinfection: balancing microbial risks, G. F., Craun ed., Int. Life Sciences Inst. Press, Washington, D. C. 201-219.
- [7] Singer PC. Control of disinfection by-products in drinking water, J. Env. Eng. Jul/Aug 1994, 120.
- [8] Pourmoghaddas, H., Stevens, AA., 1995, Relationship between trihalomethanes and haloacetic acids with total organic halogen during chlorination. Water Research. 29, 2059-2062.
- [9] Lekkas, TD., 1996, Environmental Engineering I: Management of Water Resources. University of the Aegean. Department of Environmental Studies, Mytilene, Greece.
- [10] U.S. EPA., 1997, Summaries of new health effects data, Office of Science and Technology, Office of Water.
- [11] U.S. EPA., 1998, National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection By-Products Notice of Data Availability, Office of Ground Water and Drinking Water.
- [12] Industrial research and standard institute of Iran, physical and chemical quality of drinking water. Fifth edition. No 1053, Tehran, 1997.
- [13] Kuivinen, J., Johnsson, H., 1999, Determination of trihalomethanes and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gas-chromatography, Water Research, Volume 33, Issue 5, Pages 1201-1208.
- [14] Budziak, D., Carasek, E., 2007, Determination of trihalomethanes in drinking water from three different water sources in Florianopolis-Brazil using purge and trap and gas chromatography, Journal of the Brazilian Chemical Society, J. Braz. Chem. Soc. vol.18 no.4.
- [15] González-Gago, A., Manuel Marchante-Gayóna, J., Ignacio García Alonso, J., 2007, Determination of trihalomethanes in

جدول ۵- غلظت تری هالومتان‌ها بر حسب میکروگرم بر لیتر در ماه تیر

شهر نوشهر

CHBr ₃	CHClBr ₂	CHCl ₂ Br	CHCl ₃	
۲/۹	۰/۲	یافت نشد	یافت نشد	خروجی مخزن چشمه گردوک
۴/۷	یافت نشد	یافت نشد	یافت نشد	بهبخت آباد شبکه
۳	۰/۱	یافت نشد	یافت نشد	خروجی مخزن گردکل
۴/۸	یافت نشد	یافت نشد	یافت نشد	خروجی مخزن مطهری
۷/۶	۰/۴	یافت نشد	یافت نشد	خروجی مخزن شیلات

جدول ۶- غلظت تری هالومتان‌ها بر حسب میکروگرم بر لیتر در ماه مهر

شهر رامسر

CHBr ₃	CHClBr ₂	CHCl ₂ Br	CHCl ₃	
یافت نشد	۰/۵	۱/۱	۱/۱	خروجی مخزن اداره
یافت نشد	۰/۷	۱/۲	۰/۸	خروجی مخزن گالش محله غربی
یافت نشد	۰/۷	۱/۳	۱/۳	خروجی مخزن راضی محله
یافت نشد	یافت نشد	یافت نشد	یافت نشد	بازار لیماک

- drinking water by GC-ICP-MS using compound independent calibration with internal standard, *J. Anal. At.* 22, 1138-1144
- [16] Arthur, C. L. and Pawliszyn, J., 1990, Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers, *Anal. Chem.*, 62, 2145-2148.
- [17] Canuti, V., Conversano, M., Calzi, M.L., Heymann, H., Matthews, M.A., Ebeler, S.E., 2009, Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for profiling free volatile compounds in Cabernet Sauvignon grapes and wines. *Journal of Chromatography A*, 1216, 3012-3022 .
- [18] Spietelun, A., Pilarczyk, M., Kloskowski, A., Namieśnik, J., 2010, Current trends in solid-phase microextraction (SPME) fibre coatings, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 4524-4537.