

Dezinfekcijski nusprodukti u pitkim vodama

Leskovar, Leonarda

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:891956>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Leonarda Leskovar

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, kolovoz 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Leonarda Leskovar

Predala je izrađen završni rad dana: 5. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Krešimir Košutić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Leonard Bauer, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Sandra Babić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 10. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Leonarda Leskovar

DEZINFEKCIJSKI NUSPRODUKTI U PITKIM VODAMA
ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Krešimir Košutić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Leonard Bauer, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zagreb, 28. kolovoza 2024.

SAŽETAK

Dezinfekcijski nusprodukti u pitkim vodama

Prisutnost organske tvari u vodi u kontaktu s dezinfekcijskim sredstvima rezultira stvaranjem brojnih dezinfekcijskih nusprodukata (DNP) od kojih mnogi imaju potencijalno negativan učinak na ljudsko zdravlje. Glavni nusprodukti dezinfekcije voda za piće su trihalometani, halooctene kiseline, haloacetoni i haloketoni. Dugotrajno izlaganje spomenutim spojevima može rezultirati teškim zdravstvenim problemima ili kancerogenim učinkom. Trihalometani se povezuju s oštećenjem živčanog sustava, bubrega i reproduktivnom toksičnošću te s razvojnim i reproduktivnim poteškoćama. Halooctene kiseline u velikim koncentracijama djeluju negativno na reproduktivni sustav čovjeka te mogu uzrokovati probleme sa slezenom, jetrom i bubrezima. Upravo zbog toksičnog i mutagenog učinka nusprodukata dezinfekcije važno je njihovo reguliranje i uklanjanje iz voda za piće te bazenskih voda. Formiranje dezinfekcijskih nusprodukata ovisi o pH vrijednostima vode, njenoj temperaturi, količini prisutne organske tvari, vrsti primijenjenog dezinficijensa te vremenu kontakta. Kloriranje, najpoznatija i najjeftinija metoda dezinfekcije, stvara nusprodukte trihalometane (THM). Dezinfekcija klorovim dioksidom može rezultirati stvaranjem nusprodukata klorata i klorita. Ozoniranje može u vodi stvoriti bromate (BrO_3^-) koji su potencijalno kancerogeni, aldehide, koji su toksični u visokim koncentracijama te ketone, koji utječu na okus i miris vode. Analiza vode naprednim analitičkim tehnikama kao što su plinska i tekućinska kromatografija, mikroekstrakcijske tehnike, te njeno kontinuirano praćenje nužni su kako bi razine dezinfekcijskih produkata bile unutar granica određenih zakonom. Razvijene su učinkovite tehnike uklanjanja i regulacije DNP-a poput nanofiltracije, membranske separacije reverznom osmozom i fleksibilnom reverznom osmozom. U radu su obrađene najnovije spoznaje o pojavi i štetnosti DNP-a u pitkim vodama te mogućnostima njihovog uklanjanja iz voda.

Ključne riječi: dezinfekcijski nusprodukti, pitka voda, trihalometani, halooctene kiseline, haloacetoni, haloketoni, plinska kromatografija, tekućinska kromatografija, mikroekstrakcijske tehnike, nanofiltracija, membranska separacija reverznom osmozom, membranska separacija fleksibilnom reverznom osmozom

ABSTRACT

Disinfection by-products in potable waters

The presence of organic matter in water in contact with disinfectants results in the formation of numerous disinfection by-products (DBP), many of which have a potentially negative effect on human health. The main by-products of disinfection are trihalomethanes, haloacetic acids, haloacetonitrile and haloketones. Long-term exposure to the mentioned compounds can result in serious health problems or a carcinogenic effect. Trihalomethanes have been linked to bladder, colon and rectal cancer as well as developmental and reproductive problems. Haloacetic acids in high concentrations have a negative effect on the human reproductive system and can cause problems with the liver, spleen, and kidneys. Precisely because of the toxic and mutagenic effect of disinfection byproducts, it is important to regulate and remove them from potable waters and pool waters. The formation of disinfection by-products depends on the pH values of the water, its temperature, the amount of organic matter present, the type of disinfectant used and the contact time. Chlorination, the most famous and cheapest method of disinfection, creates trihalomethane (THM) byproducts. Disinfection with chlorine dioxide can result in the formation of chlorate and chlorite byproducts. Ozonation can create bromates (BrO_3^-) in water, which are potentially carcinogenic, aldehydes, which are toxic in high concentrations, and ketones, which affect the taste and smell of water. Water analysis using advanced analytical techniques such as gas and liquid chromatography, microextraction techniques, and its continuous monitoring are necessary to ensure that the levels of disinfectant products are within the limits set by law. Effective techniques for DBP removal and regulation have been developed, such as nanofiltration, reverse osmosis membrane separation, and flexible reverse osmosis. The paper will deal with the latest knowledgements about the occurrence and harmfulness of DBP in potable water and the possibilities of their removal from potable water.

Key words: organic matter, drinking water, disinfection by-products, trihalomethanes, haloacetic acids, haloacetonitrile, haloketones, gas chromatography, liquid chromatography, microextraction techniques, nanofiltration, membrane separation by reverse osmosis, membrane separation by flexible reverse osmosis

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Formiranje i nastajanje dezinfekcijskih nusprodukata	3
2.1.1. Reakcija stvaranja nusprodukata dezinfekcije: prirodna organska tvar (NOM) + klor	7
2.1.2. Utjecaj temperature na nastajanje DNP-a	8
2.1.3. Utjecaj pH vrijednosti na nastajanje DNP-a	9
2.1.4. Utjecaj trajanja procesa dezinfekcije	9
2.1.5. Pojava dezinfekcijskih produkata	9
2.2. Klasifikacija DNP-a	11
2.2.1. Trihalometani	11
2.2.2. Halooctene kiseline	14
2.2.3. Haloacetonitrili	16
2.2.4. Haloketoni	17
2.2.5. <i>N</i> -nitrozamini	17
2.3. Detekcija DNP-a	18
2.3.1. Uzimanje uzoraka vode	18
2.3.2. Analitičke metode	18
2.3.3. Analiza uzoraka	18
2.3.4. Plinska i tekućinska kromatografija	18
2.4. Novi trendovi detekcije i kemijske analize dezinfekcijskih nusprodukata	19
2.4.1. Mikroekstrakcija u krutoj fazi SPME	20
2.4.2. Ekstrakcija na rotirajućem disku, RDSE	20
2.4.3. Mikroekstrakcija jednom kapi, SDME	21
2.5. Uklanjanje i regulacija DNP-a	21
2.5.1. Uklanjanje prekursora DNP-a	21
2.5.2. Nanofiltracija	24
2.5.3. Tehnologija biofiltera koja dokazuje biorazgradnju nusprodukata dezinfekcije	25
2.6. Utjecaj dezinfekcijskih nusprodukata na čovjeka	27

2.6.1. Oralna izloženost dezinfekcijskim nusproduktima	28
2.6.2. Dermalna izloženost dezinfekcijskim nusproduktima	28
2.6.6. Udisanje DNP-a	28
2.6.7. Utjecaj klora na ljudski organizam	28
2.7. Nastanak DNP-a u bazenskim vodama	30
3. ZAKLJUČAK	33
4. POPIS SIMBOLA	34
5. LITERATURA	35

1. UVOD

U današnje vrijeme kada je onečišćenje postalo gotovo neizbježna pojava, važnost kvalitetne vode za piće ne može se zanemariti. Nedostatak kvalitetne pitke vode i onečišćenje vode mikrobima doveli su do toga da polovica stanovništva u zemljama u razvoju pati od zdravstvenih problema. Ovo pogoršanje kvalitete vode za piće može se pripisati nizu onečišćenja koja mogu biti fizičke, kemijske i biološke prirode. Pojava onečišćenja u pitkim vodama rezultat je procesa ispiranja tla, poljoprivrednog otjecanja, ispuštanja otpada iz postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda i štetnih kemikalija s područja odlagališta.

Prilikom dezinfekcije vode za piće, neophodnom koraku u obradi pitkih voda, dolazi do nastajanja neželjenih nusprodukata (DNP) kao što su trihalometani, haloketoni, kloriti (ClO_2^-), klorati (ClO_3^-), haloacetonitrili i halooctene kiseline. Otkriveni su sedamdesetih godina prošlog stoljeća. Sve većim razumijevanjem o njihovoj pojavi i utjecaju na zdravlje kontrola razina DNP-a postalo je jedno od glavnih izazova za industriju pitkih voda. Za razliku od većine drugih onečišćivala vode za piće, DNP-i nastaju primjenom dezinficijensa unutar postrojenja, kao rezultat konačnog procesa obrade vode za piće (dezinfekcija) i nastavljaju se stvarati u cijelom distribucijskom sustavu. Stoga, strategije kontrole nužno se usredotočuju na minimiziranje njihovog stvaranja. Oni nastaju zbog reakcije između korištenih dezinficijensa, na primjer, ozona, klora, UV zračenja, klorova dioksida i prirodne organske tvari prisutne u vodi. Mogu nastati i od onečišćivala kao što su pesticidi, antibakterijska sredstva, farmaceutici, tekstilne boje, bisfenol A, parabeni, toksini algi i drugo. Dezinfekcijska sredstva uklanjaju mikroorganizme te organska onečišćenja koja predstavljaju izvor zaštite i hrane mikroorganizmima. Dezinfekcija vode uključuje inaktivaciju patogena radi kontrole akutnih bolesti koje se prenose vodom.

Iako je u posljednja dva desetljeća došlo do povećane suradnje između kemičara, biologa, epidemiologa, inženjera i ostalih stručnjaka vezanih za ovu temu, za rješavanje rizika DNP-a te za određivanje onečišćivala u izvorskim i pitkim vodama potreban je novi integrirani pristup u svrhu smanjenja zdravstvenih rizika i osiguranja temelja za nove postupke dezinfekcije u 21. stoljeću. Klor je najčešće korišten primarni dezinficijens u svijetu. Od svoje prve uporabe kao primarnog dezinficijensa 1908. godine, koristi se širom svijeta u mnogim oblicima za zaštitu ljudi od bolesti koje se prenose vodom kao što su kolera, legioneloza, proljev i dizenterija. Klor reagira s organskom tvari u vodi i proizvodi štetne nusprodukte. Izloženost DNP-ima povezana je s raznim vrstama raka kod čovjeka i raznim indikacijama u trudnoći. Od njihovog otkrića u pitkoj vodi i s povećanjem razumijevanja

njihove pojave, formiranja i utjecaja na zdravlje, kontrola DNP-a postala je jedan od glavnih zadataka kad je u pitanju obrada pitke vode. Mnoge države diljem svijeta odlučile su regulirati DNP-e kako bi zaštitili javno zdravlje, što je zauzvrat stvorilo potrebu za istraživanjem i razvojem novih tehnologija. Svrha dezinfekcije vode je uništavanje spora i živih i patogenih organizama te zaštita distribucijske mreže od njihovog razvijanja. Većina poteškoća i problema povezanih s dezinfekcijom je raznolikost i otpornost na dezinfekciju pojedinih skupina patogenih organizama (virusi, bakterije, protozoe), različiti oblici njihove pojave (vegetativni, sporni), i oblici koje ovi patogeni poprimaju (flokulirani oblik, biofilmovi i drugo) i aktivacija kemijskih primjesa vode i stvaranje otrovnih produkata. Nakon provedbe procesa dezinfekcije potrebno je osigurati i rezidualni klor, kojim se osigurava ispravnost vode za piće i nakon postupka dezinfekcije. [1,2,3]

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Formiranje i nastajanje dezinfekcijskih nusprodukata

Ovisno o odabiru sredstva za dezinfekciju mogu nastati različiti nusprodukti. Na primjer, dezinfekcijom vode klorom u plinovitom stanju moguć je nastanak trihalometana, a kod upotrebe klorovog dioksida može doći do nastajanja klorata i klorita. Pri upotrebi NaOCl kao dezinfekcijskog sredstva moguće je nastajanje klorata. U vodi se također mogu pojaviti i detektirati kloramini, klorofenoli i drugi nepoznati produkti. Ozon stvara haloacetaldehide i halonitrometane i druge visoko oksidirajuće međuprodukte.

Dezinfekcijsko sredstvo	Reakcije u vodi
Ozon	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$
	$O_3 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow O_2 + 2OH^-$
klorov dioksid	$ClO_2 + 2H_2O + 5e^- \leftrightarrow Cl^- + 4OH^-$
	$ClO_{2(aq)} + e^- \leftrightarrow ClO^-$
hipokloritna kiselina	$HClO + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + H_2O$
Klor	$Cl_{2(aq)} + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$
Brom	$Br_{2(aq)} + 2e^- \leftrightarrow 2Br^-$
Hipoklorit	$ClO^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + 2OH^-$
Dikloramin	$NH_4Cl + 3H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2Cl^- + NH_4^+$
	$NH_4Cl + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 2Cl^- + NH_3 + 2OH^-$

Tablica 1. Reakcije u vodi s obzirom na korišteni dezinficijens[3]

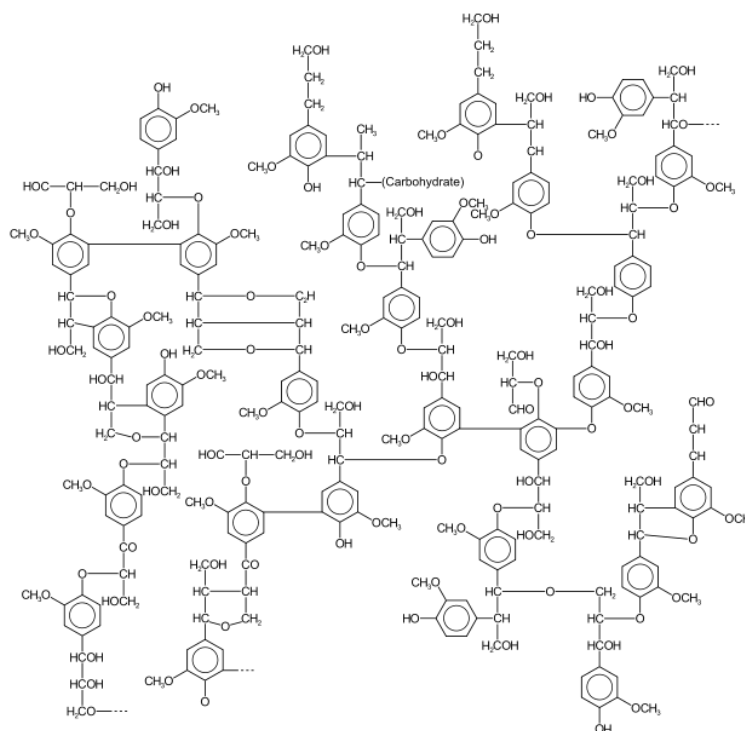
Prekursori za nastanak DNP-a su: prisutnost organske tvari, količina ukupnog organskog ugljika, bromidi, bromati, prisutnost huminskih kiselina i dr. Prirodna organska tvar (NOM) je smjesa mnogih kemijskih spojeva koji se općenito mogu podijeliti na hidrofilne spojeve (ugljikohidrate, aminokiseline ili karboksilne kiseline) i hidrofobne (huminska kiselina i fulvinske kiseline). Huminske i fulvinske kiseline pokazuju visoku reaktivnost s klorom i čine od 50% do 90% ukupnog otopljenog organskog ugljika (DOC) u rijekama i jezerima. Ostale frakcije otopljenog organskog ugljika uključuju hidrofilne kiseline (do 30%), ugljikohidrate (10%), jednostavne karboksilne kiseline (5%), i proteine/aminokiseline (5%). Huminske tvari su smjesa mnogih komponenata koje se ne mogu okarakterizirati jednom strukturnom formulom. One su aromatski kompleksi s aminokiselinama, aminošećerima, i peptidima. Huminske i fulvinske kiseline razlikuju se po molekulskim masama, broju i vrsti funkcionalnih

skupina (karboksilne i fenolne), te stupnju polimerizacije. Huminske kiseline treba ukloniti iz vode tijekom njezine obrade, jer su prekursori za stvaranje mutagenih i kancerogenih trihalometana (THM). One također sklapaju trajne veze s koloidnim česticama, što može uzrokovati замуćenje vode i hidrofilni karakter čime je otežana koagulacija. Reaktivnost ugljikohidrata i karboksilnih kiselina s klorom je niska i ne doprinosi stvaranju organoklornih spojeva. Međutim, hidrofilne kiseline, poput limunske kiseline i aminokiselina, reagiraju s klorom, proizvode kloroform i druge proizvode koji doprinose ukupnoj proizvodnji klorovodika. Prirodne organske tvari su organski prekursori DNP-a, dok je bromidni ion (Br⁻) anorganski prekursor.[3, 4]

Organski prekursori DNP-a	Anorganski prekursori DNP-a	Dezinfekcijska sredstva	Nusprodukti dezinfekcije
prirodna organska tvar	Bromid	klor	Trihalometani
organske tvari-alge	Jodid	kloramin	halooctene kiseline
	Nitrit	klor dioksid	Haloacetonitrili
		ozon	Halonitrometani
		UV- zračenje	

Tablica 2. Pregled određenih organskih i anorganskih prekursora dezinfekcijskih produkata, dezinfekcijskih sredstava i DNP-a [4]

Lignini su poznati prekursori stvaranja DNP-a u kopnenom ekosustavu. Ispiranje spojeva topljivih u vodi iz svježe, stare i degradirane biljne biomase u kontaktu s procjednom vodom je sveprisutan proces u kopnenim i vodenim sustavima. Lignina ima u izobilju u biljnoj biomasi, a po prirodi je inertan. Međutim, u podzemnim ili površinskim vodama, tijekom obrade, lignin može reagirati s dezinficijensima poput klora i broma, stvarajući DNP-e. Modeli lignina, ligninski polimeri i huminske tvari znatno doprinose stvaranju nusprodukata dezinfekcije. Potencijal lignina kao prekursora DNP-a određen je praćenjem razine pojedinačnih lignin-fenola i njihovih odgovarajućih DNP-a. Utvrđeno je da je model lignin fenola proizvodi višu razinu dikloroctene i trikloroctene kiseline (TCAA) tijekom kloriranja nego drugi oblici lignina. Lignin fenoli proizvode više DNP-a u usporedbi s ligninskim polimerima i huminskim tvarima te su glavni prekursori stvaranja trikloroctene kiseline.

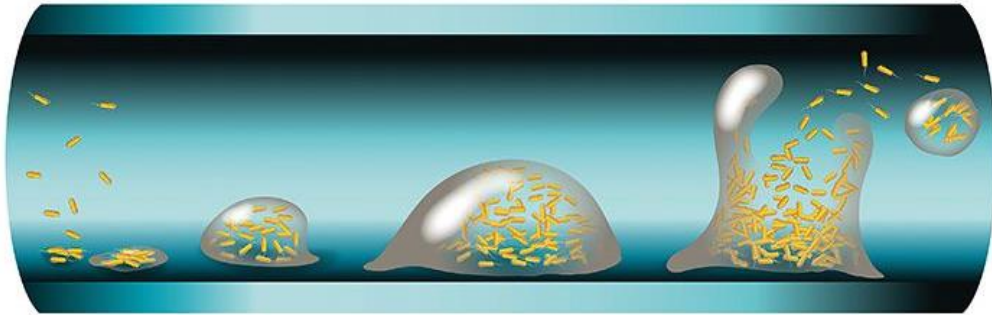


Slika 1. Molekulska struktura lignina [http://americandigest.org/sidelines/621px-Lignin_structure.svg-thumb.png]

Alge, kao prekursori nastajanja dezinfekcijskih nusprodukata predstavljaju izvor prirodne organske tvari. Cijanobakterije proizvode različite organske metabolite poput cijanotoksina i mogu utjecati na okus i miris vode za piće. Oslobađanje intracelularne i izvanstanične organske tvari uslijed oksidacije klorom i ozonom također doprinosi formiranju DNP-a. Istraživanja su pokazala da cijanobakterijske stanice služe kao prekursori ugljikovih DNP-a (THM i HAA) i dušikovih DBP (haloacetonitrila (HAN), halonitrometana, cijanogenida, itd.). Ranije studije ispitivale su stvaranje ugljikovih i dušikovih DNP-a tijekom kloriranja ili kloraminiranja unutarstanične organske tvari iz *Microcystis aeruginosa*, *Oscillatoria* sp. (OSC), i *Lyngbya* sp. THM-i, HAA-e i HAN-i bili su najzastupljeniji otkriveni DNP-i.[3]

Vodeni biofilmovi nastaju složenom interakcijom između mikroorganizama i površine koristeći izvanstanični matriks koji uključuje polimere poput nukleinskih kiselina, lipida, proteina i polisaharida. Ovi biofilmovi, prisutni u distribucijskim sustavima pitke vode, sudjeluju u procesima poput kruženja hranjivih tvari i biološkom blokiranju (engl. 'biofouling'), ali također predstavljaju izazov za održavanje kvalitete pitke vode. Istraživanja su pokazala da tretmani biofilмова klorom ili kloraminom dovode do stvaranja DNP-a kao što su THM i HAA. Mehanizam stvaranja DNP-a iz biofilma razlikuje se od onog iz prirodne organske tvari. Bakterijski izvanstanični polimeri u biofilmovima otežavaju jednoliku distribuciju

dezinficijensa, dok mikrobnе stanice u biofilmovima istovremeno troše rezidualne dezinficijense. To uzrokuje potrebu za dodatnim dezinficijensima kako bi se održala sterilnost, što povećava šanse za stvaranje nusprodukata dezinfekcije. Znanstvenici su proučavali utjecaj bakterijskog izvanstaničnog polisaharida na stvaranje ugljikovih i dušikovih DNP-a koristeći različite sojeve *Pseudomonas*. Reakcija klora s biomasom koju proizvodi *Pseudomonas* rezultirala je stvaranjem različitih vrsta C-DNP-a i N-DNP-a. Upotreba viška klora za dezinfekciju dovela je do stvaranja trihalometana i dikloroctene kiseline. [3]



Slika 2. Formiranje biofilma

[<https://img.wattagnet.com/files/base/wattglobalmedia/all/image/2020/01/an.Biofilm-formation-1.jpg?auto=format%2Ccompress&q=70&w=880>]

Prekursori stvaranja THM-a su uglavnom huminske kiseline i drugi organski spojevi niske molekulske mase, uključujući klorofil, metabolite vodenih organizama, alifatske hidroksilne kiseline, mono-, di- i trikarkoksilne kiseline i aromatske karbociklične kiseline. Izvor organskog ugljika za reakcije stvaranja nusprodukata kloriranja mogu biti spojevi antropogenog podrijetla, primjerice fenoli. Stvaranjem THM-a nastaje niz drugih organoklornih spojeva koji značajno utječu na organoleptička svojstva vode: miris, boja, zamućenost, temperatura i okus. Proces njihovog stvaranja traje sve dok se ne potroši jedna od komponenti reakcije, klor ili organska tvar. Što je lošija kvaliteta vode podvrgnute dezinfekciji klorom, to se stvara više štetnih trihalometana. Mjera ukupne količine organohalogenih spojeva u vodi nakon kloriranja naziva se ukupni organski klor (TOX). Koncentracija TOX-a obično je tri do četiri puta veća od koncentracije THM-a. TOX uključuje:

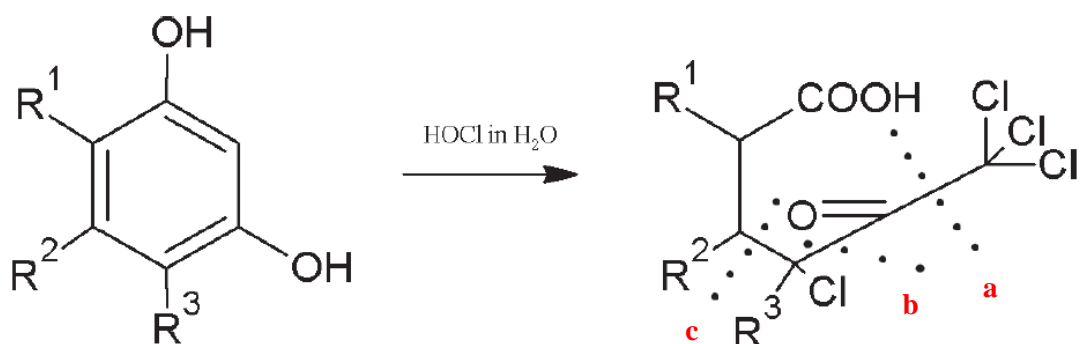
1. Hlapljive haloorganske spojeve (VOX) poput kloroforma, bromoforma tetraklormetana, vinil klorida, diklorometana, dikloretilena, dibromoklorometana i dikloretilena,

2. Nehlapljive haloorganske spojeve (NVOX) poput haloketona, haloacetonitrila, halogeniranih fenola, 1,1-dikloropropana, 1,1,1-trikloropropanona, derivata karboksilne kiseline i ftalata.

Nehlapljivi haloorganski spojevi čine 70-80% ukupnog organskog klora (VOX predstavlja od 20% do 30% TOX). Većina nusprodukata reakcija s klorom su kloroorganski spojevi, međutim, pod utjecajem ove vrste oksidansa u njegovoj strukturi nastaje i spoj bez klora, među ostalim aldehidi ili karboksilne kiseline. Halogenirani organski nusproizvodi nastaju u vodi ako prirodna organska tvar stupa u interakciju sa slobodnim klorom ili slobodnim bromom. Reakcije jakih oksidansa s prirodnom organskom tvari također rezultiraju nehalogeniranim DNP-ima, posebno ako se koriste oksidansi bez klora kao što su ozon i perokson. Često nehalogenirani DNP-i uključuju aldehide, ketone, organske kiseline, amonijak i vodikov peroksid. Ozon ili slobodni klor oksidiraju Br^- za proizvodnju bromiranih DNP-a kao što su bromatni ion, bromoform, cijanogen bromid, bromopikrin i bromirana octena kiselina.[3]

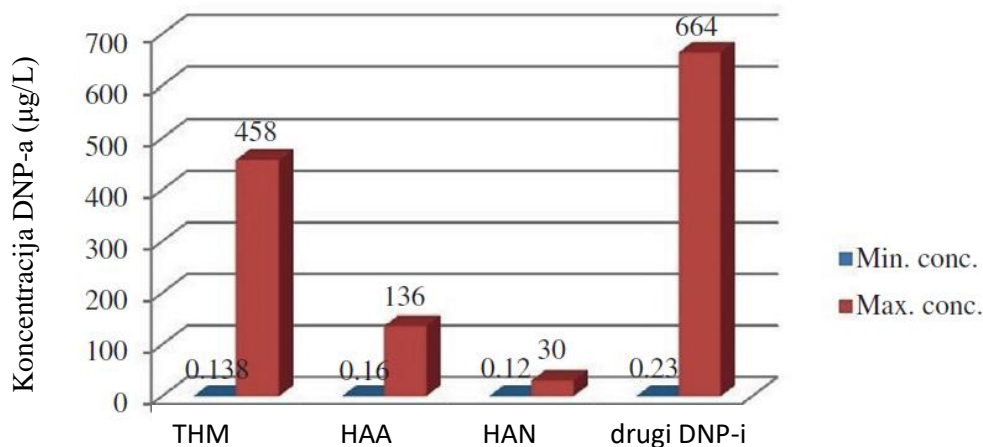
2.2. Reakcija stvaranja nusprodukata dezinfekcije: prirodna organska tvar (NOM) + klor

Prisutnost organske tvari prvenstveno potječe od ispranih spojeva tanina iz lišća i tla. Navedeni spojevi imaju strukturu polifenolnih prstenova (molekule tipa rezorcinola). Primarni nusprodukti dezinfekcije nastaju kao posljedica loma polifenolnog prstena djelovanjem klora. Na slici su prikazani mogući ishodi pucanja prstena. Ako lom nastaje načinom a, dolazi do formiranja halometana. Načinom b formiraju se haloctene kiseline, a načinom c haloketoni. [5]



Slika 3. Mehanizmi formiranja nusprodukata dezinfekcije [1]

Iz primarnih DNP-a i reakcije s bromom i jodom dalje nastaju sekundarni DNP-i koji posjeduju veću opasnost za zdravlje zbog toksičnosti u atomima broma i joda.



Slika 4. Minimalne i maksimalne koncentracije dezinfekcijskih nusprodukata u vodi

Legenda: HAA, Halooctena kiselina; HAN, haloacetonitril; THM, trihalometan [3]

Formiranje nusprodukata također ovisi o temperaturi i pH vrijednosti vode, alkalitetu, vremenu kontakta dezinfekcijskog sredstva sa vodom, količini korištenog i rezidualnog dezinfekcijskog sredstva. [1]

2.1.2. Utjecaj temperature na nastajanje DNP-a

U ljetnim mjesecima, pri višim temperaturama zabilježene su više koncentracije dezinfekcijskih nusprodukata kao rezultat povišenog broja ukupnog organskog ugljika, veće aktivnosti mikroba te učestalih reakcija odgovornih za formiranje DNP-a. [1]

Pri višim temperaturama, reakcija dezinfekcije odvija se brže te zahtijeva veću koncentraciju dezinfekcijskog sredstva potrebnog za ispravan dezinfekcijski proces.

Stopa formiranja trihalometana, halooctenih kiselina, bromatnog iona i haloacetonitrila raste s povišenjem temperature. Količina stvorenih haloketona viša je pri nižoj temperaturi, dok je koncentracija drugih dezinfekcijskih nusprodukata nepromijenjena. Ovi rezultati sugeriraju da viša temperatura omogućuje brže formiranje haloketona u usporedbi s drugim nusproduktima. U studijama o učinku temperature na formiranje trihalometana otkrivena je Arrheniusova ovisnost između konstante brzine i temperature za aktivacijsku energiju od 10-20 kJ/mol. Utjecaj temperature na stvaranje THM bio je najjači prilikom duljeg kontaktnog vremena reakcije. Vrlo reaktivni spojevi koji se brzo stvaraju tvore DNP-e

bez obzira na temperaturu. S druge strane, polako formirajući spojevi zahtijevaju veću aktivacijsku energiju, a povećanje temperature osigurava im tu potrebu. Osim kinetike reakcije, temperatura izvorne vode također može utjecati na učinkovitost dezinfekcije. [6]

2.1.3. Utjecaj pH vrijednosti na formiranje DNP-a

Pojedine države odredile su raspone pH vrijednosti u vodi prilikom dezinfekcije: SAD, Australija, Kanada i Singapur 7.2-7.8, Njemačka 6.5-7.6, Španjolska 6.8-8.0 i Kina 6.0-9.0. [7]

Stopa povećanja nastanka trihalometana raste porastom pH vrijednosti, i to čak trostruko po jedinici pH vrijednosti. Općenito, povišenje pH povezuje se sa povećanjem koncentracije THM-a i smanjenjem koncentracije halooctenih kiselina (pH primarno utječe na TCA), haloacetonitrila i haloketona. Koncentracije TCA imaju tendenciju porasta u vodama s pH nižim od 8.0. Nije primijećena jaka veza između koncentracija HAN-a i pH tijekom vremena. Unutar približnog pH raspona 7–8,5, koncentracije HAN-a lagano su rasle tijekom vremena. Budući da se haloacetonitrili podvrgavaju bazno-katalitičkoj hidrolizi i identificirani su kao intermedijeri u nastajanju kloroforma, očekivan bi bio trend smanjenja koncentracije HAN-a s porastom pH. Stoga ovi spojevi mogu biti nestabilni u prisutnosti slobodnog klora ili u bazičnim uvjetima. Nakon početnog razdoblja formiranja, koncentracije haloacetonitrila i haloketona se izjednačavaju ili počinju opadati tijekom preostalog reakcijskog razdoblja. Zaključuje se da bazno katalizirana hidroliza možda nije značajan mehanizam reakcije za relativno niske pH izvore. [6]

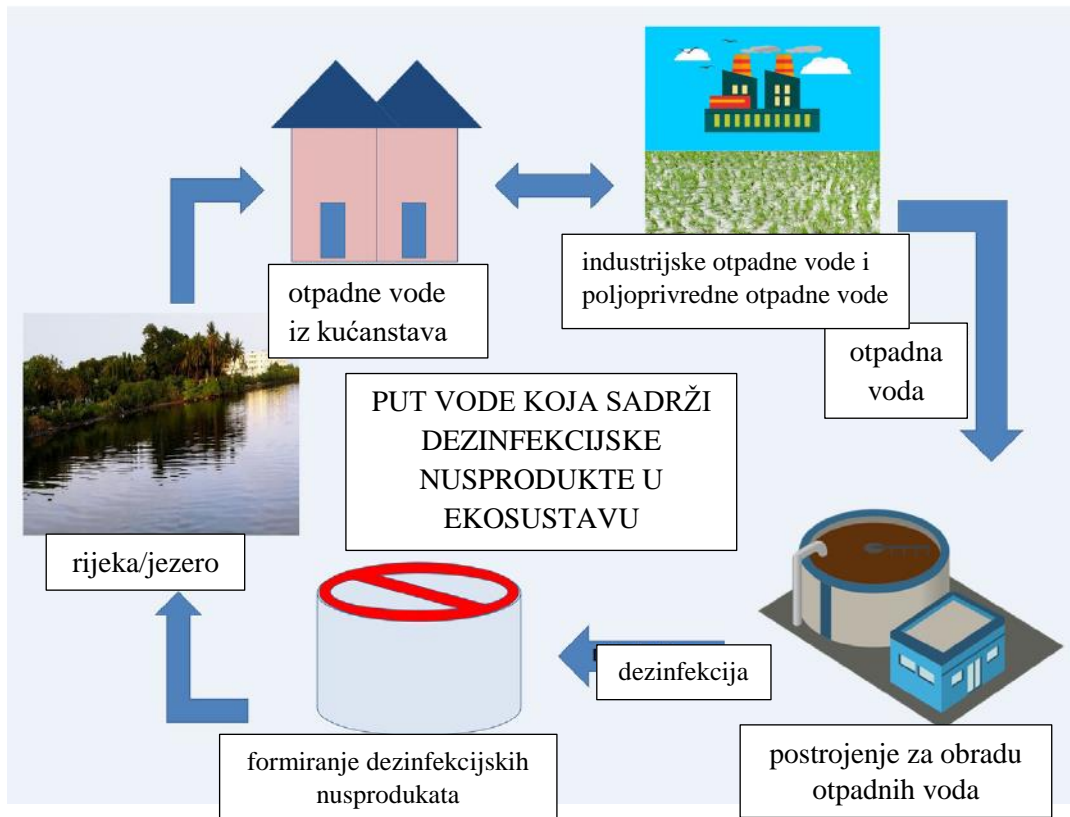
2.1.4. Utjecaj trajanja procesa dezinfekcije tj. kontaktnog vremena reakcije na nastanak DNP-a

Prilikom kraćeg trajanja reakcije, mogu se formirati veće koncentracije trihalometana i halooctenih kiselina. Kod duljeg trajanja dezinfekcije neki privremeni oblici nusprodukata mogu se pretvoriti u krajnje dezinfekcijske nusprodukte, npr. tribromoctena kiselina ili bromoform. Haloacetonitrili i haloketoni se razgrađuju.

2.1.5. Pojava dezinfekcijskih produkata

Vjeruje se da se dezinfekcijski nusprodukti stvaraju dok je pročišćena voda u distribucijskom sustavu, ali oni se mogu formirati dok se voda još uvijek tretira, ovisno o lokaciji dodanog dezinficijensa te također u spremnicima za skladištenje koji se obično nazivaju čistim bunarima. Važno je napomenuti da neka vodovodna poduzeća mogu imati

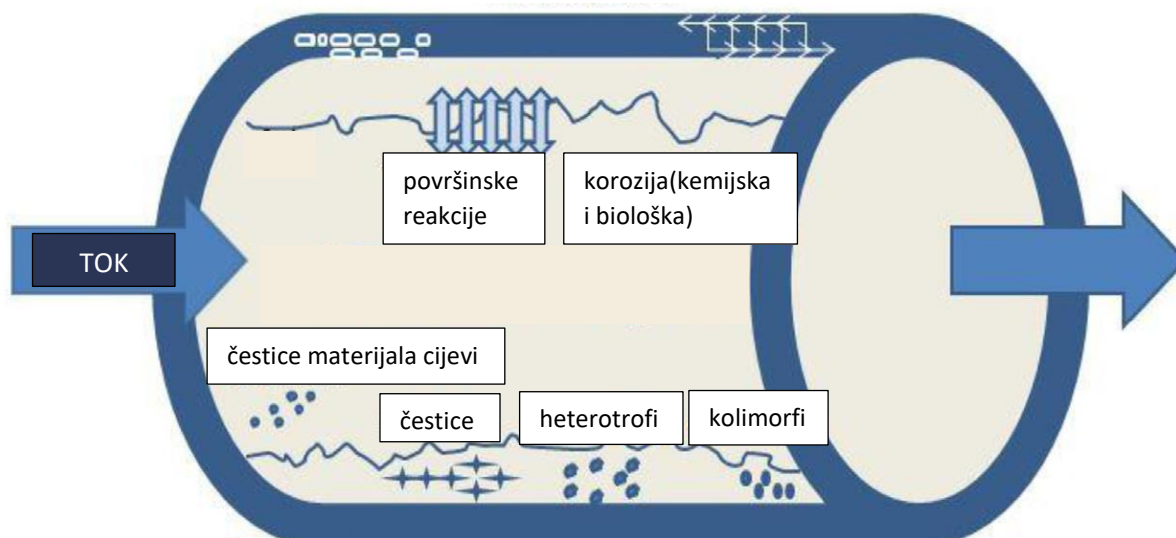
čak 50% maksimalne granice onečišćivala DNP-a koji nastaju čak i prije nego što pročišćena voda napusti postrojenje za pročišćavanje.



Slika 5. Ciklus širenja DNP-a kroz vodeni sustav [3]

Pojava DNP-a u distribucijskim sustavima složen je proces. Površine cijevi igraju veliku ulogu u stvaranju štetnih nusprodukata dezinfekcije koji se javljaju tijekom procesa obrade vode. Čak i vodovodi srednje veličine mogu imati stotine km cijevi izrađenih od različitih vrsta materijala, od novo obloženih cijevi do neobloženih cijevi koje su starije od 50 godina. Pojavljuju se mnoge prilike za promjenu kvalitete vode dok se ona kreće između postrojenja za pročišćavanje i korisnika. Ukrižene veze, kvarovi na barijerama za pročišćavanje i transformacije u masovnoj fazi mogu pogoršati kvalitetu vode. Korozija, ispiranje materijala cijevi i stvaranje biofilma te struganje mogu se pojaviti na stjenkama cijevi i podložni su promjenama s promjenama materijala. Može se razmotriti distribucijski sustav kao reaktor u kojem kamenac, površinske reakcije, kemijska i biološka korozija, odvajanje čestica, heterotrofi i koliformi igraju ulogu u utjecaju na kvalitetu distribuirane vode u smislu ostataka klora i trihalometana. [3]

POVRŠINA CIJEVI



Slika 6. Kemija vode u vodovodnim cjevima [3]

2.2. Klasifikacija dezinfekcijskih nusprodukata

Do danas je identificirano preko 700 dezinfekcijskih nusprodukata. Kao rezultat složenog sastava otopljene organske tvari (DOM), znatan udio DNP-a još uvijek nije identificiran, a procjenjuje se da ti nepoznati spojevi čine veći dio ukupnog opterećenja dezinfekcijskim nusproduktima. Trihalometani i haloctene kiseline su dvije najzastupljenije klase DNP-a u kloriranoj pitkoj vodi, predstavljajući najveći udio otkrivenih DNP-a. Ipak, zbroj kvantificiranih halogeniranih nusprodukata dezinfekcije obično čini samo približno 30-60% ukupnih organskih halogenida (TOX), što znači da oko 40-70% halogeniranih DNP-a ostaje neidentificirano. Međutim, smatra se da je nepoznati dio najvjerojatnije sastavljen pretežno od halogeniranih makromolekula koje možda nisu biološki aktivne. [7] Četiri glavne skupine nusprodukata dezinfekcije ujedno su i najviše istražene: halometani, haloctene kiseline, haloacetonitrili i haloketoni.

2.2.1. TRIHALOMETANI

Trihalometani su najrašireniji dezinfekcijski nusprodukti kloriranja te spadaju u lako hlapljive ugljikovodike. U trihalometane spadaju kloroform, bromdiklormetan, dibromklormetan i tribrommetan. Navedeni spojevi su pri sobnoj temperaturi u tekućem stanju. Po kemijskoj strukturi su metani kojima su 3 od 4 vodikova atoma zamijenjena halogenim atomima: fluorom, klorom, bromom, jodom ili kombinacijom navedenih atoma.

Opća formula trihalometana je CHX_3 , gdje X predstavlja halogeni atom. Prisutnost bromida i otopljene organske tvari poput huminske kiseline u pitkoj vodi doprinosi nastanku trihalometana. Koncentracije CHCl_3 se smanjuju prisustvom bromida te je veći udio nastalih bromiranih THM-a. Hipobromna kiselina nastaje kada se klor koristi kao dezinficijens u prisutnosti bromida. Ona reagira s prirodnom otopljenom organskom tvari, tj. stvara bromirane i miješane nusprodukte klora i broma kao što su CHBr_3 , CHBrCl_2 i CHClBr_2 . Formiranje kloriranih, bromiranih i miješani klorbromo nusprodukata ovisi o omjerima HOCl/Br_2 , Br_2/DOM , i $\text{Br}_2/\text{slobodni klor}$.

Što je veća koncentracija organske tvari u vodi, bit će veća i koncentracija trihalometana, kao posljedica reakcije između organske tvari i klora korištenog za dezinfekciju. Otopljene organske tvari su hidrofilne i hidrofobne prirode i kategorizirane su u dvije vrste, huminske tvari (fulvinske i huminske kiseline) i nehuminske tvari (ugljikohidrati, aminokiseline i lipidi) gdje su huminske kiseline poznate kao glavni prekursori za nastanak dezinfekcijskih nusprodukata, a nehuminske tvari općenito su biorazgradive prirode. Koncentracija trihalometana je viša u dezinficiranoj vodi nego na mjestu obrade vode jer reakcija nastajanja trihalometana tj. reakcija između prekursora i dezinficijensa s klorom može trajati i do nekoliko dana, tj. sve dok se prekursor ili klor ne potroši. Tijekom kloriranja, ishod elektrofilnih napada na organsku tvar uvelike ovisi o uključenim reaktantima (klor, klorov monoksid) i uvjetima reakcije tj. je li primijenjena oksidacija, adicija ili supstitucija. [3]

Jodo-trihalometani nastaju oksidacijom jodida u hipojodastu kiselinu (HOI) pomoću oksidansa koji se koristi u procesu dezinfekcije i naknadnom reakcijom HOI s prirodnom organskom tvari (NOM) prisutnom u izvornoj vodi. Jodid se prirodno pojavljuje u vodama, a veće koncentracije obično se nalaze u vodama koje su u blizini morske vode ili u prisutnosti kopnenih naslaga soli. Koncentracije joda usporedive s onima koje se obično nalaze u morskim vodama također su zabilježene u nekim kopnenim površinskim vodama. U prisutnosti slobodnog klora (hipoklorne kiseline- HOCl), HOI može oksidirati u jodat (IO_3^-). Reakcija slobodnog klora s HOI smanjuje mogućnost stvaranja jodo-THM-a u procesima dezinfekcije vode za piće upotrebom klora, iako je i u takvim slučajevima zabilježeno stvaranje jodo-THM-a. Nasuprot tome, monokloramin je slabiji oksidans od klora te je HOI mnogo stabilnija u njegovoj prisutnosti, što pogoduje reakciji HOI s prirodnom organskom tvari. Navedeno rezultira većim potencijalom stvaranja jodo-THM u obradi vode u sustavima koji koriste kloramine. Zapravo, stvaranje jodo-THM-a u postrojenjima za pročišćavanje vode koje koriste kloramin prijavljeno je u mnogim

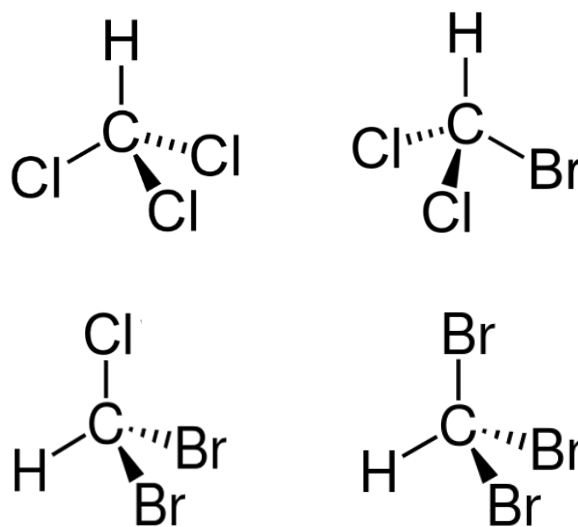
zemljama. U nekim slučajevima dovodi do problema s okusom i mirisom povezanih sa stvaranjem jodoforma (TIM). U postrojenjima za obradu vode koja koriste kloramine, predviđeno je stvaranje jodo-THM-a i utvrđeno da je u korelaciji s dopuštenim vremenom kontakta slobodnog klora prije dodavanja amonijaka. U postupcima obrade koji dopuštaju dulje kontaktno vrijeme reakcije proizvode se niže koncentracije jodo-THM-a. U postrojenjima za vodu koja koriste izvorsku vodu zajedno sa prirodno prisutnim amonijakom, kloramini nastaju odmah nakon dodavanja klora. Nacionalno istraživanje nusprodukata dezinfekcije u kanadskoj vodi za piće (2009.-2010.) istraživalo je 65 postrojenja za pročišćavanje vode i njihove distribucijske sustave diljem Kanade.[1] Provedeno je prvo istraživanje jodo-THM-a (diklorjodometana (DCIM), dibromojodometana (DBIM) bromklorojodometana (BCIM), klorodijodometana (CDIM), bromodijodometana (BDIM) i TIM-a . Određivana je i koncentracija bromida, jodida i ukupnog joda. Ukupne koncentracije jodo-THM kretale su se od 0,02 $\mu\text{g L}^{-1}$ (granica detekcije metode (MDL) do 21,66 $\mu\text{g L}^{-1}$, s maksimalnom koncentracijom utvrđenom na mjestu gdje je detektirano svih šest jodo-trihlometana. Više od 90% ukupnih koncentracija jodo-THM pronađenih u istraživanim sustavima bilo je ispod 1 $\mu\text{g L}^{-1}$.

U 12 od 65 postrojenja za pročišćavanje vode istraženih tijekom ovog istraživanja koristilo je kloramine kao sekundarna sredstva za dezinfekciju. Najveće koncentracije ukupnog jodo-THM ($>5 \mu\text{g L}^{-1}$) detektirane su u sustavima koji su koristili izvorsku vodu s koncentracijom natrija preko 200 mg L^{-1} , prirodno prisutnim amonijakom i gdje su kloramini korišteni kao sekundarni dezinficijens. Usprkos tome, ne postoji povezanost između upotrebe samih kloramina i stvaranja jodo-THM-a u koncentracijama iznad 1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Glavni cilj istraživanja bio je na vodenim sustavima koji koriste izvorsku vodu s povišenim sadržajem natrija ($>200 \text{mg L}^{-1}$) i prirodnog amonijaka. Koncentracija natrija smatrala se samo markerom za prisutnost visoke koncentracije bromida i jodida u izvornoj vodi. Koncentracija natrija nije doprinosila stvaranju jodo-THM-a tijekom obrade vode. Studija je također istraživala pojavu drugih DBP-a u nastajanju kao što je cijanogen klorid (CNCl); cijanogen bromid (CNBr); nitrozamini, bromat i perklorat.

Spomenuto istraživanje je pokazalo da izvorske vode s koncentracijom natrija većom od 200 mg L^{-1} i u kojima je prisutan prirodni amonijak imaju znatno povećanu vjerojatnost stvaranja ukupne koncentracije jodo-THM-a veće od 1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Zbog toksičnosti jodo-THM-a njihovo formiranje treba uzeti u obzir prilikom donošenja odluka o dezinfekciji izvorskih voda s visokim sadržajem natrija i prirodno prisutnog amonijaka. Jodoform najviše pridonosi ukupnoj koncentraciji jodo-THM-a. Čak i pri vrlo niskim koncentracijama,

formiranje jodoforma uzrokuje probleme mirisa i okusa koji mogu dovesti do manje upotrebe distribuirane vode za piće od strane stanovništva. Na temelju rezultata istraživanja koja su provedena u različitim zemljopisnim regijama, dobiveno je da su koncentracije natrija iznad 200 mg L^{-1} i prisutnost amonijaka u izvorskoj vodi dobri kriteriji za odabir tretmana vode sustava koji mogu imati visok potencijal za stvaranje jodo-THM-a. Ovo dodatno podupire potrebu za sustavima za pročišćavanje vode za ispitivanje prirodnog amonijaka, posebno za one sustave koji se opskrbljuju izvorskom vodom koja sadrži visoke koncentracije natrija. Tamo gdje se koriste izvorne vode s visokim koncentracijama natrija i prirodno prisutnog amonijaka, treba razmotriti ispitivanje prisutnosti jodo-THM u tretiranoj i distribuiranoj vodi.

Trihalometani su prepoznati kao kancerogeni, genotoksični i mutageni. Štete vodenim organizmima, a imaju i negativne posljedice na ljudsko zdravlje. Antropogene aktivnosti kao što su obrada vode kloriranjem, kemijska proizvodna postrojenja, spalionice otpada, tvornice papira i celuloze, paste za zube, sirupi protiv kašlja te kirurški anestetici značajni su izvori kloroforma. Najčešća izloženost ljudi trihalometanima je unosom vode za piće, kroz isparavanje DNP-a tijekom kuhanja, kupanja, tuširanja itd. Maksimalno dopuštena razina onečišćenja vode za piće trihalometanima iznosi $80 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. [1,3]



Slika 7. Kemijske strukture nekih trihalometana: kloroform (CHCl_3), bromodiklormetan (CHBrCl_2), klorodibromometan (CHBr_2Cl), bromoform (CHBr_3). [8]

2.2.2. HALOOCETENE KISELINE

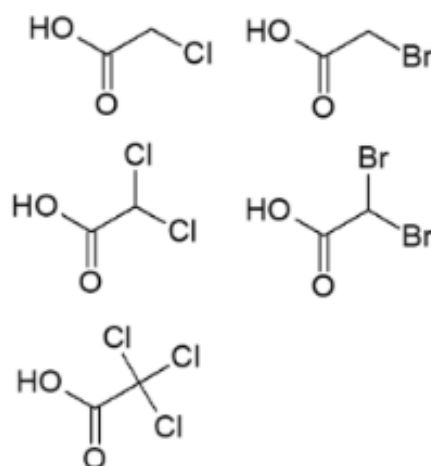
To su stabilni i nehlapljivi spojevi, nusprodukti kloriranja vode za piće koja sadrži organske tvari. Dikloroacetene kiseline i trikloroacetene kiseline su najzastupljenije, dok se

druge haloctene kiseline kao što je bromokloroctena kiselina, dibromoctena kiselina, monokloroctena kiselina i monobromoctena kiselina nalaze u nižim koncentracijama. Formiranje tih kiselina posljedica je prisutnosti anorganskih vrsta, na primjer bromida, u površinskim i podzemnim vodama. Prirodne organske tvari prisutne u vodi oksidiraju uz prisutnost dezinficijensa koji sadrži halogene vrste koje vode do stvaranja haloctenih kiselina. U atmosferi one prirodno nastaju tijekom fotokemijske razgradnje kloriranih otapala. Postoji nekoliko čimbenika koji utječu na njihov nastanak: pH, temperatura, godišnje doba, vrijeme kontakta, koncentracija klorida i bromida itd.

Duljim vremenom kontakta i povećanjem temperature povećava se stvaranje haloctenih kiselina. U vremenu ljetnih mjeseci razina organske tvari raste, što rezultira povećanjem rast mikroba za koji je potrebno više klora. Povećana koncentracija klora uzrokuje povećanje koncentracije haloctenih kiselina.

Prisutnost haloctenih kiselina u pitkoj vodi i otpadnim vodama ozbiljno utječe na ljudsko zdravlje i ekosustav. Bromirane haloctene kiseline općenito su više citotoksične i mutagene od kloriranih haloctenih kiselina. Nadalje, jodom supstituirane haloctene kiseline toksičnije su od njihovih odgovarajućih bromiranih i kloriranih analoga. Propisana je maksimalna dozvoljena koncentracija od $60 \mu\text{g L}^{-1}$ za pet vrsta kiselina koje se često pojavljuju u vodi za piće.

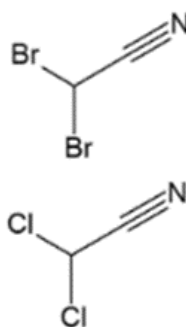
Otkrivene su različite metode uklanjanja viška haloctenih kiselina u tretiranoj pitkoj vodi kao što su biosorpcija, biotička razgradnja, abiotička razgradnja pomoću metalnih iona, filtri s bioaktivnim ugljenom, ozonizacija, nanofiltracija. [1,3]



Slika 8. Kemijske strukture haloctenih kiselina: monokloroctena kiselina ($\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$), dikloroctena kiselina ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$), trikloroctena kiselina ($\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$), monobromoctena kiselina ($\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}_2$), dibromoctena kiselina ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$). [8]

2.2.3. HALOACETONITRILI

Haloacetonitrili nastaju reakcijom između dezinficijensa (npr. klora, kloramina, klorova dioksida, ozona) s otopljenim dušikovim prekursorima kao što su aminokiseline u vodi za piće. Kloramini igraju glavnu ulogu u povećanju razine haloacetonitrila u pitkoj vodi. U haloacetonitrile spadaju: bromoacetonitrili, kloroacetonitrili, dibromoacetonitril, dikloroacetonitril, trikloroacetonitril i bromokloroacetonitril. Od prethodno navedenih vrsta, dikloroacetonitril je dominantna vrsta haloacetonitrila otkrivenih u pitkoj vodi.



Slika 9. Kemijske strukture haloacetonitrila: dibromoacetonitril (C_2HBr_2N), dikloroacetonitril (C_2HCl_2N) [8]

Pojava cvjetanja algi i komunalne otpadne vode rezultiraju povišenim razinama sadržaja organskog dušika što dovodi do stvaranja nereguliranih vrsta dezinfekcijskih nusprodukata koji sadrže dušik, odnosno haloacetonitrile. Nadalje, alternativni dezinficijensi koji se koriste u svrhu smanjenja dezinfekcijskih nusprodukata su također poboljšali formiranje halogenacetonitrila. Također se formiraju kao elektrokemijski nusproizvodi procjednih voda s odlagališta i u "in vivo" obliku u biološkim sustavima kroz rezidualni hipoklorit u vodi za piće.

Haloacetonitrili su od posebne važnosti jer čak i pri niskim koncentracijama oni posjeduju veću toksičnost (citotoksičnost, genotoksičnost i teratogenost) u usporedbi s trihalometanima i haloocenenim kiselinama. Razlog tome je direktna interakcija haloacetonitrila sa DNA. Njihova prisutnost u vodi za piće i u bazenima predstavlja veliku opasnost za ljudsko zdravlje jer ih je moguće apsorbirati kroz kožu. Svjetska zdravstvena organizacija ograničila je dozvoljenu maksimalnu vrijednost halogenih acetonitrila na $20 \mu\text{g L}^{-1}$ za dikloroacetonitril te $70 \mu\text{g L}^{-1}$ za dibromoacetonitril. Koncentracija halogeniranih acetonitrila raste smanjenjem pH i povećanjem temperature. Navedeni nusprodukti nastaju brzo, supstitucijom jednog ili više atoma vodika ili ugljika atomima halogena što ih čini

polarnijima i topljivijima u vodi. Njihova topljivost i kemijska stabilnost inhibira njihovu razgradnju i time je njihovo uklanjanje otežano.

Do sada se koristi nekoliko metoda za uklanjanje prekursora haloacetonitrila poput biološke obrade, kemijske oksidacije, poboljšane koagulacije, membranske filtracije i adsorpcije aktivnim ugljenom, hidrolize, adsorpcije i UV-degradacije.[1]

2.2.4. HALOKETONI

Haloketoni (HK) pripadaju hlapljivim nusproduktima kloriranja i utvrđeno je da su podložni bazno katalitičkoj hidrolizi i reakcijama s rezidualnim klorom. Glavni pripadnici ove skupine su 1,1-diklorpropanon, 1,1,1-triklorpropanon i 1,3-diklorpropanon. Otkriveni su u koncentracijama nižim od trihalometana i haloocetnih kiselina. Njihova koncentracija smanjuje se pri visokom pH i produljenju kontaktnog vremena reakcije. 1,1,1-triklorpropanon se razgrađuje i formira se kloroform. Utvrđeno je da 1,1-diklorpropanon i 1,1,1-triklorpropanon imaju kancerogene i mutagene učinke na miševе. Koncentracija ovih spojeva u vodi za piće još nije regulirana. [9]

2.2.5. *N*-nitrozamini

N-nitrozamini u pitkoj vodi nastaju prilikom procesa dezinfekcije primjenom kloramina, slobodnog klora, ozona ili klorovog dioksida. Obrada vode kloraminskim dezinficijensom najčešći je uzrok njihova nastanka.

Na početku kloriranja, dodavanjem klora nastaju kloramini te klor-organski spojevi, odnosno vezani rezidualni klor. U kritičnoj točki je količina klor-organskih spojeva i kloramina minimalna, a slobodni rezidualni klor zaostaje u obliku hipokloritne kiseline i hipokloritnog iona. Kada kritična točka nije postignuta, tijekom raspada kloramina moguć je nastanak nitrozirajućih tvari u vodi koje doprinose brzom nastajanju *N*-nitrozamina.

Američka agencija za zaštitu okoliša (engl. United States Environmental Protection Agency, US EPA) klasificirala je sljedeće spojeve kao „vjerojatne karcinogene za ljude“: *N*-nitrozo-dimetilamin (NDMA), *N*-nitrozopirolidin (NPYR), *N*-nitrozodietilamin (NDEA), *N*-nitrozodin-propilamin (NDPA), *N*-nitrozo-di-*n*-butilamin (NDBA), *N*-nitrozodifenilamin (NDPhA), *N*-nitrozo-*N*-metiletilamin (NMEA) (kategorija B2) (USEPA, 1987/88).

Postupci uklanjanja *N*-nitrozamina iz pitke vode koji su se pokazali učinkovitima su membranska tehnologija reverzne osmoze (RO) i nanofiltracija (NF). [10]

2.3. DETEKCIJA DNP-A

U ovom dijelu rada fokusirat ćemo se na znanstveni članak u kojem su analizirani dezinfekcijski nusprodukti u hrvatskim vodama za piće s posebnim naglaskom na vodoopskrbu pitkom vodom za grad Zagreb. Istražena je pojava nusprodukata dezinfekcije (DNP) u 48 vodoopskrbnih sustava pitke vode diljem Hrvatske. [11]

2.3.1. Uzimanje uzoraka vode

Distribucijski sustavi za vode u Hrvatskoj, u provedenom istraživanju, opskrbljuju se vodom različitih izvora: površinskom vodom, podzemnom vodom i bočatom vodom. S obzirom na činjenicu da je bočata voda slana te nastaje miješanjem mora sa tekućom vodom ili kišnicom, morala je biti podvrgnuta desalinizaciji prije same dezinfekcije. U 20 od ukupno 48 izvora, za dezinfekciju je korišten klor, u 16 izvora natrijev hipoklorit, dok se za preostale izvore koristila kombinacija klora (primarna dezinfekcija) i natrijeva hipoklorita (sekundarna dezinfekcija). Slobodni rezidualni klor, pH, zamućenost, temperatura vode i vodljivost mjereni su izravno „in situ“, dok su anioni, kationi i nusproizvodi dezinfekcije analizirani u laboratoriju. Uzorci za mjerenje DNP-a uzorkovani su u staklenim bocama od 120 mL koje su sadržale 12 mg amonijevog klorida (NH_4Cl). Skladišteni su u kontroliranim uvjetima na 4°C i nisu bili izloženi direktnoj sunčevoj svjetlosti sve do trenutka analize.

2.3.2. Analitičke metode

Slobodni rezidualni klor mjeran je kolorimetrom koristeći dietil-p-fenilen diamin kolorimetrijsku metodu. Triklorometan, tribromometan, bromodiklormetan i dibromoklormetan određeni su na GC-ECD HP 6980 Series (Agilent) od HRN EN ISO 10301:2002 u kojem je kapilarna kolona (Supelco Vocol-624, 60 m \times 0,53 mm ID, 3 μm debljine filma) korištena za odvajanje analita. Helij je korišten kao plin nosač, a argon kao dopunski plin. Granica kvantifikacije za sve trihalometane bila je 0,1 $\mu\text{g/L}$. [11]

2.3.3. Analiza uzoraka

U svih 48 analiziranih uzoraka vode za piće utvrđene su ukupne koncentracije trihalometana ispod 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, što je u skladu s trenutnim regulativama u Hrvatskoj i Europskoj Uniji. Također, sve izmjerene ukupne koncentracije halooctenih kiselina bile su niže od dozvoljenih maksimalnih koncentracija od 80 $\mu\text{g L}^{-1}$. Prosječne koncentracije ukupnih trihalometana u Hrvatskoj i ukupne koncentracije halooctenih kiselina bile su 7,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ odnosno 3,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, i usporedivi su s onima zabilježenima u Tajvanu i Kini. Izmjerene

koncentracije bile su 17 i 35 puta niže od istih u sustavima u Kanadi. To se može pripisati niskoj razini organskog ugljika, poznatog prekursora za stvaranje DNP-a. Međutim, razine stvaranja DNP-a snažno ovise o reaktivnosti i kemijskoj prirodi prirodnog organskog materijala. U svim vodoopskrbnim sustavima, glavni promatrani trihalometan bio je triklormetan, dok su dvije dominantne izmjerene halooctene kiseline bile di- i trikloroctena kiselina. Prethodna istraživanja su primijetila niske razine bromida (u rasponu od $<0,003 \text{ mg L}^{-1}$ do $0,312 \text{ mg L}^{-1}$, a prosječna vrijednost od $0,03 \text{ mg/L}$) u sirovim vodama iz kontinentalnih dijelova Hrvatske. Uzorci iz različitih vodoopskrbnih sustava razlikuju se po kvaliteti i vrsti vode te načinu dezinfekcije. [11]

2.3.4. Plinska i tekućinska kromatografija

Većina DNP-a je hlapljiva i nepolarna ili male polarnosti. Stoga, prihvatljiv način njihove analize je upotreba uređaja za plinsku kromatografiju koji je opremljen detektorom zahvata elektrona. Plinska kromatografija je adsorpcijska (plin-krutina) ili razdjelna (plin-tekućina) kromatografija. Pokretna faza je plin, a nepokretna faza krutina ili tekućina. To je najčešće dostupna tehnika za otkrivanje nepoznatih DNP-a prisutnih u vodi. Uz detektore zahvata elektrona može biti opremljena i spektrometrom masa kojim se ostvaruje veća osjetljivost i selektivnost nepoznatih spojeva.

Tekućinska kromatografija koristi se pri analizi vrlo polarnih DNP-a velike molekulske mase te spojeva niske toplinske stabilnosti. Kao i kod plinske kromatografije, koriste se spektrometri masa (MS), ali i UV spektrometri. Halooctene kiseline, zbog niskog tlaka pare i polarnosti, analiziraju se tekućinskom kromatografijom pomoću UV spektrometra. Još jedna mogućnost je pretvoriti ih u derivate metil-estera koji su hlapljivi i nepolarni, korištenjem metanola u kiselim uvjetima i kataliza kloroocnim anhidridom. Na taj način moguće ih je onda analizirati prethodno navedenom plinskom kromatografijom. [5]

2.4. NOVI TREND OVI DETEKCIJE I KEMIJSKE ANALIZE DEZINFEKCIJSKIH NUSPRODUKATA

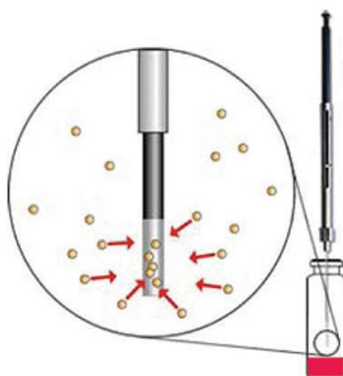
Mikroekstrakcijske tehnike ispunjavaju ciljeve zelene kemije u području analiziranja uzoraka: smanjen broj koraka analize, automatizacija procesa, redukcija ili potpuno uklanjanje organskih otapala potrebnih za ekstrakciju te analiza u samo jednom koraku.

Aktualni ekološki učinkoviti analitički postupci su mikroekstrakcija u krutoj fazi (SPME), mikroekstrakcija u tekućoj fazi (LPME), ekstrakcija miješalom (SBSE) i ekstrakcija

na rotirajućem disku (RDSE). Navedene tehnike uspješno detektiraju niske koncentracije dezinfekcijskih produkata u pitkoj vodi. U jednom koraku mogu izolirati, prekoncentrirati i očistiti ciljane analite od smetnji matrice koristeći smanjenu količinu otapala. [5]

2.4.1. Mikroekstrakcija u krutoj fazi, SPME

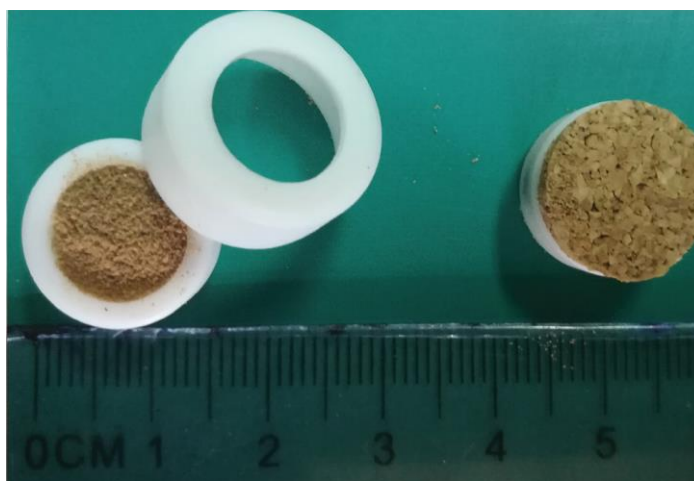
Ovaj uređaj sastoji se od polimerne prevlake sorbenta preko tanke žice od nehrđajućeg čelika. To je robusna, selektivna tehnika za hlapljive spojeve, osobito za DNP-e. Postoje dva načina rada uređaja: u prostoru iznad (HS) i izravno uranjanje (DI). [5]



Slika 10. Shematski prikaz ekstrakcijskog uređaja tehnikom mikroekstrakcije u krutoj fazi

2.4.2. Ekstrakcija na rotirajućem disku, RDSE

Kod ekstrakcije na rotirajućem disku faza sorbenta može se pakirati ili imobilizirati u rotirajući disk izrađen od teflona s ugrađenim magnetom. Ne dolazi do kontakta između faze sorbenta i bočice uzorka, što omogućuje produljenje roka trajanja ekstrakcijskog sorbenta, više mogućnosti podešavanja s obzirom na dostupnost faza sorbenta na tržištu i veću brzinu miješanja. Moguće je postići do 4000 o/min. Prednost ove tehnike je i veća kontaktna površina sorbenta s uzorkom koja omogućuje zadovoljavajuće uvjete za ekstrakciju i prekoncentraciju analita. [5]



Slika 11. Aparatura za ekstrakciju na rotirajućem disku

2.4.3. Mikroekstrakcija jednom kapi, SDME

Ovdje je minijaturizacija koncentrirana u jednoj kapi (od 1 do 5 μL) organskog otapala koje je suspendirano u Hamilton štrcaljki od 10 μL u odgovarajućem držaču kako bi se osigurala stabilnost i izbjegao lom kapi. Organsko otapalo treba biti viskozno, toplinski stabilno i jeftino. Također, ovaj način ekstrakcije moguće je izvesti na dva načina: izravnim uranjanjem i sa razmakom.



Slika 12. Prikaz mikroekstrakcije jednom kapi

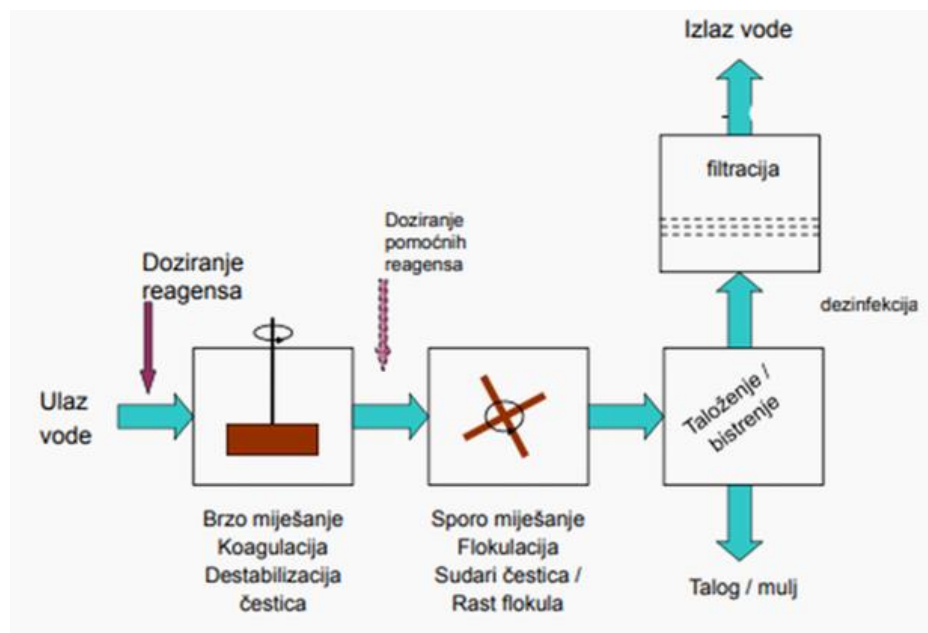
2.5. UKLANJANJE DNP-A I NJIHOVA REGULACIJA

2.5.1. Uklanjanje prekursora DNP-a

Poboljšana koagulacija ili koagulacija pomoću aluminij sulfata jedna je od najstarijih tehnika koja potječe iz 1500. godine prije Krista i još uvijek se široko koristi u današnje vrijeme. Koagulacija se izvorno koristila za koloidne čestice i uklanjanje boje, ali je proširena i na obradu prekursora DNP-a. Kod koagulacije se organske tvari uklanjaju koprecipitacijom na polimerne spojeve nastale dodatkom koagulanasa. Tim postupkom mogu se ukloniti čestice promjera 1 μm

ili manje. Aluminijev sulfat, polialuminijev klorid i željezni klorid najčešće su korišteni koagulanti. Agregat koji nastaje kao posljedica dodavanja koagulanta taloži se u bazenu za taloženje prije nego voda uđe u fazu filtracije gdje se dodaje dezinficijens.[1]

Flokulacija je proces kojim se pojedinačne čestice skupljaju u veće rahle nakupine, pahuljice te se time destabiliziraju. Nastaje kao rezultat kemijskih reakcija organskih i anorganskih tvari u vodi s dodanim flokulantima. Teže i gušće pahuljice su optimalne za učinkovito uklanjanje prekursora DNP-a jer se lako talože tijekom sedimentacije. Mnoga komunalna poduzeća u posljednje vrijeme suočavaju se s problemima koje uzrokuju tanke pahuljice. One se ne talože u sedimentacijskom bazenu već se probiju do filtracijskog bazena i začepljuju filtre što rezultira potrebom za češćim ciklusima povratnog ispiranja. Kako bi se riješio opisani problem, u procesu pojačane flokulacije koriste se balastni pijesak i sredstva za flokulaciju. Navedene tvari potpomažu stvaranje većih i gušćih pahuljica što rezultira učinkovitijim procesom flokulacije i sedimentacije. Poboljšani flokulant na bazi bentonita također se razmatra zbog svoje velike kontaktne površine, sposobnosti ionske izmjene i netoksičnosti. [1]



Slika 13. Pročišćavanje vode koagulacijom i flokulacijom

[https://www.manager.ba/sites/default/files/Bez%20naslova01_5.png]

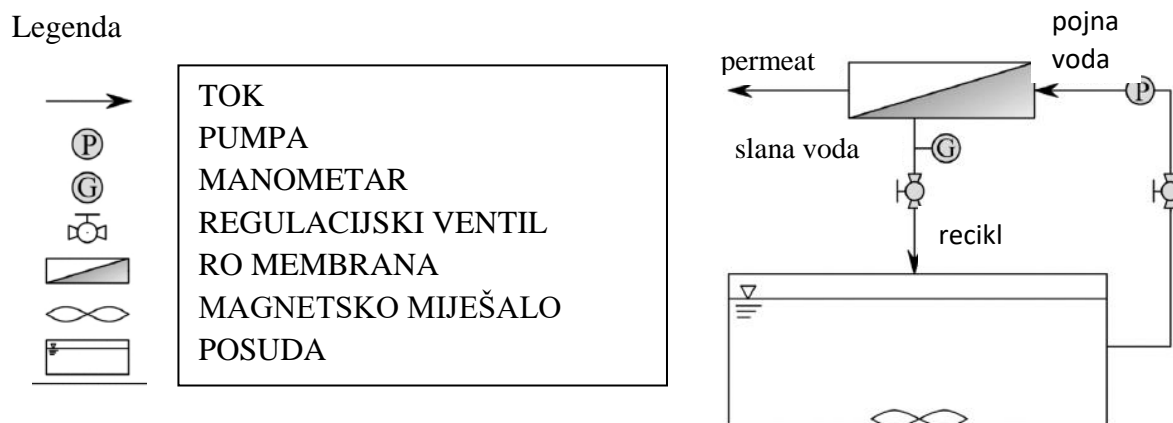
Aktivni ugljen već se dugo koristi prilikom obrade pitke vode za adsorpciju spojeva koji pogoršavaju okus i miris vode; međutim, nedavno je njegov opseg uporabe proširen na uklanjanje spojeva koje proces koagulacije nije mogao ukloniti. Koriste se aktivni ugljen u prahu (PAC) i aktivni ugljen u granulama (GAC). Adsorpcija ugljika ne koristi se samo za

uklanjanje prekursora DNP-a, već i samih DNP-a. Dokazano je da PAC smanjuje koncentracije trihalometana u vodi, ali također rezultira smanjenom dostupnošću klora za dezinfekciju budući da PAC reagira sa slobodnim klorom ograničavajući njegovu sposobnost stvaranja THM-a. Učinkovitost aktivnog ugljena ovisi o svojstvima ugljika i vode kao što su temperatura, pH, prisutnost dvovalentnih iona (Ca, Mg itd.), veličina pora, raspodjela ugljika, površinska kiselost i kontaktno vrijeme. Istraživanja su otkrila da postoje mnoge razlike u učinkovitosti organskog uklanjanja od strane različitih aktivnih ugljena. Stoga komunalna poduzeća imaju tendenciju isprobati različite vrste aktivnog ugljena sa drugačijim veličinama pora i kemijom površine kako bi pronašli onu koja im odgovara. Komunalna poduzeća također dodaju različite koncentracije PAC-a, različitih izvornih materijala ugljika te mijenjaju vrijeme kontakta kako bi se pronašla optimalna kombinacija za povećanje njegove učinkovitosti u uklanjanju prekursora DNP-a. Istražuju se i druge kemikalije za procese adsorpcije kao što su magnetski grafen oksid i regenerabilni linearni projektirani titan oksidni nanomaterijal. Učinci ozoniranja praćeni biološki aktivnim ugljenom rezultirali su smanjenjem prekursora dezinfekcijskih nusprodukata za oko 50%.

Membranska separacija je vrlo učinkovita metoda uklanjanja mikroonečišćivala iz vode kao što su DNP-i. Njezina tehnologija ne zahtijeva mnogo kemikalija i jednostavna je za provođenje.

Reverzna osmoza (RO) pokazala se učinkovitijom za uklanjanje soli, pesticida, mikro nečistoća i dezinfekcijskih nusprodukata. Razvijen je fleksibilan sustav reverzne osmoze kojim se dio slane vode reciklira kao pojna voda za daljnje korištenje. U istraživanju u Kini provedenom na Harbin institutu tehnologije analizirana je učinkovitost fleksibilnog sustava za reverznu osmozu na tri različite vrste dezinfekcijskih nusprodukata koje su uključivale haloctene kiseline, halometane i haloacetaldehide (HAL). Recirkulacija vode je iznosila 80%.

DNP-i koji su bili podvrgnuti uklanjanju su: kloroctena kiselina, bromkloroctena kiselina, jodooctena kiselina, dibromoctena kiselina, bromkloroctena kiselina, kloracetaldehid, dikloracetaldehid, bromoklorometan, klorojodometan, dibromometan, dijodometan, trijodometan i tetraklormetan. [9]



Slika 14. Shema procesa fleksibilne reverzne osmoze

3 L vode je dovedeno u sustav te je nakon provedbe reverzne osmoze separirano u permeat (čista voda), odnosno retentat (koncentrirana otopina). Tijekom cikličkog rada procesa, slana voda se kontinuirano reciklirala i miješala sa svježom pojnom vodom. Proces se provodio dok konverzija nije dosegla 80% početnog volumena unesene vode (2.4 L). Nakon svakog ciklusa, reaktor se ispirao s vodom visoke čistoće. Uzorak za analizu uklanjanja DNP-a pripremljen je na način da je u 3 L vode visoke čistoće otopljena mješavina DNP-a ($50 \mu\text{g L}^{-1}$ svakog) te dodano 100 mg L^{-1} NaCl-a koji je služio za provjeru učinkovitosti desalinizacije sustava procesom fleksibilne reverzne osmoze.

Koncentracije DNP-a u permeatu, slanoj vodi i vodi za ispiranje dobivene su na temelju razlike početne mase i izmjerene mase adsorbirane na membrani. Membrana koja se koristi za proces reverzne osmoze izrađena je od tankog homogenog sloja poliamida (PA) koji je blago negativno nabijen i debljeg sloja polisulfona koji ima svrhu nosača poliamidnog sloja. PA sloj djeluje kao aktivni selektivni sloj za uklanjanje neželjenih nečistoća. Na učinkovitost opisanog procesa utječu fizikalno kemijska svojstva membrana i ispitivanih nusprodukata, elektrostatska odbijanja i adsorpcija na membrani. [12]

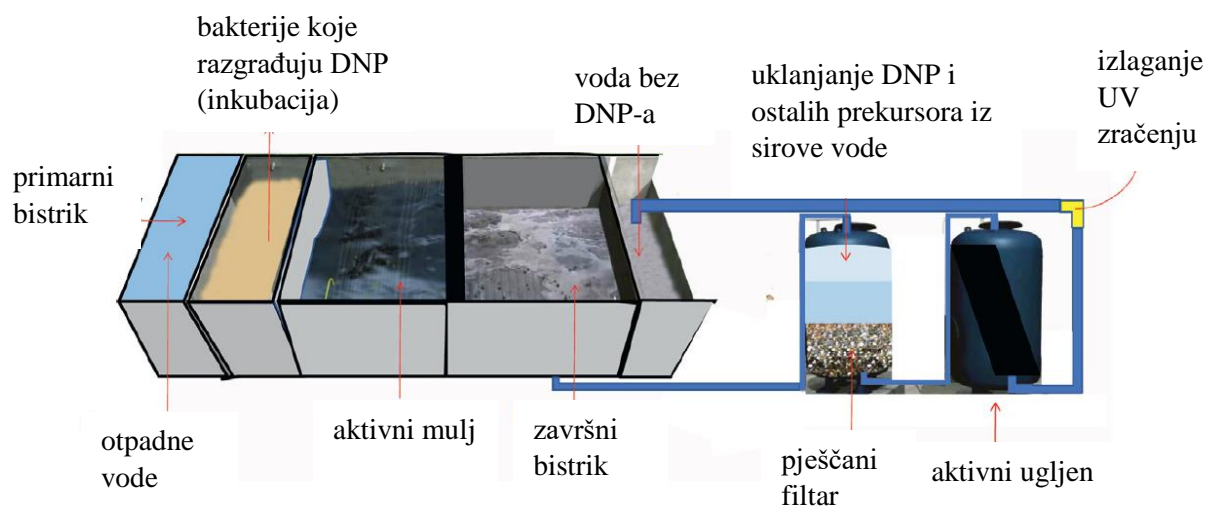
2.5.2. NANOFILTRACIJA

Nanofiltracijske (NF) membrane učinkovito zadržavaju organske spojeve molekulske mase veće od 200 g L^{-1} , kao i bakterije i viruse. U NF procesu spojevi sumpora, anorganski mikroorganizmi, trihalometani, halooctene kiseline, metalni ioni (npr. Cu, Ni, Cr, Cd, Fe, Mn, Al), prirodni organski materijal i pesticidi ne prolaze kroz membranu. Porastom tlaka raste učinkovitost uklanjanja trihalometana iz vode za piće pomoću nanofiltracije. Studije o

učinkovitosti uklanjanja pet haloocetnih kiselina u procesu NF pokazala je veću učinkovitost u uklanjanju svih pet kiselina za kompaktne, negativno nabijene NF membrane u usporedbi s otvorenim membranama s negativnim i neutralnim površinskim nabojem. Uzrok tome su veće odbojne sile i efekt isključenja po veličini. Vrlo visoka učinkovitost uklanjanja od 90-100% može se postići čak i pri niskom tlaku. Povećanjem koncentracije kiseline, postiže se smanjenje stupnja uklanjanja, zbog većeg intenziteta negativnog fenomena koncentracijske polarizacije, koja je pokretačka sila difuzije aniona haloacetatne kiseline kroz membranu. [3]

2.5.3. TEHNOLOGIJA BIOFILTERA KOJA DOKAZUJE BIORAZGRADNJU NUSPRODUKATA DEZINFEKCIJE

Biorazgradiva organska tvar površinske vode često može reagirati s konvencionalnim dezinficijensom i stvoriti DNP. Jedna od održivih opcija u obrada vode i uklanjanje prekursora DNP-a je korištenje biološki aktivnih tehnika filtracije. Biofiltracija može učinkovito ukloniti frakcije halogeniranih prekursora DNP-a. Nedavno je ispitan sustav biofiltracije koji koristi lignocelulozni aktivni ugljen poboljšan bakterijama, zahvaljujući njegovoj niskoj cijeni i mogućnosti uklanjanja toksičnih spojeva poput bisfenola A prisutnih u onečišćenoj vodi. Za pročišćavanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda, aktivni ugljen se široko koristi za uklanjanje aromatskih spojeva, boja i deterdženata, kloriranih otapala i drugih nepoželjnih zagađivača (slika 15).



Slika 15. Pročišćavanje otpadne vode

Posljednjih godina mnogo se pažnje posvećuje korištenju granuliranog aktivnog ugljena (GAC) i aktivnog ugljena u prahu (PAC) za uklanjanje toksičnih spojeva iz vode. Uz haloocetne kiselina, GAC filtri mogu učinkovito ukloniti i neke od organskih nusprodukata ozonizacije te

minimizirati neugodan okus i miris vode. Heterotrofne bakterije nakupljaju se u GAC-u filterima. Bakterijske stanice agregiraju se unutar složenih polimernih molekula i tvore biofilme. Povećanje biološke aktivnosti aktivnog ugljena produljuje vijek trajanja GAC filtera. Ovi filtri s biološki aktivnim ugljenom (BAC) pružaju adsorpcijski medij koji podržava stvaranje biofilma. Adsorpcija je posredovana adsorpcijskim mjestima aktivnog ugljena, a biorazgradnja mikrobnom aktivnošću na poroznim mjestima medija. Struktura adsorpcijskih mjesta, svojstva adsorbata i debljina biofilmova igraju ključnu ulogu u uklanjanju DOC-a i drugih prekursora. Zabilježeno je da je učinkovitost filtara biološki aktivnog ugljena poboljšana dodatkom fosfata i s povećanjem temperature vode i vremena kontakta bez doticaja s podlogom (EBCT). Chuang i Mitch (2017) [3] izvijestili su o značajnom smanjenju stvaranja nusprodukata dezinfekcije s BAC na 15 min EBCT. To se može pripisati ubrzanoj biološkoj razgradnji HAA od strane nekih heterotrofnih bakterija kroz hidrolizni oksidacijski put. Zabilježeno je da kombinirani učinak ozonizacije i biofiltracije smanjuje stvaranje TTHM i HAA5. Filtarski sloj granuliranog aktivnog ugljena s EBCT jedna je od najboljih dostupnih tehnika za uklanjanje prekursora dezinfekcijskih nusprodukata. Brzina razgradnje uvelike ovisi o debljini i gustoći biofilmova formiranih u vodenom sustavu.

Bioblokiranje je jedno od ograničenja koje može uzrokovati blokiranje filtara, ometajući učinkovitost membranske separacije ili adsorpciju aktivnim ugljenom. Za učinkovit rad filtara potrebno je njihovo redovito čišćenje i održavanje te zamjena u dugotrajnim primjenama. U biofiltraciji, rast biofilmova se povećava dodatkom fosfora i dušika. Ovo istodobno povećava učinak degradacije i time smanjuje šanse nastajanja DNP-a. Njihovo stvaranje dodatno se smanjuje dodatkom $\text{Ag}^+/\text{H}_2\text{O}_2$. Međutim, povećani rast bakterija u distribucijskom sustavu može proizvesti neželjene učinke poput korozije, nepoželjnog okusa i mirisa te pojave boje.[1]

U tablici 3. se nalaze propisane regulative koje se odnose na koncentraciju dezinfekcijskih nusprodukata u pitkoj vodi.

Dezinfekcijski nusprodukti	Ograničenja određena od strane Svjetske zdravstvene organizacije (WHO)
	Maksimalno dopuštena razina onečišćenja (mg L ⁻¹)
kloroform	0.2
bromdiklormetan	0.06
klordibrommetan	0.1
bromoform	0.1
dikloracetatna kiselina	0.06
trikloracetatna kiselina	0.06
dikloracetonitril	0.02
dibromacetonitril	0.07

Tablica 3. Maksimalno dopuštena razina onečišćenja dezinfekcijskim nusproduktima[1]

2.6. UTJECAJ DEZINFEKCIJSKIH NUSPRODUKATA NA ČOVJEKA

Epidemiološka istraživanja otkrila su mutagena, citogena, kancerogena, genotoksična i teratogena svojstva nusprodukata dezinfekcije vode za piće. Navedena svojstva povezana su s ozbiljnim zdravstvenim komplikacijama kod ljudi. Štetni zdravstveni problemi uključuju rak mokraćnog mjehura, pobačaje i urođene mane. Dok je rak mokraćnog mjehura primarni rak uočen kod ljudi, nijedan od 11 regulirani DNP-a ne uzrokuju rak mokraćnog mjehura kod životinja. Stoga, mnogi istraživači vjeruju da propisi ne kontroliraju učinke na ljudski organizam na adekvatan način. Kao rezultat toga, postoje intenzivna istraživanja nereguliranih DNP-a. Spomenuto uključuje jodotrihalometane, jodo-kiseline, haloamide, halonitrometane, halofuranone, haloacetonitrile, haloacetaldehide, nitrozamine i halobenzokinone. Mnogi od navedenih nereguliranih DNP-a su genotoksičniji ili citotoksičniji od onih koji su trenutno regulirani. Na primjer, jodooctena kiselina je najgenotoksičniji DNP identificiran do danas. Dvostruko je genotoksičnija od bromoocetene kiseline. Nedavno je također dokazano da jodoocetena kiselina izaziva tumore kod miševa.

DNP-i koji sadrže dušik (N-DBP) postali su glavni fokus jer su općenito toksičniji od DNP-a koji ga ne sadrže. Dezinfekcijski nusprodukti bromiranja kancerogeniji su od

dezinfekcijskih nusprodukata kloriranja. Međutim, nedavna istraživanja otkrila su da jodirani spojevi uzrokuju veću toksičnost nego njihovi bromirani analozi. [4]

Čovjek je izložen dezinfekcijskim nusproduktima u vodi na različite načine. Izloženost DNP-ima dovodi do raznih zdravstvenih učinaka uključujući razne vrste raka i štetnih učinaka na reproduktivno zdravlje. Može uzrokovati spontani pobačaj, mrtvorodenčad, kongenitalne malformacije i retardacije u fetalnom razvoju.

Potencijalne opasnosti za ljudsko zdravlje, opasnosti s kojima se susreću ljudi i vodeni organizmi konzumiranjem vode koja sadrži dezinfekcijske nusprodukte su objašnjeni u nastavku. Citotoksičnost je povezana s uništavanjem živih stanica određenim kemikalijama sa ili bez oštećenja DNA. Genotoksičnost je uzrok kombiniranja genetske ili kromosomske mutacije, odnosno mutagenost i oštećenje DNA (prekidi DNK lanaca, DNK adukti, itd.). Mutagenost je povezana s trajnim promjenama genetskog materijala organizma; mutageni koji dovode do nasljednih oštećenja rasta i razvoja kao što su zastoj u rastu, defekti u ponašanju, niska porođajna težina itd. Pod pojmom kancerogenost podrazumijeva se sposobnost ili sklonost bilo koje kemikalije da izazove tumore.

2.6.1. Oralna izloženost dezinfekcijskim nusproduktima

Ovo je jedan od najčešćih načina izlaganja dezinfekcijskim nusproduktima, putem oralnog konzumiranja pitke vode koja ima visoku koncentraciju toksičnih i po ljudsko zdravlje opasnih nusprodukata dezinfekcije.

2.6.2. Dermalna izloženost dezinfekcijskim nusproduktima

Dermalna izloženost također je vrlo čest način izlaganja dezinfekcijskim nusproduktima. Na ovaj način izlaganje visoko ioniziranim nusproduktima dezinfekcije je niska, dok je za neionizirajuće lipofilne dezinfekcijske nusprodukte koji dovode do fetotoksičnih i teratogenih učinaka značajna.

2.6.6. Udisanje DNP-a

Inhalacija je također jedan od glavnih puteva izloženosti dezinfekcijskim nusproduktima. Udisanje onečišćenog zraka nusproduktima dezinfekcije može prouzročiti nadraživanje sluznice nosa te ima negativan utjecaj na dišni sustav.

2.6.7. Utjecaj klora na ljudski organizam

Kloriranje je najčešći, najjeftiniji i najpouzdaniji postupak dezinfekcije pitke vode.

Prilikom kloriranja vode događaju se sljedeće reakcije:



Klor nadražuje sluznicu nosa, oči i dišni sustav. Nepravilno rukovanje plinovitim klorom može prouzročiti akutne zdravstvene tegobe, a smrtonosan je u koncentracijama do 1000 ppm. Dugoročna izloženost kloriranoj vodi može rezultirati rakom debelog crijeva, bubrega, mokraćnog mjehura i rektuma. [3, 8]

Trihalometani spadaju u kancerogene spojeve pa ta činjenica zabrinjava s obzirom da govorimo o nusproduktu dezinfekcije klorirane vode koju ljudi svakodnevno unose u organizam. Kloroform, koji spada u trihalometane, opasan je nusprodukt prilikom dezinfekcije. Oko 900 ppm tog spoja može prouzročiti umor, vrtoglavicu i glavobolju, a kroničnim izlaganjem kloroformu može doći do pojave oštećenja bubrega i jetre.

Trikloroctena kiselina nije klasificirana kao kancerogena za ljude. Izloženost dikloroctenoj kiselini može uzrokovati nadraživanje sluznice, ali ona također nije klasificirana kao kancerogena za ljude. Većina dezinfekcijskih nusprodukata remete rad endokrinog sustava te na taj način ometaju rast i razvoj ljudskog organizma.

Vrste DNP	Podvrste DNP-a	Toksični učinak na zdravlje	Dopuštene vrijednosti u pitkoj vodi prema WHO ($\mu\text{g L}^{-1}$)
trihalometani	kloroform	rak, jetra, bubrezi i reproduktivna toksičnost	200
	dibromklormetan	živčani sustav, jetra, bubrezi i poremećaji reproduktivnog sustava	100
	bromdiklormetan	rak, živčani sustav, bubrezi i reproduktivna toksičnost	60
	bromoform	rak, živčani sustav, jetra, poremećaji rada bubrega	100
haloacetonitrili	trihaloacetonitril	rak, klastogeni i mutageni učinak	-
halooctene kiseline	diklorooctena kiselina	rak, reproduktivni i razvojni poremećaji	60
	triklorooctena kiselina	jetra, slezena, bubrezi, poremećaji u razvoju	
kloriti	kloriti	iritacija usta, jednjak, želudac, rak ili urođene mane	700
bromati	bromidi	genotoksičnost, kancerogenost	10

Tablica 4. Toksični utjecaj dezinfekcijskih nusprodukata (WHO, 2015.)

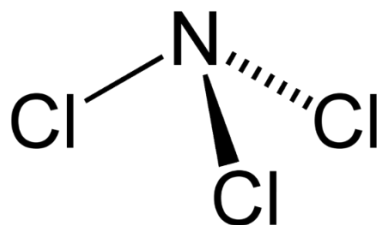
2.7. NASTANAK DNP-A U BAZENSKIM VODAMA

U kloriranim i bromiranim bazenskim vodama, posebno u onima u kojima se bazen ponovno puni komunalnom vodom (vodom iz slavine) najčešći pronađeni DNP-i uključuju trihalometane, halooctene kiseline i haloacetaldehide. Drugi dezinfekcijski nusprodukti otkriveni u bazenima uključuju haloacetonitrile, haloamine, nitrozamine i halobenzokinone. Plivači su izloženi ovim štetnim spojevima kroz više ruta ovisno o kemijskim svojstvima svakog DNP-a. Količina i priroda DNP-a u bazenima ovise o nekoliko čimbenika kao što su vrsta korištenog dezinficijensa, značajke bazena, higijena korisnika bazena, namjena bazena (natjecanje, opuštanje, rekreacijske aktivnosti) i priroda izvora vode za punjenje bazena (voda iz slavine, morska voda ili termalna voda). [3]

Ljudi prilikom plivanja ispuštaju organske tvari (npr. slinu, znoj, vlasi, sluz, urin i stanice kože) i sintetičke kemikalije kao što su krema za sunčanje, kozmetika i ostaci sapuna koji povećavaju koncentraciju ukupnog organskog ugljika (TOC) u vodama bazena. Klor reagira s tim organskim tvarima i proizvodi štetne nusprodukte dezinfekcije. Njih ljudi mogu apsorbirati kroz kožu i slučajno udahnuti ili progutati. Veći je rizik izlaganja nusproduktima dezinfekcije zabilježen prilikom plivanja, tuširanja i kupanja nego oralno, konzumiranjem vode za piće.[13] Izloženost ljudi THM-ima (hlapljivim DNP-ima) u bazenima može se mjeriti u krvi, izdahnutom zraku i urinu. Kloroform i bromodiklormetan jedini su trihalometani otkriveni u urinu.[3]

Trikloramin se obično nalazi u kloriranim bazenskim vodama, a nastaje reakcijom uree (iz urina ili znoja) s klorom. Nastali DNP brzo se prenosi u zrak iznad vode. Trikloramin je mogući uzročnik povećanih slučajeva astme kod plivača. Jedna je studija pokazala korelaciju između raka mokraćnog mjehura i jakog izlaganja bazenima.[14]

Plivanje u kloriranim bazenima povezano je s povećanjem propusnosti epitela pluća, rizikom od razvoja astme i respiratornim problemima. Glavni uzročnici navedenih zdravstvenih indikacija su trihalometani i trikloramin (NCl_3).



Slika 15. Strukturna formula trikloramina

NCl_3 je najhlapljiviji plin koji nastaje u zatvorenim bazenima, ovaj plin ima istu nadražujuću snagu kao klor ili formaldehid, a pri visokim dozama uzrokuje smrtonosni edem pluća. Studija je provedena u javnom kloriranom zatvorenom bazenu na šesnaestero zdrave djece u Louvainu u dobi od 5 do 14 godina i 13 zdravih odraslih osoba u dobi od 26 do 47 godina gdje su sudionicima uzeti uzorci krvi prije i nakon boravka u bazenskoj vodi. Izloženost nusproduktima kloriranja u bazenu uzrokovala je promjene u serumskim koncentracijama plućnih proteina. [3]

Do sada je provedeno iznimno malo toksikoloških studija na području izloženosti čovjeka DNP-ima pri kupanju i zdravlja. Profesionalni plivači najčešće su žrtve izloženosti DNP-ima

jer godinama intenzivno treniraju u bazenima. 2015. godine je provedeno istraživanje koje je uključivalo pokusne štakore podvrgnute programu obuke plivanja tijekom 12 tjedana u kloriranoj vodi, identičnoj onoj iz javnih bazena. Rezultati su pokazali da su pogođeni zdravlje, učinci treninga i metabolički profili štakora. Međutim, obrasci rasta i ponašanja ostali su isti. Tijekom istraživanja pokazatelji poput curenja krvi iz nosa, krvavih očiju, blijedog krzna i otpadanje krzna ukazivali su na izravnu iritaciju dišnih puteva, očiju i kože, jer su ti organi bili u izravnom kontaktu s DNP-ima.[3]

Astma je učestali kronični upalni poremećaj dišnih puteva kod plivača koji koriste zatvorene prostore za plivanje. Ovo stanje rezultat je kemijskih dezinficijensa i slabe cirkulacije zraka ovih objekata. Dodavanje klora u vodu dovodi do oslobađanja hipokloritne kiseline koja stupa u interakciju s dušikovim spojevima iz znoja, urina i sline te se stvaraju kloramini. Neki kloramini kao što su monokloramin i dikloramin su topljivi u vodi, dok drugi kao što je NCl_3 nisu. NCl_3 je prisutan oko bazena kao slobodni plin koji je odgovoran za tipičan miris koji okružuje bazene. U vanjskim bazenima to nije veliki problem zbog odgovarajuće ventilacije i disperzije, ali u zatvorenim bazenima jest.

Svjetska zdravstvena organizacija je izjavila da je "rizik od smrti od patogena najmanje 100 do 1000 puta veći od rizika od raka od nusproizvoda dezinfekcije (DNP)" i "rizik od bolesti od patogena je najmanje 10 000 do 1 milijun puta veći od rizika od raka od DNP-a (Svjetska zdravstvena organizacija)." [3]

3. ZAKLJUČAK

Dezinfekcijski nusprodukti u pitkoj vodi su neželjeni produkti procesa dezinfekcije koji nastaju reakcijom prirodne organske tvari prisutne u vodi i dezinfekcijskog sredstva koje se koristi. Na njihov nastanak utječu razni čimbenici poput pH vrijednosti, temperature, količine organske tvari te kontaktno vrijeme reakcije.

Najčešći postupak detekcije i analize DNP-a u pitkoj vodi su plinska i tekućinska kromatografija. Plinska kromatografija ne može se koristiti za visoko hlapljive produkte, dok se tekućinska kromatografija koristi za identifikaciju i analizu vrlo polarnih DNP-a velike molekulske mase te spojeva niske toplinske stabilnosti. U novije vrijeme razvija se sve veći broj inovativnijih i poboljšanih tehnika analize DNP-a, a neke od njih su ekstrakcija miješalom i ekstrakcija na rotirajućem disku.

Osim identifikacije dezinfekcijskih nusprodukata, još jedan vrlo važan aspekt je njihovo uklanjanje iz pitke vode i regulacija MDK vrijednosti. Membranska separacija reverznom osmozom i fleksibilnom reverznom osmozom, te nanofiltracijom neki su od naprednih i učinkovitih postupaka uklanjanja nusprodukata dezinfekcije iz pitke vode. Uklanjanje DNP-a iz vode za piće i iz bazenskih voda od velike je važnosti zbog opasnosti koje oni predstavljaju za ljudsko zdravlje. U budućnosti, postoji mnogo prostora za napredak u vidu razvoja novih tehnologija te njihove kombinacije sa konvencionalnim procesima dezinfekcije u svrhu borbe protiv problema dezinfekcijskih nusprodukata.

4. POPIS SIMBOLA

DNP – dezinfekcijski nusprodukti

NOM – prirodna organska tvar (natural organic matter)

DOC – otopljeni organski ugljik (dissolved organic carbon)

THM – trihalometani

VOX - hlapljivi haloorganski spojevi (volatile haloorganic compounds)

NVOX - nehlapljivi haloorganski spojevi (non-volatile haloorganic compounds)

TCA – trikloroocetna kiselina (trichloroacetic acid)

MDL – granica detekcije metode (method detection limit)

HAN – haloacetonitril (haloacetonitrile)

DOM – otopljena organska tvar (dissolved organic matter)

TOX – ukupna količina organskih halogenih spojeva (total organic halogen)

DNA – deoksiribonukleinska kiselina

HK – haloketoni (haloketones)

MS – spektrometar masa (mass spectrometer)

UV – ultraljubičasto (ultraviolet)

RO – reverzna osmoza

NF – nanofiltracija (nanofiltration)

SPME – mikroekstrakcija u krutoj fazi (Solid phase microextraction)

LPME – mikroekstrakcija u tekućoj fazi (liquid phase microextraction)

SDME - mikroekstrakcija jednom kapi (single drop microextraction)

SBSE – ekstrakcija miješalom (stir bar sorptive extraction)

RDSE – ekstrakcija na rotirajućem disku (rotating disk sorptive extraction)

HS- u prostoru iznad (in headspace)

DI - direktno uranjanje (direct immersion)

GC – plinska kromatografija (gas chromatography)

ECD – detekcija zahvata elektrona (electron capture detection)

PAC – ugljen u prahu (powdered activated carbon)

GAC – granulirani aktivni ugljen (granular activated carbon)

EBCT - vremena kontakta bez doticaja s podlogom (empty bed contact time)

WHO – Svjetska zdravstvena organizacija (World Health Organization)

N-DBP – dušikovi dezinfekcijski nusprodukti (Nitrogenous-DBP)

TOC – ukupni organski ugljik (total organic carbon)

HAL- haloacetaldehid (haloacetaldehyde)

MDK - najveća dopuštena koncentracija

5. LITERATURA

- [1] Clive Thompson, Simon Gillespie, Emma H. Goslan, Disinfection By-products in Drinking Water, The Royal Society of Chemistry, UK, 2016.
- [2] Tanju Karanfil, Stuart W. Krasner, Paul Westerhoff, Yuefeng Xie, Disinfection By-Products in Drinking Water. Occurrence, Formation, Health Effects, and Control, American Chemical Society, Washington, DC, 2008.
- [3] Majeti Narasimha Vara Prasad, Disinfection By-products in Drinking Water - Detection and Treatment, Elsevier, Hyderabad, India, 2020.
- [4] Susan D. Richardson, Cristina Postigo. The next generation of drinking water disinfection by-products: occurrence, formation, toxicity, and new links with human epidemiology, The Royal Society of Chemistry, UK, 2015.
- [5] Milton Rosero-Moreano, New Trends in Chemical Analysis of Disinfection By-Products, Intech Open, Colombia, 2018.
- [6] G. Amy, R. Bull, G. F. Craun, Gunther F. Craun, R.A. Pegram, M. Siddiqui, Disinfectants and disinfectant by-products, World Health Organization, Geneva, 2000.
- [7] Tatenda Dalu, Nikita T. Tavengwa. Emerging Freshwater Pollutants: Analysis, Fate and Regulations, Elsevier, South Africa, 2022.
- [8] Maria Ines Roque, João Gomes, Igor Reva, Valente, Artur J. M. Valente, Nuno E. Simões, Paula V. Morais, Luisa Durães, Rui C. Martins, An Opinion on the Removal of Disinfection Byproducts from Drinking Water, Water, 15 (2023) 1724
- [9] Anastasia D. Nikolaou, Themistokles D. Lekkas, Maria N. Kostopoulou, Spyros K. Golfinopoulos, Investigation of the behaviour of halo ketones in water samples, Chemosphere, 44 (2001) 907-912
- [10] Silvia Morović, Sudbina N-nitrozamina u okolišu i primjenljivi postupci njihovog uklanjanja iz voda, Hrvatske vode, 29 (2021) 175-186
- [11] L. Kurajica, M. Ujević Bošnjak, M. Novak Stankov, A.S. Kinsela, J. Štiglić, D.T. Waite, K. Capak, Disinfection by-products in Croatian drinking water supplies with special emphasis on the water supply network in the city of Zagreb, Elsevier, Zagreb, Croatia, 2020.

- [12] Baiyang Chen, Chi Zhang, Lei Wang, Jie Yang, Yanan Sun, Removal of disinfection byproducts in drinking water by flexible reverse osmosis: Efficiency comparison, fates, influencing factors, and mechanisms, *Journal of Hazardous Materials*, 401 (2021) 123408
- [13] Daekyun Kim, Nuray Ates, Sehnaz Sule Kaplan Bekaroglu, Meric Selbes, Tanju Karanfil, Impact of combining chlorine dioxide and chlorine on DBP formation in simulated indoor swimming pools, *Journal of Environmental Sciences*, 58 (2017) 155-162
- [14] Manolis Kogevinas, Cristina M. Villanueva, Laia Font-Ribera, Danae Liviach, Mariona Bustamante, Felicidad Espinoza, Mark J. Nieuwenhuijsen, Aina Espinosa, Pilar Fernandez, David M. DeMarini, Joan O. Grimalt, Tamara Grummt, Ricard Marcos, Genotoxic effects in swimmers exposed to disinfection by-products in indoor swimming pools, *Environmental Health Perspectives*, 118 (2010) 1531-1537