

# ΕΡΜΗΝΕΙΑ, ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ

Καϊδατζής Ιωάννης<sup>1</sup>, Ιακωβάκης Αχιλλέας<sup>1</sup>, Σιανδροπούλου Βασιλική<sup>1</sup>, Gordon van 't Slot<sup>2</sup>, Κατερίνα Τσιφτσή<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Agrolab-rds, Εργαστηριακές και Συμβουλευτικές Υπηρεσίες

<sup>2</sup>Bruker Daltonik GmbH, Application (ESI-TOF)

<sup>3</sup>Α.ΤΕΙ-Θ, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων

kaidatzis@agrolab-rds.gr

## Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και εφαρμόζονται δεκάδες τεχνικές επεξεργασίας και απολύμανσης του πόσιμου νερού. Παρόλα αυτά η τεχνική της χλωρίωσης ακόμη και τώρα παραμένει η πιο διαδεδομένη με αρκετά μειονεκτήματα που γίνονται προσπάθειες να αντιμετωπιστούν. Ένα από αυτά είναι ο σχηματισμός παραπροϊόντων χλωρίωσης στο πόσιμο νερό. Τα τριαλογονομεθάνια (THM) αποτελούν τη σημαντικότερη κατηγορία αυτών των παραπροϊόντων, ενώ έρευνες και μελέτες τα τελευταία χρόνια συνδέουν το σχηματισμό τους στο πόσιμο νερό με κινδύνους για τη δημόσια υγεία. Η κοινοτική οδηγία 98/83/EC, η υπουργική απόφαση Υ2/2600/01 και η αντίστοιχη τροποποίηση της ΦΕΚ 630/2007 θέτουν για το πόσιμο νερό ως μέγιστο όριο τα 100 µg/L για το άθροισμα των συγκεντρώσεων του χλωροφόρμιου, βρωμοφόρμιου, διβρωμοχλωρομεθανίου και βρωμοδιχλωρομεθανίου.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται στατιστικές μέθοδοι και μοντέλα συσχέτισης των επιπέδων συγκέντρωσης των τριαλογονομεθανίων σε πόσιμα νερά δικτύων ύδρευσης σε σχέση με τα επίπεδα συγκέντρωσης του υπολειμματικού χλωρίου και των τιμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα αποτελέσματα ανάλυσης των δειγμάτων που εξετάστηκαν από το Εργαστήριο Επιμολυντών της Agrolab. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των τριαλογονομεθανίων σε νερά, χρησιμοποιήθηκε αέρια χρωματογραφία (GC 436, Bruker) συζευγμένη με φασματοσκοπία μάζας (MS Scion, Bruker) τύπου παγίδας ιόντων μετά από την τεχνική αυτοματοποιημένης υπερκείμενης φάσης-μικροεκχύλισης στερεής φάσης (HS-SPME). Η εσωτερική μέθοδος αναπτύχθηκε σύμφωνα με την πρότυπη ISO/DIS 17943:2014 και τα κριτήρια επίδοσης της είναι σύμφωνα με αυτά που ορίζονται στους διάφορους κανονισμούς και διατάξεις.

Τα αξιόπιστα αποτελέσματα της μεθόδου σε συνδυασμό με τη στατιστική αξιολόγηση και συσχέτιση της συγκέντρωσης των παραπροϊόντων χλωρίωσης με το ελεύθερο Cl<sub>2</sub> αλλά και την ηλεκτρική αγωγιμότητα του πόσιμου νερού αποτελούν χρήσιμα εργαλεία στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων σε συνθήκες ρουτίνας. Τα ευρήματα της παρούσας

Καϊδατζής Ιωάννης<sup>1</sup>, Ιακωβάκης Αχιλλέας<sup>1</sup>, Σιανδροπούλου Βασιλική<sup>1</sup>, Gordon van 't Slot<sup>2</sup>, Κατερίνα Τσιφτσή<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Agrolab-rds, Εργαστηριακές και Συμβουλευτικές Υπηρεσίες

<sup>2</sup>Bruker Daltonik GmbH, Application (ESI-TOF)

<sup>3</sup>Α.ΤΕΙ-Θ, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων

ΕΡΜΗΝΕΙΑ, ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ

εργασίας παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την βέλτιστη διαδικασία χλωρίωσης του νερού δικτύου ύδρευσης για την αποτελεσματική απολύμανση του πόσιμου νερού.

*Λέξεις-Κλειδιά : Τριαλογομοθέθια, HS-SPME , GC-MS, Στατιστικές μέθοδοι και μοντέλα συσχέτισης*

## **Abstract**

Despite the fact that in the last few years many methods related to treatment and disinfection of drinking water have been developed chlorination remains the most popular technique. Limitations of such method include the formation of by-products during chlorination after chlorine reaction with naturally compounds in water. Trihalomethanes (THM's) represents the most important and harmful for public human health class of those byproducts. In drinking water regulations the maximum parametric value for average concentration of trihalomethanes (chloroform, bromoform, dibromochloromethane and bromodichloromethane) has been set at 100 mg/L.

In the present study we applied statistical, correlation and regression analysis in order to compare concentration of THM's with concentration of free chlorine in drinking water and with other physicochemical parameters such as conductivity. The data obtained after the routine analysis of 51 drinking water samples. Analysis was performed in the Food Contaminant Laboratory at Agrolab RDS. An in-house method was developed for the quantitation of THM's in drinking water according to ISO/DIS 17943:2014. An ion-trap GC-MS instrumentation was used for the analysis of the samples after head space-solid phase micro extraction (HS-SPME). The method was fully validated and accredited by ESYD. Method's performance criteria follow the regulations.

Statistical evaluation and correlation of the results from the present study seemed very promising for a more in-depth knowledge on THM formation during disinfection. Findings of the present study can be used as a valuable tool for routine analysis data interpretation and improvement on water disinfection during chlorination processes.

*Keywords : Trihalomethanes, HS-SPME , GC-MS, Statistical methods and correlation models*

Καϊδατζής Ιωάννης <sup>1</sup> , Ιακωβάκης Αχιλλέας <sup>1</sup> , Σιανδροπούλου Βασιλική <sup>1</sup> Gordon van 't Slot <sup>2</sup> , Κατερίνα Τσιφτσή <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Agrolab-rds, Εργαστηριακές και Συμβουλευτικές Υπηρεσίες

<sup>2</sup>Bruker Daltonik GmbH , Application (ESI-TOF)

<sup>3</sup> Α.ΤΕΙ-Θ, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων

ΕΡΜΗΝΕΙΑ, ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ

6<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Αθήνα, 13-14 Μαΐου 2016

## 1. Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες αν και καταβάλλονται προσπάθειες για την εφαρμογή εναλλακτικών τεχνικών απολύμανσης του νερού, τόσο το κόστος αυτών των τεχνικών από τη μία όσο και η αναποτελεσματικότητα πολλές φορές τις καθιστούν μη εφαρμόσιμες. Έτσι παραμένει ως η πιο διαδεδομένη τεχνική επεξεργασίας και απολύμανσης του νερού η τεχνική της χλωρίωσης. Ανάμεσα στο χαμηλό της κόστος συγκριτικά με τις υπόλοιπες αλλά και την απλή και αποτελεσματική εφαρμογή της, παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα, τα κυριότερα από τα οποία σχετίζονται με το σχηματισμό παραπροϊόντων χλωρίωσης. Ο σχηματισμός παραπροϊόντων χλωρίωσης είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων ανάμεσα στα αντιδραστήρια χλωρίωσης και των φυσικών ενώσεων (οργανικών κυρίως) που υπάρχουν στο νερό πριν από την επεξεργασία του. Τη σημαντικότερη κατηγορία των παραπροϊόντων χλωρίωσης αποτελούν τα τριαλογονομεθάνια (THMs) τα οποία απαρτίζονται από τις εξής ενώσεις: χλωροφόρμιο (CF), διβρωμοχλωρομεθάνιο (DBCM), βρωμοδιχλωρομεθάνιο (BDCM) και βρωμοφόρμιο (BF). Σύμφωνα με τις μέχρι τώρα μελέτες και έρευνες, το επίπεδο των συγκεντρώσεων των τριαλογονομεθανίων σχετίζεται με την επίδραση αρκετών παραγόντων όπως είναι τα χαρακτηριστικά των φυσικών νερών, το pH, η συγκέντρωση των βρωμιούχων ιόντων, η δόση του μέσου χλωρίωσης και ο χρόνος επαφής με αυτό καθώς και η θερμοκρασία.

Λόγω της επικινδυνότητας των τριαλογονομεθανίων για τον άνθρωπο, καθώς θεωρούνται δυνητικώς και πιθανώς καρκινογόνοι παράγοντες, η ΕΕ έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο τα  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  για το άθροισμα τους στο πόσιμο νερό, τιμή η οποία έχει καθιερωθεί και με την ελληνική νομοθεσία βάση της Υ2/2600/2001 που αφορά την ποιότητα του νερού.

Στο Εργαστήριο Επιμολυντών της Agrolab RDS αναπτύχθηκε μέθοδος για τον προσδιορισμό τόσο των τριαλογονομεθανίων όσο και άλλων πτητικών ενώσεων σε διαφορετικά υποστρώματα νερού (πόσιμα, υπόγεια και επιφανειακά), σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ISO/DIS 17943:2014. Η μέθοδος βασίστηκε στην τεχνική της αυτοματοποιημένης υπερκείμενης φάσης- μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (HS-SPME) σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία ανιχνευτή μαζών (GC-MS), επικυρώθηκε πλήρως και εφαρμόστηκε για την ανάλυση των δειγμάτων νερών του Εργαστηρίου της Agrolab RDS. Παρόλο που ανιχνεύτηκαν σε αρκετά δείγματα τριαλογονομεθάνια, τα επίπεδα των συγκεντρώσεών τους δεν υπερέβησαν τις παραμετρικές τιμές που προβλέπονται από την νομοθεσία.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα ευρήματα των αναλύσεων σε συνδυασμό με τις συγκεντρώσεις του ελεύθερου χλωρίου και των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα δείγματα τα οποία ανιχνεύτηκαν τριαλογονομεθάνια. Μέσω στατιστικής επεξεργασίας έγινε διερεύνηση του βαθμού συσχέτισης αυτών των παραγόντων με τα επίπεδα συγκέντρωσης των τριαλογονομεθανίων.

Καϊδατζής Ιωάννης<sup>1</sup>, Ιακωβάκης Αχιλλέας<sup>1</sup>, Σιανδροπούλου Βασιλική<sup>1</sup> Gordon van 't Slot<sup>2</sup>, Κατερίνα Τσιφτσή<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Agrolab-rds, Εργαστηριακές και Συμβουλευτικές Υπηρεσίες

<sup>2</sup>Bruker Daltonik GmbH, Application (ESI-TOF)

<sup>3</sup>Α.ΤΕΙ-Θ, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων

ΕΡΜΗΝΕΙΑ, ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ

6<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Αθήνα, 13-14 Μαΐου 2016

## 2. Μεθοδολογία

### 2.1 Τεχνική και μέθοδος ανάλυσης

Για τον προσδιορισμό των πτητικών οργανικών ενώσεων σε νερά και κατά επέκταση και των τριαλογονομεθανίων αναπτύχθηκε εσωτερική μέθοδος στο Εργαστήριο Επιμολυντών της Agrolab RDS βασισμένη στην πρότυπη μέθοδο ISO/DIS 17943:2014. Συγκεκριμένα, η εκχύλιση των πτητικών ενώσεων των δειγμάτων, υλοποιήθηκε με τη χρήση κατάλληλων ινών μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME) των 85  $\mu\text{m}$ , 23 gauge οι οποίες είναι επικαλυμμένες με πολυμερές υλικό (Carboxen/Polydimethylsiloxane), του οίκου SUPELCO. Για την ανάλυση των δειγμάτων μεταφέρονταν με ακρίβεια 10 ml δείγματος σε κατάλληλα φιαλίδια headspace στα οποία είχε ζυγιστεί ποσότητα 3g άνυδρου χλωριούχου νατρίου υψηλής καθαρότητας.

Η τεχνική της υπερκείμενης φάσης-μικροεκχύλισης στερεής φάσης (HS-SPME) διεξάγεται με τη χρήση του αυτόματου δειγματολήπτη CombiPAL ο οποίος διαθέτει θερμαινόμενο αναδευτήρα (Agitator). Έτσι το φιαλίδιο με το δείγμα εισέρχεται στον αναδευτήρα, ο οποίος έχει ρυθμιστεί για τις ανάγκες της μεθόδου στους 40° C υπό συνεχή ανάδευση με 250 rpm για 12,5 min. Κατά τη χρονική διάρκεια αυτή, οι πτητικές οργανικές ενώσεις απελευθερώνονται στην αέρια επιφάνεια του υπερκείμενου χώρου πάνω από την υγρή μέσα στο φιαλίδιο. Στη συνέχεια εισέρχεται στο φιαλίδιο η ίνα SPME, όπου παραμένει μέσα σε αυτό για 10 min υπό συνεχή ανάδευση, με σκοπό την προσρόφηση των πτητικών ενώσεων.

Ο διαχωρισμός των πτητικών ενώσεων πραγματοποιείται με τη χρήση του αέριου χρωματογράφου, συζευγμένου με ανιχνευτή μάζας τριπλού τετράπολου Scion του οίκου Bruker που διαθέτει το Εργαστήριο. Χρησιμοποιείται τριχοειδής στήλη του οίκου Restek (Restek-624Sil MS) διαστάσεων 60m x 320 $\mu\text{m}$  x 1,8 $\mu\text{m}$  με σταθερή ροή 1,0 ml/min. Η ίνα SPME αμέσως μετά την προσρόφηση των πτητικών ενώσεων εισχωρεί στον εισαγωγέα split/splitless όπου και παραμένει στη θερμοκρασία του εισαγωγέα (270° C) για 12,5 min μετά την έγχυση.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της μεθόδου κατά τον διαχωρισμό των πτητικών οργανικών ενώσεων είναι το εξής: Αρχική θερμοκρασία 35° C (hold 3 min), rate 15,0° C/min στους 260° C (hold 2 min).

Η αποτίμηση των αναλύσεων και η ταυτοποίηση των ενώσεων πραγματοποιείται μέσα από το λογισμικό του οργάνου μετά από έλεγχο και την ολοκλήρωση των χρωματογραφημάτων. Ο ανιχνευτής μάζας είναι ρυθμισμένος σε λειτουργία SIM, ενώ τα κύρια θραύσματα (m/z) που αφορούν τα τριαλογονομεθάνια είναι τα εξής: χλωροφόρμιο (m/z: 83), βρωμοδιχλωρομεθάνιο (m/z: 83), διβρωμοχλωρομεθάνιο (m/z: 128) και βρωμοφόρμιο (m/z: 172).

Καϊδατζής Ιωάννης<sup>1</sup>, Ιακωβάκης Αχιλλέας<sup>1</sup>, Σιανδροπούλου Βασιλική<sup>1</sup>, Gordon van 't Slot<sup>2</sup>, Κατερίνα Τσιφτσή<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Agrolab-rds, Εργαστηριακές και Συμβουλευτικές Υπηρεσίες

<sup>2</sup>Bruker Daltonik GmbH, Application (ESI-TOF)

<sup>3</sup>Α.ΤΕΙ-Θ, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων

ΕΡΜΗΝΕΙΑ, ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ

6° Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Αθήνα, 13-14 Μαΐου 2016

Στον παρακάτω πίνακα παρέχονται πληροφορίες σχετικά με την επικύρωση της μεθόδου για τα τριαλογονομεθάνια σε πόσιμα νερά. Το εύρος μέτρησης για τα THMs είναι 1~100 µg/L. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου (LOD) που υπολογίστηκε με τη βοήθεια του λόγου S/N είναι 0,30 µg/L και για τις 4 ενώσεις, ενώ το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) είναι ίσο με 1,00 µg/L. Η αξιοπιστία της μεθόδου ελέγχεται τακτικά τόσο με τη διαδικασία του εσωτερικού ποιοτικού ελέγχου που εφαρμόζει το Εργαστήριο (εμβολιασμένα δείγματα, κατασκευή και αξιολόγηση QC διαγραμμάτων) όσο και με εξωτερικό ποιοτικό έλεγχο μέσω της συμμετοχής ανά τακτά χρονικά διαστήματα σε σχήματα διεργαστηριακών δοκιμών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Χαρακτηριστικά επίδοσης της μεθόδου για τα τριαλογονομεθάνια

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΕΠΙΠΕΔΟ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ (µg/L)	ΑΝΑΚΤΗΣΗ %	ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ (s)	ΕΝΔΟΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	ΔΙΕΥΡΥΜΕΝΗ ΔΕΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (για στάθμη εμπιστοσύνης 95%, k=2)	
			±	% RSD <sub>R</sub>	± (µg/L)	± (%)
Χλωροφόρμιο	1,000	96,15	11,145	11,6	0,249	24,90
	25,000	98,57	11,560	11,7	6,320	25,28
Βρωμοφόρμιο	1,000	83,30	3,737	4,5	0,095	9,48
	25,000	95,14	8,687	9,1	4,898	19,59
Βρωμιδιχλωρομεθάνιο	1,000	89,95	13,891	15,4	0,329	32,90
	25,000	101,12	10,205	10,1	5,459	21,84
Διβρωμοχλωρομεθάνιο	1,000	86,98	10,833	12,5	0,264	26,43
	25,000	97,15	10,410	10,7	5,764	23,06

Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβάλλοντος της Agrolab RDS με τη χρήση αγωγιγομέτρου, ενώ το ελεύθερο χλώριο μετρήθηκε στο πεδίο δειγματοληψίας από τον Υπεύθυνο Δειγματοληψίας σύμφωνα με τις αντίστοιχες οδηγίες δειγματοληψίας. Τα δείγματα αφορούσαν δίκτυα ύδρευσης σε διάφορα μέρη της Ελλάδας.

## 2.2 Στατιστική επεξεργασία των ευρημάτων

Από τα 200 περίπου δείγματα πόσιμου νερού που αναλύθηκαν στο Εργαστήριο Επιμολυντών στη διάρκεια σχεδόν 1 έτους, ανιχνεύθηκαν τριαλογονομεθάνια σε 82 από αυτά, σε επίπεδα συγκεντρώσεων κατώτερα από αυτά που ορίζει η νομοθεσία. Για τα 51 από αυτά υπήρχαν δεδομένα όσον αφορά την συγκέντρωση του ελεύθερου χλωρίου καθώς και τις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Καϊδατζής Ιωάννης<sup>1</sup>, Ιακωβάκης Αχιλλέας<sup>1</sup>, Σιανδροπούλου Βασιλική<sup>1</sup> Gordon van 't Slot<sup>2</sup>, Κατερίνα Τσιφτσή<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Agrolab-rds, Εργαστηριακές και Συμβουλευτικές Υπηρεσίες

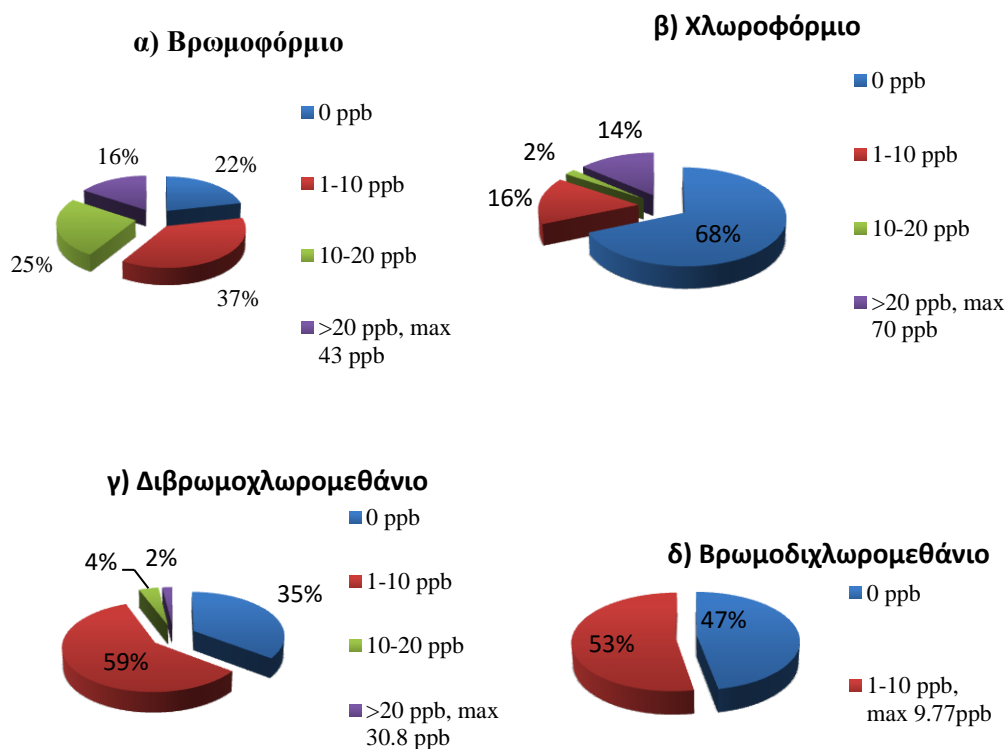
<sup>2</sup>Bruker Daltonik GmbH, Application (ESI-TOF)

<sup>3</sup>Α.ΤΕΙ-Θ, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων

ΕΡΜΗΝΕΙΑ, ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ

6<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Αθήνα, 13-14 Μαΐου 2016

Τα ευρήματα των αναλύσεων επεξεργάστηκαν αρχικά σε υπολογιστικά φύλλα excel. Στα παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των 4 τριαλογονομεθανίων στα δείγματα σε ποσοστιαίες μονάδες



Σχήμα 1: Κατανομή συγκεντρώσεων τριαλογονομεθανίων στα δείγματα σε ποσοστιαίες μονάδες α) βρωμοφόρμιο, β) χλωροφόρμιο, γ) διβρωμοχλωρομεθάνιο, δ)βρωμοδιχλωρομεθάνιο

Στα δείγματα που ελέγχθησαν παρατηρήθηκε η ύπαρξη του βρωμοφορμίου σε μεγαλύτερη συχνότητα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα τριαλογονομεθάνια. Ακολουθεί το χλωροφόρμιο, το διβρωμοχλωρομεθάνιο και τέλος το βρωμοδιχλωρομεθάνιο. Υψηλότερες συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν για το χλωροφόρμιο. Σε κάθε περίπτωση το άθροισμα της συγκέντρωσης των τριαλογονομεθανίων ήταν μικρότερο της παραμετρικής τιμής που ορίζεται στη νομοθεσία.

Στη συνέχεια τα δεδομένα επεξεργάστηκαν στη γλώσσα προγραμματισμού R και η οπτικοποίηση της συσχέτισης των μεταβλητών του ελεύθερου χλωρίου και τις αγωγιμότητας με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των τριαλογονομεθανίων υλοποιήθηκε με τη μορφή των παρακάτω διαγραμμάτων στα οποία εμφανίζεται ο συντελεστής συσχέτισης Pearson.

Καϊδατζής Ιωάννης <sup>1</sup>, Ιακωβάκης Αχιλλέας <sup>1</sup>, Σιανδροπούλου Βασιλική <sup>1</sup> Gordon van 't Slot <sup>2</sup>, Κατερίνα Τσιφτσή <sup>3</sup>

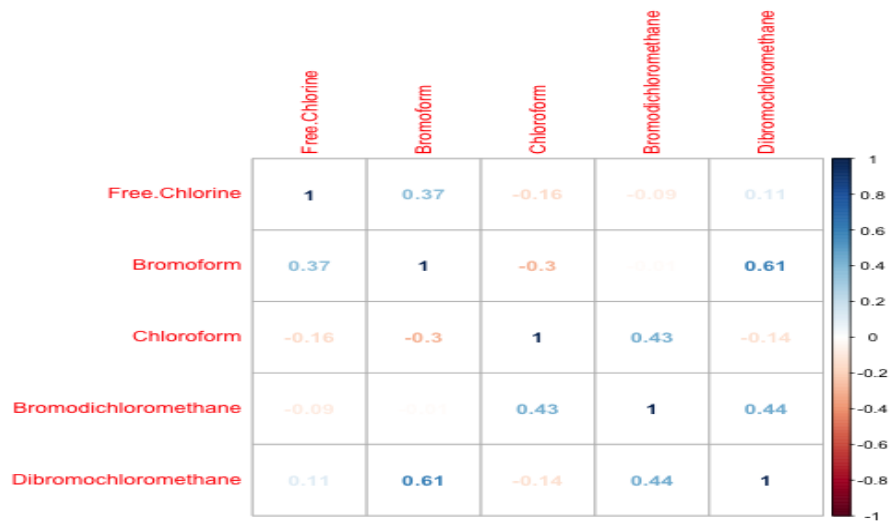
<sup>1</sup>Agrolab-rds, Εργαστηριακές και Συμβουλευτικές Υπηρεσίες

<sup>2</sup> Bruker Daltonik GmbH, Application (ESI-TOF)

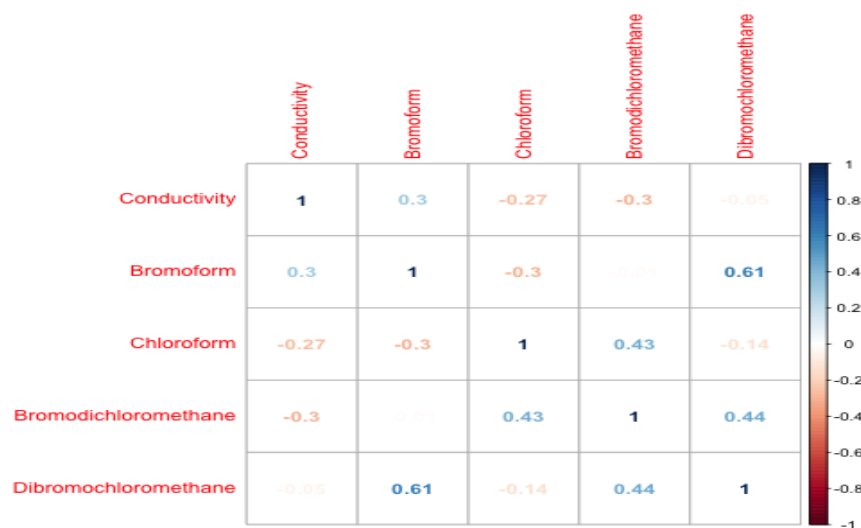
<sup>3</sup> Α.ΤΕΙ-Θ, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων

ΕΡΜΗΝΕΙΑ, ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ

6<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Αθήνα, 13-14 Μαΐου 2016



(α)



(β)

Σχήμα 2: Διαγράμματα συνοπτικής απεικόνισης του συντελεστή συσχέτισης Pearson μετά από επεξεργασία στη γλώσσα προγραμματισμού R ανάμεσα στα τριαλογονομεθάνια και α) στο ελεύθερο χλώριο και β) ηλεκτρική αγωγιμότητα

Ο συντελεστής συσχέτισης Pearson λαμβάνει τιμές από -1 έως 1. Ανάλογα με την τιμή του συντελεστή Pearson διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις συσχέτισης 2 παραμέτρων:

Καϊδατζής Ιωάννης <sup>1</sup>, Ιακωβάκης Αχιλλέας <sup>1</sup>, Σιανδροπούλου Βασιλική <sup>1</sup>, Gordon van 't Slot <sup>2</sup>, Κατερίνα Τσιφτσή <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Agrolab-rds, Εργαστηριακές και Συμβουλευτικές Υπηρεσίες

<sup>2</sup>Bruker Daltonik GmbH, Application (ESI-TOF)

<sup>3</sup>Α.ΤΕΙ-Θ, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων

ΕΡΜΗΝΕΙΑ, ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ

6<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Αθήνα, 13-14 Μαΐου 2016

0.00-0.20 Μηδενική σχέση

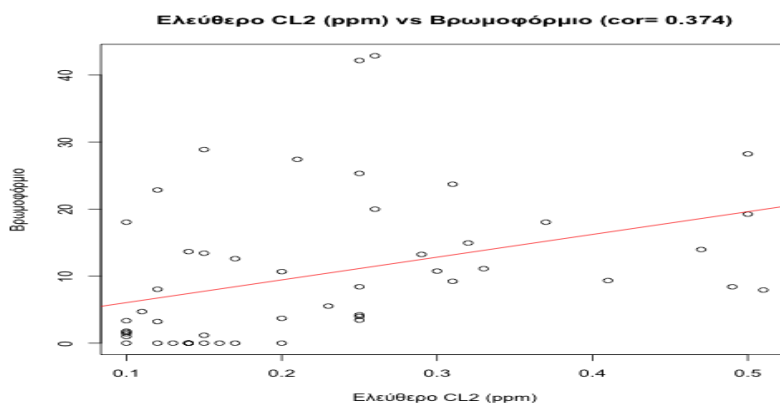
0.21-0.40 Μικρή σχέση

0.41-0.60 Μέτρια σχέση

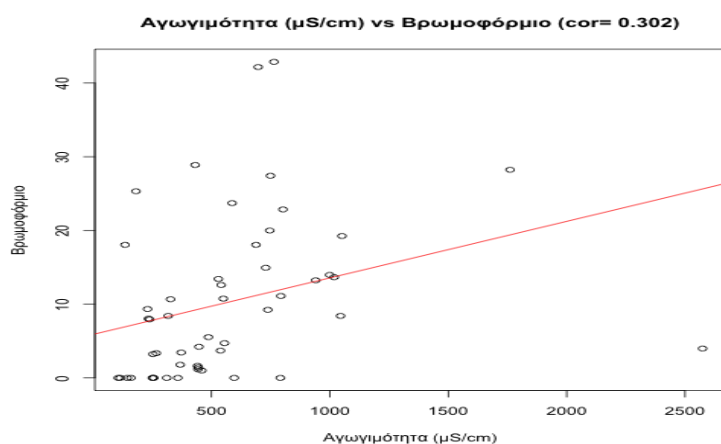
0.61-0.80 Δυνατή σχέση

> 0.81 Εξαιρετικά δυνατή σχέση

Έτσι το βρωμοφόρμιο ήταν αυτό που εμφάνιζε θετική συσχέτιση τόσο με τη συγκέντρωση του ελεύθερου χλωρίου όσο και με την αγωγιμότητα (απεικονίζεται και στα παρακάτω διαγράμματα), ενώ όσον αφορά τα υπόλοιπα τριαλογονομεθάνια, δεν φαίνεται να εμφανίζουν σημαντική συσχέτιση με κάποια από τις μεταβλητές που μετρήθηκαν για την συγκεκριμένη μελέτη.



Σχήμα 3: Συντελεστής συσχέτισης Pearson του βρωμοφορμίου με το ελεύθερο χλώριο



Σχήμα 4: Συντελεστής συσχέτισης Pearson του βρωμοφορμίου με την ηλεκτρική αγωγιμότητα

Καϊδατζής Ιωάννης<sup>1</sup>, Ιακωβάκης Αχιλλέας<sup>1</sup>, Σιανδροπούλου Βασιλική<sup>1</sup>, Gordon van 't Slot<sup>2</sup>, Κατερίνα Τσιφτσή<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Agrolab-rds, Εργαστηριακές και Συμβουλευτικές Υπηρεσίες

<sup>2</sup>Bruker Daltonik GmbH, Application (ESI-TOF)

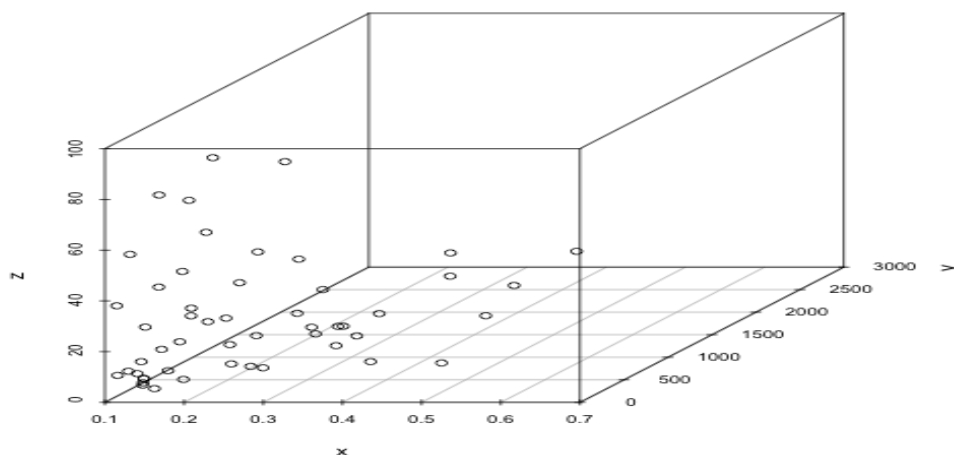
<sup>3</sup>Α.ΤΕΙ-Θ, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων

ΕΡΜΗΝΕΙΑ, ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ

6<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Αθήνα, 13-14 Μαΐου 2016



Τέλος διερευνήθηκε ο βαθμός συσχέτισης του αθροίσματος των συγκεντρώσεων των τριαλογονομεθανίων με τους δύο παράγοντες του χλωρίου και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 5: Τρισδιάστατη απεικόνιση συγκεντρώσεων αθροίσματος τριαλογονομεθανίων ( $\mu\text{g/L}$ , άξονας z), ελεύθερου χλωρίου (ppm, άξονας x), ηλεκτρικής αγωγιμότητας ( $\mu\text{S/cm}$ , άξονας y)

Για μεσαίες συγκεντρώσεις ελεύθερου χλωρίου (0,2~0,3ppm) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (~500  $\mu\text{S/cm}$ ), το άθροισμα των συγκεντρώσεων των τριαλογονομεθανίων εμφανίζεται σχετικά υψηλό. Για υψηλότερες συγκεντρώσεις ελεύθερου χλωρίου (>0,3ppm) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (>500  $\mu\text{S/cm}$ ) το άθροισμα της συγκέντρωσης των τριαλογονομεθανίων ήταν πολύ χαμηλότερο.

### 3. Συμπεράσματα-προτάσεις

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Επιμολυντών της Agrolab RDS με την τεχνική της αυτοματοποιημένης διαδικασίας HS-SPME και την ενόργανη ανάλυση με GC-MS παρέχει γρήγορα και αξιόπιστα αποτελέσματα κατά την ανάλυση των δειγμάτων ρουτίνας. Όμως στα πλαίσια της ερμηνείας των ευρημάτων και της παροχής χρήσιμων πληροφοριών προς τους πελάτες μέσα από το συμβουλευτικό ρόλο της Εταιρείας, κρίνεται αναγκαία η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Ανάλογη προσπάθεια επιχειρήθηκε με αυτή την εργασία για τη διερεύνηση του βαθμού συσχέτισης (συντελεστής συσχέτισης Pearson) ανάμεσα σε δύο φυσικοχημικές παραμέτρους που συναντώνται στο νερό και το σχηματισμό παραπροϊόντων μέσα από τη διαδικασία της επεξεργασίας και της απολύμανσης. Η συγκέντρωση των τριαλογονομεθανίων όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή επηρεάζονται από αρκετούς παράγοντες, γεγονός που

Καϊδατζής Ιωάννης<sup>1</sup>, Ιακωβάκης Αχιλλέας<sup>1</sup>, Σιανδροπούλου Βασιλική<sup>1</sup>, Gordon van 't Slot<sup>2</sup>, Κατερίνα Τσιφτσή<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Agrolab-rds, Εργαστηριακές και Συμβουλευτικές Υπηρεσίες

<sup>2</sup>Bruker Daltonik GmbH, Application (ESI-TOF)

<sup>3</sup>Α.ΤΕΙ-Θ, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων

ΕΡΜΗΝΕΙΑ, ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ

6<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Αθήνα, 13-14 Μαΐου 2016

πρέπει να ληφθεί υπόψη και να διερευνηθεί η σχέση της συγκέντρωσής τους σε συνάρτηση με το pH, τον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC) , τον χρόνο αντίδρασης του μέσου απολύμανσης κα. Για το σκοπό αυτό προτείνεται η εφαρμογή εναλλακτικών στατιστικών μεθόδων όπως η πολυπαραμετρική στατιστική ανάλυση κα.

#### 4. Βιβλιογραφία

ΚΥΑ Υ2/2600/2001 : “Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης” σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3<sup>ης</sup> Νοεμβρίου 1998

Golfinopoulos S.K., Nikolaou A.D. : “*Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece.*”, Desalination 176, 13-24, 2005

James N. Miller, Jane C. Miller : “*Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*”, 6<sup>th</sup> ed., 2010 , Pearson

ISO/DIS 17943:2014 : “*Determination of volatile organic compounds in water- Method using headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME) followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)*”

Nallanthigal S. C., Fernandez-Alba A.R : “*Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters.*”, Trends in Analytical Chemistry 32, 60-75, ., 2012

Nikolaou A.D., Golfinopoulos S.K., Lekkas T.D., Arhonditsis G.B.,.: “*Factors affecting the formation of organic by-products during water chlorination: A bench-scale study.*”, Water, Air and Soil Pollution 159, 357-371, 2004

Pavon J.L.P., Martin S.H., Pinto C.G., Cordero B.M.: “*Determination of trihalomethanes in water samples: A review.*”, Analytica Chimica Acta 629, 6-23, 2008

Platikanov S. et al: “*Chemometric modeling and prediction of trihalomethane formation in Barcelona’s water works plant*”, Water Research, 41, 3394-3406, 2007

Richardson S.D. and Postigo C.: “*Drinking Water Disinfection By-products.*”, Env. Chem 20, 93-138, 2012.

Stack M. A., Fitzgerald G., O’Connell S., James K. J., ‘*Measurement of trihalomethanes in potable and recreational waters using solid phase micro extraction with gas chromatography – mass spectrometry*’, Chemosphere, 41, 1821-1826, 2000

WHO 2005: *Trihalomethanes in drinking water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking water Quality*”

([http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/THM200605.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/THM200605.pdf))

Καϊδατζής Ιωάννης <sup>1</sup>, Ιακωβάκης Αχιλλέας <sup>1</sup>, Σιανδροπούλου Βασιλική <sup>1</sup> Gordon van 't Slot <sup>2</sup>, Κατερίνα Τσιφτσή <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Agrolab-rds, Εργαστηριακές και Συμβουλευτικές Υπηρεσίες

<sup>2</sup>Bruker Daltonik GmbH , Application (ESI-TOF)

<sup>3</sup> Α.ΤΕΙ-Θ, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων

ΕΡΜΗΝΕΙΑ, ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ

6<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Αθήνα, 13-14 Μαΐου 2016