

Szerves fertőtlenítési melléktermékek

Az ivóvíz klórozásának bevezetése az 1900-as évek elején jelentősen csökkentette az ivóvíz eredetű fertőző megbetegedések okozta halálozást, és sokan a 20. század egyik legjelentősebb közegészségügyi sikerének tekintik. Az ivóvíz eredményes fertőtlenítését követően a fertőtlenítést kiterjesztették a fürdőkre és az úszómedencékre is, amely hatékony módja a fürdővíz fertőtlenítésének és a fertőzések megelőzésének [97].

Az ivóvíz fertőtlenítésére különböző oxidálószeret, például klórgázt, folyékony nátrium-hipokloritot (NaOCl), helyben előállított klór-dioxid-gázt, klór-amin-gázt, illetve helyben előállított ózont használnak, amelyek közül az aktív klór hatóanyagú szereket használják a leggyakrabban Magyarországon. A medencék fertőtlenítésére az aktív klórt használják a legszélesebb körben, klórgáz, folyékony nátrium-hipoklorit vagy szilárd klórmész [kalcium-hipoklorit, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$] formájában. A fertőtlenítés során – legyen az UV vagy az előbb felsorolt anyagok – a mikrobák nagy része elpusztul. Rook hívta fel a figyelmet 1974-ben, hogy a hipoklórossav (HClO) és hipobromóssav (HBrO) reakcióba lép természetesen előforduló szerves anyagokkal (NOM, *natural organic matter*), amelynek eredményeképpen fertőtlenítési melléktermékek (DBP, *disinfection by product*) keletkeznek. Azóta újabb, klór hozzáadásakor keletkező fertőtlenítési melléktermékeket azonosítottak az ivóvízben, például haloecetsavakat és halogénezett acetonitrileket stb. [4, 98]. 1976-ban az Amerikai Egyesült Államok Nemzeti Rákkutató Intézete arról számolt be, hogy a kloroform (triklórmétán, CHCl_3) – az egyik trihalometán (THM) –, amely a klórozás hatására keletkezhet a szervesanyag-tartalmú ivóvízben, patkányokban rákkeltő hatású. Ezért jogszabályban rögzített (hazánkban a 201/2001. Kormányrendeletben) az ivóvízben megengedhető maximális THM-koncentráció.

Az ammónia-/ammóniumtartalmú víz klórozása során biocid hatású klór-aminok keletkezhetnek (monoklór-amin, diklór-amin, triklór-amin), amelyekben a klór kötött állapotúnak tekinthető.

Ha a klórt túladagolják, és ezért magasabb koncentrációban kerül ki az aktív klór a vízhálózatba, annak szintén egészségkárosító hatása van, ezért jogszabályban rögzített (hazánkban a 201/2001. Kormányrendeletben [53]) az aktív klórfarmák (például kötött aktív klór) maximálisan megengedhető mennyisége az ivóvízben.

Az úszómedencék vízében az elmúlt 35 év vizsgálatai során több mint száz különböző DBP-t azonosítottak [97]. Körülbelül 600 ismert DBP-t mutattak ki az ivóvízben. A leggyakrabban vizsgált szerves DBP-vegyületcsoportok a trihalometánok (THMs, *trihalomethanes*) és a haloecetsavak (HAAs, *haloacetic acids*) [99].

A klórozás melléktermékei hatékonyan eltávolíthatók az ivóvízből, például UV-fénnyel, ózonos kezeléssel, vagy aktívszén-szűrő alkalmazásával.

A szerves DBP-k keletkezése, fizikai-kémiai tulajdonságai

A felszíni és felszín alatti vizekben természetesen előforduló szerves anyagok vannak, amelyek huminsavak, fulvinsavak, aminosavak, szénhidrátok, lipidek, ligninek, gyanták és szerves savak keverékei. Ezek közül a huminsavakat és a fulvinsavakat tekintjük a fertőtlenítés

melléktermékek elsődleges prekursorainak [4]. A legtöbb fertőtlenítőszer erős oxidálószer is, ezért oxidálják (egyések halogénezik is) a természetes szerves anyagokat.

Klórozási melléktermékek

A szabad aktív klór az oldott szerves anyagokkal (DOM, *dissolved organic matter*) reagál. A tavak, folyók vizében a humin- és fulvinsavak a teljes DOC (oldott szerves szén) 50–90%-át teszik ki és igen reakcióképesek a klórral. A DOC maradék frakcióját hidrofил savak (<30%), szénhidrátok (10%), egyszerű karbonsavak (5%) és proteinek/aminosavak (5%) teszik ki. A szénhidrogének és karbonsavak reakcióképesége a klórral alacsony, feltehetően nem járulnak hozzá a DBP-képződéshez. Ezzel szemben a hidrofил savak (például citromsav, aminosavak) DBP képződését eredményezik. A reakciók eredményeként különböző halogénezett DBP keletkezhet (HOCl + DOM → DBP), például trihalometánok (THM), haloecetsavak (HAA), haloacetónitrilek (HAN), klorálhidrát [triklór-etán-diol, CCl₃-CH(OH)₂], klórpikrin (triklór-nitro-metán, CCl₃-NO₂).

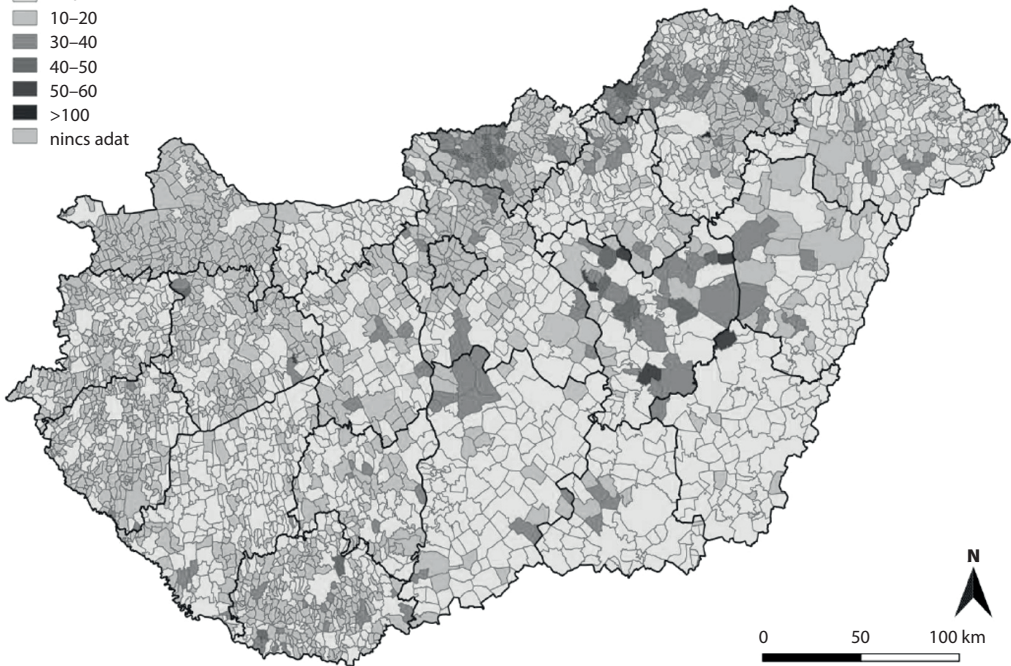
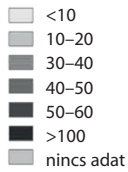
A szabad aktív klór három fő módon lép reakcióba a víz szerves anyagaival: oxidáció, addíció, szubsztitúció. A legtöbb klórozott DBP oxidációval és szubsztitúcióval keletkezik (például THM, haloecetsavak). Amennyiben a szerves anyagban kettős kötés található, addíció (a klóratomoknak a szerves molekulába való beépülése) történhet. Számos kettős kötést tartalmazó vegyület esetében ez a reakció túl lassú ahhoz, hogy a vízkezelésben jelentősége legyen. A THM-ek és a haloecetsavak a két leggyakoribb DBP-k, amelyek klórozás során keletkeznek.

A THM-ek általános képlete: CHX₃, ahol X: egy halogénatom, leggyakrabban Cl vagy Br. A kloroform (CHCl₃) a leggyakrabban detektált THM, amely huminsavakkal történő, egymást követő reakciók sorozatából keletkezik, ez a reakció lúgos közegben gyorsabban zajlik [98]. A kezelt vízben gyakran a klórozott melléktermékek mellett bromoform (CHBr₃) is keletkezik, mivel a vízben oldott klór a bromidot (Br⁻) hipobrómosavvá (HOBr) oxidálja. A bróm ezután reakcióba tud lépni a szerves anyaggal ugyanúgy, mint a hipoklórossav (HOCl), és klórt és brómot is tartalmazó DBP-k keletkeznek [98]. A THM-ek ivóvíz-határértékkel szabályozott vegyületei a kloroform, bromoform, dibróm-klórmetán (CHClBr₂), bróm-diklórmetán (CHBrCl₂). A Magyarországon jellemző THM-értékeket az 5. ábra mutatja.

A haloecetsavakra (az ecetsav halogénszubsztituált formáira) vonatkozóan Magyarországon nincs ivóvízminőségi határérték, de egyes országokban (például USA) 5 vegyületét (HAA5) szabályozzák: bróm-ecetsav (CH₂Br-COOH), dibróm-ecetsav (CHBr₂-COOH), klór-ecetsav (CH₂Cl-COOH), diklór-ecetsav (CHCl₂-COOH), triklór-ecetsav (CCl₃-COOH). Legnagyobb mennyiségben klórozás során keletkeznek, de képződhetnek klór-amin, klór-dioxid és ózonos kezelés hatására is.

A haloacetónitrilek (HAN) olyan nitrilcsoportot (CN⁻) tartalmazó szerves vegyületek csoportja, amelyek a klór, klór-amin és klór-dioxid használatakor keletkezhetnek. Egyes vegyületek toxikusak, koncentrációjuk növekszik a pH csökkenésével és a hőmérséklet növekedésével. Gyorsan kialakulnak, de lebomlásuk hidrolízissel lassú. A diklór-acetonitril (CHCl₂-CN) a leggyakoribb melléktermék.

THM-koncentrációk medián értéke (µg/l)



5. ábra: Magyarországra jellemző THM-koncentrációk [100]

Klór-dioxid-reakciók

Klór-dioxidos fertőtlenítéskor az alábbi egyenletben látható módon mérgező szerves vegyületek, kloritok (ClO_2^-) és klorátok (ClO_3^-) keletkezhetnek, amelyek koncentrációja elsősorban a kezelt víz szervesanyag-tartalmától függ: $2 \text{ClO}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$.

A klór-dioxid természetesen előforduló szerves és szervesetlen anyag jelenlétében gyorsan bomlik kloriddá (Cl^-), klorittá (ClO_2^-) és kloráttá (ClO_3^-) [101].

A klórozással ellentétben a klór-dioxid fertőtlenítési hatékonysága nem változik a pH-val, és az ammónia jelenléte sem befolyásolja, továbbá nem oxidálja a bromidot. A klórral szemben a klór-dioxid csak oxidációs reakciókban vesz részt, addíció és szubsztitúció nem történik, így érthető, hogy jellemzően miért nem keletkeznek szerves klórvegyületek klór-dioxid-kezelés hatására. Ennek ellenére kimutattak HAA- (diklór-, bróm-klór- és dibrom-ecetsav) képződést klór-dioxidos fertőtlenítés során, és a kilenc bróm-klór-HAA vegyület szintje magasabb volt a klóros vagy klór-aminos fertőtlenítéshez képest [101]. A vízben jelen lévő bromid általában nem oxidálódik klór-dioxid hatására, de napfénynek kitett vízbázisok esetében az üzemelőnek számolnia kell bromát jelenlétével klór-dioxidos kezelés esetén is [98] és dibrom-ecetsav képződésével is [101].

Klór-amin-reakciók

A klór-amin használata mellett THM-ek, haloecetsavak, klór-hidrát, hidrazin (diamin, $\text{NH}_2\text{-NH}_2$), cianogén vegyületek (hidrogén-cianidra bomló vegyületek), nitrát, nitrit, szerves klór-aminok és 1,1-diklórpronán ($\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) keletkezhet [98]. Nagyon alacsony mennyiségű szerves nitrogén jelenléte már elegendő szerves klór-aminok keletkezéséhez. A monoklóramin könnyen átadja a klóratomját a szerves aminoknak, így halogénezett szerves aminok keletkeznek. Halogénezett acetonitrilek (HAN) és nem halogénezett acetonitrilek akkor keletkeznek, amikor a klór-amin humuszanyagokkal és aminosavakkal lép reakcióba.

Ózonreakciók

Az ózon (O_3) képes oxidálni a bromidot hipobromittá és bromáttá, a hipkloritot pedig kloráttá. A bromidion jelenléte a nyersvízben további DBP-k kialakulását eredményezi, például bromoform, dibrom-acetonitril (DBAN, $\text{CHBr}_2\text{-CN}$), dibrom-aceton [$(\text{CH}_2\text{Br})_2\text{-CO}$] [98]. Ózonos kezelés során formaldehid- (HCHO -) képződés is történhet.

Az DBP-k kialakulását és koncentrációját számos tényező befolyásolja: a nyersvíz fizikai és kémiai tulajdonságai (például az összetétele, hőmérséklete), a fertőtlenítőszer típusa, a rendszer működésének körülményei (például a víz tartózkodási ideje, biofilm jelenléte és minősége). A fürdővizekben emellett a fürdőt használók higiénés szokásaitól, illetve a medence feltöltésére szánt víztől, amely lehet ivóvíz, tengervíz vagy termásvíz, valamint a vízben lévő oxidálható szerves anyagoktól függ. A fürdővizekben az oxidálható szerves anyag egyrészt a feltöltésre szánt vízből, másrészt a medencét használók által bejuttatott szerves anyagokból ered (például vizelet, izzadság, orr- és gégegyálkahártya-váladék, bőrdarabok, haj, kozmetikumok, napkrémek, egyéb kozmetikai és testápoló szerek használatából stb.). A valós rendszerben ezek a faktorok mind egymással kölcsönhatásban vannak, így a DBP-k kialakulásának rizikóbecslése nehéz. Az USA-ban végzett, 35 ivóvíztisztító telep DBP-vizsgálata során a THM-ek ($44 \mu\text{g/l}$) voltak a legnagyobb arányban kimutathatók, amelyet a haloecetsavak követtek ($21 \mu\text{g/l}$). A kloroform a leggyakoribb melléktermék, de bromozott THM-ek is előfordulnak magas brómtartalmú víz klórozása esetén. Magyarországon az össz-THM (kloroform, bromoform, dibrom-klórmetán, bróm-diklórmetán, $50 \mu\text{g/l}$), valamint a szerves bromátok ($10 \mu\text{g/l}$) és klorit ($200 \mu\text{g/l}$) mennyiségét szabályozzák határértékkel az ivóvízben [201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet] [53]. A szabályozott szerves DBP-k listáját és a határértékeket a 4. táblázat mutatja. A szabályozott DBP-k alatt azokat értjük, amelyek határértékeire a WHO javaslatot tesz, illetve egyes országokban a helyi szabályozások határértékeket írnak elő.

A WHO állásfoglalása szerint a fertőtlenítési hatékonyságot kell szem előtt tartani. Amennyiben szükséges, a DBP-határértéket át lehet lépni a fertőzésveszély megakadályozása érdekében, a fertőtlenítési hatékonyságot nem szabad veszélyeztetni a DBP-határértékek betartása érdekében [103]. Az utóbbi években egyre nagyobb figyelem fordult a nem szabályozott DBP-k felé, mivel gyakran toxikusabbak, mint a szabályozottak, így potenciális egészségügyi kockázatot jelentenek.

A nem szabályozott szerves DBP-k főbb csoportjait alább ismertetjük [99].

A halonitrometánok (HNM) halogénezett és nitrocsoportot ($-\text{NO}_2$) tartalmazó metánszármazékok. 9 vegyületet sorolunk ide, amelyek közül a triklór-nitrometán (klór-pikrin, $\text{CCl}_3\text{-NO}_2$), a diklór-nitrometán ($\text{CHCl}_2\text{-NO}_2$) és a brom-klór-nitrometán (CHBrCl-NO_2) a leggyakoribbak.

A HNM-ek koncentrációja a klór- vagy klór-amin-kezelést megelőző ózonizálás hatására növekszik. Az ivóvízhálózatokban mennyiségük általában 0,16–1,5 µg/l között van.

4. táblázat: A szabályozott szerves fertőtlenítési melléktermékek és határértékek (*: helyi éves átlag). [102]

DBP	WHO által javasolt határértékek (ug/l)	Ausztráliai határértékek (ug/l)	USA határértékek (ug/l)	Magyarországi határértékek (ug/l)
Trihalometánok (THM)				
Összes THM	–	250	100 *	50
kloroform	200	–	–	–
bromoform	100	–	–	–
dibróm-klórmetán	100	–	–	–
bróm-diklórmetán	60	–	–	–
Haloecetsavak (HAA5)				
			80*	
Monoklór-ecetsav	20	150	–	–
Diklór-ecetsav	50	100	–	–
Triklór-ecetsav	100	200	–	–
Haloacetaldehidek				
Klór-hidrát	–	20	–	–
Haloacetonitrilek				
Dibróm-acetonitril	70	–	–	–
Diklór-acetonitril	20	–	–	–
Triklór-acetonitril	1	–	–	–
Egyéb DBP-k				
Formaldehid	–	500	–	–
2,4,6-triklór-fenol	200	–	–	2
N-nitozo-dimetil-amin (NDMA)	0,1	0,1	0,04	–

A *haloketonok (HK)* karbonilcsoportot (=C=O) tartalmazó halogénezett szerves vegyületek, illékonyak. Hat idetartozó vegyületet azonosítottak az ivóvízhálózatokban, amelyek közül a triklórpropán (C₂H₃Cl₃-CO) és a diklórpropán (C₂H₃Cl₃-CO) a leggyakoribb. Magas pH-n (>7) nem stabilak hidrolitikus lebomlásuk miatt. Karcinogének és mutagének, de nincs rájuk határérték. Koncentrációjuk 1,23–8,6 µg/l között változik általában az ivóvízhálózatokban.

A *haloacetamidok (HAM)* az acetamid (CH₃-CO-NH₂) halogénezett származékai, közülük 13 vegyületet azonosítottak az ivóvízben. A leggyakoribbak a dibróm-acetamid (CHBr₂-CO-NH₂), a diklór-acetamid (CHCl₂-CO-NH₂) és a triklór-acetamid (CCl₃-CO-NH₂). Klór-aminos és ózonos kezelés hatására keletkeznek, amikor biofiltrációt nem alkalmaznak, ilyenkor a haloacetonitrilek hidrolíziséből *HAM* keletkezik. Koncentrációjuk 1,5–7 µg/l között jellemző az ivóvizekben.

A *halofuránok (HF)* a furán (C₄H₄O, egy oxigén heteroatomot is tartalmazó öttagú, telítetlen gyűrűs [aromás] vegyület) halogénezett származékai. Első képviselőjüket, a 3-klór-4-(diklórmetil)-5-hidroxi-2(5H)-furánt, vagy más néven a mutagén-X (MX-) vegyületet cellulózüzemben azonosították mint klórozási mellékterméket, majd ivóvízből is detektálták. A korai vizsgálatok során jellemzően <60 ng/l koncentrációban detektálták, de a későbbi vizsgálatok során gyakran 100 ng/l felett volt, előfordult 850 ng/l koncentrációban is [101]. Nagyon alacsony koncentrációja

miatt nem figyeltek fel rá korábban, azonban alacsony koncentrációban is rendkívül potens mutagén. Mára több izomerét azonosították, például az EMX oxidált és redukált formáit (ox-MX, red-MX), valamint brómozott analógjait (BMX).

A *haloaldehydek* (HAL) aldehidcsoportot (CHO-) tartalmazó halogénezett szerves vegyületek. A harmadik legnagyobb mennyiségben előforduló DBP-k az USA-ban, 10 idetartozó vegyület ismert, amelyek közül a triklór-acetaldehid (CCl₃-CHO) és a diklór-acetaldehid (CHCl₂-CHO) a leggyakoribb. A dihalogénezett HAL-vegyületek jellemzően klór-aminos és ózonos kezelés hatására keletkeznek. Feltehetően az ózon növeli az alacsony molekulású, oxigéntartalmú szerves melléktermékek kialakulását, mint az aldehydek, amelyek haloaldehydekké alakulnak. A trihalogénizált vegyületek gyakrabban alakulnak ki, amikor klór-amin helyett klórt használnak. Az aldehydek potenciálisan egészségre káros vegyületek, hatásuk még nem pontosan ismert, így csak néhány aldehidre határoztak meg toxicitásértéket.

Az *N-nitroz-aminok* (NA) az N-nitrozo-dimetil-amin [NDMA, dimetil-nitróz-amin, (CH₃)₂-NNO] homológjai, jellemző funkciós csoportjuk a nitrozocsoport (-N-N=O). Medencék, szennyvizek, felszín alatti vizek, valamint az ivóvizek jellemző vegyülete, amely a monoklóramin és szerves amin prekursorok reakciójából képződik klóraminos fertőtlenítéskor. Továbbá nitroz-amin prekursor jelenlétében a nitrit klórozása is NA kialakulását eredményezi. Nyolc gyakran előforduló NA-vegyület jellemző az ivóvízben, amelyek közül az NDMA a leggyakoribb, előfordulását az ózonos kezeléssel hozták összefüggésbe. Mennyisége jellemzően a ng/l nagyságrendben található, 10–90 ng/l között, ami lényegesen alacsonyabb a többi DBP-hez képest. Alacsony koncentrációban is toxikus.

A *jódzott DBP-k* (I-DBP) a nem szabályozott DBP-k egy újabb csoportját alkotják, amelyek koncentrációja 0,54–0,9 µg/l között jellemző. Klórral, klóraminnal és ózonnal kezelt, jódot tartalmazó ivóvízben találhatók. Öt *jódecetsav*-vegyületet és hat *jód-THM*-vegyületet sorolunk az I-DBP-k közé, amelyek közül a leggyakoribb a jód-ecetsav (CH₂I-COOH) és a jódform (IF, trijód-metán, CHI₃). Kellemetlen („kórházi”) ízt kölcsönöznek az ivóvíznek.

Hatásuk az egészségre

A fertőtlenítés kulcsfontosságú az ivóvízben előforduló patogén mikroorganizmusok okozta fertőzések megelőzésében, amelynek nem kívánt mellékhatása a fertőtlenítés következtében képződő melléktermékek. A DBP-k komplex keverékek formájában találhatók meg az ivóvízben, illetve a kezelt fürdővizekben, valamint különböző módokon (gyomor, bőr, légutakon keresztül) juthatnak az emberi szervezetbe. Emberre kifejtett közvetlen hatásuk meghatározása komoly kihívást jelent. A különböző toxikológiai, karcinogenitást és mutagenitást vizsgáló tesztek, állatkísérletek, humán sejtvonalon végzett vizsgálatok mellett az epidemiológiai vizsgálatok szolgálnak eredménnyel. Legelőször a kloroformról mutatták ki, hogy feltehetően rákkeltő hatása az emberben, majd a többi THM-ről és további DBP-ről mutatták ki, hogy karcinogén hatást mutattak patkányokon. Epidemiológiai vizsgálatok alapján összefüggést találtak a hosszú távú THM-expozíció és a hólyagrák kialakulásának megnövekedett gyakorisága között férfiakban [104]. Vizsgálták a terhesség során fejlődési rendellenességek kialakulásában is a DBP-eket, azonban nem találtak egyértelmű összefüggést, kivéve, hogy enyhe magzati növekedésváltozást tudtak kimutatni. Úszodai dolgozók körében megnövekedett légúti tüneteket mutattak ki, és hivatásos úszóknál nagyobb arányban fordult elő asztma. A gyermekek körében kialakuló felső légúti megbetegedé-

sek és az uszodalátogatások között nem egyértelmű az összefüggés, a vizsgálatok egyre inkább azt mutatják, hogy az esetleges káros hatásokat ellensúlyozzák az úszás okozta előnyök [104].

Fejezetzáró kérdések

1. Sorolja fel a szerves fertőtlenítési melléktermékeket és kialakulásuk módját!
2. Hány különböző DBP-t azonosítottak az úszómedencék vizében az elmúlt 35 évben?
3. Mi az összes THM határértéke Magyarországon?
4. Mi a WHO állásfoglalása a fertőtlenítési hatékonyságot és a melléktermékeket illetően?
5. Melyek a DBP-k egészségügyi hatásai?