



VODA I JAVNA VODOOPSKRBA

**HRVATSKI ZAVOD ZA JAVNO ZDRAVSTVO I
ŽUPANIJSKI ZAVODI ZA JAVNO ZDRAVSTVO**

pod pokroviteljstvom ministra zdravstva,
izv. prof. dr. sc. Vilija Beroša, dr. med.

organiziraju

Online
skup
**7. LISTOPAD
2020.**

**XXIV.
ZNANSTVENO -
STRUČNI SKUP**



UTJECAJ MIJEŠANJA PODZEMNE I POVRŠINSKE VODE NA KONCENTRACIJE ARSENA, NUSPRODUKATA DEZINFEKCIJE I ORGANSKU TVAR U GRADU OSIJEKU

THE IMPACT OF MIXING OF GROUNDWATER AND SURFACE WATER ON ARSENIC, DISINFECTION BYPRODUCTS CONCENTRATIONS, AND ORGANIC MATTER IN THE CITY OF OSIJEK

Livia Kurajica¹, Magdalena Ujević Bošnjak¹, Jurica Štiglić¹, Željka Romic²

¹Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Rockefellerova 7, Zagreb, Hrvatska

²Vodovod Osijek d.o.o., Poljski put 1, Osijek, Hrvatska

livia.kurajica@hzjz.hr

determine correlations between measured parameters. Statistical analysis showed correlation between individual DBPs, metals, and organic matter.

Key words: disinfection byproducts, organic matter, arsenic, Osijek

1. UVOD

Podzemne vode istočne Hrvatske, uključujući i Osječko-baranjsku županiju, sadržavaju povišene koncentracije arsena [1-4]. Maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) arsena u vodi za ljudsku potrošnju iznosi 10 µg/L [5], međutim, Europska je komisija odobrila odstupanje od propisanih vrijednosti, pa je dopuštena koncentracija arsena u vodoopskrbnom sustavu grada Osijeka do 30 µg/L do kraja 2020. Zbog viših koncentracija arsena ponekad se podzemna voda miješa s površinskom vodom rijeke Drave u određenim omjerima.

Reakcijom dezinfekcijskog sredstva i organske tvari nastaju nusprodukti dezinfekcije (ND), a najpoznatiji su nusprodukti dezinfekcije trihalometani (THM) i haloacetic kiseline (HAA) [6]. Štetan utjecaj nusprodukata dezinfekcije na ljudsko zdravlje predmet je mnogih znanstvenih istraživanja [7-9].

Prirodna je organska tvar heterogena kombinacija huminskih i fulvinskih kiselina, proteina i raznih organskih spojeva koji variraju u veličini [10]. Karakterizacijom organske tvari moguće je bolje razumjeti njezin utjecaj na procese obrade vode [11-12] i na formiranje nusprodukata dezinfekcije [13-14]. Najčešće korištene metode za analizu organske tvari ukupni su i otopljeni organski ugljik (TOC/DOC), specifična ultraljubičasta apsorbancija (SUVA), koja se računa iz omjera apsorbancije pri valnoj duljini od 254 nm i DOC vrijednosti, te u zadnje vrijeme fluorescentna spektroskopija [11-12,15-16]. Metoda se zasniva na simultanom snimanju eksitacije i emisije u širokom rasponu valnih duljina, a rezultat se prikazuje u obliku eksitacijsko-emisijskih matrica (EEM). Među najpopularnijim metodama za analiziranje fluorescentnih podataka paralelna je faktorska analiza (PARAFAC) [17], koja omogućuje identifikaciju i karakterizaciju komponenata pronađenih u matricama [18].

Cilj je ovog rada i) karakterizirati organsku tvar u sirovim i obrađenim vodama, ii) odrediti nusprodukte dezinfekcije, iii) odrediti koncentracije arsena u promatranom razdoblju i iv) odrediti promjene uzrokovanе mijешanjem podzemne i površinske vode.

SAŽETAK

Istraživanje je provedeno na vodoopskrbnom sustavu grada Osijeka koji se primarno opskrbљuje podzemnom vodom iz 18 bunara, koja je prirodno obogaćena arsenom, a povremeno kombinacijom podzemne vode i površinske vode rijeke Drave kako bi se smanjile koncentracije arsena u vodi. Cilj istraživanje bio je karakterizirati organsku tvar u vodi fluorescentnom spektroskopijom, odrediti nusprodukte dezinfekcije; trihalometane (THM) i haloacetic kiseline (HAA) te odrediti njihovu promjenjivost kao i promjenjivost koncentracija arsena obzirom na promatrano razdoblje i sastav sirove vode. Organski sastav podzemne i površinske vode vrlo je sličan, one se najvećim udjelom sastoje od huminskih kiselina, zatim triptofana, a najmanji je udio tirozina; sastav ostaje u sličnim omjerima i u distribucijskom sustavu. THM su prisutni u vodi u 3 puta višim koncentracijama od HAA i pokazuju određenu ovisnost o godišnjem dobu, odnosno imaju više koncentracije u toplim mjesecima, kada je i veći intenzitet tirozina. HAA prate intenzitet huminskih kiselina. Provedena je analiza glavnih komponenata (PCA) i određen je Spearmanov koeficijent korelacije kako bi se odredila povezanost mjerjenih parametara te su analize pokazale povezanost individualnih nusprodukata dezinfekcije s parametrima koji određuju organsku tvar, ali i s metalima.

Ključne riječi: nusprodukti dezinfekcije, organska tvar, arsen, Osijek

ABSTRACT

Field study was conducted on the water supply system in city of Osijek which is supplied by groundwater from 18 wells, enriched with arsenic, and sometimes with combination of groundwater and surface water (river Drava) to reduce arsenic concentrations in water. The aim of this study was to characterize organic matter in water with fluorescence spectroscopy, to determine disinfection byproducts (DBPs), trihalomethanes (THMs), and haloacetic acids (HAAs) as well as to determine their variability and variability of arsenic during the sampling period and according to raw water composition. The organic matter composition of ground- and surface water is very similar, with the largest proportion of humic acid and tryptophan while the tyrosine has the smallest share. THMs are prevalent DBPs, with 3 times higher concentrations than HAAs. THMs concentrations show seasonal changes, with the highest concentrations in summer months, when tyrosine intensity is also higher. HAAs showed some dependence on humic acid intensity. Some statistical analysis was performed, such as principal component analysis (PCA) and Spearman's correlation coefficient in order to

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Područje istraživanja

Istraživanje je provedeno na distribucijskom sustavu grada Osijeka. Sirova podzemna voda zahvaća se iz 18 zdenaca i doprema do postrojenja za proizvodnju vode. Ondje se obrađuje zbog povišenih koncentracija arsena, željeza, mangana i organske tvari. Sljedeći su koraci uključeni u obradu vode: aeracija, sedimentacija, filtracija i dezinfekcija klorom. Tijekom razdoblja uzorkovanja podzemna je voda u određenim mjesecima miješana s površinskom vodom rijeke Drave. Drava se zahvaća na crpnoj stanici Pampas i otamo se cjevovodom doprema do postrojenja za proizvodnju vode u Osijeku.

2.2. Odabir točaka za uzorkovanje

Kvaliteta sirove vode praćena je u postrojenju za obradu vode prije prvog postupka obrade, i to tako da je uzorkovana miješana podzemna voda iz zdenaca koji su na dan uzorkovanja bili u funkciji, odnosno površinska voda s vodozahvata na Dravi neposredno prije postupka obrade. Kvaliteta obrađene vode praćena je na izlazu iz postrojenja, nakon dezinfekcije, i na 7 lokacija u gradu.

2.3. Strategija uzorkovanja

Uzorkovanja su provedena u razdoblju od travnja 2019. do ožujka 2020. u 9 kampanja uzorkovanja. Temperatura, slobodni rezidualni klor, mutnoća, pH vrijednost i oksido-reduksijski potencijal mjereni su na terenu. Prvi mlaz vode uzet je za mjerjenje metala, nakon čega je puštena voda da nekoliko minuta teče. Uzeta je 1 L vode za fizikalno-kemijske parametre; voda za mjerjenje nusprodukata dezinfekcije uzorkovana je u staklene Winkler boce. Prije uzorkovanja haloocthen kiselina u Winkler boce dodan je amonijev klorid kako bi on neutralizirao slobodni rezidualni klor i spriječio daljnji nastanak HAA.

2.4. Analitičke metode

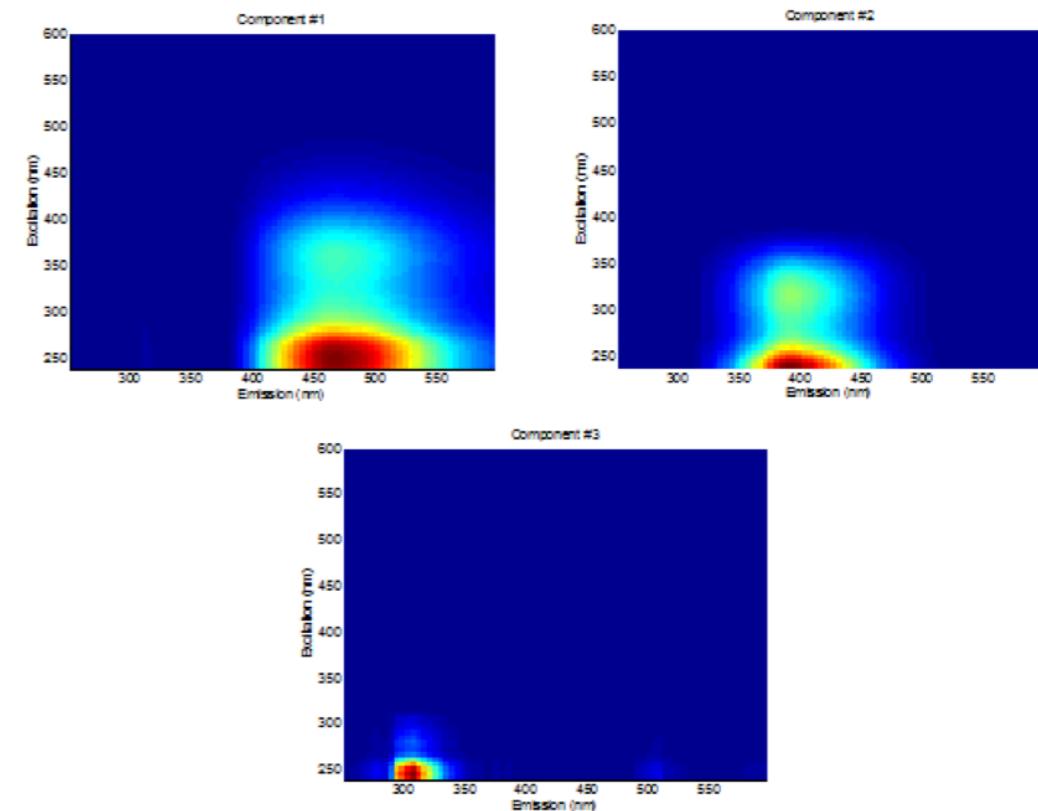
Osnovni fizikalno-kemijski parametri, metali, TOC i THM analizirani su prema standardnim ISO metodama.

Analizirane su haloocthen kiseline monoklorocethen kiselina, diklorocethen kiselina, triklorocethen kiselina, monibromocethen kiselina i dibromocethen kiselina, a one su određene prema prilagođenoj US EPA 552.3 metodi [19].

2.5. Karakterizacija organske tvari fluorescentnom spektroskopijom

Za karakterizaciju organske tvari korišten je Horiba Aqualog Jobin Yvonne spektrofluorometar. Uzorci su snimani u kvarcnoj kiveti s putom od 1 cm. Ekscitacija je snimana u rasponu valnih duljina od 240 do 600 nm, a emisija od 246,62 do 829,14 nm s integracijskim vremenom od 0,5 s. Za modeliranje podataka korišten je softver SOLO i program PARAFAC (Eigenvector Research Incorporated, Manson, WA), u kojemu je napravljena korekcija i normalizacija podataka.

Od prikupljenih podataka napravljen je trokomponentni model. Komponenta 1 ima ekscitacijski i emisijski maksimum na 252/466 nm, zemljanoj je porijekla, karakterizira je širok pik, sadrži huminske kiseline i naziva se pika A [20]. Komponente 2 i 3 u svojoj strukturi sadržavaju proteine, maksimumi ekscitacije i emisije im se nalaze na 240/392 nm, odnosno 243/306 nm. Često se nazivaju triptofan (pik T2) i tirozin (pik B1) [20] (slika 1.).



Slika 1. 2D prikaz PARAFAC komponenata; komponenta 1 su huminske kiseline (pik A), komponenta 2 je triptofan (pik T2), a komponenta 3 je tirozin (pik B1).

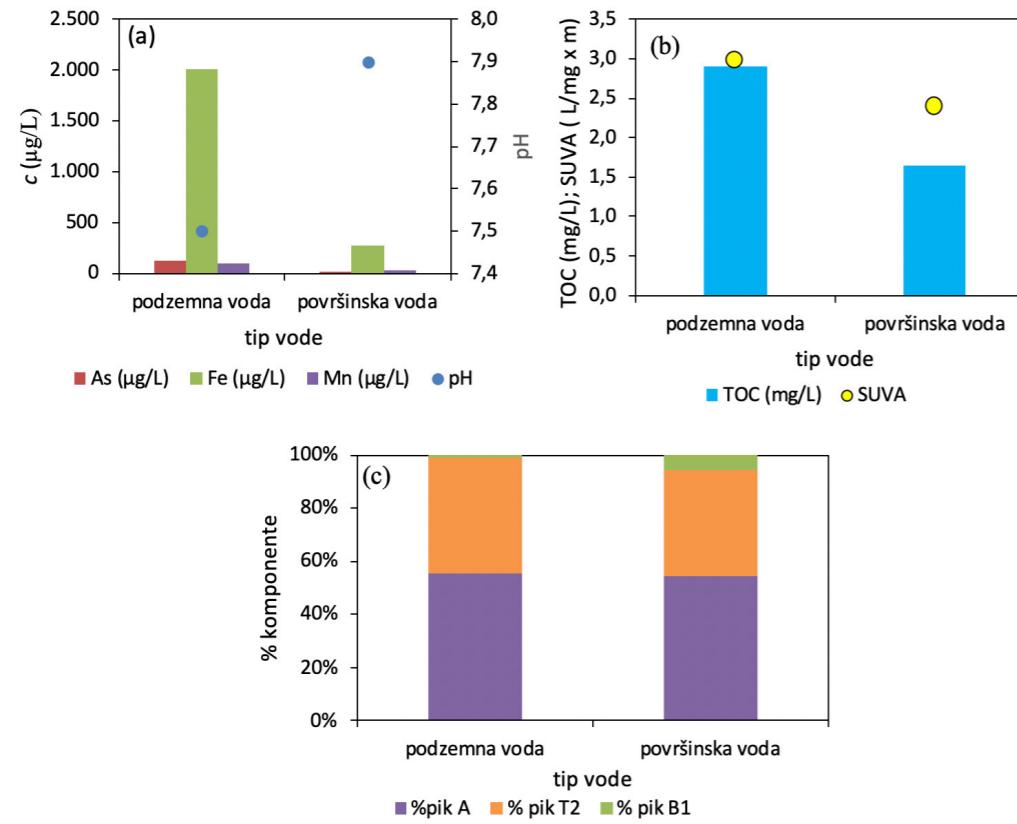
2.6. Statistička analiza

Za statističku obradu podataka korištena je Statistica Verzija 9.1. (Stat.Sof.Inc., Tulsa, SAD). Za vizualizaciju i određivanje korelacije između nusprodukata dezinfekcije, organske tvari i metala korištena je analiza glavnih komponenata, a za izračun korelacije korišten je Spearmanov koeficijent korelacijske.

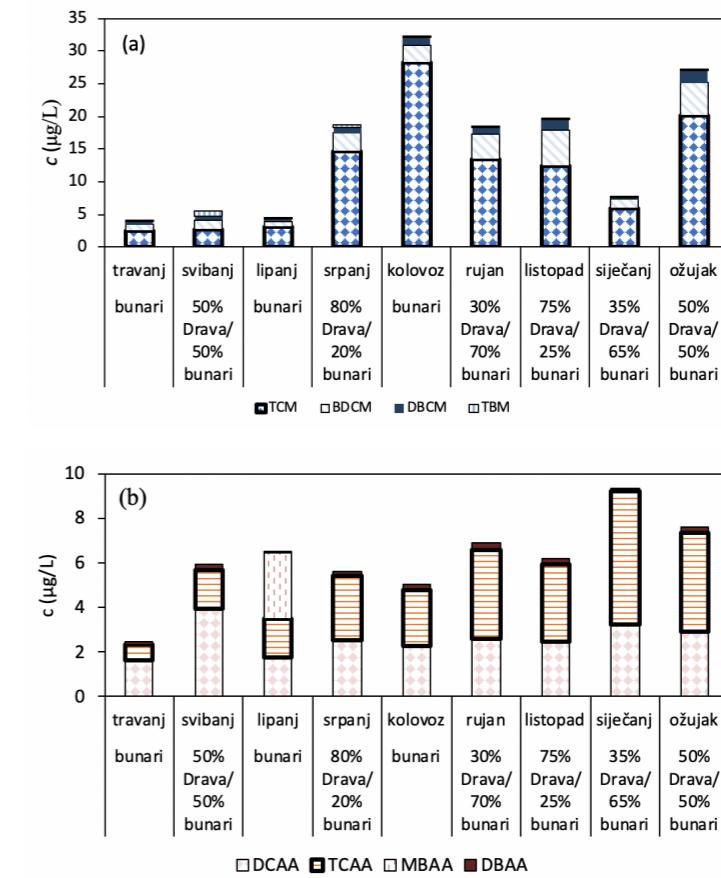
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Karakterizacija sirove vode bunara i Drave

Razlike u koncentraciji željeza, arsena i mangana prikazane su na slici 2a. Njihove su koncentracije znatno više u podzemnoj vodi, koja ima nešto niži pH od površinske vode. TOC vrijednosti nešto su više u podzemnoj vodi nego u površinskoj (slika 2b) dok je SUVA vrijednost vrlo slična u oba tipa sirove vode i viša je od dva, što upućuje na prisutnost i huminskih kiseline i proteinske organske tvari. Slika 2c prikazuje postotak PARAFAC komponenata u sirovoj vodi. Iz prikaza je vidljivo da je njihov organski sastav vrlo sličan; najveći postotak organske tvari su huminske kiseline (pik A), zatim triptofan (pik T2) i napoljetku, s najmanjim udjelom, tirozin (pik B1). Velika je razlika između tih dvaju tipova vode u bakteriološkoj analizi dok bunari imaju vrlo nizak ili nikakav izmjereni broj kolonija; rijeka Drava je bakteriološki opterećena.



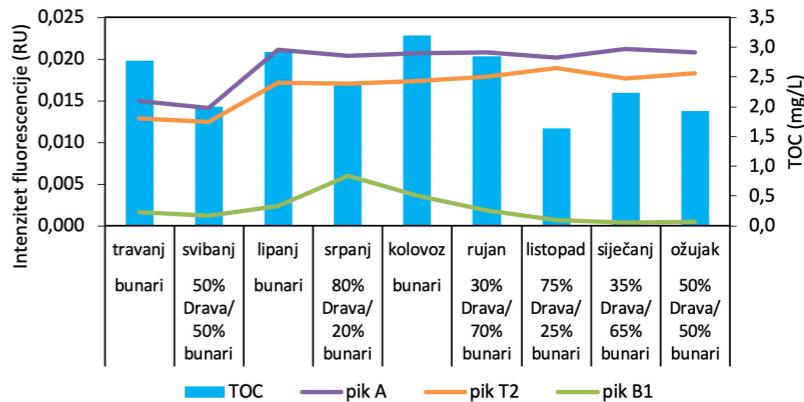
Slika 2. Koncentracije arsenika i željeza te pH (a), TOC i SUVA (b) te postotak PARAFAC komponenti (c) za podzemnu i površinsku vodu.



Slika 3. Promjena koncentracija trihalometana (a) i haloocetenih kiseline (b) u promatranom razdoblju.

3.2. Nusprodukti dezinfekcije, organska tvar i njihova promjenjivost ovisno o vremenu i sastavu sirove vode

Srednje vrijednosti za ukupne trihalometane u promatranom razdoblju kreću se u rasponu od 4,0 µg/L do 31,9 µg/L, a najzastupljeniji među trihalometanima je kloroform (slika 3a). Najniže koncentracije izmjerene su u prva tri mjeseca istraživanja, a najviše u ljetnim mjesecima i u zadnjem promatranom mjesecu. Ukupne haloocetene kiseline izmjerene su u nižim koncentracijama od trihalometana, i to u rasponu srednjih koncentracija od 2,3 do 9,3 µg/L. Najzastupljenije haloocetene kiseline su DCAA i TCAA (slika 3b). Najniža koncentracija izmjerena je na početku istraživanja, u travnju 2019., a najviša u siječnju 2020. Iz grafova nije vidljiv značajan utjecaj sastava sirove vode na koncentracije nusprodukata dezinfekcije, ali je vidljiv utjecaj godišnjeg doba na koncentracije trihalometana, pa su tako najviše koncentracije u ljetno-jesenskim mjesecima. Slika 4. prikazuje promjene TOC vrijednosti, kao i intenziteta pojedinih komponenata kroz mjesec; njegova promjenjivost ovisi više o sastavu vode nego o godišnjem dobu. Intenzitet pika A i pika T2 gotovo je podjednak kroz promatrane mjesecе, s tim da je najniži na početku istraživanja, dok je intenzitet pika B1 promjenjiv, odnosno najviši je u ljetnim mjesecima, kada su i zabilježene najviše koncentracije trihalometana. Pokazalo se da toplice vrijeme može potaknuti proizvodnju proteinske organske tvari poput tirozina, što može utjecati na nastajanje trihalometana [21]. Koncentracije haloocetenih kiselina prate intenzitet pika A, odnosno huminskih kiselina.

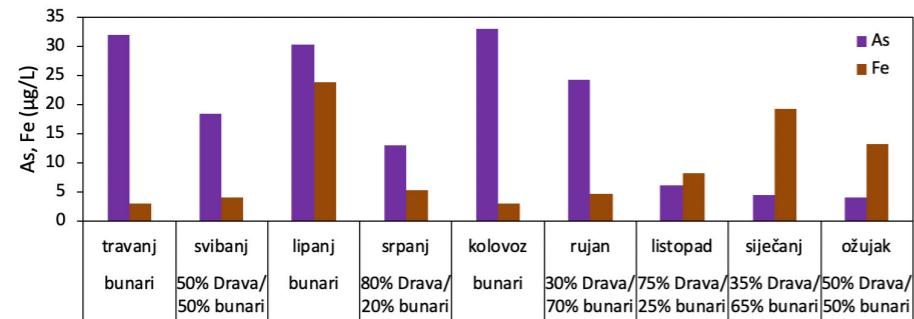


Slika 4. Promjena koncentracije TOC-a i intenziteta fluorescentnih komponenata u promatranom razdoblju.

3.3 Promjenjivost koncentracija arsenika i željeza kroz promatrane mjesecе

U promatranim mjesecima, u kojima je korištena samo podzemna voda, koncentracije arsena iznose oko 30 µg/L dok se miješanjem podzemne vode s površinskom koncentracije snižavaju na oko 4 µg/L u siječnju i ožujku 2020. (slika 5.). Prema je u srpnju i listopadu najveći omjer Drave naspram bunara, koncentracije arsena u tim mjesecima nisu najviše. Koncentracije željeza znatno su ispod propisanih maksimalnih koncentracija, ali u mjesecima lipnju, siječnju i ožujku

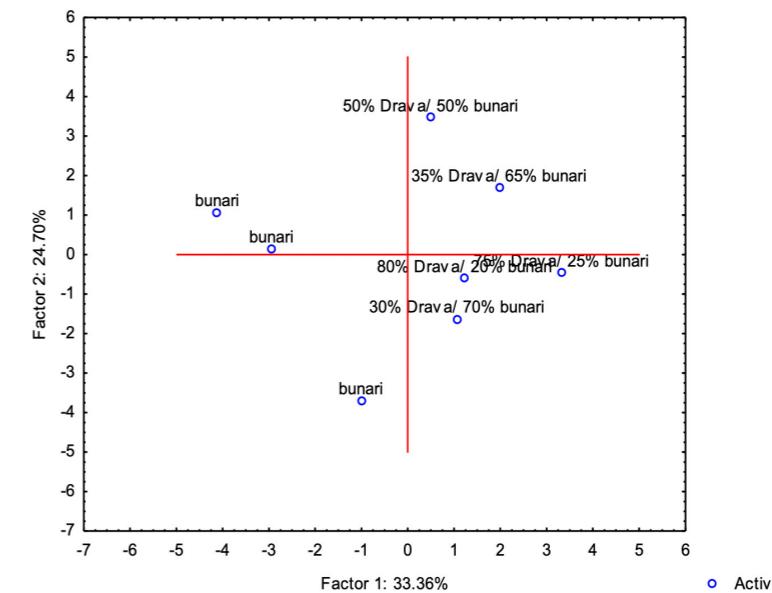
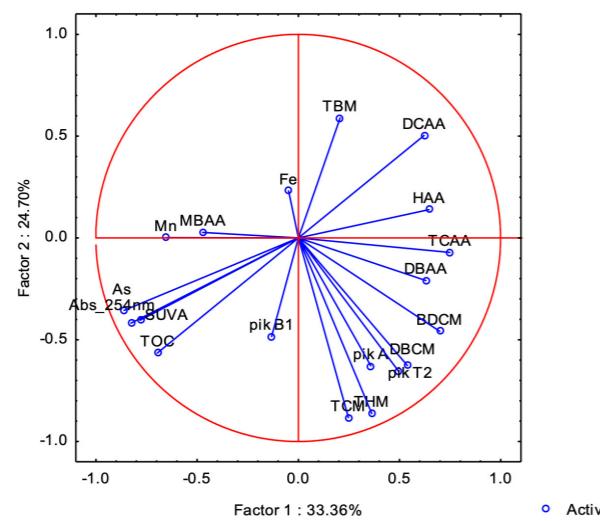
njegove su koncentracije više od prosjeka, što bi moglo upućivati na to da se željezo iz naslaga u cjevovodima otapa i dolazi do potrošača zbog učestalih promjena u sastavu vode. Naime, korozivne naslage u distribucijskom sustavu mogu akumulirati arsen i ostale metale [22], a pod određenim uvjetima, poput promjene sirove vode ili sredstva dezinfekcije, može doći i do otpuštanja metala u vodu [23].



Slika 5. Prikaz koncentracija arsena i željeza u promatranom razdoblju.

3.4 Analiza glavnih komponenata i Spearmanov koeficijent korelacije

Na prikupljenim podatcima napravljena je analiza glavnih komponenata (PCA) s nusprodukta dezinfekcije, PARAFAC komponentama, TOC i SUVA vrijednostima, apsorbanciji pri 254 nm i metalima, a tri faktora objašnjavaju 77 % varijance. Graf s prva dva faktora prikazan je na slici 6. Prvi faktor, koji objašnjava 33,4 % varijance, objedinjuje varijable povezane s organskom tvari, poput TOC-a, apsorbancije pri 254 nm i SUVA-e, te nusprodukte dezinfekcije; BDCM, HAA, DCAA, TCAA i DBAA te metale arsen i mangan. Drugi faktor objašnjava 24,7 % varijance i objedinjuje THM, TCM, TBM, DBCM s pikom A, pikom T2 i pikom B1; treći faktor objedinjuje željezo i pikove T2 i B1. Na grafu koji prikazuje grupiranje u ovisnosti o sastavu vode mogu se primijetiti dvije grupe. Uzorci kojima su u sastavu sirove vode samo bunari grupirali su se s varijablama, poput mangana i arsena te TOC-a, apsorbancije pri 254 nm, SUVA-e i pika B1, odnosno tirozina, što ne iznenađuje jer su i njihove koncentracije više kada je samo bunarska voda u sustavu. Uzorci miješane vode grupirali su se uz nusprodukte dezinfekcije i pikove A i T2, što bi moglo značiti da promjena sastava sirove vode može utjecati na promjene u koncentracijama nusprodukata dezinfekcije i sastavu organske tvari.



Slika 6. Analiza glavnih komponenata; prikaz odnosa dvaju faktora za varijable i sastav sirove vode.

Spearmanov koeficijent korelacije određen je da bi se izmjerila jačina korelacije između nusprodukata dezinfekcije, arsena i organske tvari. THM pozitivno koreliraju s temperaturom ($r=0,51, p<0,05$), što se slaže s grafičkim prikazom na slici 3a u ovisnosti THM koncentracija o godišnjem dobu. Koreliraju i s TCAA i DBAA ($r=0,35/0,55, p<0,05$) kao i sa SUVA te pikom T2 ($r=-0,38/0,49, p<0,05$). Haloocetne kiseline negativno koreliraju s arsenum ($r=-0,36, p<0,05$), a pozitivno sa željezom ($r=0,36, p<0,05$). HAA pozitivno koreliraju s pikovima A i T2 ($r=0,31/0,39, p<0,05$). Arsen pozitivno korelira s temperaturom, TOC-om, apsorbancijom pri 254 nm, SUVA-om i pikom B1 ($r=0,38/0,67/0,85/0,65/0,60, p<0,05$) i negativno korelira sa željezom, TCAA, DBAA, HAA i pikom T2 ($r=-0,61/-0,47/-0,33/-0,36/-0,56, p<0,05$).

4. ZAKLJUČAK

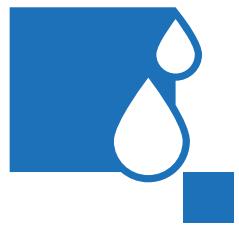
- Fluorescentnom spektroskopijom karakterizirana je organska tvar u podzemnoj i površinskoj vodi. Sastav je vrlo sličan; najveći udio čine huminske kiseline, zatim triptofan, a najmanji udio ima tirozin.
- Određene su koncentracije THM i HAA u vodi za ljudsku potrošnju. Koncentracije THM 3 su puta veće od koncentracija HAA. Najzastupljeniji THM je TCM, a najzastupljenije HAA su DCAA i TCAA.
- Praćene su promjene koncentracija nusprodukata dezinfekcije kroz vremensko razdoblje od travnja 2019. do ožujka 2020.; primjećene su više koncentracije THM u ljetnim mjesecima. Koncentracije THM-a prate intenzitet tirozina dok koncentracije HAA prate intenzitet huminskih kiselina. Osim utjecaja vremena, na koncentracije nusprodukata može utjecati i činjenica da se tijekom ispitivanog razdoblja mijenja sastav sirove vode.
- Koncentracije arsena mijenjaju se sukladno sa sastavom sirove vode, a koncentracije željeza u lipnju, siječnju i ožujku nešto su više od prosjeka, što može biti posljedica otpadanja željeza iz naslaga na cjevovodima.
- Analiza glavnih komponenata pokazala je da postoji korelacija između individualnih nusprodukata dezinfekcije i pokazatelja organske tvari, pa tako BDCM, HAA, DCAA, TCAA i DBAA koreliraju s TOC-om i SUVA-om, a THM, TCM, TBM, DBCM s pikom A, pikom T2 i pikom B1.

Zahvala

Ovaj je rad napravljen u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost pod projektnim brojem [UIP-2017-05-3088]. Autori zahvaljuju svojim kolegama iz Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo, Odjela za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu i Odsjeka za metale i metaloide za pomoć pri uzorkovanju i analizama. Također, zahvaljujemo kolegama iz Vodovoda Osijek i kolegama iz Zavoda za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije na pomoći pri uzorkovanju i podatcima o vodoopskrbnom sustavu.

ZAHVALA

- [1] V. Santo, J. Grgić, B. Laslavić, M. Dario, M. Valek, *Concentration of arsenic, manganese and iron in drinking water of Osijek-Baranja County*, In: E. Lovrić (Ed.), *Proceedings of the 6th Symposium Water and Public Water Supply, 16–19 October 2002, Mlini*, Croatian Institute of Public Health, Zagreb, pp. 69–77.
- [2] S. Ćavar, T. Klapac, R. Jurišić Grubešić, M. Valek: High exposure to arsenic from drinking water from several localities in eastern Croatia. *Sci. Total Environ.* 339 (2005) 277–282.
- [3] M. Habuda-Stanić, M. Kuleš, B. Kalajdžić, Ž. Romić: Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution. *Desalin.* 210 (2007) 157–162.
- [4] M. Ujević, Ž. Duić, C. Casiot, L. Sipos, V. Santo, Ž. Dadić, J. Halamić: Occurrence and geochemistry of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia. *Appl. Geochem.* 25 (2010) 1017–1029.
- [5] European Commission, 2018. Annexes to the Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the quality of water intended for human consumption (recast), EUR-Lex. Brussels. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- [6] S.D. Richardson, M.J. Plewa, E.D. Wagner, R. Schoeny, D.M. DeMarini: Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutat. Res. - Rev. Mutat. Res.* 636 (2007) 178–242.
- [7] C. Cortés, R. Marcos: Genotoxicity of disinfection byproducts and disinfected waters: A review of recent literature. *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 831 (2018) 1–12.
- [8] C.M. Villanueva, S. Cordier, L. Font-Ribera, L.A. Salas, P. Levallois: Overview of Disinfection By-products and Associated Health Effects. *Curr. Environ. Heal. reports* 2 (2015) 107–115.
- [9] H. Zhang, S. Chang, L. Wang, W. Wang: Estimating and comparing the cancer risks from THMs and low-level arsenic in drinking water based on disability-adjusted life years. *Water Res.* 145 (2018) 83–93.
- [10] N. Her, G. Amy, D. McKnight, J. Sohn, Y. Yoon: Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection. *Water Res.* 37 (2003) 4295–4303.
- [11] M. Bieroza, A. Baker, J. Bridgeman: Relating freshwater organic matter fluorescence to organic carbon removal efficiency in drinking water treatment. *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 1765–1774.
- [12] J. Bridgeman, M. Bieroza, A. Baker: The application of fluorescence spectroscopy to organic matter characterisation in drinking water treatment. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 10 (2011) 277–290.
- [13] D.M. Golea, A. Upton, P. Jarvis, G. Moore, S. Sutherland, S.A. Parsons, S.J. Judd: THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. *Water Res.* 112 (2017) 226–235.
- [14] K. Watson, M.J. Farré, F.D.L. Leusch, N. Knight: Using fluorescence-parallel factor analysis for assessing disinfection by-product formation and natural organic matter removal efficiency in secondary treated synthetic drinking waters. *Sci. Total Environ.* 640–641 (2018) 31–40.
- [15] S.A. Baghouth, S.K. Sharma, G.L. Amy: Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC. *Water Res.* 45 (2011) 797–809.
- [16] J. Bridgeman, A. Baker, D. Brown, J.B. Boxall: Portable LED fluorescence instrumentation for the rapid assessment of potable water quality. *Sci. Total Environ.* 524–525 (2015) 338–346.
- [17] J.B. Fellman, D.V. D'Amore, E. Hood, R.D. Boone: Fluorescence characteristics and biodegradability of dissolved organic matter in forest and wetland soils from coastal temperate watersheds in southeast Alaska. *Biogeochem.* 88 (2008) 169–184.
- [18] K.R. Murphy, C.A. Stedmon, D. Graeber, R. Bro: Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Anal. Methods* 5 (2013) 6557–6566.
- [19] US EPA, 2003. Method 552.3 Determination of haloacetic acids and Dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection Revision 1.0
- [20] P.G. Coble: Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51 (1996) 325–346.
- [21] M.J. Rodriguez, J.-B. Sérodes, P. Levallois: Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system. *Water Res.* 38 (2004) 4367–4382.
- [22] T.L. Gerke, K.G. Scheckel, M.R. Schock: Identification and distribution of vanadinite ($Pb_5(V_5O_4)_3Cl$) in lead pipe corrosion by-products. *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 4412–4418.
- [23] D.A. Lytle, T.J. Sorg, C. Frietch: Accumulation of Arsenic in Drinking Water distribution System, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5365–5372.



**VODA I JAVNA
VODOOPSKRBA**