

Hodnocení potenciálu tvorby trihalogenmethanů v huminových vodách

*Prof. Ing. Alexander Grünwald, CSc., Prof. Ing. Václav Janda, CSc. *,
Ing. Pavel Fišar *, Ing. Jana Bížová *, Ing. Bohumil Šťastný*

Katedra zdravotního inženýrství, Fakulta stavební ČVUT v Praze,
Thákurova 7, 166 29 Praha 6

* Ústav technologie vody prostředí, Vysoká škola chemicko – technologická v Praze,
Technická 5, Praha 6

Převážná většina povrchových vod, z nichž se úpravou získává pitná voda, obsahuje huminové látky zastoupené zejména huminovými a fulvinovými kyselinami. Tyto vysokomolekulární látky významně ovlivňují jak kvalitu povrchových vod tak vlastní proces jejich úpravy. V závislosti na koncentraci např. zbarvují vodu do žluta až hněda, snižují její pH, tvoří komplexy s těžkými kovy čímž zvyšují jejich obsah ve vodě atd. V procesu úpravy zvyšují např. spotřebu koagulantu, reakčních a dezinfekčních činidel, zejména však působí jako prekurzory tvorby haloformů. Tento problém je sledován od roku 1974, kdy byly poprvé publikovány výsledky rozborů, potvrzujících přítomnost trihalogenmethanů v pitných vodách dezinfikovaných chlorem (1). V současné době byl v pitných vodách potvrzen výskyt několika desítek dalších vedlejších produktů dezinfekce z nichž řada má karcinogenní nebo mutagenní vlastnosti (2).

Významnými prekurzory chlororganických sloučenin ve vodách jsou především fulvinové a huminové kyseliny. Experimentálně bylo potvrzeno, že z fulvinových kyselin vzniká přibližně o 60% více těchto sloučenin než z huminových kyselin. S ohledem na možnost tvorby vedlejších produktů dezinfekce má velký význam sledování obsahu organických látek ve vodě. Důležitá jsou především skupinová stanovení – stanovení rozpuštěného organického uhlíku (DOC) a absorbance v UV záření při vlnové délce 254 nm (A_{254}). Ojedinele se stanovuje obsah biodegradabilního organického uhlíku (BDOC) (3) a asimilovatelného organického uhlíku (AOC) (4).

Souvislost mezi obsahem organických látek a vedlejších produktů dezinfekce vody chlorem vyjadřuje další skupinový ukazatel – stanovení potenciálu tvorby trihalogenmethanů (PTHM) (5,6). Tento ukazatel je definován jako rozdíl mezi obsahem trihalogenmethanů v původním vzorku (THM_0) a jejich obsahem po 7 dnech od nachlorování za definovaných podmínek (THM_7).

Fox et al.(7) zjistili, že hodnota PTHM souvisí ve vodách s hodnotou DOC. Průměrné hodnoty PTHM/DOC zjištěné v různých vzorcích vod se pohybovaly od 50 do 65 $\mu\text{g.mg}^{-1}$.

Marhaba et al. (8) potvrdili těsnou korelaci mezi ukazateli PTHM, DOC a A_{254} . Zjistili, že huminové a fulvinové kyseliny izolované z vody, vykazovaly vyšší reaktivitu v tvorbě vedlejších produktů dezinfekce než uvedené kyseliny izolované z půdy a rašeliniště.

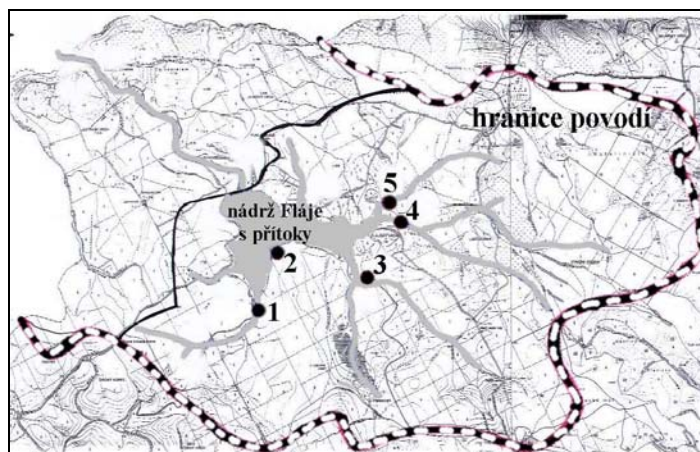
Afcharian et al (9) použili ukazatel PTHM při hodnocení účinnosti adsorpce rozpuštěných organických látek z říční vody na aniontových a neiontových syntetických pryskyřicích. Tvorbu THM zaznamenávali po 72 h. Používali dávku Cl_2 3 mg.mg^{-1} DOC. Zjistili, že průchodem vody anexem a GAC došlo k výraznému snížení poměru PTHM/DOC.

Sketchell et al.(10) použili k hodnocení účinnosti odstraňování organických látek přírodního původu na biologické koloně s náplní z granulovaného aktivního uhlí (GAC) ukazatel PTHM a DOC. Zjistili, že obsah bromidů Br^- a organických prekurzorů ovlivňuje koncentraci a zastoupení THM v průběhu chlorace vody. Vyrůstající poměr Br^-/DOC zvyšoval hodnotu THM mezi nimiž byly výrazně zastoupeny bromované uhlovodíky.

Childress et al(11) použili PTHM k hodnocení účinnosti procesu „enhanced coagulation“, zaměřeného na optimalizaci čiření s ohledem na minimalizaci tvorby vedlejších produktů dezinfekce. Trendy snížení PTHM v závislosti na dávce koagulantu FeCl_3 byly obdobné jako u TOC a A_{254} . Hodnota PTHM u dvou různých povrchových vod byla odlišná vlivem odlišného obsahu huminových látek.

Ve své práci se zabýváme hodnocením potenciálu tvorby THM (PTHM) a halogenderivátů kyseliny octové (PHAA) v huminových vodách z povodí vodárenské nádrže Fláje v Krušných horách. Bodové vzorky byly odebírány jednou měsíčně v období září – prosinec 2001 z následujících míst: Rašeliník (č. 1), nádrž Fláje – hladina (č. 2), Radní potok (č. 3), Flájský potok (č. 4), Mackovský potok (č. 5). Situace odběrových míst je uvedena na obr. 1.

Obr. 1. Vyznačení odběrových míst v povodí Fláje



Stanovení potenciálu tvorby THM bylo prováděno za normalizovaných podmínek jejich vzniku podle TNV 757549 (6). Za stejných podmínek byl zjišťován také potenciál tvorby halogenderivátů kyseliny octové.

Izolace THM byla prováděna způsobem „head space solid-phase microextraction“ (HS SPME). Halogenderiváty kyseliny octové byly izolovány klasickou extrakcí do methyl – terc – buthyletheru a následně methylovány pomocí $\text{BF}_3 - \text{MeOH}$.

Jako finální analytická koncovka byla použita plynová chromatografie s hmotnostně selektivní detekcí (přístroj Fisons GC 8000/MD 800, ionizace nárazem elektronů 70 eV). Hmotnostní spektrometr byl provozován v SIM modu. K vlastnímu vyhodnocení byla použita metoda vnitřního standardu.

Kromě TTHM a PHAA byl ve vzorcích zjišťován také obsah rozpuštěného organického uhlíku (DOC) k výpočtu specifických hodnot PTHM a PHAA.

Výsledky hodnocení potenciálu tvorby THM a HAA v uvedených vodách jsou uvedeny tab. 1. V tab. 2 jsou uvedeny jejich minimální, maximální a průměrné hodnoty.

Tab. 1. Výsledky stanovení potenciálu tvorby THM a HAA.
Odběry září – prosinec 2001

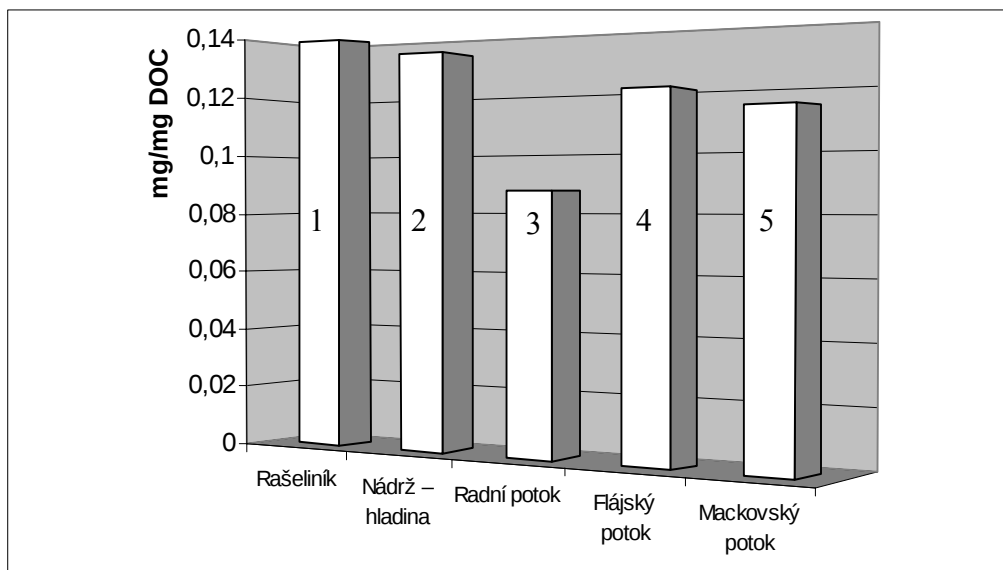
Odběrové místo	Č. 1	Č. 2	Č. 3	Č. 4	Č. 5
PTHM (mg.mg^{-1} DOC)	0,061	0,107	0,024	0,120	0,107
	0,139	0,159	0,070	0,146	0,055
	0,104	0,106	0,069	0,044	0,106
	0,258	0,164	0,191	0,170	0,109
PHAA (mg.mg^{-1} DOC)	0,009	0,030	0,024	0,017	0,009
	0,211	0,099	0,105	0,208	0,201
	0,108	0,114	0,147	0,076	0,128
	0,134	0,113	0,057	0,103	0,112

Tab. 2. Zhodnocení výsledků

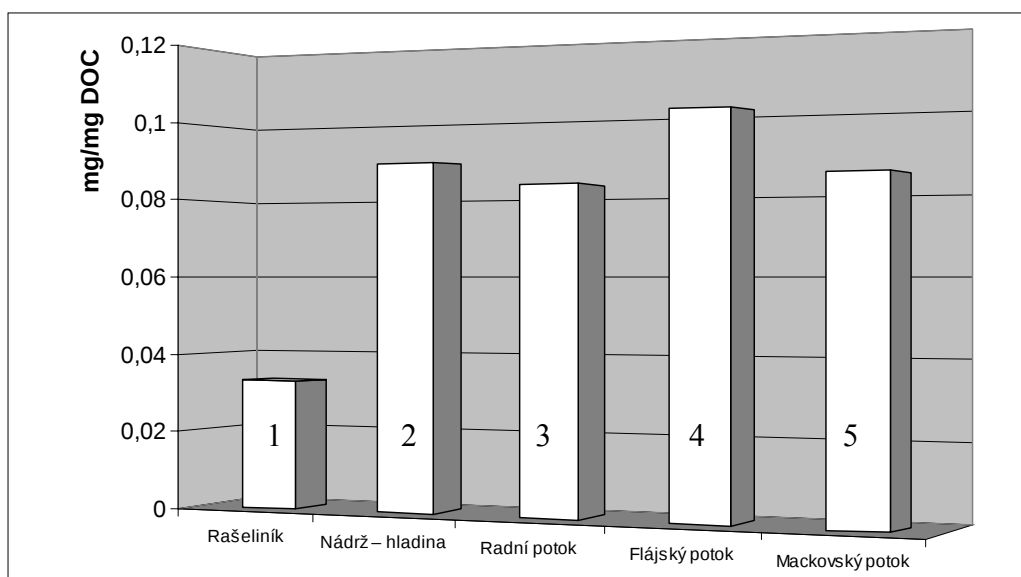
Č.	Odběrové místo	PTHM (mg.mg^{-1} DOC)			PHAA (mg.mg^{-1} DOC)		
		Min.	Max.	Ø	Min.	Max.	Ø
1	Rašeliník	0,061	0,258	0,140	0,009	0,211	0,033
2	Nádrž – hladina	0,106	0,164	0,134	0,030	0,114	0,089
3	Radní potok	0,024	0,191	0,088	0,024	0,147	0,083
4	Flájský potok	0,044	0,170	0,120	0,017	0,208	0,101
5	Mackovský potok	0,055	0,109	0,114	0,009	0,201	0,085

Porovnání kvality hodnocených vod z hlediska potenciálu tvorby THM a HAA je uvedeno na obr. 2 a 3.

Obr. 2. Porovnání průměrných hodnot PTHM ve vybraných vodách



Obr. 3. Porovnání průměrných hodnot PHAA ve vybraných vodách



Z výsledků rozborů vyplývá, že nejvyšší průměrnou hodnotou potenciálu tvorby THM se z hodnocených vod vyznačovaly vody z Rašeliníku ($\bar{\varnothing}$ 0,140 mg.mg⁻¹ DOC), nejnižší naproti tomu vody z Radního potoka ($\bar{\varnothing}$ 0,088 mg.mg⁻¹ DOC). Nejvyšší průměrná hodnota potenciálu HAA byla zjištěna ve vodách Flájského potoka ($\bar{\varnothing}$ 0,101 mg.mg⁻¹DOC) a nejnižší ve vodě Radního potoka ($\bar{\varnothing}$ 0,083 mg.mg⁻¹ DOC). Dále je možno vypožorovat u jednotlivých vod určitý sezonní vliv na hodnoty potenciálu tvorby THM. Výsledky zjištěné v prosinci byly ve všech případech nejvyšší a jejich celkový trend od září do prosince 2001 byl vzestupný. U potenciálu tvorby HAA toto konstatování neplatí. Jedná se však jen o dílčí závěry jejichž platnost bude muset být ověřena ještě rozborů dalších vzorků. Lze konstatovat, že zjištěné průměrné hodnoty PTHM v uvedených vodách jsou vyšší, než hodnoty uváděné Foxem et al (7) pro povrchové vody.

Závěr

Provedené rozborů dokumentují účelnost doplnění klasických ukazatelů kvality vody o další dva ukazatele – potenciál tvorby trihalogenmethanů PTHM a potenciál tvorby halogenderivátů kyseliny octové PHAA. Oba ukazatele souvisejí s obsahem organických látek ve vodě, obvykle vyjadřovaným hodnotou DOC. Sledování obou ukazatelů má význam především u vod huminových, pokud se při jejich dezinfekci a hygienickém zabezpečování distribuční sítě pitné vody používá chlor.

Tento výzkum byl podporován grantem GAČR 103/02/0243, VZ J04/98:211100002, VZ MSM 223200003 a NAZV QD1004/2001. Souvisí také s projektem „Huminstoffeiträge in der Oberflächengewässer“, řešeným Katedrou zdravotního inženýrství FSv, ČVUT v Praze společně s TU Dresden, Technologiezentrum Dresden a VUV T.G.Masaryka, Praha.

Literatura

1. Rook J.J.: Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treat. Exam.* 23, 1974, 234 – 243
2. Clark R.M., Thurnau R.C., Sivaganesan M, Ringhand P.: Predicting the formation of Chlorinated and Brominated By-Products. *Journal of Environ. Eng.* 6, 2001, 493 - 501
3. Servais P., Laurent P., Randon G.: Comparison of the bacterial dynamics in various french distribution systems. *J. Water SRT – Aqua* 44, 1, 1995, 10 - 17
4. Van der Kooij D.A.: Assimilable organic carbon as indicator of bacterial regrowth. *J. Am. Water Wks. Assoc.* 84, 2, 1992, 57 – 65
5. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Ed. APHA, AWWA and WPCF, Washington D.C. 2000 – 2605
6. TNV 75 7549 Jakost vod – Stanovení potenciálu trihalomethanů (PTHM) za normalizovaných podmínek jejich vzniku. MŽP, odvětvová technická norma Vodního hospodářství
7. Fox P., Narayanaswamy K., Genz A., Drewes J.E.: Water Quality Transformations during Soil Aquifer Treatment at the Mesa Northwest Water Reclamation Plant, USA. *Water Sci. et Technol.* 43, 10, 2001, 343 – 350
8. Marhaba T.F., Kochar I.H.: Rapid Prediction of Disinfection By – Products Formation Potential by Fluorescence. *Environ. Eng. and Policy* 2, 2000, 29 - 36