

# **Těkavé organické látky v pitné vodě**

Eva Lušovjanová

---

Bakalářská práce  
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí  
akademický rok: 2013/2014

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Eva Lušovjanová**  
Osobní číslo: **T11478**  
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Těkavé organické látky v pitné vodě**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracovat literární rešerši na zadané téma.
2. Stanovit koncentrace vybraných těkavých organických látek (TOL) ve vzorcích pitné vody odebraných v různých lokalitách pomocí plynové chromatografie a koncentrátoru Tekmar LSC 2000. Naměřené koncentrace TOL porovnat s hygienickými limity dle platné legislativy (vyhláška č. 252/2004 Sb.).
3. Teoretickou i experimentální část zpracovat písemně do formy bakalářské práce.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

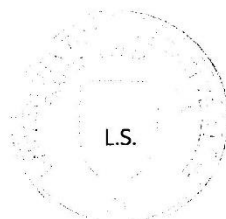
**10. února 2014**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**23. května 2014**

Ve Zlíně dne 10. února 2014

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



  
doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: Eva Lušovjanová

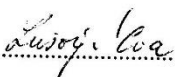
Obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby 1);
- beru na vědomí, že bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl jsem seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 2);
- beru na vědomí, že podle § 60 3) odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 3) odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 30. 5. 2014

  
.....

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací.

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3.

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

3) zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výtěžku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Hlavním cílem práce bylo stanovení koncentrace vybraných těkavých organických látek ve vzorcích pitné vody a porovnání získaných dat s limitními hodnotami určenými legislativou. Ve všech odebraných vodách byl sledován vznik trihalogenmethanů (THM) a u vybraných podzemních zdrojů pitných vod i kontaminace tetrachlorethenem (PCE).

Trihalogenmethany jsou jedním z ukazatelů kvality pitné vody, proto byly analyzované vzorky posuzovány s ohledem na zdroje vody, ze kterých byly upravovány na vodu pitnou a podle způsobu hygienického zabezpečení. Posuzován byl také vliv vzdálenosti odběrového místa od úpravny vody na koncentraci THM.

Klíčová slova: jakost pitné vody, trihalogenmethany, tetrachlorethen, huminové látky

## **ABSTRACT**

The main objective of the study was to determine the concentration of selected volatile organic compounds in drinking water samples and comparing the data obtained with the limit values by legislation. In all of the collected water was observed the formation of trihalomethanes (THM) and selected underground sources of drinking water contamination and tetrachloroethene (PCE).

Trihalomethanes are one indicator of the quality of drinking water, so they were analyzed blows samples assessed with regard to the source of water from which they were treated to potable water and sanitary manner by security. Assessment was also affected by the distance from the sampling site water treatment plant on the concentration of THM.

Keywords: drinking water quality, trihalomethane, tetrachlorethen, humic substances

Děkuji Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D. za odborné vedení bakalářské práce. Mé poděkování patří též Ing. Evě Javoříkové, za vstřícnost a poskytnutí informačních zdrojů. Dále bych chtěla poděkovat mé rodině a přátelům za podporu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 ZDROJE PITNÉ VODY</b> .....	<b>11</b>
1.1 PODZEMNÍ VODY .....	11
1.2 POVRCHOVÉ VODY .....	11
1.3 TECHNOLOGIE ÚPRAVY VODY .....	11
1.3.1 Dezinfekce vody.....	12
1.3.2 Dezinfekce vody plynným chlorem .....	12
1.3.3 Dezinfekce vody oxidem chloričitým .....	13
1.3.4 Dezinfekce vody chlornanem sodným .....	13
1.3.5 Dezinfekce vody ozónem .....	14
1.3.6 Shrnutí .....	15
1.3.7 Vedlejší produkty vznikající při dezinfekci chorem .....	16
1.3.8 Trihalogenmethany .....	16
1.3.8.1 Trichormethan.....	17
1.3.8.2 Bromované halogenvodíky .....	17
1.3.9 Prekurzory pro vznik THM.....	18
1.3.10 Potenciál vzniku trihalogenmethanů .....	19
1.4 OSTATNÍ CHLOROVANÉ UHLOVODÍKY V PITNÉ VODĚ .....	20
1.4.1.1 Tetrachlorethen .....	20
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>21</b>
<b>2 MATERIÁLY A METODY MĚŘENÍ</b> .....	<b>22</b>
2.1 CHEMIKÁLIE.....	22
2.2 ODBĚR VZORKŮ.....	22
2.3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A METODA .....	22
2.4 ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ .....	25
2.4.1 Příprava standardního roztoku tetrachloreтанu .....	25
2.4.2 Zhotovení kalibračních křivek .....	25
<b>3 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>28</b>
3.1 STANOVENÍ THM, CHLOROFORMU A PCE V PITNÝCH VODÁCH UPRAVENÝCH Z VOD POVRCHOVÝCH .....	28
3.2 STANOVENÍ THM, CHLOROFORMU A PCE V PITNÝCH VODÁCH UPRAVENÝCH Z VOD PODZEMNÍCH .....	30
3.2.1 Podzemní vody kontaminované PCE.....	32
3.3 ZÁVISLOST VZDÁLENOSTI DISTRIBUČNÍ SÍTĚ NA TVORBU THM .....	33
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>37</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>42</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>43</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH</b> .....	<b>44</b>



## ÚVOD

S nárůstem lidské populace se zvýšila i poptávka po pitné vodě. Dříve využívané studny začaly být nedostačující, a proto se přistoupilo k úpravě kvalitních povrchových vod na vodu pitnou. To však s sebou nese i zvýšené riziko vzniku trihalogenmethanů.

V povrchových vodách se vyskytují tzv. prekurzory pro vznik THM, a to především huminové kyseliny a fulvokyseliny. Dalšími prekurzory jsou i organické dusíkaté látky nebo metabolity sinic a řas. Nepříznivým faktorem je také vyšší obsah mikroorganismů v povrchové vodě ve srovnání s vodou podzemní, je tedy potřeba důkladnější dezinfekce, čímž se zvyšuje i obsah vedlejších produktů. [1]

V posledních desetiletích, kdy je na vzestupu éra chemického průmyslu se halogenderiváty začínají běžně vyskytovat ve většině užitkových i přírodních vod a tím dochází i k zvyšování jejich koncentrací ve vodách pitných. Takto vzniklé THM mají prozatím hodnoty koncentrace mnohem nižší, než je tomu u halogenderivátů vzniklých jako vedlejší produkty chlorace, ale výrazně ovlivňují jejich výsledné hodnoty.

Výskytem THM v pitných vodách se zabývá celá řada studií. Od 70. let minulého století, kdy byly poprvé objeveny jako nežádoucí vedlejší produkty chlorace vody, bylo přistoupeno k řadě opatření, vedoucích ke snížení potenciálu vzniku THM na úpravnách vod, zejména změnou dezinfekčního činidla nebo postupu úpravy vod.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 ZDROJE PITNÉ VODY

Jako zdroje pitné vody jsou v České republice využívány z 43% vody podzemní a zbylých 67% tvoří vody povrchové nebo smíšené. Zákon č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví udává: „pitnou vodou je veškerá voda v původním stavu nebo po úpravě, která je určena k pití, vaření, přípravě jídel a nápojů, voda používaná v potravinářství, voda, která je určena k péči o tělo, k čištění předmětů, které svým určením přicházejí do styku s potravinami nebo lidským tělem, a k dalším účelům lidské spotřeby, a to bez ohledu na její původ, skupenství a způsob jejího dodávání.“ [2]

### 1.1 Podzemní vody

Jedná se o část podpovrchových vod ve zvodněných vrstvách hornin, vyplňující dutiny v různé hloubce pod povrchem země. Jde o nejkvalitnější zdroj pitné vody, jelikož obsahuje minimální množství organických látek, které jsou při průchodu horninami mineralizovány. Jejich fyzikálně-chemické vlastnosti jsou díky malému množství kyslíku stabilní. Nevýhodou je vyšší koncentrace oxidu uhličitého, manganatých a železnatých iontů, které je třeba úpravou vody odstranit, a také většinou malá vydatnost vodního zdroje. [3,4]

### 1.2 Povrchové vody

Povrchová voda je ovlivněna skladbou podloží, srážkami a především antropogenní činností. Mají vyšší obsah nerozpuštěných látek, koncentrace kyslíku, mikroorganismů a nestálou teplotu. Nevýhodou je často vysoký obsah iontů, a to především železa, manganu a dusitanů. Pro tvorbu THM pak obsah organických látek, tedy i huminových kyselin a z nich vznikajících nízkomolekulárních fulvokyselín, které se nedají zcela odstranit při úpravě vody. [3,4]

### 1.3 Technologie úpravy vody

Obecně je dělíme na chemické, fyzikálně chemické a mechanické procesy. Úprava vody se liší podle zdroje surové vody. Podzemní vody je třeba stabilizovat odkyselením, odmanganováním a odželezováním. Povrchové vody vyžadují mechanické úpravy, zejména odstranění pevných částic sedimentací, filtrací a čiřením. Látky ve vodě rozpuštěné jsou odstraněny sorpcí, oxidací nebo výměnou iontů. Nejdůležitějším krokem pro vznik THM je závěrečná dezinfekce vody, jejímž cílem je zajistit zdravotní nezávadnost pitné vody. [5]

### 1.3.1 Dezinfekce vody

Upravené přírodní vody stále obsahují choroboplodné zárodky. Aby se voda stala hygienicky nezávadnou, je nutné veškeré přítomné organismy usmrtit. Při výběru vhodné dezinfekce se úpravny řídí několika požadavky, především již zmíněným zdrojem a jeho kvalitou vody, tvorbou vedlejších produktů., dále pak nízkou cenou, snadnou aplikací, účinností.

Využíváno je několik metod dezinfekce. Jako dezinfekční metody se používají chemické a fyzikální postupy a lze je rozdělit na působení:

- a) látek se silnými oxidačními a baktericidními účinky (prostředky na bázi chlóru, ozón apod.)
- b) látky oligodynamickým účinkem (působení kovů)
- c) fyzikálního účinku (membránové procesy, UV záření apod.)

Výsledná účinnost dezinfekce je závislá na množství a druhu organických a anorganických látek, počtu mikroorganismů, bakterií a virů. Její účinek vzrůstá s dávkou oxidačních činidel, jejich zbytkových koncentrací a celkovou dobou působení.

Nejpoužívanějšími dezinfekčními činidly je chlor nebo jeho sloučeniny a ozón.

### 1.3.2 Dezinfekce vody plynným chlorem

Jedná se o nejrozšířenější způsob dezinfekce vody, jelikož při úpravě velkých objemů vody je to nejekonomičtější řešení.

Tato metoda je založena na oxidačně-chloračních vlastnostech choru, kdy se přidává elementární chlor do vody a promíchává se. Chlor reaguje s vodou a dochází k hydrolyze:



Za normálních podmínek je rovnovážný stav rovnice posunut ve prospěch produktů a převládá kyselina chlorná, která má nejlepší baktericidní účinky.

Množství přidaného chlóru se řídí koncentrací aktivního chlóru, tedy nezreagovaného přebytku u spotřebitele, která by měla být do 0,3 mg/l.

Takto upravení voda je hygienicky nezávadná nejdříve po 20 min od její přípravy. Nevýhodou je, že samotný dezinfekční účinek je oproti jiným metodám nejvíce ovlivněn hodnotou pH upravované vody, protože chlor se dobře rozpouští v kyselém a neutrálním

prostředí a také přítomnost organických sloučenin se jeví jako problematická. Je zde největší riziko vzniku THM a halogenoctové kyseliny.

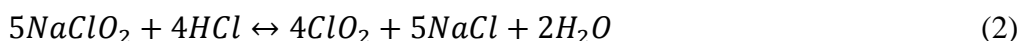
Výhodou je, snadná příprava tzv. chlorové vody, jednoduchost provozu i kontroly, nízká cena a účinnost proti většině druhů bakterií a virů.[3,4, 5, 6]

### 1.3.3 Dezinfekce vody oxidem chloričitým

V posledních desetiletí se přechází k metodě dezinfekce pomocí oxidu chloričitého u vod, kde je vysoké riziko vzniku THM, popřípadě se využívá kombinace s plynným chlorem.

Oxid chloričitý je nutno na dané úpravně vody připravit. Dostupné jsou dvě metody přípravy:

1. Reakce chloritanu sodného s kyselinou chlorovodíkovou



2. Reakce chloritanu sodného s chlorem



Po zamísení chlordioxidu do vody dochází k jeho redukcí na chlorid. Má silnější účinek než plynný chlor, voda je baktericidně nezávadná již po 10 minutách, virocidní účinek nastává po 30 minutách. Jeho účinnost není závislá na hodnotě pH a má dlouhotrvající účinek.

Nevýhodou je vznik vedlejších produktů ve formě chloritanů a chlorečnanů, proto jak již bylo zmíněno, využívá se spíše kombinace dezinfekce oxidu chloričitého s plynným chlorem tak, aby podíl vzniku chloritanů, chlorečnanů a THM byl optimální. Dalšími nevýhodami je jeho výbušnost a toxicita pro živé organismy. Do provozu musí být zaváděn postupně, což vyžaduje i vyšší náročnost pro obsluhu. U spotřebitele může voda zapáchat po dezinfekčním činidle. [3, 4, 8, 9, 10]

### 1.3.4 Dezinfekce vody chlornanem sodným

Chlornan sodný je také silný oxidant. Dávkování chlornanu sodného je řízeno plně automaticky, podle vydatnosti zdroje. Používaná koncentrace je závislá na chemickém složení vody, její teplotě a kontaktním čase. Přibližně se dávkuje 1 litr chlornanu sodného stabilizovaného ve vodárenské kvalitě (obsah účinné látky 12-17 %) na 4000 litrů vody.

Správná koncentrace je stejně jako u plynného chloru určena měřením zbytkového volného chloru ve vodě.

Tento způsob je u nás využíván spíše u malých kvalitních zdrojů podzemní vody, kde by stálá obsluha byla zbytečně nákladná a skladování nebo výroba jiných dezinfekčních činidel nepřichází v úvahu.

Nevýhodou je chlorový zápach, který je rozpoznatelný i při velmi malé koncentraci. Chlornan sodný je také poněkud nestabilní a dochází k vyprchávání aktivního chloru, je tedy možná jej používat jen u vodovodní sítě, kde nedochází k dlouhodobému zadržení vody.

### 1.3.5 Dezinfekce vody ozónem

Při technologii ozonizace je do upravené vody dávkován ozón, který se vyrábí na úpravně štěpením atomů kyslíku mezi dvěma elektrodami s vysokým napětím a navázáním na jeho molekulu za dodání značné energie.



Po zamísení ozonu do vody dochází k jeho rozpadu na atomární kyslík, který následně reaguje s organickými nebo anorganickými látkami.

Dochází k zlepšení organoleptických vlastností vody, protože molekuly podléhají štěpení, vzniklé látky se dále navazují pomocí vodíkových můstků a vznikají tak snadno oddělitelné sraženiny. Úbytek huminových a fulvinových kyselin v upravené vodě je natolik razantní, že riziko vzniku THM je minimální.

Ozón je nejsilnějším oxidačním činidlem, má tak i největší dezinfekční účinek oproti předešlým postupům.

Nevýhodou ozonizace je krátká doba životnosti molekul ozónu, vyšší náklady na provoz a personál. V úpravnách je ozonizace zařazena mezi předúpravy, protože ozon podléhá rychlému rozpadu a vodu je proto nutné hygienicky zabezpečit stálejší dezinfekcí, aby se zabránilo znečištění při sekundární kontaminaci. [3, 4, 7, 10, 11]

### 1.3.6 Shrnutí

V tabulce 1 jsou popsány jen některé ze způsobů hygienického zabezpečení vody a to takové, které jsou využívány u analyzovaných vzorků vody. Tabulka charakteristiky některých typů používaných dezinfekcí slouží pro lepší přehled základních vlastností vedoucích ke zvolení nejlepší technologie.

Tabulka 1. Charakteristiky některých typů používaných dezinfekcí

	<b>Chlor</b>	<b>Chlordioxid</b>	<b>Ozon</b>	<b>Chlornan sodný</b>
Aplikace	-redukuje počty patogenů a bakterií	-redukuje počty patogenů a bakterií	- nejlépe redukuje počty virů, bakterií, sporů a cyst prvoků	-Vhodný pro bakteriemi méně zasažené zdroje
Výhody	-snadné použití a kontrola zbytkového chloru - ekonomický, univerzální	-perzistentní -alternativa chlorace s nižší tvorbou THM	-rozkládá organické látky -zlepšuje organoleptické vlastnosti vody	-snadné použití a kontrola zbytkového chloru
Nevýhody	-Senzoricky aktivní -některé mikroorganismy jsou vůči němu rezistentní	-složitá příprava a kontrola	- vysoká cena a složitost přípravy - je nestabilní, musí být použit s dalším typem úpravy	-senzoricky aktivní -vhodnější pro malé zdroje
Dezinfekční účinek	střední	silný	silný	střední
Doba efektivního působení	hodiny	dny	minuty	hodiny
Náklady	nízké	střední	vysoké	nízké
Vedlejší produkty	THM, AOX	Chlorečnany, chloritany	bromičnany	THM, AOX

### 1.3.7 Vedlejší produkty vznikající při dezinfekci chorem

Při dezinfekci chlorem a jeho sloučeninami vzniká volný chlor, který se spotřebovává na oxidaci a chloraci organických a anorganických látek. Tyto reakce vedou k tvorbě nežádoucích vedlejších produktů. Skupiny vznikajících látek jsou zaznamenány v tabulce 2.

Tabulka 2. Vedlejší produkty dezinfekce pitné vody chlorem

Chemická třída	Chemické sloučeniny
Trihalogenmethany (THM)	Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ )
	Bromdichlormetan ( $\text{CHBrCl}_2$ )
	Dibromchlormetan ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ )
	Bromoform ( $\text{CHBr}_3$ )
Haloctové kyseliny (HAAs)	Kyselina monochloroctová (MCAA)
	Kyselina dichloroctová (DCAA)
	Kyselina trichloroctová (TCAA)
	Kyselina monobromoctová (MBAA)
	Kyselina dibromoctová (DBAA)
Halogenované acetonitrily (HANs)	Dichloracetonitril
	Bromchloracetonitril
	Dibromacetonitril
	Trichloracetonitril

### 1.3.8 Trihalogenmethany

Česká republika je v Evropě světlou výjimkou, dřívější povolené koncentrace THM byly roku 2010 z původních 150  $\mu\text{l}$  sníženy a ustanovila se zvlášť koncentrace pro chloroform, jelikož staré znění zákona jeho hodnotu nestanovilo, mohl být jeho obsah i 80% z celkového podílu THM.

Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, dává nejvyšší mezní hodnotu (NMH) koncentrace THM 100  $\mu\text{l}$ , z toho mezní hodnotu (MH) chloroform 30  $\mu\text{l}$ . Toto opatření bylo zavedeno po zjištění nepříznivého dopadu na zdraví člověka přílišnou chlorací a donutilo úpravny vod přesně dávkovat desinfekční činidla podle aktuálního stavu surové vody. [20]



### 1.3.8.1 *Trichormethan*

Známý pod triviálním názvem chloroform. Je to bezbarvá těkavá látka nasládlého zápachu.

Vlastnosti chloroformu při 25 °C - Rozpustnost ve vodě: 0,795 g/100 ml, hustota: 1,48 g/cm<sup>3</sup>, teplota varu: 61 °C, teplota tání: -63 °C

Dříve byl pro své účinky na centrální nervovou soustavu (CNS) využíván ve zdravotnictví jako anestetikum, ale po zjištění jeho nežádoucích účinků bylo od něj postupně upuštěno. V současnosti je používán v chemickém průmyslu při výrobě chladicího média (chlordifluormethanu) do lednic a klimatizací a je také výchozí surovinou pro výrobu jiných organických sloučenin, například pesticidů, aromatických aldehydů nebo ve farmaceutickém a papírenském průmyslu. Jedná se o hojně používané rozpouštědlo.

Do organismu může chloroform vstupovat všemi cestami- inhalací, perorálně i dermálně. Inhalace chloroformu vede k utlumení CNS, způsobuje závrať, bolesti hlavy a vyčerpanost. Vysoké dávky mohou způsobit srdeční arytmii. Při dlouhodobějším působení dochází k poškození jater a ledvin. Při laboratorních testech byl zaznamenán zvýšení počet potratů u myší, které v průběhu gravidity vdechovaly vzduch s obsahem chloroformu 30 až 300 ppm, zatím se ale neprokázal stejný vliv i na lidský organismus. Chloroform je pouze potenciální karcinogen a teratogen. U citlivějších osob způsobuje podráždění pokožky až alergickou reakci.

Negativní dopad na volně žijící druhy organismů nebyl pozorován, nejedná se o bioakumulační látku, ale reakcemi s polutanty v ovzduší přispívá k tvorbě fotochemického smogu. [21, 22, 23, 24]

### 1.3.8.2 *Bromované halogenvodíky*

Bromdichlormethan: rozpustnost ve vodě je 0,440 g/100 ml a hustota 2,451 g/cm<sup>3</sup> při 22 °C. Vzniká jako meziprodukt pro výrobu chladicích médií a zpomalovačů hoření. V malé míře je produkován mořskými řasami.

Dibromchlormethan: rozpustnost ve vodě je 0,450 g/100 ml a hustota 1,980 g/cm<sup>3</sup> při 22 °C. Využívá se při výrobě halogenových žárovek.

Bromoform: rozpustnost ve vodě je 0,320 g/100 ml a hustota 2,889 g/cm<sup>3</sup> při 30 °C. Využívá se jako laboratorní činidlo, k separaci minerálních rud nebo elektronickém prů-

myslu. Dříve byl požíván jako rozpouštědlo tuků a jako přísada do protipožárních chemikálií.

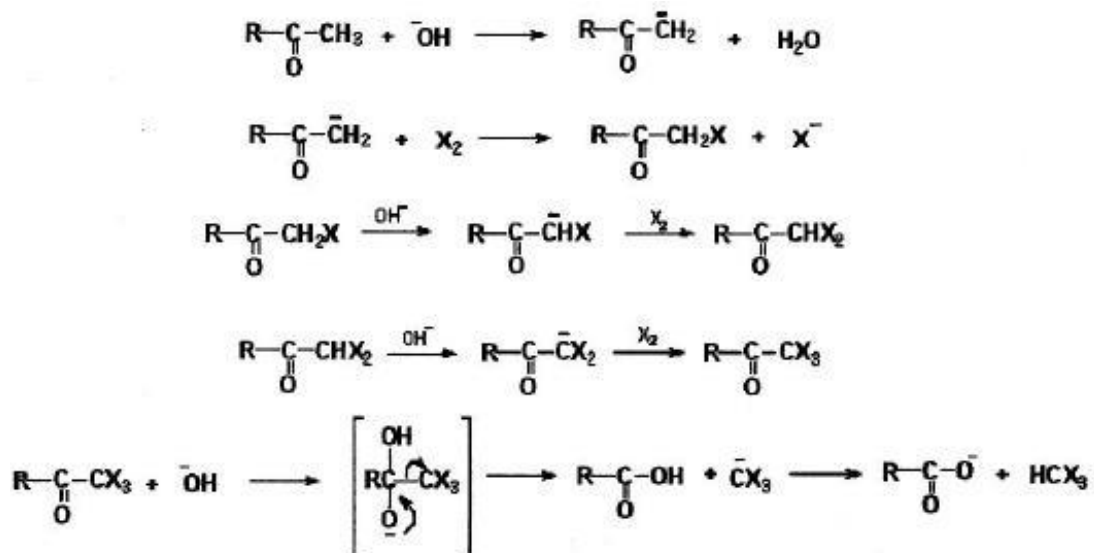
Všechny tyto halogenvodíky jsou nažloutlé kapaliny sladkého zápachu. Při akutní intoxikaci vyvolávají deprese, zpomalují mozkovou činnost a poškozují játra a ledviny.

Chronické účinky byly studovány na zvířatech, u kterých byl zjištěn vliv na CNS a hepatotoxicita. Nepříznivé účinky na reprodukční schopnost jedinců a vývojové vady plodu nebyly prokázány. [25]

### 1.3.9 Prekurzory pro vznik THM

Z organických látek přítomných v upravované vodě, může jen jejich malá část plnit roli prekurzorů pro THM. Významné jsou především fulvinové a huminové kyseliny, přičemž z fulminových kyselin vzniká až o 60% více nežádoucích sloučenin. [12]

Reakce probíhá v kyselém prostředí jako oxidace působením halogenů, následně odbourání methylketomů na karboxylové kyseliny. Reakce popisují následující rovnice:



Obr. 1. Haloformová reakce [13]

Struktura huminových kyselin je různá a závisí na jejich původu. Vznikají z organických rostlinných i živočišných zbytků humifikačními pochody, které probíhají v půdním prostředí, odkud jsou vyplavovány do vod povrchových. Specifická pro huminové kyseliny je změna jejich struktury v závislosti na podmínkách. Ve vodách je můžeme pozorovat ve formě žlutohnědého zabarvení, ve vodách hůře upravených jsou příčinou nežádoucí příchuti i zápachu. [4 ]

Z chemického hlediska se jedná o vysokomolekulární sloučeniny kyselého charakteru, který je dán karboxylovou a fenolickou funkční skupinou. Mají nízkou bioreaktivitu, proto jejich odstranění je nutno provádět reakcí s chlorem, popř. ozónem, tedy silnými oxidačními činidly. [14 ]

### 1.3.10 Potenciál vzniku trihalogenmethanů

Potenciál vzniku trihalogenmethanů (PTHM) je definován jako rozdíl mezi obsahem trihalogenmethanů v původním vzorku ( $THM_0$ ) a jejich obsahem po 7 dnech od nachlorování za definovaných podmínek ( $THM_7$ ). [15] Míra PTHM souvisí s hodnotou rozpuštěného organického uhlíku (DOC).

U bromovaných uhlovodíků hraje roli vzrůstající poměr Br-/DOC, zvyšuje hodnotu THM během chlorace vody a je ovlivněn délkou kontaktu látek, dochází tedy k zvyšování koncentrace bromovaných uhlovodíků při průchodu vodovodní sítí a nejvyšší koncentrace se nacházejí právě u odběratele.

Dalším faktorem pro vznik THM je usazování nerozpuštěných látek v celé distribuční síti vody. Tyto látky mohou pocházet ze samotného procesu úprav, zanesením při opravách potrubí nebo korozi, při níž dochází k odlupování zkorodovaných částí popřípadě i průsakům z okolí.

K usazování dochází zejména v málo používaných odvětvích vodovodů, ve vodojemech a při klidových hodinách v celé délce distribuční sítě.

Experimentálně se touto problematikou zabýval Grünwald A. a spol., který zkoumal vznik sloučenin z organických látek obsažených v sedimentech působením dezinfekčního činidla. Analýza byla prováděna s chlorovanými a chloraminovanými vzorky. Vznik chloroformu byl sledován v intervalech 0, 24, 48 a 72 h. Bylo zjištěno, že koncentrace THM strmě roste s reakční dobou u chlorace plynným  $Cl_2$ , zatímco u chloraminace dochází k nárůstu během prvního dne a dále se výrazně nemění. Potvrdilo se tedy, že sedimenty

v distribuční síti mají vliv na tvorbu THM, jejich koncentrace je přímo závislá na koncentraci desinfekčního činidla a době kontaktu s nesuspendovanými nebo usazenými částicemi. [16, 17]

V Číně také zkoumali vliv měděného potrubí, na tvorbu THM. Pokus byl prováděn za konstantního proudu chlorované vody v měděné trubce a jako referenční byly použity skleněné láhve se stejným vzorkem vody. Zjistilo se, že vlivem kyselého pH dochází ke korozi mědi, která se pokrývá svými oxidy. Ty urychlují rozklad desinfekčního činidla a tedy i vznik THM. [18, 19]

## 1.4 Ostatní chlorované uhlovodíky v pitné vodě

Jsou to látky, které se do vod dostávají antropogenní činností. Nejčastěji se jedná o chemikálie používané v průmyslu nebo dopravě, kdy dochází ke kontaminaci půdy a následnými průsaky i ke kontaminaci vod podzemních. Nejběžnějšími kontaminanty v ČR jsou tetrachlorethen a trichlorethen.

### 1.4.1.1 Tetrachlorethen

Sloučenina známá pod triviálním názvem perchlorethylen (PCE). Její nejvyšší mezní hodnota pro pitné vody je 10 µg/l. [20]

PCE je bezbarvá kapalina nasládlého zápachu, který je patrný již při koncentraci 1 ppm. Rozpustnost ve vodě je 0,015 g/100 ml a hustota 1,622 g/cm<sup>3</sup> při 20 °C.

Jedná se o výborné rozpouštědlo organických látek, využívané na chemické čištění oděvů, k odmašťování kovových částí téměř ve všech odvětvích průmyslu, především kovodělném a automobilovém.

Cesty vstupu do organismu jsou stejné jako u chloroformu. Také působí tlumivě na CNS a je podezřelý karcinogen. Ukládá se v tukách, odkud se pomalu uvolňuje do krevního řečiště, to umožňuje jeho detekci v dechu jedince i několik týdnů po silné expozici.

Kvůli širokému použití se jedná o častý kontaminant půdy a podzemních vod. Mobilita v pozemních vodách je nízká a vzhledem k tomu, že díky jeho vysoké hustotě se drží ve spodních vrstvách kapalných fází je jeho sanace obtížnější než u ropných látek, ale podléhá anaerobní biodegradaci na trichlorethen, dichlorethen až na vinylchlorid. [26, 27]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 2 MATERIÁLY A METODY MEŘENÍ

### 2.1 Chemikálie

Tetrachlorethylen o čistotě 99,5 % a methylalkohol, dodány firmou Fluka. Pro ředění roztoků byla použita pramenitá neperlivá voda Bonny, která není chlorovaná, a tudíž neobsahovala žádné THM, dodatel Veseta.

Vodný roztok obsahující chloroform, bromdichlormethan, dibromchlomethan, bromoform o koncentraci každé složky 40 µg/l byl dodán firmou Vodní zdroje Holešov a.s.

Vodný roztok obsahující tetrachloethylen (PCE) a trichloethylen (TCE) o koncentraci každé složky 40 µg/l byl dodán firmou Vodní zdroje Holešov a.s.

### 2.2 Odběr vzorků

Vzorky byly odebírány z vodovodní sítě ve vybraných lokalitách do dvou skleněných 40 ml vialek s plynotěsným septem. Po řádném odpuštění, cca 10-15 minut byly vzorkovnice naplněny studenou vodou až po hrdlo, tak aby po uzavření nezbyl žádný vzduchový prostor, protože těkavé organické látky by přešly do plynné fáze a následně po otevření vzorkovnice unikly do prostoru.

Odebrané vzorky byly tedy zakonzervovány 3,2 mg pentahydrátu thiosíranu sodného. Množství konzervačního činidla bylo přepočítáno na dané množství z ČSN EN ISO 5667-3, která udává 80 mg na 1 l vody.

Po odběru byly vzorkovnice uchovávány při teplotě do 5 °C až do analýzy.

### 2.3 Použité přístroje a metoda

Stanovení THM a PCE ve vzorcích pitných vod byla prováděna metodou extrakce plynem se zakoncentrováním na tuhém sorbentu, nazývanou jako „PURGE AND TRAP“ a analýzou na plynovém chromatografu.

Do stripovací kolony koncentrátoru TECKMAR SC 2000 bylo nadávkováno pomocí dávkovače Hamilton 5 ml analyzovaného vzorku.

Koncentrátor TECKMAR SC 2000 je řízen mikroprocesorem a prochází automaticky jednotlivými kroky. Je připojen k tlakové láhvi s dusíkem, který je současně stripova-

cím i nosným plynem a je propojen pomocí vyhřívací trubice s kolonou plynového chromatografu. Operační systém koncentrátoru prochází postupnými kroky:

STANDBY-přístroj je v klidové poloze a ustanovují se počáteční podmínky.

PURGE READY-parametry jsou nastaveny a lze dávkovat vzorek.

PURGE- stanovované složky jsou vytěsněny procházejícím dusíkem a přeneseny na trap naplněný sorbentem (VOCARB 2000). VOCs jsou zachyceny na náplni trapu, kde se koncentrují. Celkové množství vytěsněných látek závisí na objemu inertního plynu procházejícího vzorkem. Při této analýze byla doba stripování nastavena na 11 minut a použitý objem plynu 440 ml.

DRY PURGE- doba sušení, kdy po dobu 3-4 minut procházející inertní plyn odstraňoval zkondenzovanou vodu v části trapu se zakonzentrovaným vzorkem.

DESORB READY- signalizace jednotky, že je připravena poslat vzorek do plynového chromatografu.

DESORB PREAMHEAD- trap byl přehříván na teplotu 245 °C, aby došlo k uvolnění složek ze sorbentu.

DESORB-samotná desorpce trvá 4 minuty při 250 °C. Dochází ke změně toku inertního plynu pomocí šesticestného ventilu a zakonzentrovaný vzorek je vypuzen nosným plynem do kolony plynového chromatografu (GC) HELWETT PACKARD 5890 s kapilární kolonou QAUDREX (stacionární fáze- Methyl Pehynyl Cyanopropyl Silicone) o délce 30 m, vnitřním průměru 530 µm a tloušťkou filmu 3 µm. Průtok nosného plynu, kterým byl dusík, byl 6 ml.min<sup>-1</sup>. Analýza probíhala pomocí programově nastavené teploty od 35 do 150 °C, použitý detektor ECD.

Na plynovém chromatografu byly nastaveny tyto parametry:

OVEN TEMP 35 °C, INIT VALUE 35 °C, INIT TIME 10 min, RATE 4 DEG/min, FINAL TEMP 150 °C, FINAL VALUE 150, FINAL TIME 5,00, INJ A TEMP OFF, INJ B TEMP OFF, DET A TEMP OFF, DET B TEMP 250 °C, DET A (FID) OFF, DET B (ECD) ON.

Detektor s elektronovým záchytem je používán při analýze halogenovaných sloučenin. Funguje na principu ionizaci nosného plynu pomocí beta zářiče, jako je tritium nebo <sup>63</sup>Ni.

Rychlé částice generované radioaktivním zdrojem se srážejí s molekulami nosného plynu nebo stanovované látky. Dochází tak ke vzniku volných pomalých elektronů, vytvářející rovnoměrný měřitelný proud. Molekuly s elektronegativními funkčními skupinami v plynu odcházející z chromatografické kolony jsou zachyceny a měřený ionizační proud se snižuje. Pokles je přímo úměrný množství elektronegativní složky stanovované látky ve vzorku.

Signál z detektoru byl vyhodnocována pomocí intergrátoru HP 3396 SERIES II, který zaznamená časový průběh a intenzitu signálu pomocí píků. Poloha píku je charakteristická pro danou látku a jeho velikost určuje její kvantitativní zastoupení.

Nastavené parametry pro zápis:

[ZERO] 5- nastavení pozice základní linie na papíru

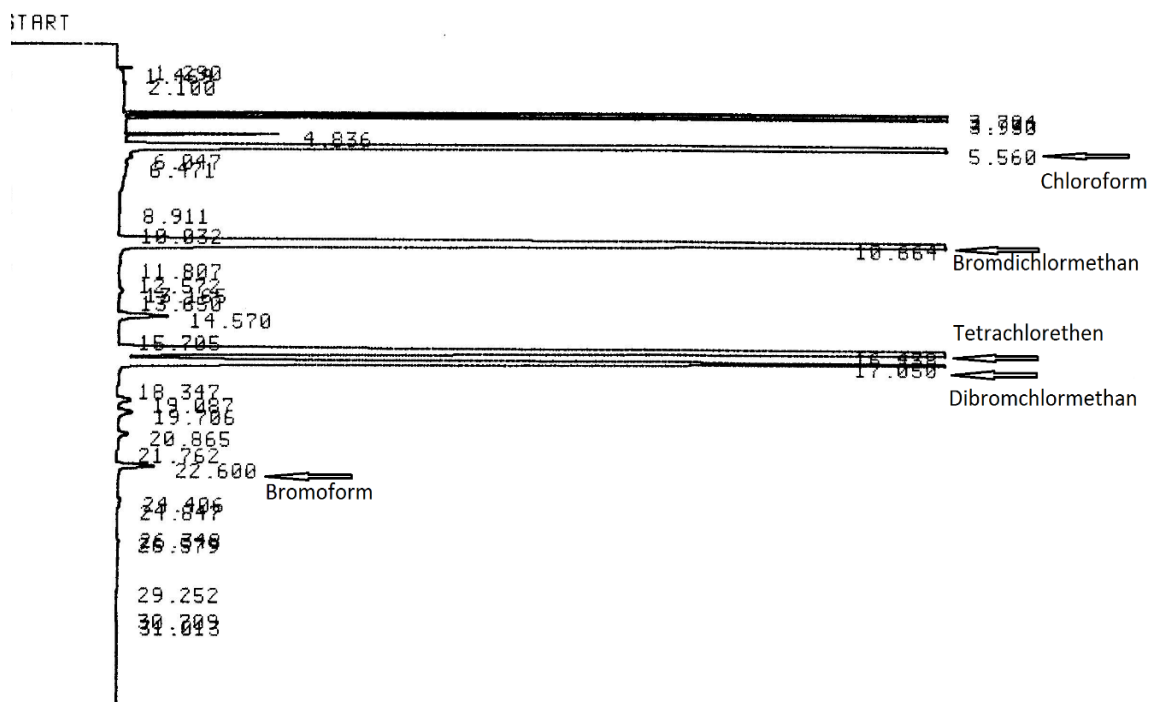
[ATT2] 7- nastavení citlivosti záznamu

[CHT SP] 0.3- definice rychlosti papíru

[AR REJ] 100 000- definice minimální plochy pro záznam píků

[THRSH] 2- definuje minimální šířku pro detekci píků

[PK WD] 0.04- nastavení očekávané šířky píků a hodnotu optimální pro kvantifikaci



Obr. 2. Chromatogram vzorku pitné vody obsahující THM a PCE z Holešova



## 2.4 Zpracování výsledků

Aby bylo možné vypočítat co nejpřesněji hodnotu koncentrace analyzovaných látek, je nutné sestrojení kalibračních křivek. Ty byly sestrojeny u dvou majoritně zastoupených těkavých organických látek.

Pro sestrojení křivky u PCE a chloroformu byl připraven roztok, který byl následně ředěn na požadované koncentrace, pro stanovení koncentrace THM byl použit standart THM o koncentraci každé složky 40 µg/l.

### 2.4.1 Příprava standardního roztoku tetrachloretanu

Nejprve byl připraven zásobní roztok o koncentraci cca 1934 mg/l, následným zředěním (10x, 5x) methanolem byly získány standardní roztoky o koncentraci 193,4 mg/l a 38,68 mg/l.

Do 10 ml odměrné baňky bylo odpipetováno 8 ml methanolu, které bylo zváženo na analytických vahách Sartorius. Po zvážení hmotnosti methanolu, bylo pomocí plynotěsného dávkovače přidáno 12,5 µl tetrachloretanu a tento přídavek opět zvážen (19,34 mg). Odměrná baňka byla doplněna methanolem po rysku. Takto připravený standard byl využit k přípravě dalších standardů ředěním.

Standartní roztok PCE o koncentraci 193,4 mg/l byl připraven odebráním 1 ml zásobního roztoku do 10 ml odměrné baňky a doplněn metanolem po rysku.

Standartní roztok o koncentraci 38,68 mg/l byl připraven odebráním 2 ml zásobního roztoku o koncentraci 193,4 mg/l do 10 ml odměrné baňky a doplněn metanolem po rysku.

### 2.4.2 Zhotovení kalibračních křivek

Pomocí plynotěsného dávkovače bylo nadávkováno 5 ml vody neobsahující trihalogenmethany ani PCE (voda zakoupená pod označením BONNY) a následně bylo dávkováno 0,1 – 1 µl shora uvedených standardů do koncentrátoru TECKMAR LSC 2000, propojeného s plynových chromatografem HP 5890 SERIES II.

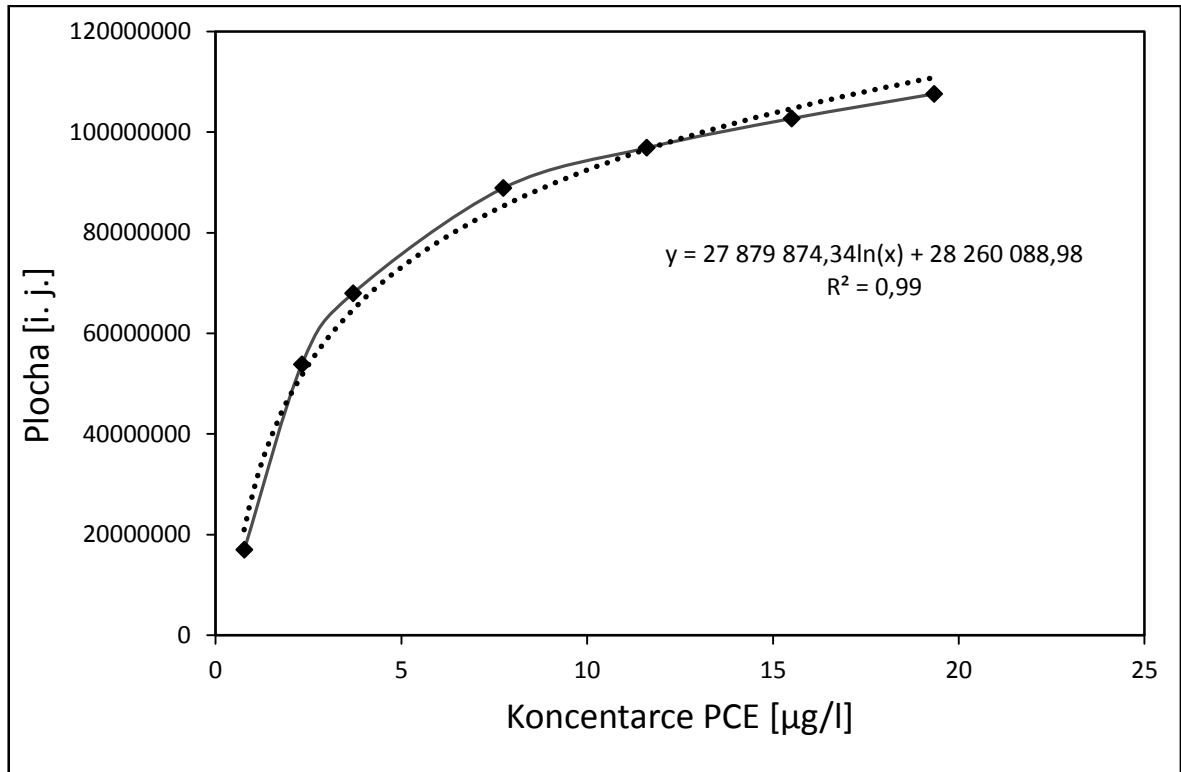
Ředění je zaznamenáno v tabulce č. 3. pro každou koncentraci bylo provedeno dvojí měření a ze získaných výsledků zhotoveny kalibrační křivky.

Tabulka 3. Příprava roztoků PCE pro kalibrační křivku

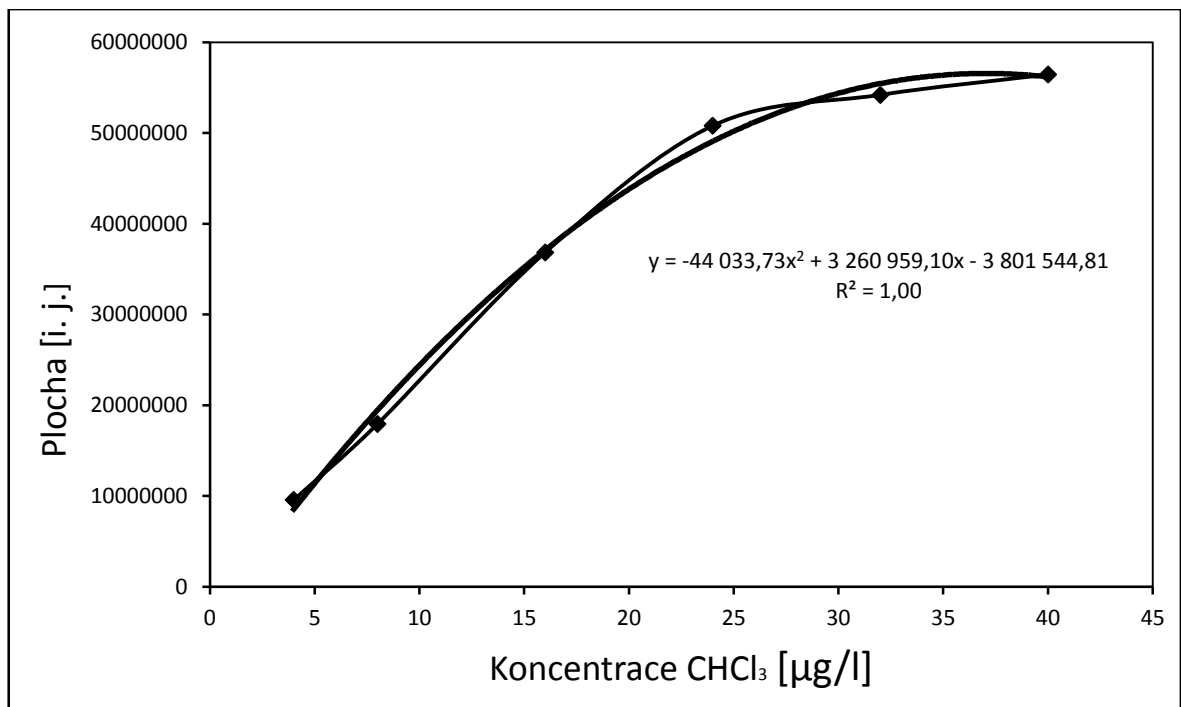
Zásobní roztok PCE v CH <sub>3</sub> OH [ mg/l]	Množství roztoku přida- ného do 5 ml vody [ μl]	Výsledná koncentrace PCE [ μg/l]
38,68	0,1	0,8
38,68	0,3	2,3
38,68	0,5	3,9
38,68	1,0	7,7
193,4	0,3	11,6
193,4	0,4	15,5
193,4	0,5	19,3

Tabulka 4. Naměřené hodnoty plochy píků získané z ECD detektoru pro sestavení kalibrační přímky chloroformu a PCE

Koncentrace PCE [μg/l]	Číslo měření	
	Plocha peaku [i. j.]	
	1	2
0,8	17002944	17110236
2,3	53827200	53765231
3,7	67981120	67854235
7,4	96872000	97125483
11,6	102700280	103154860
15,5	107632597	107549610
19,3	119358520	119342367
Koncentrace CHCl <sub>3</sub> [μg/l]	Číslo měření	
	Plocha peaku [i. j.]	
	1	2
4	957684	960125
8	17947400	18024635
16	36845213	37046214
24	50808512	51246397
32	54213056	54237941
40	56455616	55987132



Obr. 3. Kalibrační křivka PCE



Obr. 4. Kalibrační křivka CHCl<sub>3</sub>

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

#### 3.1 Stanovení THM, chloroformu a PCE v pitných vodách upravených z vod povrchových

Primárním zadáním bylo monitorovat závislost koncentrace THM v pitné vodě získané z různých zdrojů.

Odebrané vzorky pitné vody ze zdrojů vod povrchových vykazují zvýšené koncentrace THM oproti pitným vodám z podzemních zdrojů. Analyzovaná voda pochází z vodovodních sítí zásobovaných ze dvou úpraven, které využívají rozdílných způsobů dezinfekce vody,

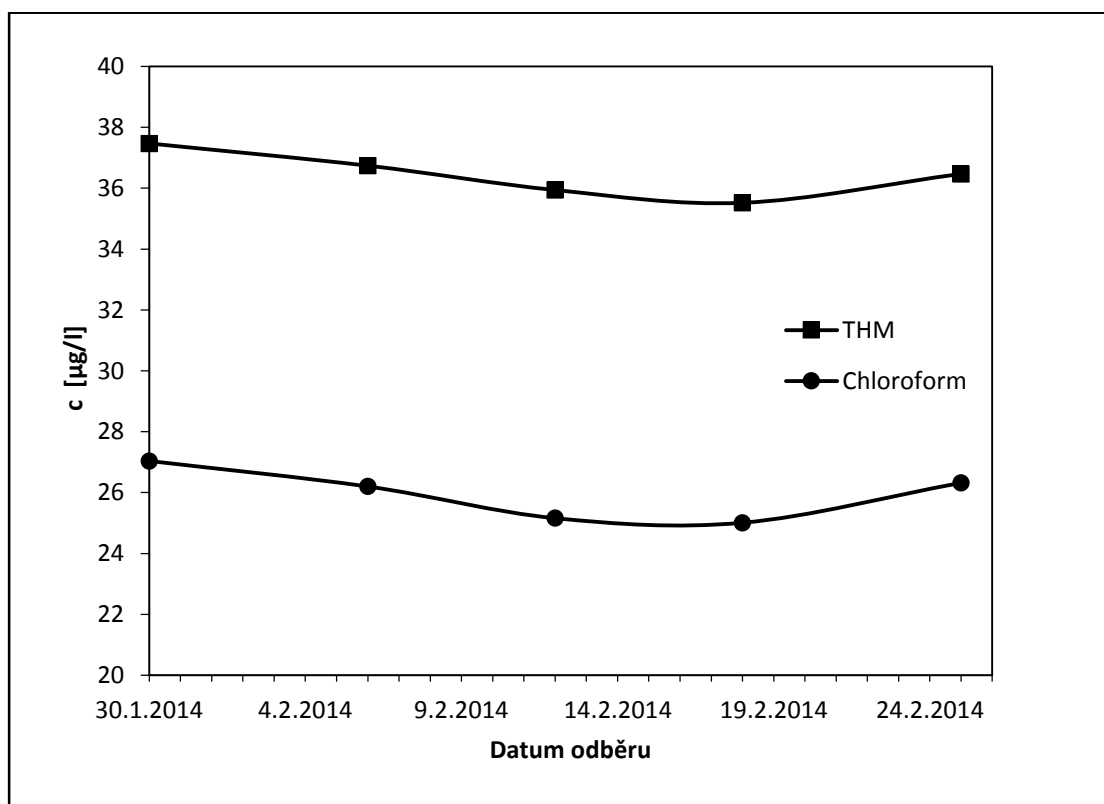
Tabulka 5. Naměřené hodnoty THM, chloroformu a PCE ve vzorcích pitné vody z úpraven vod Klečůvka a Štítná nad Vláří

Odběrová místa	THM [µg/l]	CHCl <sub>3</sub> [µg/l]	PCE [µg/l]
ÚV- Štítná nad Vláří	21,57	16,43	<0,2
ÚV-Klečůvka	31,56	22,56	---

Vyšší koncentrace jak chloroformu, tak i sumy THM je zaznamenána u vzorků z ÚV Klečůvka, která využívá Slušovické přehrady jako vodního zdroje. Dříve zde byla používána pouze metoda dezinfekce vody plynným chlorem, ale vysoké hodnoty koncentrace chloroformu (až 80 µg/l) donutily provozovatele ke změně technologie. Vedení úpraveny se rozhodlo pro úpravu vody chlordioxidem, vyráběným kyselino/chloritanovým procesem pomocí jednotky BelloZon CKD-1500 a v roce 1999 proběhla postupná změna desinfektantu z chloru na chlordioxid, který po určité době zcela nahradil chlor. V současné době je voda upravována oběma látkami současně, vzhledem k vznikajícím vedlejším produktům u chlordioxidu bylo nutné zvolit kompromis mezi oběma činidly. Hodnota uvedená v tabulce 5. je průměr z desíti vzorků odebraných v průběhu dvou měsíců na různých místech vodovodní sítě. Konkrétní hodnoty jsou zaznamenány v tabulce 6., kde je zaznamenán i časový průběh změny koncentrace THM a chloroformu na budově U1, graficky znázornění na obr. 5.

Tabulka 6. Naměřené hodnoty THM, chloroformu a PCE ve vzorcích pitné vody upravené z vod podzemních na ÚV Klečůvka

Odběrová místa	Vzdálenost místa od- běru od ÚV Klečůvka	THM [µg/l]	CHCl <sub>3</sub> [µg/l]
ÚV Klečůvka	0	22,13	16,97
Zlín-Přiluky	4	25,16	17,82
Zlín- Cigánov	6,5	27,24	19,23
Kostelec	10	28,87	20,96
Fryšták	13	30,06	22,17
Budova U1 (30. 1. 2014)	---	37,47	27,04
Budova U1 (6. 2. 2014)	---	36,74	26,21
Budova U1 (12. 2. 2014)	---	35,94	25,16
Budova U1 (18. 2. 2014)	---	35,52	25,01
Budova U1 (25. 2. 2014)	---	36,47	26,32
Průměr	---	31,6	22,6
Směrodatná odchylka	---	5,56	3,76



Obr. 5. Koncentrace THM a chloroformu ve vzorcích pitné vody odebraných v budově U1 v průběhu pěti týdnů

Z obr. 5 je patrné, že koncentrace THM i chloroformu je v měřeném časovém období poměrně konstantní. Příčinou je stabilní počasí, díky kterému je koncentrace huminových látek ve Slušovické přehradě stejná v celém rozmezí pěti týdnů, kdy byly vzorky odebrány.

Nižší koncentrace chloroformu a THM je zaznamenána ve vzorku vody z ÚV Štítina nad Vlárí. Zdroji úpravy jsou Vápenický a Zelený potok. Na úpravně proběhla před čtyřmi lety rekonstrukce, při které byl pro zdokonalení technologie přidán stupeň ozonizace. Ta zde slouží jako prvotní dezinfekce surové vody a ke zlepšení organoleptických vlastností vody. Zdravotní nezávadnost je zajištěna plynným chlorem.

### **3.2 Stanovení THM, chloroformu a PCE v pitných vodách upravených z vod podzemních**

Vzorky pitné vody upravené z vod podzemních byly odebrány v devíti lokalitách. Po jednom vzorku byla odebrána pitná voda v šesti obcích a městech, a to ze soukromé studny v Brumově, která není chemicky upravována, z místního vodovodu v obci Břest, která je zásobována ze stejnojmenného vrtu, z místního vodovodu v obci Lešná (okres Vsetín), místního vodovodu v obci Žeranovice, ze skupinového vodovodu zásobujícího Uherské Hradiště a z vodovodní sítě zásobované úpravnou vody v Kroměříži. V obci Lukoveček byly odebrány dva vzorky pitné vody, pocházející ze dvou zdrojů. V lokalitě Holešov, bylo odebráno celkem pět vzorků, z toho jeden přímo na úpravně za dekontaminační věží. Z vodovodní sítě zásobované z úpravy Tlumačov bylo odebráno celkem šest vzorků v dvouměsíčním časovém rozpětí a na celkové vzdálenosti 14 km od úpravy.

Nejvíce naměřených THM bylo obsaženo ve vodě pocházející z ÚV Tlumačov. Využívány jsou zde dva zdroje- prameniště Tlumačovský les a Štěrkoviště Kvasice, do kterého prosakuje spodní voda. Zvýšené hodnoty THM a chloroformu jsou nejspíše způsobeny způsobem dezinfekce, která je prováděna chlorem. Vysoký výskyt bromovaných halogenvodíků přisuzují složení podloží, kterým voda prosakuje. Hodnoty uvedené v tabulce 6. je průměr z šesti vzorků odebraných v průběhu dvou měsíců na různých místech vodovodní sítě.

Tabulka 7. Naměřené hodnoty THM, chloroformu a PCE ve vzorcích pitné vody upravené z vod podzemních

Odběrová místa	THM [µg/l]	CHCl <sub>3</sub> [µg/l]	PCE [µg/l]
Studna Brumov	0,17	0,17	<0,5
MV-Břest	8,87	0,20	<0,5
MV-Lešná	6,63	0,75	---
MV-Lukoveček	15,35	4,25	---
MV-Žeranovice	<0,2	<0,2	---
ÚV-Holešov	9,25	0,50	2,46
ÚV-Tlumačov	57,4	20,4	---
SV-Uherské Hradiště	33,53	8,21	---
ÚV-Kroměříž	19,76	0,24	---

Konkrétní hodnoty jsou zaznamenány v tabulce 8, ve které jsou patrné znatelné výkyvy u vzorků pitné vody odebraných v měsíci únoru v lokalitě Letná. Vzhledem k využívání zdroje šterkoviště je příčinou patrně vliv počasí na kvalitu vody a její teplota.

Tabulka 8. Naměřené hodnoty THM, chloroformu a PCE ve vzorcích pitné vody upravené z vod podzemních na ÚV Tlumačov

Odběrová místa	Vzdálenost místa odběru od ÚV Klečůvka [km]	THM [µg/l]	CHCl <sub>3</sub> [µg/l]
Centro Zlín- Malenovice	4	60,03	21,36
Zlín-Louky	8,5	54,96	21,64
Zlín- Letná (5. 2. 2014)	---	67,89	16,56
Zlín- Letná (25. 2. 2014)	---	67,87	17,41
Zlín- Letná (25. 3. 2014)	13	48,77	22,67
Zlín- nám. T. G. Masaryka	14	45,09	22,92
Průměr	---	57,4	20,4
Směrodatná odchylka	---	9,6	2,7

Z velkých úpraven nejnižších hodnot dosahuje Kroměříž. Zásobování zajišťuje šest pramenišť- Podzámecká zahrada, Postoupky-Hradisko-Miňůvky, Břest, Hulín, Břestský les a Plešovec.

Surové vody jsou čerpány do Kroměříže, kromě prameniště Břest, které poskytuje natolik kvalitní vodu, že nevyžaduje žádnou úpravu a odpovídá vyhlášce 376/2000 Sb. Nutné

je pouze zdravotní zabezpečení dávkováním plynného chloru, čemuž odpovídá i nízká hodnota naměřeného chloroformu.

ÚV v Kroměříži od loňského roku využívá technologie, při které zařadila směšování ozonu do surové vody. Primárním důvodem bylo zefektivnit odstraňování železnatých a manganatých iontů, příznivý vliv má ale i na rozklad organických látek a tím snížení koncentrace THM.

U malých obecních zdrojů jsou koncentrace nejnižší. Je to ovlivněno většinou dobrou kvalitou vody a také způsobem dezinfekce. U všech těchto vzorků je používán chlornan sodný. Jedná se o MV Lešná, Lukoveček a Žeranovice.

### 3.2.1 Podzemní vody kontaminované PCE

Tetrachlorethen byl zaznamenán ve třech vzorcích pitné vody, které mají jako zdroj vodu podzemní.

V soukromé studni v Brumově, která se nachází pod areálem MEZ, byla detekována zbytková koncentrace po ekologické havárii z roku 1997. Vzhledem k nákladnosti zde nebyly prováděny žádné sanace a kontaminace postupně podlela anaerobní biodegradaci, což dosvědčuje i obsah TCE. Je s podivem že i po tak dlouhé době je PCE stále přítomen v podzemních vodách.

Stejně hodnoty byly naměřeny i ve vodovodní síti v Břestu, kde není známa příčina kontaminace a hodnota je natolik malá, že nevyžaduje další pozornost.

Nejvýrazněji znečištěné vzorky byly odebrány v Holešově, který je zásoben čtyřmi zdroji podzemní vody a částečně ÚV Kroměříž.

Dříve byla voda do sítě dodávána bez jakékoliv úpravy, ale vzhledem k přítomnosti letiště v bezprostřední blízkosti vrtů a nedaleké průmyslové zóně byl kvůli znečištění uzavřen jeden vrt. Z tohoto důvodu byla v roce 1993 vybudována stripovací kolona s odlučovací aparaturou Fram, která slouží ke komplexní sanaci vody. V současné době bylo již letiště zrušeno, ale na jeho místě vyrůstá nová průmyslová zóna.

Celkem bylo odebráno pět vzorků v průběhu dvou měsíců, z toho jeden přímo v úpravně na odtoku ze stripovací kolony, kde naměřená hodnota PCE byla výrazně nižší než ve vzorcích odebíraných z vodovodní sítě. Průsak této látky do vodovodu byl vyloučen, zůstává jen možnost zanesení vodovodního řádu postupné uvolňování ze sedimentu do protékající vody. Jednotlivá měření jsou zaznamenána v tabulce č. 9. Vzorek pitné vody



pocházející přímo z úpravny není započítán do průměru, vzhledem k tomu, že se jedná o vodu vytékající z dekontaminační kolony, není ještě hygienicky zabezpečen a hodnoty THM a chloroformu se výrazně liší od vzorků odebíraných z vodovodní sítě.

Tabulka 9. Naměřené hodnoty THM, chloroformu a PCE ve vzorcích pitné vody upravené z vod podzemních na ÚV Holešov

Odběrová místa	THM [µg/l]	CHCl <sub>3</sub> [µg/l]	PCE [µg/l]
Holešov- Havlíčkova	10,92	0,73	<2,5
Holešov- JAPO	9,32	0,52	<2,5
Tovární-MÚ Holešov	8,74	0,47	<2,5
Tovární- Sportcentrum	7,97	0,44	<2,5
Průměr	9,25	0,54	---
Směrodatná odchylka	1,38	0,13	---
ÚV Holešov	<0,5	<0,5	<0,5

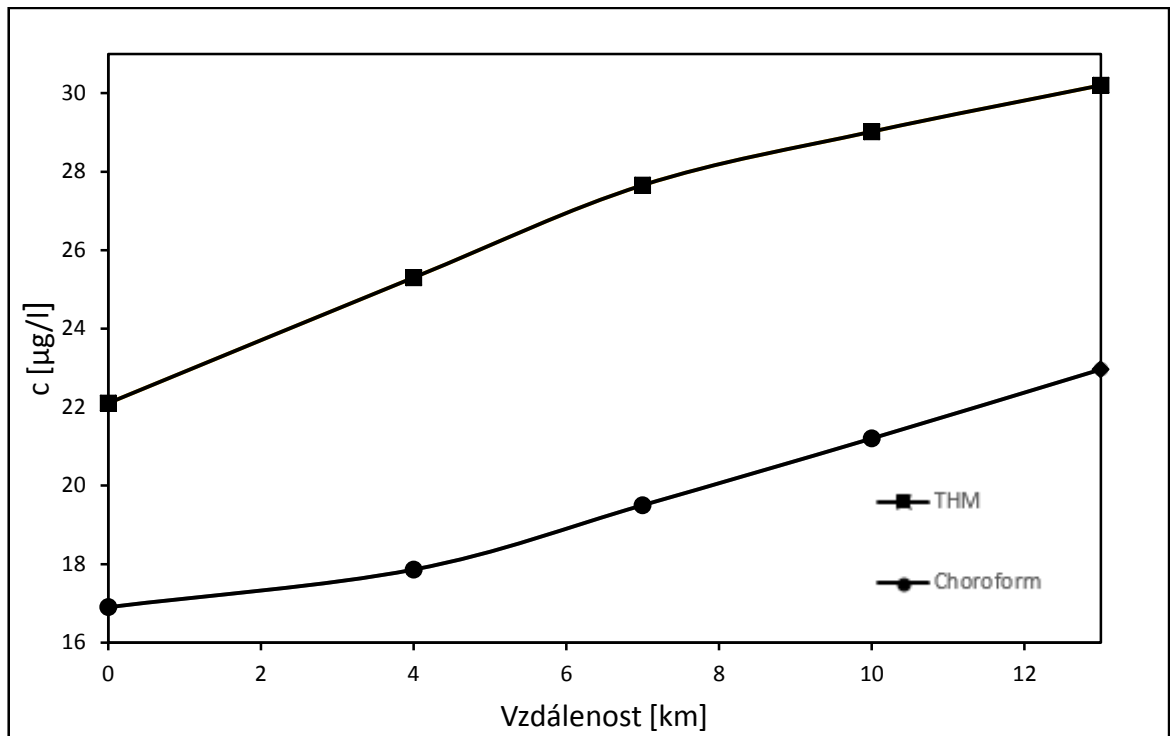
### 3.3 Závislost vzdálenosti distribuční sítě na tvorbu THM

Bylo zjištěno, že reakce huminových látek s chlorem je jednou z nejpomalejších reakcí. Z pokusů vyplývá, že se reakce dostává do rovnovážného stavu po 24 – 100 hodin. [7]

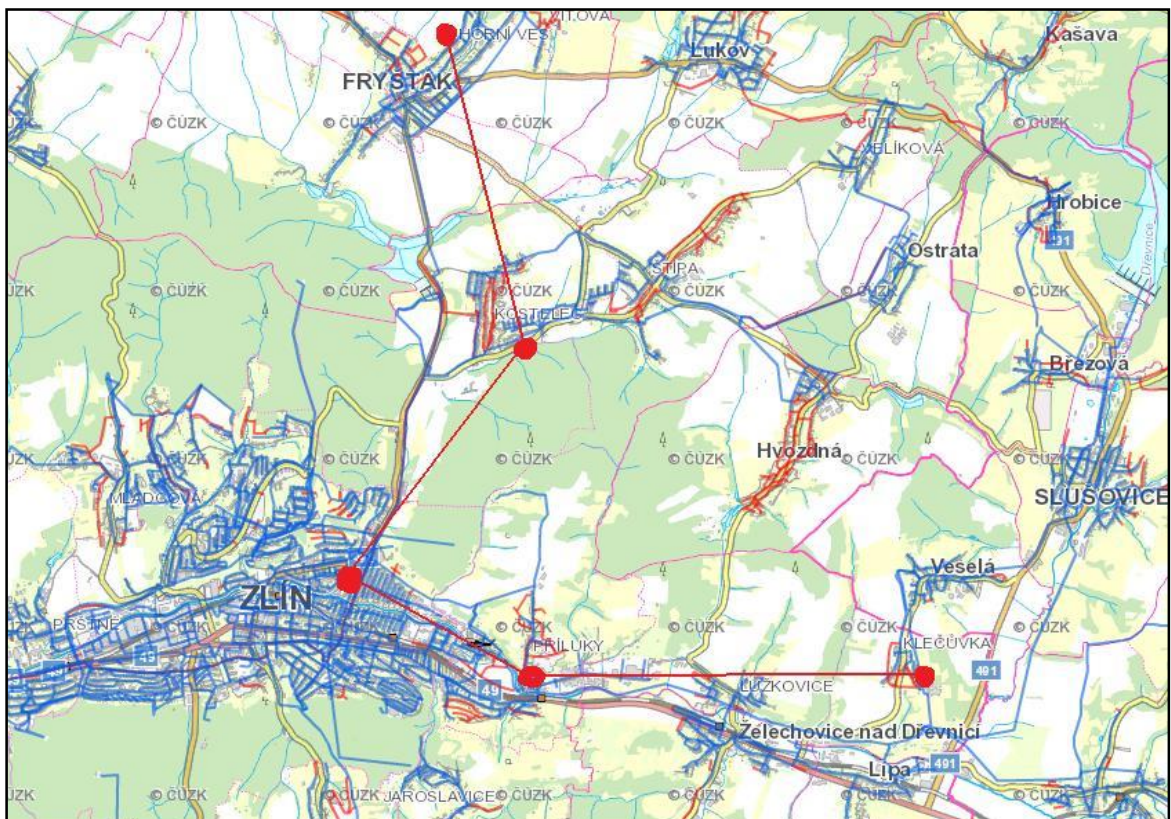
Vzhledem k tomu, že vzdálenost, kterou voda musí protéct ve vodovodním potrubí, je přímo úměrná času, zkoumala jsem vliv vzdálenosti místa odběru od úpravny na koncentraci THM ve vzorcích pitné vody.

Závislost vzdálenosti distribuční sítě na tvorbu THM byl prováděn u dvou úpraven zásobujících Zlín. V distribuční síti zásobované z ÚV Klečůvka, bylo odebráno pět vzorků ve vzdálenosti 0-13 km Na obrázku č. 7 jsou vyznačena místa odběru vzorků pitné vody z distribuční sítě, která dodává vodu z úpravny vody na Klečůvce: ÚV Klečůvka (0 km), Příluky (ulice Přístav, cca 4 km), Zlín-Cigánov (6,5 km), Hotel-Lázně Kostelec (10 km) a Fryšták (ulice Mexiko) (13 km).

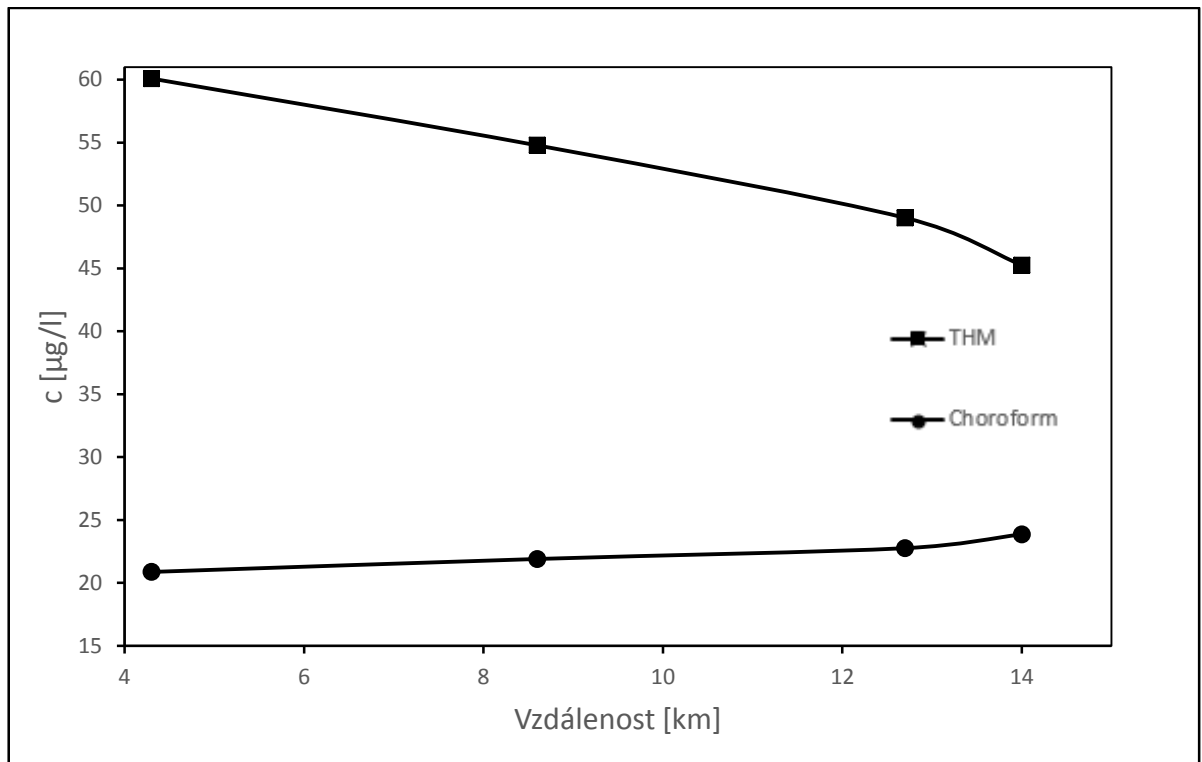
Z obr 6 je patrné, že s rostoucí vzdáleností odběrového místa od úpravny vody dochází k nárůstu koncentrace THM i chloroformu, která je způsobena delší dobou kontaktu dezinfekčního činidla s organickými látkami, která může být u koncových odběratelů až osm dnů.



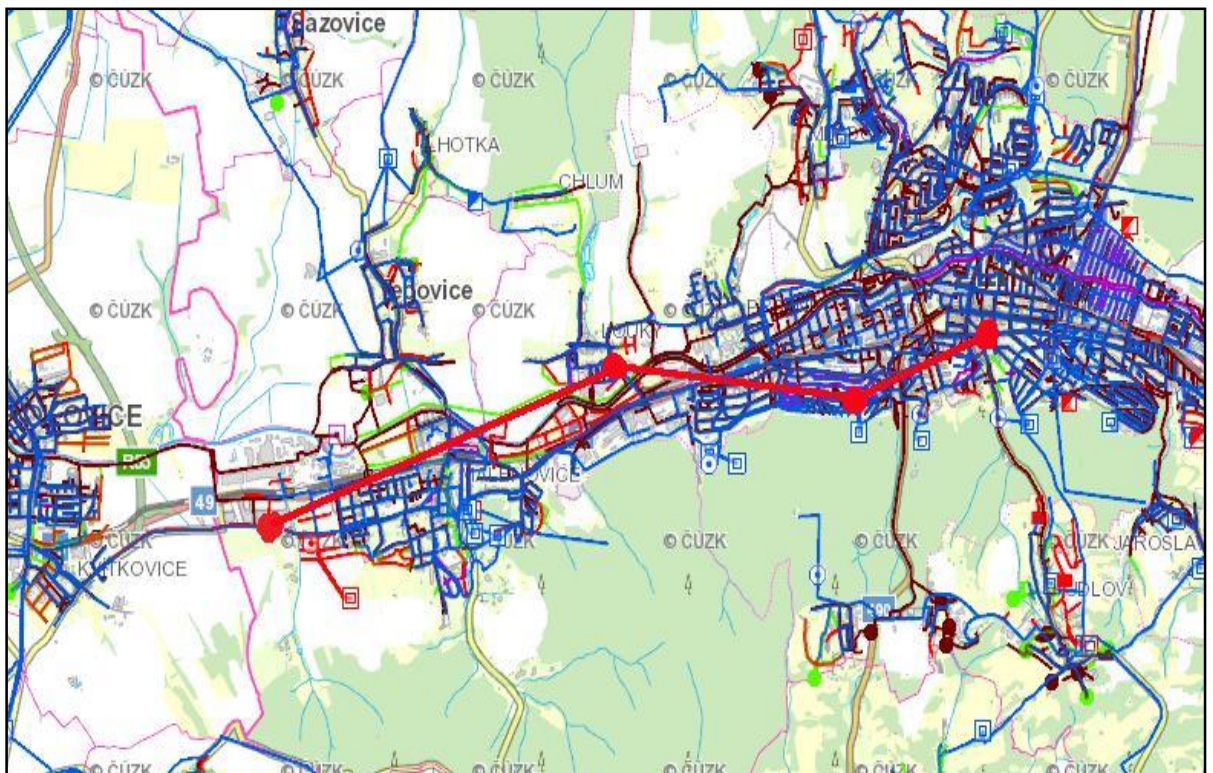
Obr. 6. Koncentrace THM a chloroformu ve vzorcích pitné vody odebraných v různých vzdálenostech od úpravní vody na Klečůvce



Obr. 7. Vyznačení odběrových míst z vodovodní sítě dodávající pitnou vodu z úpravní vody z Klečůvky [28]



Obr. 8. Koncentrace THM a chloroformu ve vzorcích pitné vody odebraných v různých vzdálenostech od úpravní vody v Tumačově



Obr. 9. Vyznačení odběrových míst z vodovodní sítě dodávající pitnou vodu z úpravní vody z Tumačova [28]

V distribuční síti zásobované z ÚV Tlumačov, bylo odebráno pět vzorků ve vzdálenosti 0-14 km v časovém rozmezí dvou dnů. Na obrázku č. 9 jsou vyznačena místa odběru vzorků pitné vody z distribuční sítě, která dodává vodu z úpravny vody v Tlumačově: Centro Malenovice (cca 4 km), Zlín-louky (8,5 km), Zlín-Letná (cca 13 km) a koleje UTB na nám. T. G. Masaryka (14 km). Hodnoty použité pro sestavení grafu jsou zaznamenány v tabulce č. 8.

U chloroformu lze pozorovat zvyšování koncentrace stejně jako u předešlého grafu, ale u bromovaných halogenvodíků dochází k výraznému úbytku. Příčinou může být jejich usazování v distribuční síti nebo rozpad vlivem teploty, pH, popřípadě reakce s jinými látkami.

Tyto hodnoty jsou pouze orientační, aby hodnota byla skutečně vypovídající, musela by být odebrána přesně ta část vody, která opustila úpravnu ve stejnou dobu, kdy byl vzorek odebrán, což reálně není možné. Jak již bylo uvedeno, koncentrace THM závisí na dávce dezinfekčního činidla a obsahu organických látek, takže při změně počasí, kdy jsou do zdroje povrchové vody splaveny organické zbytky a tím je i vyžadováno zvýšení dávky dezinfekčního činidla, dochází k výkyvům od průměrných hodnot. Nemalý vliv má i dochlorování upravené vody po cestě k odběrateli.

## ZÁVĚR

V analyzovaných vzorcích pitné vody nebyly překročeny mezní limitní hodnoty THM a chloroformu, udávané vyhláškou 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Nejvyšší naměřené hodnoty koncentrace THM a chloroformu byly zaznamenány u vzorků odebíraných z vodovodu zásobeného úpravou vody v Tlumačově a to 57,4  $\mu\text{g/l}$  THM, z toho 20,4  $\mu\text{g/l}$  chloroformu. Nejmenší koncentrace těchto látek byla naměřena v místním vodovodu v Žeranovicích, kde hodnoty koncentrace analyzovaných látek byly v mezích detekce přístroje. Nízké hodnoty jsou většinou dány kvalitou surové vody, kterou ve Zlínském kraji tvoří převážně vody podzemní.

Nemalý vliv na obsah THM v pitné vodě má také způsob její úpravy a především hygienické zabezpečení, které u méně kvalitních zdrojů bylo třeba pozměnit. Jedná se o velmi složitý proces, vedoucí k eliminaci negativ, které jsou známé, ale i těm které se stále objevují. Cílem není jen pít nezávadnou vodu, ale vodu co nejméně chemicky upravovanou. Vzorovým příkladem je koncentrace chloroformu v pitné vodě pocházející z úpravny na Klečůvce, která před změnou dezinfekce dosahovala až 80  $\mu\text{g/l}$  a přechodem na kombinovanou formu plynného chloru a oxidu chloričitého došlo k jejímu snížení pod 20  $\mu\text{g/l}$ . Výrazný pozitivní vliv má i zaražení ozonizace do technologie úpravy vod, při srovnání naměřených hodnot u vod pocházejících z úpravny Klečůvka a úpravny Štítná nad Vlárí, je rozdíl mezi koncentracemi THM cca 10  $\mu\text{g/l}$ .

V technologii úpravy vody musíme ale přihlížet i k jiným faktorům, jako je praktičnost využití, ekonomičnost nebo doba působení dané úpravy. Vzhledem k variabilitě kvality zdrojů vod, není možné stanovit univerzální postup pro jejich úpravu, ale je nutné technologii vždy přizpůsobit.

Z předešlých studií vyplývá, že s rostoucí dobou kontaktu dezinfekčního činidla a prekurzorů, dochází k nárůstu obsahu THM. Analyzovány byly vzorky pitné vody pocházející ze dvou úpraven zásobujících město Zlín a ze získaných výsledků je patrné, že v případě pitné vody pocházející z úpravny Klečůvka má reakční doba, tedy zadržetí vody ve vodovodní síti skutečně negativní vliv, jelikož vzorek vody odebraný přímo na úpravně má koncentrace THM 22,13  $\mu\text{g/l}$  a chloroformu 16,97  $\mu\text{g/l}$  a s narůstající vzdáleností dochází k nárůstu těchto hodnot, kdy nejvyšší koncentrace byla naměřena ve vzorku

z Fryštáku a to koncentrace THM 30,06  $\mu\text{g/l}$  a chloroformu 22,17  $\mu\text{g/l}$ . Průměrný nárůst koncentrace THM je 0,6  $\mu\text{g/l}$  na jeden km.

V případě vzorků vody odebíraných z vodovodní sítě zásobené úpravnou v Tlumačově se teorie nárůstu koncentrace THM nepotvrdila. Hodnoty koncentrace chloroformu jsou u odebraných vzorků v rozmezí 10 km téměř konstantní a celková koncentrace THM naopak klesá. Příčinou je pravděpodobně chemické složení vody, usazování bromovaných halogenvodíků v distribuční síti nebo jejich rozpad vlivem teploty a pH.

U vod kontaminovaných PCE bylo patrné, že samovolnou biodegradací lze tuto látku odstranit, jako je tomu v případě soukromé studny v Brumově, jedná se však o proces dlouhodobý, který nemusí vždy probíhat.

Porovnáním koncentrací sledovaných těkavých organických látek z předešlých let je zřejmé, že dochází k jejich neustálému nárůstu. Vzhledem k tomu, že se jedná o látky škodlivé pro zdraví člověka, v řadě případů i podezřelých karcinogenů, je nutné se zabývat příčinami jejich výskytu ve vodách a případně i řešit změnu technologií úpravy vody.

Státní zdravotní ústav v roce 2012 vypočítal teoretické zvýšení pravděpodobnosti vzniku nádorových onemocnění v důsledku chronické expozice organickým látkám z přívodu pitné vody. Pro výpočet ročního příspěvku odhadu zvýšení rizika byla použita hodnota průměrné hmotnosti člověka 64 kg, střední délka života 72 roků a střední hodnota spotřeby pitné vody 1 litr denně. Podle výpočtu teoretického zvýšení pravděpodobnosti vzniku nádorových onemocnění v důsledku chronické expozice karcinogenním látkám, provedeného sčítáním účinků jednotlivých látek podle doporučení agentury US EPA, může konzumace pitné vody z veřejného vodovodu teoreticky přispět k ročnímu zvýšení pravděpodobnosti vzniku nádorových onemocnění přibližně dvěma případy na 10 miliónů obyvatel.

Především do budoucna je nutné zvýšeným úsilím chránit zdroje pitných vod, jelikož jejich kvalita klesá a udržet všechny požadavky aby byla voda vhodná pro pitné účely, je stále složitější.

## Seznam použité literatury

- [1] PITTER, P.: *Hydrochemie*. VŠCHT, Praha 1999, s. 315-316, ISBN 978-80-7080-701-9.
- [2] Zákon č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví a o změně některých zákonů.
- [3] STNADOVÁ, N., JANDA, V.: *Technologie vody I*, Praha, 1995, s. 274, ISBN 80-7080-226-X.
- [4] MALÝ, J., MALÁ, J.: *Chemie technologie vody*, NOEL 2000, Brno, 1996, ISBN: 80-86020-13-4.
- [5] ŽÁČEK, L.: *Chemické a technologické procesy úpravy vody*, NOEL 2000, Brno, 1990, ISBN 80-860-2022-2.
- [6] ŽÁČEK, L.: *Příručka pro kontrolu a řízení provozu úpraven vody*. 1. vyd. SNTL, Praha 1988, s. 59-60, ISBN 04-627-88.
- [7] JANDA, V.: *Desinfekce pitné vody a její vedlejší produkty*, Sborník konference Pitná voda 2004, 1. vyd., W&ET Team, České Budějovice, 2004, s. 81-88, ISBN 80-239-2936-4.
- [8] DOLEJŠ, P., DOBIÁŠ, P., KALOUSKOVÁ, N., BŘÍZOVÁ, E., PETEROVÁ, I.: *Rozklad oxidu chloričitého v upravené vodě*, Sborník konference Pitná voda 2006, 1. vyd., W&ET Team, České Budějovice, 2006, s. 101-106, ISBN 80-239-7113-1.
- [9] VESCHETTI, E., CITTADINI, B., CITTI, G., OTTAVIANI, M.: *Inorganic by products in waters disinfected with chlorine dioxide*. *Microchemical journal*, 2005, vol. 79, no. 1-2, pp. 165-170, ISSN 0026-265X.
- [10] GUAY, C., RODRIGUEZ, M., SÉRODES, J.: *Using ozonation and chloramination to reduce the formation of trihalomethanes and haloaceticacids in drinking water*. *Desalination*, 2005, vol. 176, no. 1-3, pp. 229-240, ISSN 0011-9164.
- [11] HOSTOMSKÁ, V.: *Odstraňování organického mikroznečištění z vody ozonizací a UV zářením*. 1. vyd. Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka v Praze, Praha 1995, s. 16-18, 59, ISBN 80-85900-02-5.
- [12] *Risk-Based Concentration Table 1002*, United States Environmental Protection Agency, Philadelphia 2002.
- [13] CRAM D. J., HAMMOND G. S.: *Organická chemie*, vyd. Praha, Academia, 1969.
- [14] DOLEJŠ, P.: *Procesy úpravy pitné vody z povrchových zdrojů obsahujících humi - nové látky – interakce teorie a praxe*, vyd. Brno, VUTIUM, 2002, ISBN 80 -214-2062- 6.

- [15] TNV 75 7549. *Jakost vod – stanovení potenciálu THM (PTHM) za normalizovaných podmínek jejich vzniku*. Praha: Hydroprojekt a.s., 2001.
- [16] VREEBURG J. H. G., BOXALL J. B.: *Discolouration in potable water distribution system*, Water Res. 41, 2007, s. 519 – 529.
- [17] GRÜNWARD A., MENŠÍKOVÁ K., JANDA V., STRNADOVÁ N.: *Vliv sedimentů v distribuční síti pitné vody na tvorbu THM*, Sborník konference Pitná voda 2008, W&ET Team, Č. Budějovice 2008, s. 355-360, ISBN 978-80-254-2034-8.
- [18] FENG Y., TEO W. K., SOW K. S., TAN K. L., HSIEH A. K.: *The corrosion Behaviour of copper in neutral tap water Part I: Corrosion mechanisms*. Corrosion Science 38, 1996, p. 369–385.
- [19] BO LI, JIUHUI QU, HUJUAN LI, CHENGZHI HU: *Effects of copper (II) and Copper oxides on THMs formation in copper pipe*. Chemosphere, 2007, s. 2153-2160.
- [20] Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Sbírka zákonů, ročník 2004.
- [21] Profil chloroformu na stránkách českého integrovaného registru znečišťování. Dostupné online: [http://www.irz.cz/?module=StaticContent&id=s\\_trichlormethan](http://www.irz.cz/?module=StaticContent&id=s_trichlormethan).
- [22] Profil chloroformu na stránkách českého integrovaného registru znečišťování. Dostupné online: <http://hydro.chmi.cz/ojv2/htm/pasporty/TOL/trichlormetan>.
- [23] LAZAREV N. V.: *Chemické jedy v průmyslu*. Státní zdravotnické nakladatelství Praha 1959
- [23] GRIMMER J., MÁLEK M., SANTHOLZER R.: *Organická rozpouštědla*, Praha: Státní nakladatelství technické literatury 1956.
- [25] Agentura pro toxické látky a registr nemoci (ATSDR). *Toxikologický profil pro bromoform a Chlorodibromomethane*. Hygienická služba, americké ministerstvo zdravotnictví a sociálních služeb, Atlanta, GA1990.
- [26] GERRITSE J., KLOESTRA G., BORGER A., DALSTRA G., ALPENAAR A., GOTTSCHAL J. C.: *Complete degradation of tetrachloroethene in coupled anoxic and oxic chemostat*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 48, 1997, p. 553 – 56.
- [27] Toxicological Profile for Tetrachloroethene. Agency for Toxic Substances and Disease Registry,  
online: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=265&tid=48>.
- [28] Plán rozvoje vodovodů a kanalizací Zlínského kraje, online: <http://www.kr-zlinsky.cz/plan-rozvoje-vodovodu-a-kanalizaci-zlinskeho-kraje-cl-617.html>.
- [29] Iavský J., TÓTHOVÁ K.: *Chlórované uhl'ovodíky v rozvodnej síti*, Pitná voda 99, s. 229-234, 1999.



## Seznam použitých symbolů a zkratk

THM	Trihalogenmethany
PTHM	Potenciál vzniku trihalogenmethanů
AOX	Halogenované organické součiny
HAAs	Halooctové kyseliny
HANs	Halogenované acetonitrily
NMH	Nejvyšší mezní hodnota
MH	Mezní hodnota
CNS	Centrální nervová soustava
ppm	parts per million (díků či částic na jeden milion)
VOCs	Těkavé organické látky
GC	Plynový chromatograf
ECD	Detektor s elektronovým záchytem
MV	Místní vodovod
ÚV	Úpravna vody

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1. Haloformová reakce [13]

Obr. 2. Chromatogram vzorku pitné vody obsahující THM a PCE z Holešova

Obr. 3. Kalibrační křivka PCE

Obr. 4. Kalibrační křivka  $\text{CHCl}_3$

Obr. 5. Koncentrace THM a chloroformu ve vzorcích pitné vody odebraných v budově U1 v průběhu pěti týdnů

Obr. 6. Koncentrace THM a chloroformu ve vzorcích pitné vody odebraných v různých vzdálenostech od úpravny vody na Klečůvce

Obr. 7. Vyznačení odběrových míst z vodovodní sítě dodávající pitnou vodu z úpravny vody z Klečůvky [28]

Obr. 8. Koncentrace THM a chloroformu ve vzorcích pitné vody odebraných v různých vzdálenostech od úpravny vody v Tlumačově

Obr. 9. Vyznačení odběrových míst z vodovodní sítě dodávající pitnou vodu z úpravny vody z Tlumačova [28]

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Charakteristiky některých typů používaných dezinfekcí

Tabulka 2. Vedlejší produkty dezinfekce pitné vody chlorem

Tabulka 3. Příprava roztoků PCE pro kalibrační křivku

Tabulka 4. Naměřené hodnoty plochy píků získané z ECD detektoru pro sestavení kalibrační přímky chloroformu a PCE

Tabulka 5. Naměřené hodnoty THM, chloroformu a PCE ve vzorcích pitné vody z úpraven vod Klečůvka a Štítná nad Vláří

Tabulka 6. Naměřené hodnoty THM, chloroformu a PCE ve vzorcích pitné vody upravené z vod podzemních na ÚV Klečůvka

Tabulka 7. Naměřené hodnoty THM, chloroformu a PCE ve vzorcích pitné vody upravené z vod podzemních

Tabulka 8. Naměřené hodnoty THM, chloroformu a PCE ve vzorcích pitné vody upravené z vod podzemních na ÚV Tlumačov

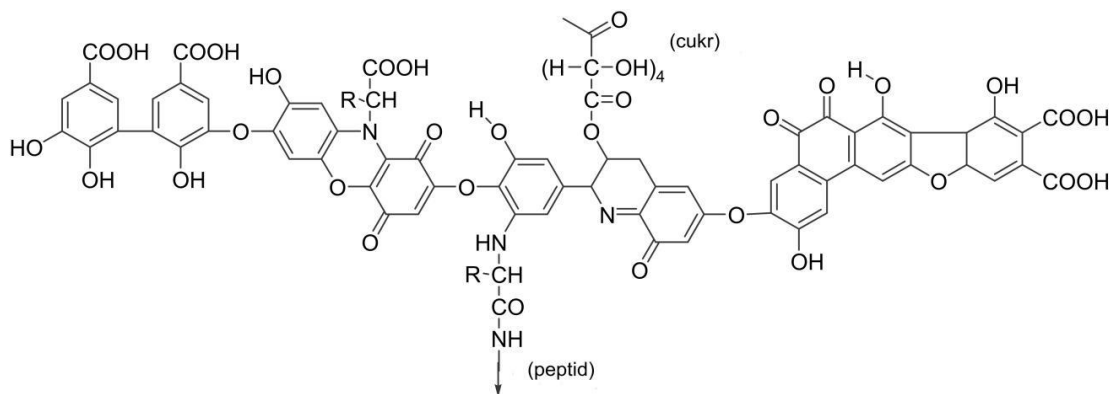
Tabulka 9. Naměřené hodnoty THM, chloroformu a PCE ve vzorcích pitné vody upravené z vod podzemních na ÚV Holešov

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: předpokládaná struktura huminové kyseliny podle Stevenson (1982)

Příloha P II: předpokládaná struktura huminových látek podle D. Kleinhempela

**PŘÍLOHA P I: PŘEDPOKLDANÁ STRUKTURA HUMINOVÉ  
KYSELINY PODLE STEVENSONA (1982)**



# PŘÍLOHA P II: PŘEDPOKLDANÁ STRUKTURA HUMINOVÝCH LÁTEK PODLE D. KLEINHEMPELA

