

# VÝHODY A NEVÝHODY ZBYTKOVÉHO CHLORU Z HLEDISKA CHEMICKÉHO

**MUDr. Hana Jeligová<sup>1)</sup>, MUDr. František Kožíšek, CSc.<sup>1,2)</sup>**

<sup>1)</sup> Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, 10042 Praha 10, e-mail: hjelig@szu.cz

<sup>2)</sup> 3. lékařská fakulta UK, Ústav obecné hygieny, Ruská 87, 10000 Praha 10

## ÚVOD

V úvodní přednášce tohoto bloku již bylo naznačeno, že u použití chloru (oxidu chloričitého, chloraminu) musíme rozlišovat místo jeho aplikace v systému zásobování vodou. Jiný účel či účely má totiž jeho použití při úpravě vody a jiný účel má použití (udržování) zbytkového obsahu v distribuční síti za úpravnou. I když použití chloru v různých formách představuje složitý systém vzájemně propojených chemických i biologických procesů, snažíme se je zde pro přehlednost alespoň částečně oddělit. V tomto příspěvku se pak zaměříme především na stránku chemickou.

## POUŽITÍ CHLORU A JINÝCH OXIDAČNÍCH ČINIDEL PŘI ÚPRAVĚ VODY

Existuje několikery účel použití chloru a jiných oxidačních činidel při úpravě vody a podle účelu pak dochází k dávkování na různých místech řetězce technologických procesů úpravy. Zařazení oxidace na samotný začátek souboru může mít za cíl likvidaci biologického oživení, které proniká do úpravárenského procesu – jedná se o tzv. předoxidaci. Zařazením oxidace na začátek nebo mezi první a druhý separační stupeň se sleduje především oxidační účinek, a to jak anorganických složek, tak i látek organických. V závislosti na druhu oxidačního činidla se tímto způsobem může zvýšit účinnost následujícího úpravárenského stupně, jímž je např. u povrchových vod obvykle čiření, až o desítky procent. Zařazením oxidace na konec souboru se obvykle sleduje účinek dezinfekční [1].

Všechny tyto funkce je samozřejmě možné považovat za výhody použití oxidačních činidel, kde chlor, i když nepatří mezi nejlepší oxidanty, je stále nejvíce rozšířen.

Zároveň je ale nutné zdůraznit další dvě věci:

- 1) Tyto funkce jsou úspěšně završeny již během úpravy, resp. jejich řádný průběh není podmíněn udržováním zbytkového obsahu oxidantu v distribuční síti.
- 2) Těmito kroky se zároveň startují vedlejší a nežádoucí reakce, které naopak mohou pokračovat dále v distribuční síti (pokud je udržováno reziduum oxidantu) nebo se v ní negativně projevit, a to: tvorba toxických látek z okruhu vedlejších produktů dezinfekce (VPD), snižování biologické stability vody zvyšováním obsahu dostupných nutrientů (AOC, BDOC) a tvorba látek negativně ovlivňujících pach či chuť vody. Vzhledem k hygienickému zaměření článku se zde blíže nezabýváme problematikou zvyšování koroze kovových potrubí (ocelových, ale i měděných a olovených), které zbytkový obsah chloru či jiných chlorových sloučenin v síti za určitých podmínek způsobuje [2], přestože tento mechanismus má také negativní hygienické důsledky.

Tyto nežádoucí reakce a jejich dopady řeší mnoho výrobců pitné vody v západní Evropě, pokud tyto technologie využívají, tím, že jako poslední či předposlední stupeň úpravy zařazují sorpci na aktivním uhlí (pro snížení AOC a VPD, někde i pro dechloraci), resp. chemickou dechloraci pomocí siřičitanu nebo thiosíranu sodného. Do sítě pak již odchází voda relativně (bio)stabilní, s nízkým obsahem VPD a chuťově přijatelná pro spotřebitele, bez zbytkového obsahu chloru či jiného oxidantu.

## **FUNKCE ZBYTKOVÉHO OBSAHU CHLORU (OXIDANTU) V DISTRIBUČNÍ SÍTI**

Udržování zbytkového obsahu chloru (či jiného podobného oxidantu) v distribuční síti, ke kterému dosud řada výrobců pitné vody v některých zemích včetně ČR přistupuje z důvodu zabránění druhotnému růstu nízkého počtu bakterií ve vodě na výstupu z úpravny, resp. jako k bariéře při případné sekundární kontaminaci vody v potrubí či vodojemech, pak již z hlediska chemického nemá žádné výhody, naopak způsobuje již zmíněné a dále blíže charakterizované problémy. Ty pak bude možné, alespoň částečně, pozorovat i v případě, že v síti již žádný zbytkový chlor (oxidant) není záměrně udržován, ale na jeho použití při úpravě není reagováno zařazením koncového stupně s aktivním uhlím.

## **VEDLEJŠÍ PRODUKTY DEZINFEKCE**

V roce 1974 holandské a americké vědci zjistili, že chlor v pitné vodě nezabíjí jen bakterie, ale reaguje také s přítomnými přírodními organickými látkami (prekursory) za vzniku organických i anorganických sloučenin - tzv. vedlejších produktů dezinfekce. Později bylo totéž zjištěno také u ostatních chemických dezinfekčních přípravků na bázi oxidace jako oxid chloričitý, chloramin či ozon. Jedná se o velkou skupinu látek – dosud bylo identifikováno více než 600 VPD – z nichž větší část se vyskytuje ve stopových množstvích, ale některé (např. trihalogenmethany /THM/ nebo haloacetonové kyseliny) v dobře měřitelných koncentracích [3, 4]. Tyto látky se vyskytují v místně specifických a těžko definovatelných směsích, tak jak se unikátně liší složení huminových kyselin a dalších prekursorů v surové vodě a podmínky v té které distribuční síti. Tvorbu VPD ovlivňuje řada faktorů (např. pH, teplota, druh a koncentrace prekursorů a oxidačního činidla, typ činidla, typ úpravy), včetně času – s rostoucí dobou kontaktu oxidantu s vodou roste koncentrace VPD, což se negativně projevuje zejména ve větších distribučních sítích s delší stagnací vody [5]. Udržování rezidua oxidantu v distribuční síti tedy vede ke zvyšování obsahu VPD a pravděpodobně i tvorbě většího počtu látek v této směsi.

Bylo zjištěno, že VPD mohou negativně ovlivňovat zdravotní stav spotřebitelů – konzumentů vody. U mnohých těchto látek existují laboratorní důkazy o jejich toxicitě a karcinogenitě, nicméně jak je tomu s účinkem na člověka, který je exponován – v porovnání s experimenty na zvířatech – relativně velmi nízké dávky, není dosud zcela jasné. Průkaz toxicity je totiž obtížný vzhledem k mnoha faktorům, které výzkum omezují. Důležitou roli hraje dlouhá doba latence ve vývoji nádorových onemocnění (k projevu nádorového účinku je potřeba velmi dlouhé expozice), nízké koncentrace těchto látek v pitné vodě, odlišné složení vody v jednotlivých vodovodech a z toho plynoucí neporovnatelnost směsí VPD aj. Navíc z pestré směsi VPD se rutinně sleduje jen pár látek (především THM, ačkoliv jiné VPD, vyskytující se v nižších koncentracích, mohou být daleko toxičtější), a to ne déle než dvě desetiletí, tudíž odhad míry (historické) expozice může být velmi nepřesný apod.

V současné době se tomuto tématu podrobně věnuje výzkumný projekt HIWATE (**H**ealth **I**mpacts of long-term exposure to disinfection by-products in drinking **W**ATER), financovaný Evropskou komisí, do kterého je zapojeno 17 univerzit a výzkumných ústavů z osmi evropských zemí [6, 7]. Závěrem kritického zhodnocení dosud publikovaných epidemiologických studií, provedených v rámci tohoto projektu, bylo konstatováno, že existuje dostatečný důkaz mezi expozicí vedlejším produktům chlorace (měřeným jako THM) a výskytem rakoviny močového měchýře; statisticky významný vztah byl ale potvrzen pouze u mužů (pro nejnižší kumulovanou expozici THM 15 – 50 mg vychází odds ratio 1,22 /95% CI 1,01 – 1,48/, což znamená, že muži exponovaní uvedenou dávkou THM mají o 22 % vyšší šanci vzniku rakoviny močového měchýře oproti mužům exponovaným dávkou THM menší než 15 mg) viz tabulka č.1.

**Tabulka 1. Riziko vzniku rakoviny močového měchýře v závislosti na expozici THM – souhrnná analýza dat z více studií**

Úroveň celkové expozice THM (mg) <sup>1</sup>	Odds ratio (95 % CI)	
	muži	ženy
0-15	1.00	1.00
> 15-50	1.22 (1.01-1.48)	0.92 (0.65-1.32)
> 50-400	1.28 (1.08-1.51)	0.94 (0.70-1.27)
> 400-1000	1.31 (1.09-1.58)	1.02 (0.74-1.41)
> 1000	1.50 (1.22-1.85)	0.92 (0.65-1.30)

<sup>1)</sup> Úroveň expozice THM = koncentrace ve vodě x konzumace vody za den x délka expozice (roky)

Důkazy pro jiné druhy nádorů, včetně dříve uváděného kolorektálního karcinomu, nejsou považovány za dostatečně průkazné. Také zhodnocení studií zkoumajících možné nepříznivé ovlivnění reprodukčních funkcí, o kterém se v souvislosti s expozicí VPD hovoří, potvrdilo určité důkazy pro souvislost mezi expozicí VPD a hypotrofií plodu (SGA), intrauterinní růstovou retardací (IUGR), méně pak mezi expozicí VPD a předčasným porodem, zatímco důkazy pro ostatní popisované projevy – např. nízká porodní váha, narození mrtvého plodu, vrozené vady nebo kvalita spermatu – byly shledány jako nekonzistentní a nepřesvědčivé; některé práce potvrdily souvislost vzniku vrozených vad nervové či urogenitální soustavy, srdce aj. v závislosti na expozici VPD, jiné nikoliv [6, 7]. Samotné mechanismy, jakými VPD způsobují nepříznivé zdravotní efekty, nejsou dosud zcela jasné.

## **BIOLOGICKÁ STABILITA VODY**

Biologickou stabilitu vody lze charakterizovat jako potenciál dané vody podporovat v ní růst mikroorganismů. Pomnožování mikroorganismů v distribuční síti vodovodu, které může vést k hygienickým, senzorickým i technickým problémům, je komplexní proces založený na interakci mezi mikroorganismy a energetickými zdroji (nutrienty), vnějšími podmínkami jako teplota a hydraulika a fyzikálně-chemickými procesy (sedimentace, koroze, přítomnost inhibitorů – dezinfekce). Za klíčový faktor růstu je pak považována koncentrace látek sloužících jako zdroj energie, a proto se biologická stabilita vody popisuje pomocí ukazatelů vyjadřujících obsah těchto látek. Jedná se především o

ukazatele asimilovatelný organický uhlík (AOC) a biodegradabilní organický uhlík (BDOC) [8, 9].

Pokud se nejedná o specifické anthropogenní znečištění, pochází organický uhlík v surové vodě z tzv. přírodních organických látek (NOM – natural organic matter), které se do vody vyluhují z půdy a sedimentů (především huminové a fulvinové kyseliny), z menší části jde o metabolické či rozpadové produkty bakterií, řas či sinic. V závislosti na technologii úpravy vody se větší část NOM z vody odstraní, ale část přechází do pitné vody. I když AOC a BDOC představují jen relativně nepatrnou frakci z obsahu celkového organického uhlíku (TOC), co do důsledků na kvalitu vody se jedná o frakci hygienicky velmi významnou a důležité je, že ač se absolutní obsah TOC při klasické úpravě snižuje, frakce AOC/BDOC se při nedokonalé úpravě může v upravené vodě – v porovnání s vodou surovou – naopak zvyšovat.

Použití oxidačního činidla k oxidaci či dezinfekci vody vede vždy k štěpení vysokomolekulárních látek NOM, čímž roste AOC/BDOC. Pokud není tato frakce pomocí aktivního uhlí nebo (lépe) biologické filtrace před vstupem do distribuční sítě z větší části odstraněna, snižuje se biologická stabilita vody, resp. roste potenciál druhotného růstu mikroorganismů v síti. Efekt oxidace na zvyšování AOC/BDOC byl prokázán v desítkách studií, ale souhrnně ho kvantifikovat nelze, protože záleží nejen na druhu a koncentraci oxidačního činidla a době jeho působení, ale především na složení NOM, které je místně specifické. Nárůst však může být v desítkách až stovkách procent a pokud je v síti udržováno reziduum chloru (oxidantu), se zdržením vody v síti postupně roste AOC/BDOC.

Vzhledem ke komplexnímu a mnohafaktorovému procesu pomnožování mikroorganismů má také každá distribuční síť trochu jinou hranici biologické stability vody vyjádřenou určitou koncentrací AOC nebo BDOC. Nicméně voda s obsahem AOC do 10-20 µg/l se obvykle považuje za stabilní [10].

## **PACHOVÉ A CHUŤOVÉ PROBLÉMY S VODOU**

To, jak konzumenti vnímají chuť a pach pitné vody – a mohou je vnímat velmi rozdílně, je hlavní příčinou jejich stížností na kvalitu dodávané pitné vody. Vodárenské společnosti nemohou nikdy považovat za vyhovující stav, kdy pitná voda sice odpovídá všem hygienickým požadavkům, ale spotřebiteli nechutná – pitná voda musí být „pleasant to drink“ čili příjemná k pití [11].

Že chlor a další chemické sloučeniny (např. chlorfenoly), vznikající reakcí chloru s látkami přítomnými v surové vodě, patří mezi látky, které mohou nepříjemně ovlivnit pach či chuť vody, se vědělo již od počátku jeho používání. Většina osob je schopna chuťově i pachově zjistit přítomnost chloru v PV při koncentracích mnohem nižších než je jeho doporučená nejvyšší přípustná hodnota (WHO) 5 mg/l [12], citlivé osoby i při koncentracích nižších než 0,3 mg/l (což je limitní hodnota stanovená vyhláškou č. 252/2004 Sb. pro pitnou vodu). Už studie publikovaná v r. 1973 uvádí chuťový práh chloru pro upravovanou vodu s pH 5 ve výši 0,075 mg/l, s pH 7 ve výši 0,156 mg/l, s pH 9 - 0,45 mg Cl/l a pro vodu neupravovanou (pH 5,3) ve výši 0,05 mg/l [13]. Chlorfenoly vznikající reakcí chloru s fenoly nebo přírodními organickými látkami obsaženými v surové vodě při její úpravě mají obecně velmi nízký chuťový (0,1 – 2 µg/l) a pachový (30 – 300 µg/l) práh [12]. Chlorfenoly, zejména 2,4,6-trichlorofenol, mohou také v distribučním systému dále reagovat s mikroorganismy (některé houby a aktinomyceety), které je metylují za vzniku anizolů, jejichž pachový práh je ještě

mnohem nižší. Např. sloučenina 4-chloranizol má nejmenší koncentraci, při které je pach ještě detekován, 0,21 µg/l, sloučenina 2,4,6-trichloranizol pak 0,00008 µg/l [14], podle jiné studie dokonce jen 0,00003 µg/l čili 0,03 ng/l [15]. 2,4,6-trichloranizol je jednou z nejčastějších příčin nepříjemného zatuchlého pachu vody [16, 17].

## ZÁVĚR

Zatímco použití chloru při úpravě pitné vody (na úpravně) má v mnoha ohledech své nesporné výhody i z hlediska chemického a případné nežádoucí průvodní jevy lze určitými opatřeními při úpravě minimalizovat, udržování zbytkového chloru či jiného oxidantu v distribuční síti přináší z hlediska chemického (a následně i toxikologicko-hygienického, mikrobiologického a sensorického) v podstatě samé nevýhody a problémy: vznik směsi toxických látek označované jako vedlejší produkty dezinfekce, vznik sloučenin nežádoucích z hlediska pachu a chuti vody a zvyšování obsahu mikrobiálních nutrientů (AOC/BDOC) čili snižování biologické stability vody.

Zařazení vybraných zástupců VPD mezi povinně sledované ukazatele jakosti pitné vody (v ČR od r. 1991 chloroform a THM, od r. 2001 navíc bromičnany a chloritany) vedlo výrobce pitné vody již před 20 – 30 lety k hledání jiných možností dezinfekce a úpravy vody, které by vedly ke vzniku menšího množství VPD, případně by jejich vznik úplně eliminovaly – tak, aby se vyvažovala rizika mikrobiologická a chemická.

I když by si spotřebitelé měli být vědomi toho, že nelze klást rovnítko mezi organoleptické vlastnosti vody a její nezávadnost – voda s nepříjemnou chutí a pachem může být zdravotně nezávadná a naopak, voda sensoricky vyhovující může obsahovat látky toxické – oprávněně kladou požadavek na vynikající organoleptické vlastnosti dodávané pitné vody na přední místo a jaksi samozřejmě předpokládají, že voda je vždy a zcela zdravotně nezávadná. To klade na výrobce vody další nároky (vyrábět nezávadnou pitnou vodu, kterou spotřebitelé pijí rádi a s chutí a mají k ní plnou důvěru), které vedou k průběžnému hodnocení stávající praxe za účelem jejího zlepšení.

Jestliže dnes již máme k dispozici vědomosti a nástroje, jak výrobu takové pitné vody zaručit, např. pomocí zpracování a dodržování tzv. plánů pro zajištění bezpečného zásobování vodou (water safety plans), domníváme se, že nadešel čas přehodnotit způsob použití chloru při výrobě vody, zejména otázku udržování jeho rezidua v distribuční síti.

Příspěvek byl zpracován v rámci projektu „Identifikace, kvantifikace a řízení rizik veřejných systémů zásobování pitnou vodou (WaterRisk)“ (MŠMT ČR; id. kód 2B06039).

## Literatura

1. Žáček L. Chemické a technologické procesy úpravy vod. 2. vyd. NOEL 2000, Brno 1999.
2. Cantor A.F., Park J.K., Vaiyavatjamai P. Effect of chlorine on corrosion in drinking water system, J. AWWA, 2003, 95(5): 112–123.
3. Boorman G.A., Dellarco V., Dunnick J.K. Drinking water disinfection byproducts:

- review and approach to toxicity evaluation. *Environ Health Perspect.*, 1999; 107(Suppl 1): 207–217.
4. Krasner S.W., Weinberg H.S., Richardson S.D. et al. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environ Sci Technol.*, 2006, 40(23): 7175-7185.
  5. Courtis B.J., West J.R., Bridgeman J. Chlorine demand-based predictive modeling of THM formation in water distribution network. *Urban Water J.*, 2009, 6(6): 407-415.
  6. Nieuwenhuijsen M.J., Smith R., Golfinopoulos S., Best N., Bennett J. et al. Health impacts of long-term exposure to disinfection by-products in drinking water in Europe: HIWATE. *J. Wat Health*, 2009, 7(2): 185-207.
  7. Nieuwenhuijsen M.J., Grellier J., Smith R., Iszatt N., Bennett J. et al. The epidemiology and possible mechanisms disinfection by-products in drinking water. *Phil. Trans R. Soc. A*, 2009, 367: 4043-4076.
  8. Van der Kooij D. Biological stability: A multidimensional quality aspect of treated water. *Water Air Soil Pollut.*, 2000, 123(1-4): 25-34.
  9. Hammes F. A comparison of AOC methods used by the different TECHNEAU partners. Report of TECHNEAU project. 2008. [www.techneau.org](http://www.techneau.org).
  10. Van der Kooij D., Van Lieverloo J.H.M., Schellart J., Hiemstra P. Maintaining duality without a disinfectant residual. *J. AWWA*, 1999, 91(1): 55-64.
  11. Rouse M. Drinking water quality – what and how? Prezentace na mezinárodní konferenci „Water Safety: Risk Management Strategies for Drinking-water“, Berlín, 28.-30.4.2003.
  12. WHO. Guidelines for drinking water quality. Third edition, Volume 1 Recommendation. WHO, Geneva 2004.
  13. Bryan E.P., Kuzminski L.N., Sawyer F.M., Feng T.H. Taste thresholds of halogens in water. *J. AWWA*, 1973, 65(5): 363-368.
  14. Zoung W.F., Horth H., Crane R., Ogden T., Arnott M. Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants. *Water Res.*, 1996, 30(2): 331-340.
  15. Griffiths N.M., Fenwick G.R. Odor properties of chloroanisoles – effects of replacing chloro by methyl groups. *Chem. Senses Flavor*, 1977, 2(4): 487–491.
  16. Liang C., Wang D., Yang M., Sun W., Zhang S. Removal of earthy-musty odorants in drinking water by powdered activated carbon. *J Environ Sci Health [A]: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2005, 40(4): 767-778.
  17. Peter A. Taste and odor in drinking water: sources and mitigation strategies. Doktorská disertační práce č. Diss ETH 17761. ETH, Curych 2008.