

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: Ochrana životního prostředí



Markéta Poslušná

Halogenderiváty kyseliny octové v pitné vodě

Haloacetic acids in drinking water

Bakalářská práce

Vedoucí práce/školitel: RNDr. Jana Načeradská, Ph.D.

Praha, 2021

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně s využitím uvedené literatury a informací, na něž odkazuji. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 22.5.2021

Markéta Poslušná

Poděkování:

Děkuji své školitelce RNDr. Janě Načeradské, Ph.D. za metodické vedení, cenné připomínky, poskytnuté rady a odbornou pomoc při zpracování této práce.

Abstrakt

Během dezinfekce pitné vody chlorem dochází ke vzniku vedlejších produktů dezinfekce. Ty se tvoří zejména reakcí mezi chlorem a přírodními organickými látkami. Velké koncentrace organických látek vyžadují vyšší dávky oxidačního činidla, které zvyšují tvorbu vedlejších produktů chlorace. Vedlejší produkty chlorace představují zdravotní rizika, která je potřeba eliminovat. Tato práce se proto zaměřuje na výskyt vedlejších produktů chlorace v několika státech a zhodnocuje vhodnost limitních koncentrací. Na základě literární rešerše bylo zjištěno, že v současné době není mnoho studií, které by monitorovaly výskyt vedlejších produktů chlorace. Jestliže tyto studie existují, nejsou často aktuální, a proto není možné racionálně posoudit kvalitu pitných vod z hlediska výskytu vedlejších produktů chlorace. Ze zdravotního hlediska je významná hlavně kyselina trichloroctová, dichloroctová a dibromoctová, které jsou označovány za možné karcinogeny. Vyšší koncentrace kyseliny dichloroctové a trichloroctové byly zaznamenány téměř ve všech studiích. Z výsledků studií vyplývá, že nejvyšší koncentrace halogenderivátů kyseliny octové byly zaznamenány ve městech Čerepovec (Rusko), Athény (Řecko), Varšava (Polsko) a ve státě Finsko. Koncentrace halogenderivátů kyseliny octové v ostatních studovaných státech nepřevyšovaly limit 60 µg/L stanovený Světovou zdravotnickou organizací. Je však nutné věnovat i nadále pozornost výskytu halogenderivátů kyseliny octové a možnostem jejich odstranění.

Klíčová slova: halogenderiváty kyseliny octové, úprava pitné vody, vedlejší produkty dezinfekce, HAA5

Abstract

Chlorination byproduct occur during water disinfection. These by-product are formed by the reactions between disinfectants and natural organic matter. High concentration of natural organic matter require higher doses of oxidizing agent, which increases the formation of chlorination byproduct. Chlorination byproduct pose health risk so they must be eliminated. This work researches focuses on the occurrence of chlorination byproduct in several countries and evaluates the suitability of limits concentrations. The literary research has shown that there are currently not many studies about monitoring the occurrence of chlorination byproduct. If these studies exist, they are often old and therefore it is not possible to rationally assess the quality of drinking water in term of the occurrence of chlorination byproduct. Trichloroacetic acid, dichloroacetic acid and dibromoacetic acid are mainly important from the health point of view. They are identified as possible carcinogens. Higher concentrations of dichloroacetic acid and trichloroacetic acid were observed in most studies. The result of the studies show that the highest concentration of haloacetic acid were recorded in the cities of Cherepovets (Russia), Athens (Greece), Warsaw (Poland) and Finland. Concentrations of haloacetic acid did not exceed the limit of 60 µg/L set by the World Health Organization in other studies. However, attention should continue to be paid to the occurrence of haloacetic acid and the possibility of their removal.

Key words: haloacetic acid, drinking water treatment, disinfection byproduct, HAA5

Seznam zkratek

AOM – (Algal Organic Matter) – organické látky produkované fytoplanktonem

BAC – (Biologically Active Carbon) – biologicky aktivní uhlí

BCAA – (Bromochloroacetic acid) – kyselina bromchloroctová

BDCAA – (Bromodichloroacetic acid) – kyselina bromdichloroctová

DBAA – (Dibromoacetic acid) - kyselina dibromoctová

DBCAA – (Dibromochloroacetic acid) – kyselina dibromchloroctová

DBP – (Disinfection By Product) – vedlejší produkty chlorace

DCAA – (Dichloroacetic acid) – kyselina dichloroctová

DOC – (Dissolved Organic Carbon) – rozpuštěný organický uhlík

FT-ICT-MS – (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance with Mass Spektrometry detection) - Iontová cyklotronová rezonance s Fourierovou transformací s hmotnostně spektrometrickou detekcí

GAC – (Granular Activated Carbon) – granulované aktivní uhlí

GC/ECD – (Gas Chromatography with Electron Capture Detector) – Plynová chromatografie s elektronovým záchytem

HAAs – (Haloacetic acid) – halogenoctové kyseliny

IARC – (International Agency for Research on Cancer) – mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny

LC-MS - (Liquid Chromatographic with Mass Spektrometry detection) kapalinová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí

MBAA – (Monobromoacetic acid) – kyselina monobromoctová

MBCAA – (Monobromchloroacetic acid) – kyselina monobromchloroctová

MCAA – (Monochloroacetic acid) – kyselina Monochloroctová

MTBE - Methyl terc.butylether

NOM – (Natural Organic Matter) – přírodní organické látky

PAC – (Powdered Activated Carbon) – práškové aktivní uhlí

TAME - Tert-amyl methyl ether

TBAA – (Tribromoacetic acid) – kyselina tribromoctová

TCAA – (Trichloroacetic acid) – kyselina trichloroctová

THM – Trihalogenmethan

TOC – (Total Organic Carbon) – celkový organický uhlík

US EPA – (United States Environmental Protection Agency) – Agentura pro ochranu životního prostředí

WHO – (World Health Organization) – světová zdravotnická organizace

OBSAH

1	Úvod.....	10
2	Cíle práce.....	11
3	Vznik halogenderivátů kyseliny octové	11
3.1	Přírodní organické látky jako prekurzory HAAs.....	13
3.2	Bromidy.....	14
3.3	Vnější faktory ovlivňující vznik HAAs.....	14
4	Odstraňování prekurzorů HAAs	15
4.1	Koagulace.....	15
4.2	Adsorpce na aktivním uhlí.....	16
4.3	Biofiltrace.....	16
4.4	Membránová filtrace	17
5	Možnosti analytického stanovení	18
5.1	Metoda 552.1.....	19
5.2	Metoda 552.2.....	19
5.3	Metoda 552.3.....	19
5.4	Standartní metoda 6251.....	20
5.5	Další možnosti analytického stanovení	20
6	Výskyt HAA	21
7	Toxicita.....	27
7.1	Toxicita pro člověka.....	27
7.1.1	Akutní účinky	28
7.1.2	Chronické účinky.....	28
7.2	Bezpečná dávka pro člověka	29
7.3	Limity pro koncentrace HAAs v pitné vodě.....	30
8	Závěr	32
9	Seznam použité literatury	34

1 Úvod

Pitná voda je pro naši populaci základní předpoklad pro přežití a s navyšujícím se počtem obyvatel roste i její spotřeba. Prioritou je využívat zdroje vody takové, které díky své kvalitě nevyžadují přílišnou úpravu. Jedná se především o podzemní zdroje, jejichž množství kvalitní vody je však omezené a doba obnovy příliš nízká na ukojení našich potřeb. Další možností je úprava povrchové vody, jejíž vlastnosti a kvalita závisí na množství anorganických i organických látek přítomných ve vodě, ročním období a do velké míry i na hospodaření se zdrojem vody a jeho ochraně před znečištěním. Úprava povrchových vod zahrnuje procesy jako je koagulace, usazování, číření, filtrace, sorpce a dezinfekce (Xie, 2003). Právě závěrečná dezinfekce zaručuje zdravotní nezávadnost vody zneškodněním všech přítomných virů, bakterií, prvků a larev. Nejčastěji využívanou látkou pro hygienické zabezpečení je chlor, díky jehož vlastnostem se pitná voda ke spotřebiteli dostane kvalitní a bez patogenů, neboť chlor zůstává v pitné vodě po celou cestu od výrobce ke spotřebiteli. Další výhodou využití tohoto oxidačního činidla jsou jeho nízké pořizovací náklady. Během procesu chlorace se však tvoří tzv. vedlejší produkty dezinfekce (DBPs – disinfection by-products), vznikající za přítomnosti organických látek ve vodě. Vedlejšími produkty chlorace vody jsou trihalogenmethany (THM), halogenoctové kyseliny (HAAs - haloacetic acids) a další látky, jejichž výskyt je závislý na druhu a množství organických a anorganických látek ve vodě, hodnotě pH, dávce chloru a době expozice. Významným faktorem je množství přírodních organických látek ve vodě (NOM – natural organic matter), které slouží jako prekurzor vzniku HAAs (Gregor et al., 1997). Dalším významným prekurzorem vzniku vedlejších produktů dezinfekce jsou bromidy obsažené ve zdrojích surové vody. Při chloraci z nich totiž vznikají bromované organické látky. Již nízké koncentrace bromovaných HAAs mají stejný účinek na organismus jako mnohem vyšší koncentrace chlorovaných HAAs (Westerhoff et al., 2004). Přítomnost HAAs v pitné vodě může při dlouhodobé expozici negativně ovlivňovat lidské zdraví (Boorman et al., 1999). Je však zapotřebí provést další epidemiologické studie, které přispějí k rozšíření informací o riziku HAA.

Tato práce přináší přehled o halogenoctových kyselinách, vzniku těchto látek, analytickém stanovení, působení na organismus a jejich výskytu v pitné vodě v rámci světového měřítka.

2 Cíle práce

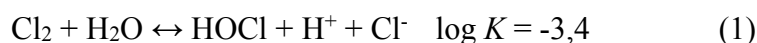
Cílem této bakalářské práce je podat ucelený přehled o výskytu halogenoctových kyselin v pitné vodě, dále pak zhodnotit jejich možné riziko pro lidské zdraví a v neposlední řadě posoudit vhodnost legislativou stanovených limitů pro jejich koncentrace v pitné vodě.

3 Vznik halogenderivátů kyseliny octové

Halogenderiváty kyseliny octové jsou společně s trihalogenmethany nejčastěji se vyskytující vedlejší produkty dezinfekce vznikající při chloraci pitné vody (Xie, 2003). Halogenderiváty kyseliny octové vznikají při dezinfekci pitné vody chlorem v případě, že v upravované vodě se nachází organické látky. Využívání chloru k dezinfekci vody se rozšířilo nejenom díky jeho vysoké účinnosti ale také proto, že zbytkové koncentrace chloru zaručí ideální kvalitu vody až ke spotřebiteli. Využití chloru je také velmi nízkonákladový způsob dezinfekce pitné vody, proto je jeho používání rozšířeno v řadě států světa.

Mezi halogenderiváty kyseliny octové, vznikající při desinfekci pitné vody chlorem, se řadí celkem 9 sloučenin. Pouze 5 z nich se považuje za možné riziko pro zdraví člověka, a tudíž jsou také jejich koncentrace v pitných vodách kontrolovány. Patří sem kyselina monochloroctová (MCAA), kyselina dichloroctová (DCAA), kyselina trichloroctová (TCAA), kyselina monobromoctová (MBAA) a kyselina dibromoctová (DBAA), (USEPA, 1998). V EU limitní koncentrace těchto látek stanovuje směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/2184 tak, že celková koncentrace HAA5 nesmí přesahovat 60 µg/l. Tato směrnice o pitné vodě vešla v platnost 12. 1. 2021, jedná se tedy o velmi novou aktualizaci směrnice o pitné vodě, která si klade za cíl zkvalitnění pitné vody pomocí snížení limitů pro výskyt rizikových látek v pitné vodě a zlepšení dostupnosti pitné vody většímu počtu obyvatel.

V ČR dochází k desinfekci pitné vody převážně chlorovou vodou, která se dává přímo do upravované vody. Chlorová voda vzniká reakcí plynného chloru s vodou za vzniku kyseliny chlorné a chlorovodíkové podle rovnice (1). Dále pak dochází k disociaci kyseliny chlorné na chlornanový anion (Janda, Pech, Pechová, 2004) dle rovnice (2):



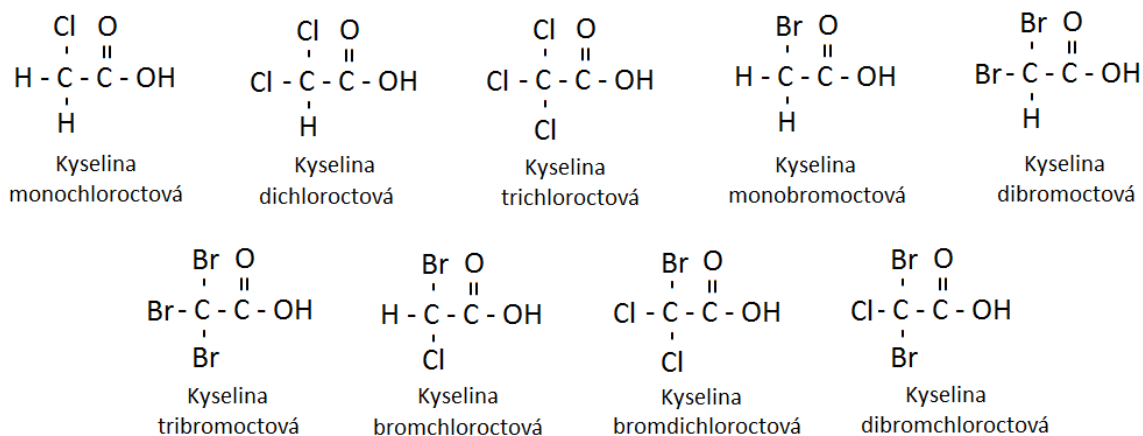
Hodnoty disociačních konstant jsou uvedeny pro teplotu 25°C. Při pH 7,5 dochází k rovnováze mezi kyselinou chlornou a chlornanovým anionem, jejich koncentrace je ve vodě tedy stejná (vztaženo na teplotu 25°C). Se snížením pH dochází k nárůstu koncentrace kyseliny chlorné.

V případě, že hodnota pH roste, převládá chlornanový aniont (Sawyer et al., 1995). Kyselina chlorná a chlornany se následně ve vodě samovolně rozkládají v závislosti na teplotě, pH, přítomnosti kovů a působení slunečního záření dle rovnic (3) a (4), (Pitter, 2009):



Z hlediska účinnosti je kyselina chlorná efektivnější dezinfekční činidlo a silnější oxidant než chlornanový anion, je proto zapotřebí během dezinfekce vody udržovat takové podmínky, které podporují tvorbu kyseliny chlorné. Nejvhodnější je tedy udržovat hodnotu pH menší než 7,5. Největší dezinfekční účinky vykazuje plynný chlor. Ten se však vyskytuje ve významnějších koncentracích až při nízkých hodnotách pH (< 3) a proto je v dezinfikované vodě jeho účinnost dezinfekce je velmi nízká (Singer and Chang, 1989).

Ke vzniku HAAs dochází reakcí s kyselinou chlornou (Xie, 2003). Stavba HAAs je dána molekulou kyseliny octové s třemi atomy vodíku ležící v poloze alfa či vedle skupiny COOH. V případě, že halogen nahradí atom vodíku, může vzniknout celkem 9 HAAs (tzv. HAA9) - kyselina mono-, di-, trichloro-, mono-, di-, tribromo-, bromochloro-, bromodichloro- a chlorodibromo-. Podle osazení halogenem se můžeme setkat se třemi typy HAAs. Jestliže halogen obsadí pouze jednu pozici vodíku, jedná se o monohaloctové kyseliny. Dihaloctové kyseliny obsahují dva halogenové atomy a pokud jsou v molekule přítomny tři halogeny, mluvíme o trihaloctových kyselinách (Xie, 2003).



Obrázek 1. Strukturální vzorce HAA9.

Množství HAAs, které se vytvoří v průběhu chlorace, závisí na několika faktorech, zahrnující koncentraci organického a anorganického materiálu, na množství přidaného chloru, teplotě a na hodnotě pH (Koivusalo and Vartiainen, 1997).

3.1 Přírodní organické látky jako prekurzory HAAs

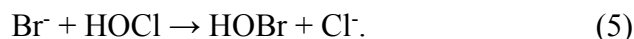
S myšlenkou, že přírodní organické látky (NOM – natural organic matter) během chlorace zásadně podporují vznik vedlejších produktů dezinfekce (DBPs) přišel Rock (1974). NOM se běžně vyskytují prakticky ve všech povrchových vodách. Odlišují se od sebe strukturou, molekulovou hmotností, charakterem a původem. NOM se dají dle svého vzniku rozdělit do dvou velkých skupin a to na huminové látky (huminové kyseliny a fulvokyseliny) a látky produkované fytoplanktonem (AOM – algal organic matter). Huminové látky se do vod dostávají s výluhy z půd a sedimentů a jejich zdrojem jsou půdní a rašelinový humus, tlející listí a dřevo. AOM se do vody dostávají jako metabolické produkty sinic a řas nebo během fáze odumírání fytoplanktonu (Matilainen et al., 2011). Množství NOM se zpravidla určuje pomocí stanovení celkového organického uhlíku (TOC - total organic carbon) nebo rozpuštěného organického uhlíku (DOC – dissolved organic carbon). Pro stanovení množství huminových látek se také používá měření absorbance vzorku vody při 254 nm (Matilainen et al., 2011). Mezi NOM jsou látky hydrofilní i hydrofobní. Míra jejich hydrofobicity se také odráží ve vzniku HAAs. Hydrofobní látky mají větší tendenci tvorby HAAs než látky hydrofilní, ty jsou však reaktivnější s bromem za vzniku bromovaných HAAs (Liang and Singer, 2003).

V povrchových vodách dochází k sezónním výkyvům koncentrací NOM. Nejvíce NOM obsahuje voda během letních měsíců, kdy dochází k nárůstu populací řas a sinic. Tento nárůst je intenzivní hlavně v eutrofizovaných vodách. Úpravám pitné vody způsobuje sezónní zvýšení koncentrace NOM značné problémy nejenom kvůli snížení účinnosti koagulace (Safarikova et al., 2013), zhoršení organoleptických vlastností vody (Li et al., 2012), ale i právě kvůli zvýšenému výskytu DBPs (Fang et al., 2010).

Množství zbytkových koncentrací NOM v upravené vodě určuje dávku chloru. Vyšší zbytková koncentrace NOM bude mít za následek i zvýšený vznik DBPs (Xie, 2003). Pro úpravu vody je tedy odstranění nebo alespoň snížení koncentrace NOM více než zásadní. Nezáleží však pouze na množství přítomných NOM ale také na charakteru molekul, neboť vykazují různou reakční schopnost vůči oxidačním činidlům (Westerhoff et al., 2004). Například se zvyšujícím se množstvím elektrondonorových skupin a dvojných vazeb zvyšuje se i reaktivita s chlorem (Čermáková et al., 2015).

3.2 Bromidy

Bromidy jsou anorganické ionty podílející se na vzniku HAAs (Hua and Reckhow, 2007; Westerhoff et al., 2004). Obecně platí, že vodách s vyšším podílem bromidů je obecně nižší zastoupení NOM (Xie, 2003). Bromidy však nereagují s NOM přímo, nejprve jsou oxidovány chlorem na kyselinu bromnou podle reakce (Westerhoff et al., 2004):



Následně začne kyselina bromná reagovat s NOM za vzniku HAAs.

Protože brom má lepší substituční potenciál a reaguje s NOM asi 25krát rychleji než chlor (Chang et al., 2001; Westerhoff et al., 2004), způsobí vyšší přítomnost bromidů ve vodě i vyšší tvorbu bromovaných DBPs. S vyšší tvorbou bromovaných DBPs nejprve dochází k nárůstu meziproductů (bromochlorované, dibromochlorované a dichlorobromované kyseliny), dále klesá přítomnost chlorovaných DBPs (Xie, 2003). Podle studie Westerhoff et al. (2004) proběhla reakce bromu s NOM v řádech sekund, zatímco chlor reagoval s NOM v průběhu několika minut.

3.3 Vnější faktory ovlivňující vznik HAAs

Mezi vnější faktory ovlivňující tvorbu HAAs můžeme zahrnout všechny ty, které se přímo neúčastní reakcí, ale jejich hodnoty zásadně mění tvorbu a podíl mezi DBPs. Patří sem hodnota pH, teplota, roční období a délka trvání chlorace.

Hodnota pH ovlivňuje především poměr jednotlivých složek DBPs. S rostoucí hodnotou pH podléhají hydrolytickým reakcím dihalooctové a trihalooctové kyseliny za vzniku THM, neboť se jedná o běžné produkty jejich hydrolýzy. Při poklesu hodnoty pH dochází tedy daleko významněji k tvorbě HAAs a k redukci THM (Kim et al., 2003; Xie, 2003). Podle studie, kterou provedli (Liang and Singer, 2003) je zřejmé, že zvýšení pH z 6 na 8 téměř neovlivňuje tvorbu kyselin monohalooctových a dihalooctových ale významně snižuje tvorbu kyseliny trihalooctové. Dalším faktorem je teplota, jejíž zvýšení napomáhá rychlejší tvorbě DBPs v pitných vodách (Sérodès et al., 2003; Williams et al., 1997). Zvýšení hodnot těchto uvedených faktorů (s výjimkou hodnoty pH), dochází tedy ke zvýšené tvorbě HAAs. Vyšší tvorba HAAs byla zaznamenána i při delším procesu chlorace. (Nikolaou et al., 2002).

4 Odstraňování prekurzorů HAAs

Za hlavní prekurzory je HAAs, ale obecně DBPs jsou považovány NOM obsažené v povrchových vodách. Proto je snižování koncentrace těchto prekurzorů podmínkou pro snížení i konečné koncentrace DBPs. Během úpravy vody z povrchových zdrojů prochází voda fázemi, které mimo jiné snižují i koncentraci NOM. Zpravidla se jedná o koagulaci, která může při správném nastavení jejích podmínek odstranit významné množství znečišťujících látek, včetně NOM (Hu et al., 2015). V letních měsících často dochází k nárůstu koncentrací NOM díky nárůstu populací řas a sinic a je proto žádoucí využít koagulaci v kombinaci s jinou technologií na odstranění prekurzorů DBPs. Patří sem předoxidace, adsorpce na aktivním uhlí, biofiltrace či membránová filtrace (Xie, 2003). Jedná se však o velmi nákladné procesy a proto jsou využívány jen omezeně.

Následující část je věnována stručnému popisu těchto technologií a zhodnocení jejich účinnosti na snížení koncentrací NOM.

4.1 Koagulace

Při koagulaci dochází k destabilizaci a agregaci koloidních částic a rozpuštěných látek za pomoci koagulačních činidel. Těmi jsou nejčastěji hlinité či železité soli, které ve vodě hydrolyzují a polymerizují na železité a hlinité hydrohopolymery, hydroxidy a hydratované oxidy. Produkty hydrolyzy železitých nebo hlinitých činidel interagují se znečišťujícími látkami za vzniku agregátů. Agregáty jsou následně separovány zpravidla pomocí sedimentace, případně flotace, a následné filtrace (Budd et al., 2004; Yan et al., 2008).

Huminové látky představují první velkou skupinu látek tvořících NOM. Tyto látky jsou koagulací hlinitými a železitými činidly odstraňovány s účinnostmi pohybujícími se mezi 50 % a 95 % v závislosti na jejich povaze (distribuci molekulových hmotností, jejich hydrofobicitě atd.) a přítomnosti dalších znečišťujících příměsí v surové vodě. Optimální hodnoty pH pro odstraňování huminových látek koagulací se pohybují zpravidla v rozmezí 5,0-6,5 (Gregor et al., 1997; Sharp et al., 2006; Matilainen et al., 2010; Pivokonský et al., 2015). Účinnost odstranění druhé velké skupiny NOM, látek produkovaných fytoplanktonem (AOM), koagulací bývá nižší a pohybuje se maximálně okolo 40-50 % (Baresova et al., 2017, 2020; Henderson et al., 2010; Pivokonský et al., 2009; Widrig et al., 1996). Optimální pH pro koagulaci AOM se podobně jako u huminových látek pohybuje v mírně kyselých až neutrálních hodnotách (Baresova et al., 2017, 2020; Pivokonský et al., 2016). Pro obě skupiny látek, huminové látky i AOM, platí, že koagulace neodstraňuje jejich nízkomolekulární složky, které následně tvoří

prekurzory DBPs (Matilainen et al., 2010; Pivokonsky et al., 2016). Koagulace je naopak velmi účinná při odstraňování buněk řas a sinic a to z více než 90 % zpravidla okolo neutrálních hodnot pH (Henderson et al. 2008; Henderson a kol. 2010; Baresova et al. 2017; Tang et al. 2017).

Koagulace nedokáže z vody efektivně odstranit anorganické bromidy, které se při dezinfekci podílejí na vzniku bromovaných DBPs (Xie, 2003).

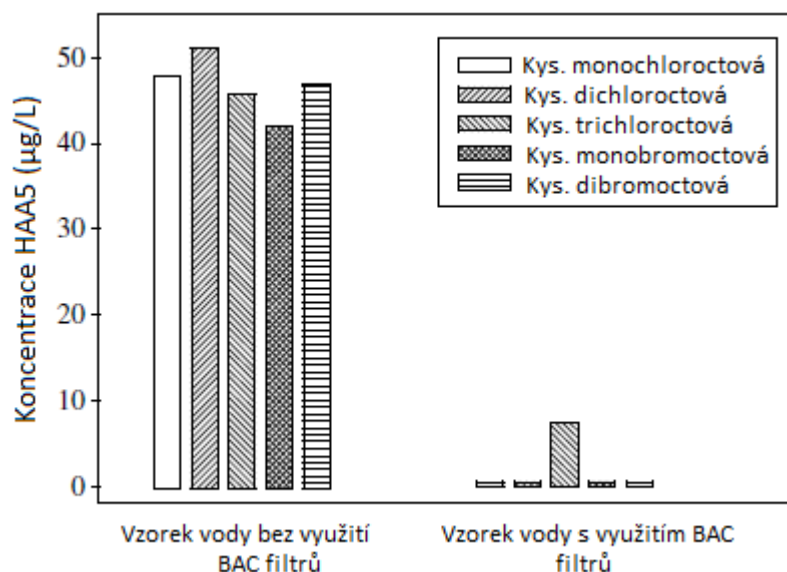
4.2 Adsorpce na aktivním uhlí

Aktivní uhlí (AC), jehož struktura je porézní, dokáže zachytit široké spektrum látek přítomných v upravované vodě. AC se využívá v granulované či práškové podobě a obě formy mají významnou schopnost odstraňovat prekurzory DBPs. Adsorpce na granulované aktivní uhlí bývá zpravidla zařazena za koagulaci s cílem odstranit z vody látky, které nebyly odstraněny koagulací (Pivokonsky et al., 2016). Práškové aktivní uhlí naopak bývá přidáváno přímo do koagulace a to po omezenou dobu, např. dobu zvýšených koncentrací prekurzorů DBPs v surové vodě v letních měsících. Adsorpční kapacita aktivního uhlí však klesá v závislosti na množství znečišťujících látek a době kontaktu s látkami (Xie, 2003). Každopádně, pomocí AC je možné odstraňovat i některé HAAs daleko snáze než THM (Speth and Miltner, 1990), nikdy však není možné dosáhnout 100% účinnosti, neboť některé NOM nejsou absorbovatelné. PAC například není schopné absorbovat vysoce hydrofilní AOM jako jsou sacharidy (Campinas and Rosa, 2010).

4.3 Biofiltrace

Biofiltrace účinně z vody odstraňuje suspendované i rozpuštěné látky a tak výrazně snižuje produkci DBPs (Basu et al., 2016). Jako médium nesoucí nárosty mikroorganismů se běžně používá granulované AC, jehož povrch je prostoupen kolonií mikroorganismů, které napomáhají eliminaci organických látek ve vodě. Tato varianta použití AC se označuje, jako BAC (BAC - biologically active carbon), (Scholz and Martin, 1997). Použití BAC, umožňuje snížení dávky desinfekčního činidla a tím i snížení tvorby DBPs. Výhoda BAC spočívá také v jeho delší životnosti než v případě AC. Účinnost BAC při odstraňování HAAs sledovali Zhou a Xie (2002). Ve vzorku se nacházela zbytková koncentrace chloru (1-2 mg/L). Následně naočkovali vzorky heterotrofními bakteriemi s GAC. Vzorky byly poté umístěny do tmavé místnosti po dobu 7 hodin, během kterých došlo k biodegradaci HAAs, výjimku tvořila zbytková koncentrace kyseliny trichloroctové. Když byly vzorky autoklávovány při 121 °C po

dobu 30 minut, došlo k zastavení odstraňování HAAs. Účinnost odstraňování HAA5 byla vyhodnocena na více než 80% (viz. Obrázek 2).



Obrázek 2. Znázornění koncentrace HAA5 před přidáním BAC a následně po 7 hodinové expozici BAC. Upraveno podle (Zhou and Xie, 2002).

Dále se jako médium pro biofiltraci se používá antracit, písek či granát nebo jejich kombinace (Xie, 2003). Podle studie provedené LeChevallier et al. (1992) je při odstraňování NOM z povrchových vod výhodnější využití BAC než neabsorpčních medií (antracit, písek), protože jeho účinnost je vyšší. Na druhou stranu partikulované látky větších rozměrů jsou pomocí neabsorpčních medií zachytávány podstatně lépe. Kombinace více medií se tedy jeví jako nejúčinnější řešení.

4.4 Membránová filtrace

Princip membránové filtrace spočívá v separaci větších částic, než je velikost póru v použité membráně. Membrána může být vytvořena ze syntetických, přírodních či anorganických materiálů. Obecně jsou anorganické membrány vhodnější než organické, problémem je ale jejich vysoká pořizovací cena a hmotnost. Nyní se dostávají do popředí polymerní syntetické membrány, neboť mají dlouhou životnost a vysokou odolnost vůči pH, teplotě, chemickým látkám a mechanickému poškození (Curcio and Drioli, 2005). Účinnost membránové filtrace také závisí na druhu (porozitě) membrány. Nejčastěji využívané jsou mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza (Xie, 2003). Mikrofiltrace zachytí bakterie a nerozpuštěné látky, což je z hlediska odstranitelnosti prekurzorů DBPs nedostačující. Ultrafiltrace umožňuje vzhledem k velikosti svých pórů zadržet viry, koloidní částice či

bílkoviny. Nejúčinnějšími typy membránové filtrace jsou nanofiltrace a reverzní osmóza. Dokáží zadržet více než 90% prekurzorů HAAs (Allgeier and Summers, 1995; Blau et al., 1992). Prekurzory HAAs jsou nanofiltrací odstraňovány i při nízkém tlaku, nejvyšší účinnost vykazovala negativně nabitá nanofiltrace, zde se účinnost přibližovala 100% (Bodzek, 2013). Při použití nanofiltrace proto může docházet k tvorbě bromovaných HAAs (Chellam et al., 1997; Lainé et al., 1993).

5 Možnosti analytického stanovení

Přestože v současné době známe téměř 700 DBPs, jejich reálný počet bude mnohonásobně větší (Sun et al., 2019). Dosud je známo hned několik možností detekce THM, HAAs a ostatních DBPs, je však důležité tyto metody neustále rozvíjet a modernizovat, neboť mohou detekovat ještě větší množství DBPs a výsledky z těchto výzkumů mohou být použity při odstraňování prekurzorů DBPs.

HAAs jsou organické hydrofilní sloučeniny, které jsou nepříliš těkavé. Jejich separace a detekce je velmi komplikovaná. Jestliže tedy chceme HAAs detekovat pomocí plynové chromatografie a detektoru elektronového záchytu, musíme je vzhledem k vlastnostem těchto kyselin nejprve chemicky převést na jejich methylové estery či methylované HAAs (Xie, 2003).

Detekci HAAs se nejčastěji stanovují pomocí 4 metody. EPA 552.1 (EPA, 1992), 552.2 (EPA, 1995) a standardní metoda 6251 (EPA, 1998), které fungují na principu jednoduché extrakce, methylace s využitím plynové chromatografie s detekcí elektronového záchytu. Jelikož se analyzují kyseliny, je pro extrakci nutné převedení analytu do neiontové formy. K tomu dojde v momentě, kdy se roztok okyselí pomocí velmi silných kyselin, např. kyselinou sírovou či chlorovodíkovou. Tyto metody sdílejí následující společné nedostatky:

- 1) Dlouhé měření plynové chromatografie (GC)
- 2) Velmi nízká citlivost pro kyselinu monochloroctovou
- 3) Náchylnost kyseliny monochloroctové k chromatografické interferenci s jinými HAAs (Xie, 2001).

Další schválená metoda se jmenuje 552.3 (EPA, 2003). Jedná se dosud o nejnovější metodu, která jako derivatizační činidlo používá tert-amyl methyl ether (TAME) a zvyšuje tak schopnost extrahovat více skupin HAAs.

Detekci HAAs může dále ovlivňovat i fáze methylace. Její účinnost spočívá v optimální derivatizační teplotě (50°C), době trvání derivatizace a objemu okyseleného methanolu, což je roztok 10% kyseliny sírové v methanolu (Xie et al., 2002).

Následující část je věnována vysvětlení postupu všech uvedených analytických stanovení.

5.1 Metoda 552.1

Metoda 552.1 se využívá pro stanovení HAAs v pitné vodě nad přípustný limit, který se pohybuje v rozpětí 1-50 µg/L. Vhodná je také pro vody, obsahující vysoké koncentrace síranů či chloridů (Xie, 2003). Kvůli své technologii není bohužel schopná detekovat koncentrace trihalogenoctových kyselin, ty je však možné měřit pomocí jiných, zde uvedených metod. Tato metoda využívá extrakci na bázi kapalina – pevná látka.

Nejprve se vzorek o objemu 100 ml upraví tak, aby hodnota pH činila 5. Poté se HAAs extrahují pomocí aniontoměničové pryskyřice (anexová pryskyřice), analyt se eluuje za přítomnosti přesného množství derivatizačního činidla v podobě methanolu, který je okyselen 10% kyselinou sírovou. K esterifikaci dochází v momentě, kdy se přidá methyl terc.butylether (MTBE). Poté je celý vzorek vystaven 50°C po dobu jedné hodiny. Následně je roztok neutralizován síranem sodným. Methylestery HAAs jsou stanoveny pomocí kapilární sloupcové plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu (ECD). Princip EDC spočívá ve snížení ionizačního proudu detektoru v momentě, kdy dochází k průchodu eluované látky (US EPA, 1992).

5.2 Metoda 552.2

Vzorku se pomocí kyseliny sírové sníží pH hodnota na méně než 0,5 za pomocí kyseliny sírové. Z vody se HAAs extrahují díky MTBE a po přidání derivatizačního činidla v podobě okyseleného methanolu s následným zahříváním ve vodní lázni o teplotě 50°C po dobu 2 hodin dochází k převedení HAAs na methylestery. Následuje zpětná extrakce nasyceným roztokem hydrogenuhličitanem sodným. Koncentrace HAAs se stanovují pomocí plynové chromatografie s kapilární kolonou a ECD (US EPA, 1995).

5.3 Metoda 552.3

Vzorek o objemu 40 ml, jehož pH činí méně, než 0,5 se extrahuje pomocí 4 ml MTBE nebo tert-amyl methyl etheru (TAME). Výhoda využití TAME spočívá v účinnější methylaci trihalooctových kyselin. Poté, co se do vzorku přidá okyselený methanol sloužící jako

derivatizační činidlo, podléhá analyt vaření po dobu dvou hodin. Methylované HAAs se z okyseleného methanolu oddělí pomocí 7 ml síranu sodného. Poté je potřeba roztok neutralizovat, což se stane pomocí hydrogenuhličitanu sodného. Analyty jsou poté detekovány prostřednictvím GC s kapilární kolonou za použití ECD (US EPA, 2003).

5.4 Standartní metoda 6251

K extrakci nedisociovaných sloučenin HAAs dochází po přidání MTBE a převedení analytu do kyselého pH. K methylaci dochází pomocí derivatizačního činidla, kterým je v tomto případě diazomethan. Následně dochází k tvorbě methylesterů či etherů a jejich koncentrace se stanoví pomocí plynové chromatografie s kapilární kolonou z křemene a ECD (Clesceri et al., 1998).

Diazomethan funguje jako derivatizační činidlo stejně účinně jako okyselený methanol. Obě činidla methylují kyselinu trihalogenoctovou neúplně (Xie, 2003; Xie et al., 2002). Diazomethan může přinášet rizika, která značně snižují snadnou manipulovatelnost se vzorky (Gutsche, 2011). Totoinidlo se totiž vyznačuje vysokou toxicitou a dráždivostí především pro dýchací soustavu (Sammakia, 2001).

5.5 Další možnosti analytického stanovení

Další možností detekce HAAs je kapalinová chromatografie (LC – liquid chromatography) s použitím hmotnostně spektrometrické detekce (MS – mass spectrometry detection). Je vhodná pro vysoce polární a současně málo těkavé DBPs (Pan et al., 2016). Oproti plynové chromatografii je LC-MS vhodná pro DBPs s vyššími molekulovými hmotnostmi. Aplikace LC-MS představuje schopnost detekce širokého spektra látek, které je možné identifikovat během poměrně krátké doby, zpravidla rychlost detekce závisí na prekurzorech (Pan et al., 2016; Zhai and Zhang, 2011).

Další variantou detekce HAAs je iontová cyklotronová rezonance s Fourierovou transformací s hmotnostně spektrometrickou detekcí (FT-ICT-MS – Fourier transform ion cyclotron resonance with mass spectrometry detection). Tato technologie má schopnost měřit s přesností < 1 ppm, vyznačuje se velmi dobrou citlivostí a rozlišovací schopností. Princip spořívá v detekci zdánlivého proudu iontů v magnetickém homogenním poli. Ionty jsou díky magnetickému poli nuceny rotovat v rovině kolmé na směr iontu. K excitaci i detekci iontů se používají tzv. cyklotronové cely tvořené záchytnými, excitačními a detekčními deskami. Přestože se jedná o velmi pokročilou metodu, která může přinést nové informace o HAAs v pitné vodě a tak přispět k jejich odstranění, její pořizovací náklady jsou velmi vysoké i díky

ceně kapalného hélia, sloužící jako chladič. Z tohoto důvodu se používá Joule-Thomsonova kondenzační jednotka s kryomechanickou pumpou, což je ale opět nákladné z hlediska spotřeby elektrické energie (Marshall a Verdun, 2016).

6 Výskyt HAA

HAAs společně s THM vytváří 2 hlavní skupiny DBPs. Všechny HAAs se řadí mezi netěkavé látky, což znamená, že jejich přechod z kapalně fáze do plynné je velmi omezený. Díky této vlastnosti není možné vodu zbavit HAAs během vaření, jako například u chloroformu (Egorov et al., 2003). Jak již bylo zmíněno, HAAs vznikají během procesu chlorace vody, jestliže jsou ve zdroji pitné vody přítomny NOM nebo případně jiné organické látky (Aslani et al., 2017; Manuel J. Rodriguez et al., 2007).

Výzkum provedený Golfopoulos a Nikolaou (2005) v Athénách v letech 2001 – 2002, zjišťoval koncentrace DBPs ze čtyř úpraven vody, které jako zdroj surové vody používaly povrchovou vodu, dále pak z distribučních systémů. Detekce pro HAA7 (MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA, DCBAA, BCAA) byla provedena kyselou metodou esterifikace s využitím plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií. Největších koncentrací dosahovaly TCAA (3,5 – 18,1 µg/L), DCAA (2,3 – 24,5 µg/L) a MCAA (1,1 – 61,8 µg/L). Suma koncentrací HAA7 se pohybovala od 9,16 – 36,67 µg/L (vzorky z úpraven vod) a 14,65 – 40,73 µg/L (vzorky z distribuční sítě). Během dalšího roku se však koncentrace HAA7 významně zvýšily na 19,9 – 107,2 µg/L ve vzorcích z úpraven vod a 28,2 – 73,6 µg/L ve vzorcích z distribuční sítě.

V další studii provedené Chang et al. (2010) v Tchaj-wanu byly zkoumány vzorky pitné vody z hlediska obsahu DBPs z 86 úpraven během dvou období, zimním a letním, roku 2007. Voda byla dezinfikována nejčastěji pomocí plynného chloru či chlornanu sodného. Analyzovaly se koncentrace HAA5 i HAA9 (nebyly zahrnuty do konečných výsledků). V zimních měsících se celkové koncentrace HAA5 rovnaly 5,4 µg/L, pro HAA9 7,84 µg/L. V letních měsících celková koncentrace HAA5 činila 8,7 µg/L a pro HAA9 13,04 µg/L. Mezi nejvíce zastoupené látky se řadila kyselina dichloroctová s procentuálním zastoupením 29,4 – 31,7 % a dále kyselina trichloroctová (25,3 – 27, 6%). Autoři zmiňují, že ve vzorcích odebraných na pobřežních ostrovech docházelo k tvorbě vyšších koncentrací bromovaných HAAs ve srovnání se vzorky mimo pobřežní pásmo.

Velmi alarmující koncentrace HAA5 byly zjištěny ve studii Egorov et al. (2003) prováděné ve městě Čerepovec v Rusku. Měření probíhalo od podzimu 1999 do jara 2001 a

vzorky studené vody byly odebírány přímo z vodovodních kohoutků v domácnostech. Autoři bohužel neuvádějí množství analyzovaných vzorků. Koncentrace HAA5 byly stanoveny pomocí US EPA Metody 552.2 (viz. Kapitola 5. 2). Koncentrace HAA5 byly během let 1999 - 2001 podobné a nebyla zjištěna jejich tendence vzrůstat či klesat. Naměřená koncentrace všech HAA5 v roce 1999 dosahovala 158 $\mu\text{g/L}$, v roce 2000 pak 148 $\mu\text{g/L}$ a v posledním roce 2001 koncentrace HAAs činila 158 $\mu\text{g/L}$. Surová voda se vyznačovala vysokým množstvím organických látek, bylo tedy nutné používat vysoké dávky chloru. Autoři zmiňují, že obyvatelé vodu často převáží, neboť mají oprávněný strach z kvality pitné vody.

Chen et al. (2008) provedli studii monitorující koncentrace HAA5 ve městě Tianjin v severní Číně. Město již dlouho bojuje s nedostatkem vody, proto se voda přivádí z řeky, která je více než 100 km vzdálená od města. Během roku 2003 došlo k odběru vzorků každý měsíc s výjimkou května a června (epidemie SARS), celkem tedy 10 měření. Voda byla dezinfikována pomocí plynného chloru a v období vodního květu byla dezinfekce podpořena předchlorací. Detekce spočívala v mikroextrakci při pH 0,5 za použití MTBE a dále došlo k methylovanému methanolem podle Xie et al. (2002). HAA5 byly detekovány pomocí GC/ECD. Výsledky ukázaly, že nejvyšší celkové koncentrace HAA5 byly převážně v podzimních a letních měsících, kdy hodnota činila až 46 $\mu\text{g/L}$. Naopak nejnižší hodnoty byly naměřeny v brzkých jarních měsících a to v koncentracích $<10 \mu\text{g/L}$. Autor se domnívá, že vysoké hodnoty naměřené v letních a podzimních měsících jsou způsobeny vyššími dávkami chloru spojenými se zvýšeným množstvím organických látek ve vodě.

Studie provedená Dojlido et al. (1999) byla zaměřena na výskyt HAA5 po závěrečné chloraci v úpravě pitné vody, která používá 2 zdroje povrchové vody na území Polska (Varšava). Nutno podotknout, že voda byla chlorována celkem dvakrát, neboť bylo zapotřebí zajistit bezpečnost pitné vody i během skladování. Studie probíhala od října 1995 do listopadu následujícího roku, přičemž k odběru vzorků docházelo každý měsíc. Autoři však neuvádí přesné množství odebraných vzorků. K analýze HAA5 byla použita extrakce pomocí MTBE. Extrahované látky se poté esterifikovaly přidáním diazomethanu a následně detekovaly pomocí GS/ECD. Výsledky studie ukazují, že suma HAA5 po chloraci upravené vody dosahovala hodnot až 120 $\mu\text{g/L}$ v letních měsících, naopak v zimních měsících koncentrace nepřesahovala 10 $\mu\text{g/L}$. Ve vzorcích byly nejvíce zastoupeny DCAA (44%), TCAA (40%) a MCAA (12%). Autoři rovněž poukázaly na možný vztah mezi teplotou a tvorbou HAA.

Vliv sezónních změn na koncentraci HAAs (MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA) byl zjištěn i další studií provedenou Uyak et al. (2008). Vzorky byly odebrány ze tří úpraven

vod, jež jsou největšími úpravami v tureckém Istanbulu a zásobují pitnou vodou asi 16 milionů obyvatel. Zdrojem surové vody jsou především povrchové zdroje vody. Byly odebrány vzorky o objemu 5 l, jejichž množství autoři neuvádí. Pro stanovení koncentrace HAA5 byla použita EPA Metoda 552.3 (viz. Kapitola 5.3). Maximální koncentrace HAA5 činily 54 µg/L. V jednom ze zdrojů vody byl pozorován i zvýšený výskyt bromidů, vzorky z tohoto zdroje vody obsahovaly i vyšší koncentrace bromovaných HAAs. Největší koncentrace byly pozorovány u DBAA a to 31,5 µg/L, následně u BCAA s maximální koncentrací 7,1 µg/L. U všech vzorků dosahovaly koncentrace HAAs maximálních hodnot v průběhu podzimních měsíců.

Studie provedená Zhang et al. (2010) analyzovala tvorbu HAA5 v úpravnách vod, které mají odlišný zdroj surové vody. Jednalo se o 3 lokality podzemní vody, nížinné a horské povrchové vody. Celkem 33 vzorků bylo odebíráno od jarních měsíců 2007 do následujícího jara 2008 v Anglii ve 3 různých regionech. Pro stanovení koncentrací HAA5 byla vybrána EPA metoda 552.3 (viz. Kapitola 5.3). Výsledky ukázaly, že nejnižší koncentrace HAA5 byly naměřeny v těch úpravnách vod, které jako zdroj vody využívaly podzemní vodu. Koncentrace nepřesahovaly 1,9 µg/L. Dále byly zjištěny poměrně nízké hodnoty ve vzorcích z nížinného zdroje, kde se koncentrace HAA5 pohybovaly od 11,9 µg/L do 20,0 µg/L. Ve vzorcích z úpraven využívajících horské povrchové zdroje vody se koncentrace HAA5 pohybovaly od 21,3 µg/L do 41 µg/L. Nejvyšší koncentrace byly zjištěny v podzimních měsících. Nutno podotknout, že na jaře nebyl zjištěn žádný výskyt HAAs v podzemní vodě. Dále byla zjištěna vyšší tvorba BCAA a BDCAA v povrchové vodě v jarních měsících, kdy se koncentrace pohybovaly v rozmezí 2,0 – 3,6 µg/L a 3,0 – 3,3 µg/L.

Další studie Gan et al. (2013) poukazuje na rychlý rozvoj průmyslu a zemědělství, které zásadně ovlivňují kvalitu vodních toků v Číně, konkrétně ve městech Quanzhou, Foshan a Zhuhai. Bylo odebráno 155 vzorků pitné vody z deseti úpraven vod, v letních a zimních měsících, od roku 2011 do následujícího roku 2012. Vzorky byly analyzovány z hlediska obsahu všech HAA9 a HAA5 pomocí EPA Metody 552.2 (viz. Kapitola 5.2). Největších koncentrací dosahovala DCAA (24,3 µg/L) a TCAA (14,2 µg/L). Průměrná koncentrace HAA9 činila 8,6 µg/L, pro HAA5 12,2 µg/L. V jedné z úpraven byly nalezeny vyšší koncentrace bromovaných HAA, neboť se nacházela v blízkosti pobřeží a mořská voda byla podle autorů pravděpodobným zdrojem bromidu. Autoři zhodnotili koncentraci bromovaných HAA slovně, poukázaly na nebezpečnost této látky, v konečných výsledcích s nimi však nepracují a blíže nespecifikují jednotlivé koncentrace bromovaných HAA. Studie opět poukázala na souvislost mezi ročním obdobím a koncentrací HAAs. Je důležité říct, že koncentrace HAAs byly

poměrně nízké, protože většina úpraven pitných vod byla zmodernizována, úpravní mnohdy používaly k dezinfekci jiná oxidační činidla než chlor a navíc účinnost odstranění prekurzorů DBPs byla velmi vysoká.

Finská studie Nissinen et al. (2002) zkoumala vzorky pitné vody z 35 úpraven, jejichž zdroj vody byl získáván buď z povrchových, podpovrchových nebo uměle dodávaných (infiltrovaných) podpovrchových vod. Vzorky byly odebrány v zimních a podzimních měsících v letech 1994 – 1995. Byly zkoumány HAA5 a kyselina bromchloroctová (BCAA) – HAA6. Dezinfekce v úpravnách probíhala pomocí chlorace, ozonizace či chloraminace. Výsledky studie ukazují, že největší tvorbu HAAs měly ty úpravní, které dezinfikovaly vodu chlorací a zdrojem surové vody byly povrchové vody. V těchto úpravnách byla naměřena maximální koncentrace sumy HAA6 108 µg/L. Naopak úpravní využívající ozonaci, chloraminaci či ty, které odstraňovaly prekurzory DBPs pomocí GAC, byly shledány jako úpravní s nejnižšími naměřenými koncentracemi HAAs s maximální hodnotou 20 µg/L. Z odebraných vzorků úpraven upravujících povrchové vody bylo 8 vyhodnoceno jako rizikové, neboť překračovaly limit 60 µg/L pro HAA5 stanovený USEPA.

Výzkum, který zhodnotil vliv ročního období, zdroj vody a způsob dezinfekce na výskyt HAA5 provedli také Rodriguez et al. (2007) odběrem více než 400 vzorků z úpraven vod v Québecu a Levisu (Kanada) v letech 2002 - 2003. Sledovaly se HAA5 a dále kyselina bromchloroctová (BCAA). Pro analýzu byla využita EPA metoda 552.2 (viz. Kapitola 5.2). Množství TCAA a DCAA odpovídalo přibližně 98% z celkového objemu HAA. Nízké hladiny bromidu ve většině kanadských moří autoři vysvětlují jako důvod nízké či nulové detekce bromovaných HAAs. Celková maximální naměřená koncentrace HAA5 byla 25,1 µg/L pro úpravnu, která dezinfikovala vodu chlorací a odebírala vodu z povrchového zdroje. Nejvyšší koncentrace byly sledovány během letních a podzimních měsíců.

Poměrně nová studie provedená Kurajica et al. (2020), hodnotila mimo jiné i koncentrace HAA5 v kohoutkové vodě v Chorvatsku. Byl provedený odběr vzorků ze 48 lokalit, z nichž v 35 případech se jednalo o vodu upravenou ze zdroje podzemní vody, ve 12 případech o vodu upravenou ze zdroje povrchové vody a v jednom případě se jednalo o vodu upravenou z vody brakické. Vzorky byly odebrány z náhodných míst u spotřebitele a jednalo se o vodu dezinfikovanou jak pomocí chloru, tak chlornanu sodného, jejich kombinace či oxidem chloričitým. V případě vody brakické se jednalo pouze o odsolovací úpravu. Vzorky se odebíraly celý rok 2019 a na detekci HAAs byla použita EPA metoda 552.3 (viz. Kapitola 5.3). Maximální koncentrace všech HAA5 nepřekračovaly hodnotu 17,2 µg/L. Koncentrace HAAs

reprezentovaly opět kyselina di- a trichloroctová (10 µg/L a 11,3 µg/L), dále byla zjištěna poměrně vysoká koncentrace kyseliny dibromoctové (6 µg/L). Autoři nízké hodnoty HAAs přisuzují nízké koncentraci NOM v chorvatských vodách.

Česká studie provedená Pomykáčovou et al. (2008) se zaměřuje na výskyt HAA po celé České republice s výjimkou Prahy. Bylo odebráno celkem 198 vzorků vody z 94 vodovodů během roku 2006 a 2007, nicméně analyzováno bylo pouze 197. Vzorky pocházely z různých lokalit, úpravní vod používaly různé způsoby dezinfekce a jako zdroj surové vody využívaly jak vodu povrchovou tak podzemní. Předmětem analýzy byly MCAA, DCAA, TCAA, MBAA a DBAA, tedy HAA5. Pro stanovení byly použity 2 metody a to metoda 552.1 s úpravou Xie (2001) a dále metoda popsána v ČSN EN ISO 23631. Studie zjistila, že největší koncentrace HAA se vyskytuje u povrchových vod, jejichž dezinfekce spočívala v aplikaci plynného chloru. Podle výsledků byla maximální hodnota sumy HAA5 30,4 µg/L. Největších koncentrací dosahovala MCAA a to 25,2 µg/L, dále pak DCAA (17 µg/L).

Další česká studie vytvořená Jandou et al. (2004) zkoumala výskyt MCAA, DCAA a TCAA v českých vodách během roku 2000-2002. Bylo zjištěno, že největších koncentrací dosahovala DCAA. Nejvyšší koncentrace DCAA byly pozorovány v pitných vodách města Příbram a v Praze Dejvice s koncentracemi 24,4 a 10,2 µg/L. Dále pak nejvyšších koncentrací dosahovala TCAA, konkrétně ve městě Rudolfov a opět ve městě Příbram (5,2 a 7,0 µg/L). Naopak nejmenších hodnot dosahovala DCAA v pitné vodě v Černošicích, Kaznějově a Luženicích s totožnou hodnotou 0,8 µg/L pro všechna města. V případě TCAA byla nejmenší koncentrace naměřena ve městě Luženice s koncentrací TCAA 0,5 µg/L. Maximální suma pro tyto MCAA, DCAA a TCAA byla 32,2 µg/L. Autoři blíže nespecifikovali zdroj surové vody, typ dezinfekčního činidla ani metodu detekce HAAs.

Villanueva et al. (2012) zjišťovali koncentrace HAA9 v 11 španělských městech z pitné vody. Celkem bylo odebráno 217 vzorků a stanovení analytů proběhlo za pomoci EPA metody 552.3 (viz. Kapitola 5.3). Průměrná koncentrace HAA9 činila 29 µg/L a maximální hodnoty dosáhla při koncentraci 53,1 µg/L. Nejvíce zastoupené byly DCAA a DBAA, jejichž maximální koncentrace činila 18 a 14,4 µg/L. Vysokou koncentraci bromovaných HAAs autoři vysvětlují vlivem slané důlní vody na řeku, která zásobuje Barcelonu pitnou vodou (Ventura a Rivera 1985).

Studie provedená Wei et al. (2010) zhodnocovala koncentrace HAA5 v Číně, konkrétně ve městě Peking. Celkově bylo odebráno 176 vzorků z 16 úpraven pitných vod, které jako zdroj

surové vody využívaly povrchovou, podzemní a smíšenou vodu. HAA5 byly zjištěny pomocí EPA metody 552.2 (viz. Kapitola 5.2). Výsledky ukazují, že TCAA a DCAA byly hlavními složkami HAA5 s maximálními koncentracemi 20,1 µg/L a 13,02 µg/L. Maximální koncentrace HAA5 byly totožné ve vzorcích z povrchové vody ve vzorcích ze smíšeného zdroje 30,36 µg/L a ve vzorcích z podzemních zdrojů vody byly naměřeny hodnoty 18,68 µg/L.

Lokalita	Počet vzorků	Zdroj surové vody	HAA5	Max suma HAA5 (µg/L)	Zdroj
Athény (Řecko)	4 lokality	Povrchový	HAA7	107,2	(Golfinopoulos and Nikolaou, 2005)
Tchaj-wan (Čína)	86 lokalit	Povrchový	HAA5	46,7	(Chang et al., 2010)
Čerepovec (Rusko)	-	Povrchový	HAA5	158	(Egorov et al., 2003)
Tianjin (Čína)	10 měření	Povrchový	HAA5	46	(Chen et al., 2008)
Varšava (Polsko)	13 měření	Povrchový	HAA5	120	(Dojlido et al., 1999)
Istanbul (Turecko)	-	Povrchový	HAA5	54	(Uyak et al., 2008)
Anglie	33	Podzemní/Povrchový horský/Povrchový nížinný	HAA5	41	(Zhang et al., 2010)
Quangzhou, Foshan a Zhuhai (Čína)	155	Povrchový	HAA9	8,6	(Gan et al., 2013)
Finsko	31	Podzemní/povrchový/ infiltrovaný podzemní	HAA6	102,8	(Nissinen et al., 2002)
Québec (Kanada)	400	Povrchový	HAA6	25,1	(Manuel J Rodriguez et al., 2007)

Záhřeb (Chorvatsko)	119	Podzemní/povrchový/ brakický	HAA5	17,2	(Kurajica et al., 2020)
Česká republika	198	Podzemní/povrchový	HAA5	30,4	(Pomykáčová et al., 2008)
Česká republika	21 lokalit	-	MCAA ,DCAA ,TCAA	32,2	(Janda et al., 2004)
Španělsko	217	Povrchový	HAA9	53,1	(Villanueva et al., 2012)
Peking (Čína)	176	Podzemní/povrchový/ smíšený	HAA5	30,36	(Wei et al., 2010)

Tabulka 1. Porovnání maximálních koncentrací HAAs v pitné vodě.

Největší koncentrace byly pozorovány v Rusku, jednalo se o maximální koncentraci HAA5 158 µg/L. Tato hodnota je velmi alarmující, neboť 2,6x překračuje limit EPA (60 µg/L HAA5) a také směrnici Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/2184. Polská studie zjistila maximální koncentrace HAA5 120 µg/L, které jsou 2x vyšší než je limit WHO. Výsledky ukazují, že studie provedené ve Finsku a Řecku byly také nadlimitní. Ostatní studie nezaznamenaly překročení stanovených limitů 60 µg/L v analyzovaných vzorcích. Téměř všechny studie uvádějí jako příčinu vysokých koncentrací HAAs především roční období, kdy nárůst koncentrací NOM v letních a podzimních měsících nejvíce zvyšují tvorbu HAAs. Největší koncentrace HAAs byly naměřeny převážně v pitných vodách, které jako zdroj surové vody využívaly povrchovou vodu. Konečným vlivem na tvorbu HAAs má bezesporu druh oxidačního činidla, neboť vysoké koncentrace HAAs byly pozorovány u vod, které byly dezinfikovány pomocí chloru.

7 Toxicita

7.1 Toxicita pro člověka

Halogenderiváty kyseliny octové jsou sloučeniny, které jsou kůží absorbovány velmi slabě (Savitz, 2012). Potenciální zdravotní riziko tedy souvisí spíše s užíváním pitné vody s koncentrací HAAs při pití či vaření. Zdravotní rizika se liší v závislosti na dlouhodobém či krátkodobém účinku ale i dalších faktorech jako je například váha, věk či pohlaví. Toxicita je zkoumána na laboratorních zvířatech a získaná data je poté nutno převést ze zvířecích modelů

na člověka. Mezi nejčastěji využívaná zvířata se řadí hlodavci, v menší míře prasata, opice či psi. Citlivost laboratorních zvířat k různým chemickým látkám je odlišná od citlivosti člověka, proto je velmi složité vyhodnotit skutečný dopad na lidský organismus. To je možné z epidemiologických studií, které sbírají data z oblastí, kde se obyvatelé pravidelně vystavují vlivu studované látky.

7.1.1 Akutní účinky

Jsou způsobeny krátkodobou expozicí pitné vody s koncentrací HAAs. Na zdravý lidský organismus působí dráždivě, jiné toxické účinky však nejeví neboť poločas rozpadu HAA5 je nízký. Krátkodobá expozice se měří pomocí hladiny HAAs ve vydechovaném vzduchu (Font-Ribera et al., 2010).

7.1.2 Chronické účinky

Chronické účinky jsou způsobeny dlouhodobou expozicí pitné vody s určitým obsahem HAAs. Při toxikologických testech prováděných na pokusných zvířatech se prokázal toxický účinek na mozek, žaludek (Xie et al., 2011), dále se projevila rakovina jater, snížení reprodukční schopnosti a neurotoxicita (MacLehose et al., 2008; Moser et al., 1999; Archarya et al., 1997). Za potenciální karcinogeny se považují především kyseliny dichloroctové a trichloroctové (Koivusalo and Vartiainen, 1997).

Bull et al. (1990) provedli studii na myších, která spočívala v podávání 1-2g/l kyselin di- a trichloroctové v pitné vodě po dobu 52 týdnů. Během léčby došlo k zvětšení objemu jater vlivem kyseliny dichloroctové a masivní expozici glykogenu v hepatocytech. Dále docházelo k výskytu nekróz v oblasti jater. Přítomnost kyseliny trichloroctové neindukovala zvětšení jater, v játrech však docházelo k akumulaci lipofuscinu. S kyselinou dichloroctovou je spojena i testikulární toxicita. U studovaných jedinců, v tomto případě dospělých samců potkanů, byly podávány dávky 1500 a 3000 mg/kg během 14 dní. U jedinců byla pozorována opožděná spermiace. Při nižších dávkách (480 a 1440 mg/kg) docházelo u jedinců ke zpomalení spermií (Linder et al., 1997). Kyseliny dichloroctová vyvolává velmi podobné testikulární toxické účinky jako kyselina dibromoctová, ta však funguje toxicky již při menších koncentracích (Linder et al., 1997).

Výzkum provedený Acharya et al. (1997) poukázal na histopatologické změny jater a ledvin, například centrilobulární nekrózu jater, hypertrofii hepatocytů v periportální oblasti či vakuolizaci glomerulů, u studovaných krys.

Epidemiologická studie (Koivusalo et al., 1994) poukázala na možný vztah mezi rakovinou močového měchýře či ledvin a užívání chlorované vody z povrchových zdrojů. Metodou výzkumu byla dlouhodobá kontrola zdravotního stavu dvou studovaných skupin lidí ve Finsku, z nichž jedna užívala chlorovanou povrchovou vodu a druhá nikoliv. Výsledky přispěly k vytvoření ucelenějších poznatků o pravděpodobném karcinogenním riziku HAAs na lidský organismus.

Studie provedená Zhou et al. (2012) na vzoru 398 žen poukázala na možnou souvislost mezi porodní hmotností novorozenců a koncentrací kyseliny trichloroctové v moči jejich matek (TCAA byla upravena na kreatinin v moči – expoziční biomarker). Při vyšších koncentracích kyseliny trichloroctové v moči byla porodní hmotnost novorozenců nižší.

Další rizikovou látkou je kyselina dibromoctová (DBA), neboť může působit cytotoxicky (Koivusalo and Vartiainen, 1997). Podobně jako DCAA a TCAA, DBA rovněž ovlivňuje játra a reprodukci pokusných zvířat. Testovaným jedincům (myši a potkani) byla podávána DBA v množství od 17-370 mg/kg po dobu 2 týdnů. Vlivem podávané látky došlo u všech exponovaných krys k zvětšení jater o 12-44% oproti kontrolním jedincům (Melnick et al., 2007). U krysích samců, jejichž míra expozice činila 250 mg/l DBA, docházelo k méně častým inseminacím, menším vrhům a všeobecně k omezení reprodukční aktivity již po 15. dni podávání zmíněné látky (Linder, 1995). Vzhledem k těmto výsledkům, vzniklo hned několik epidemiologických studií, které hodnotily vliv HAAs na plodnost mužů, především koncentraci (Luben et al., 2007) a kvalitu spermií (Zeng et al., 2014). Výsledky studie Zeng et al. (2014) naznačují, že s rostoucí koncentrací TCAA v moči, snižuje se i kvalita spermií. Naopak výsledky Luben et al. (2007) neprokazují souvislost mezi expozicí HAAs a koncentrací spermií. Autoři však také upozorňovali, že je zapotřebí provést více epidemiologických studií, které by pomohly lépe zhodnotit vliv HAAs na mužskou reprodukci.

7.2 Bezpečná dávka pro člověka

Jak již bylo zmíněno výše, novelizovaná směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/2184 upravuje přípustné limity pro koncentrace HAA5 v pitné vodě. Jedná se o první úpravu limitů pro HAA5, neboť do roku 2021 neexistovalo pro Českou republiku a jiné státy EU žádné stanovení limitů pro HAA5. Pro porovnání, Slovensko má již 2 roky povinnost kontrolovat koncentraci HAA5 v pitné vodě s limitní hodnotou 60 µg/L. Protože koncentrace 60 µg/l je mnohonásobně krát menší, a to i v případě dlouhodobého vystavení, než množství, které na zkoumaných organismech způsobilo viditelné změny, není možné jednoznačně

posoudit zdravotní rizika. Stále je ale zapotřebí získat ucelenější informace o vlivu HAA5 na lidský organismus a pracovat na epidemiologických studiích, které přinesou další poznatky o bezpečnosti těchto látek. Možným zdravotním rizikem mohou být i HAAs obsažené v potravinách, nápojích či chlorované vodě v plaveckých bazénech (Akinola et al., 2020).

Z předložených studií (viz. Kapitola 4) vyplývá, že tvorbu HAA podporuje mimo jiné i množství NOM, kvalita surové vody, způsob dezinfekce a roční období. Z 15 studií předložených v této práci, celkem 4 překračují limit 60 µg/L a to převážně v letních či podzimních měsících, kdy jsou ve zdrojích povrchové vody maximální koncentrace organických látek, současně jsou využívány zdroje povrchové vody a jako oxidační činidlo slouží převážně chlor. V dalších pěti studiích, celková koncentrace přesahuje 40 µg/L, opět v letních a podzimních měsících a surová voda pochází často z povrchových zdrojů. Autoři studií, kteří vyhodnotili pitnou vodu jako vodu s malými koncentracemi HAAs, zdůrazňují, že pravděpodobný důvod jsou kvalitní zdroje vody (podzemní vody), velmi moderní technologie při úpravě pitné vody či jiný způsob dezinfekce než je dezinfekce chlorem.

Největší koncentrace HAAs byly naměřeny ve studiích provedených v Rusku (158 µg/L), (Egorov et al., 2003) dále pak v Polsku (120 µg/L), (Dojlido et al., 1999) Řecku (107,2 µg/L), (Golfinopoulos and Nikolaou, 2005) a Finsku (102,8 µg/L), (Nissinen et al., 2002). Je nutno podotknout, že není možné komplexně zhodnotit limit pro HAA5, neboť není k dispozici dostatečné množství informací. Studie, několikanásobně krát převyšující limitní koncentraci 60 µg/L, byly v některých případech zhotoveny v souvislosti s lokálními zdravotními problémy.

7.3 Limity pro koncentrace HAAs v pitné vodě

WHO stanovila limit 50 µg/L pro DCAA, současně je IARC (IARC – International Agency for Research on Cancer), která byla zřízena WHO, označena jako možný lidský karcinogen pro člověka (2B). Limitní koncentrace TCAA je 200 µg/L a je také označena jako možný lidský karcinogen pro člověka (2B). Skupina 2B je definována jako možné karcinogenní riziko pro člověka ale není dostatečné množství epidemiologických či studií prováděných na zvířatech, které by toto tvrzení potvrdily. Kyselina dichloroctová WHO stanovuje limitní koncentraci i pro MCAA (20 µg/L) přestože studie na laboratorních zvířatech neprokázaly spojitost MCAA s karcinogenitou (WHO, 2017). Pozornost by se měla zaměřit i na kyselinu dibromoctovou, neboť ve studiích (Linder et al., 1997, 1995; Melnick et al., 2007) bylo poukázáno na možný vliv koncentrace DBAA na reprodukci studovaných potkanů či myší. Ke stanovení směrných hodnot však chybí dostatečné množství údajů (WHO, 2017).

Látka	Limitní koncentrace WHO (µg/L)	Limitní koncentrace US EPA (µg/L)	Limitní koncentrace EU (µg/L)	Klasifikace IARC
MCAA	20	-	-	-
DCAA	50	-	-	2B
TCAA	200	-	-	2B
HAA5	60	60	60	-

Tabulka 2. Limitní koncentrace HAAs.

8 Závěr

Snižující se hladiny podzemních vod spojené se zhoršující se kvalitou povrchových vod představuje velký problém pro budoucí generace. Z hlediska kvality pitných vod a výskytu HAAsv nich je potřeba modernizovat úpravný pitné vody, které budou mít větší schopnost odstraňovat prekurzory HAAs. Dále je potřeba snížit koncentrace NOM, které se vyskytují v surové vodě.

Cílem této práce bylo podat ucelený přehled o výskytu HAAs v pitné vodě, zhodnotit zdravotní riziko na lidský organismus a posoudit, zda stanovené limity pro koncentraci HAAs jsou dostačující.

Koncentrace HAAs v pitné vodě se v celosvětovém měřítku pohybují od velmi nízkých až po hodnoty přesahující 158 $\mu\text{g/L}$ a závisejí na ročním období, zdroji surové vody a použitém oxidačním činidle. Bylo shledáno, že nejvyšší koncentrace jsou přítomny v pitné vodě, která je dezinfikována pomocí chloru, pochází z povrchového zdroje vody během letních či podzimních měsíců. Naopak nejnižší koncentrace byly pozorovány u vod z podzemních zdrojů vody, jejichž dezinfekce probíhala pomocí jiného oxidačního činidla než chloru a surová voda byla získávána během zimních a brzkých jarních měsíců. Důvodem vysokých koncentrací HAAs v letních a podzimních měsících je vyšší výskyt NOM během tohoto období roku, daný nárůstem koncentrací látek produkovaných fytoplanktonem. Intenzita nárůstu populací fytoplanktonu je mimo jiné podpořena přísunem živin, zejména dusíku a fosforu, do povrchových zdrojů pitné vody. Dalším důvodem tvorby HAAs je použití chloru pro dezinfekci pitné vody. Řešení se nabízí ve změně oxidačního činidla, jehož účinnost je srovnatelná s chlorem a jeho přítomnost nebude s NOM tvořit vedlejší produkty nebo je nebude tvořit v takové míře. Bohužel tyto možnosti mohou být více nákladné a podporují tvorbu jiných vedlejších produktů. Například ozon je zodpovědný za tvorbu aldehydů a bromovaných vedlejších produktů. Oxid chlorigitý také netvoří HAAs, nicméně se podílí na tvorbě anorganických vedlejších produktů – chloritanů a chlorečnanů. Dezinfekce vody může proběhnout i za pomoci UV záření, bohužel může dojít k obnově mikroorganismů v distribuční síti. Dalším řešením je modernizace a optimalizace technologií úpraven pitné vody, které budou mít maximální schopnost odstraňovat prekurzory HAAs. Další řešení se nabízí v ochraně povrchových zdrojů vody před znečištěním a zabránění růstu fytoplanktonu snížením přísunu živin (především dusíku a fosforu), čímž by se snížil nárůst koncentrací NOM v letních a podzimních měsících.

Z hlediska zdravotních rizik není v současné době dostatečné množství zdrojů a informací, které by dokázaly jednoznačně zhodnotit vliv HAAs na lidský organismus a stanovit přípustné

koncentrace, které ani z dlouhodobého hlediska neovlivní normální fungování lidského těla. Studie na pokusných zvířatech však poukazují na negativní vliv dlouhodobé konzumace HAAs na organismus, především TCAA, DCAA a bromované HAA, jejichž účinky se projevují při nižších hodnotách než chlorované HAAs. Výsledky studií, které hodnotily vliv HAAs na organismus pokusných zvířat, zjistily především hepatotoxické, cytotoxické, testikulární toxické, neurotoxické a karcinogenní účinky. Není tedy vyloučené, že podobně mohou působit na lidský organismus. V současné době jsou TCAA a DCAA podezřelé z karcinogenity, kdy TCAA je označována jako možný lidský karcinogen a DCAA jako pravděpodobný lidský karcinogen. Otázkou zůstává, zda je možné stanovovat koncentrační limity v případech, kdy byla popsána souvislost mezi těmito látkami a karcinogenním účinkem na organismus.

Podle velmi malého množství studií, které se zaměřují na výskyt HAAs v pitné vodě, není možné racionálně posoudit kvalitu vody z hlediska obsahu HAAs ve světě. Protože v tomto roce vešla v platnost již zmiňovaná směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/2184, je možné, že studií na téma výskytu HAAs bude přibývat, neboť více států bude tyto látky monitorovat. Z České republiky pochází pouze dvě studie (Pomykáčová et al., 2008; Janda et al., 2004), které zhodnocují koncentrace HAA5 a MCAA, DCAA a TCAA v pitných vodách. Přestože byly naměřeny podlimitní hodnoty (maximální koncentrace HAA5 30,4 µg/L a pro MCAA, DCAA a TCAA 32,2 µg/L), není možné mluvit o aktuálních hodnotách, neboť se jedná o studie staré několik let. V současné době mohou být koncentrace vyšší, je proto nutné hodnoty HAA5 monitorovat.

9 Seznam použité literatury

- Acharya, S., Mehta, K., Rodriguez, S., Pereira, J., Krishnan, S., Rao, C.V., 1997. A histopathological study of liver and kidney in male Wistar rats treated with subtoxic doses of t-butyl alcohol and trichloroacetic acid. *Exp. Toxicol. Pathol.* 49, 369–373. [https://doi.org/10.1016/S0940-2993\(97\)80119-4](https://doi.org/10.1016/S0940-2993(97)80119-4)
- Akinnola, O.O., Ajayi, A.S., Ogunleye, B.O., Enueme, I.N., 2020. Disinfection by-products in swimming pools and health-related issues, in: *Disinfection By-Products in Drinking Water*. Elsevier, pp. 235–252. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102977-0.00011-1>
- Allgeier, S.C., Summers, R.S., 1995. Evaluating NF for DBP control with the RBSMT. *J. - Am. Water Works Assoc.* 87, 87–99. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1995.tb06335.x>
- Aslani, H., Nasser, S., Nabizadeh, R., Mesdaghinia, A., Alimohammadi, M., Nazmara, S., 2017. Haloacetic acids degradation by an efficient Ferrate/UV process: Byproduct analysis, kinetic study, and application of response surface methodology for modeling and optimization. *J. Environ. Manage.* 203, 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.072>
- Basu, O.D., Dhawan, S., Black, K., 2016. Applications of biofiltration in drinking water treatment - a review: Review of water treatment biofiltration. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91, 585–595. <https://doi.org/10.1002/jctb.4860>
- Barešová, M., Načeradská, J., Novotná, K., Čermáková, L., Pivokonský, M., 2020. The impact of preozonation on the coagulation of cellular organic matter produced by *Microcystis aeruginosa* and its toxin degradation. *Journal of Environmental Sciences* 98,124–133.
- Baresova, M., Pivokonsky, M., Novotna, K., Naceradska, J., Branyik, T., 2017. An application of cellular organic matter to coagulation of cyanobacterial cells (*Meris-mopedia tenuissima*). *Water Res.* 122, 70–77.
- Blau, T.J., Taylor, J.S., Morris, K.E., Mulford, L.A., 1992. DBP Control by Nanofiltration: Cost and Performance. *J. - Am. Water Works Assoc.* 84, 104–116. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1992.tb05907.x>
- Bodzek, M., 2013. Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 16 (1), 5 - 37.
- Boorman, G.A., Dellarco, V., Dunnick, J.K., Chapin, R.E., Hunter, S., Hauchman, F., Gardner, H., Cox, M., Sills, R.C., 1999. Drinking Water Disinfection Byproducts: Review and Approach to Toxicity Evaluation. *Environ. Health Perspect.* 107, 11.
- Budd, G.C., Hess, A.F., Shorney-Darby, H., Neemann, J.J., Spencer, C.M., Bellamy, J.D., Hargette, P.H., 2004. Coagulation applications for new treatment goals. *J. - Am. Water Works Assoc.* 96, 102–113. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2004.tb10559.x>
- Bull, R.J., Sanchez, I.M., Nelson, M.A., Larson, J.L., Lansing, A.J., 1990. Liver tumor induction in B6C3F1 mice by dichloroacetate and trichloroacetate. *Toxicology* 63, 341–359. [https://doi.org/10.1016/0300-483X\(90\)90195-M](https://doi.org/10.1016/0300-483X(90)90195-M)

- Campinas, M., Rosa, M.J., 2010. Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems. *Water Res.* 44, 1636–1644. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.11.012>
- Chang, E.E., Lin, Y.P., Chiang, P.C., 2001. Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs. *Chemosphere* 43, 1029–1034. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00210-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00210-1)
- Chang, H.H., Tung, H.H., Chao, C.C., Wang, G.S., 2010. Occurrence of haloacetic acids (HAAs) and trihalomethanes (THMs) in drinking water of Taiwan. *Environ. Monit. Assess.* 162, 237–250. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-0792-1>
- Chellam, S., 2000. Effects of Nanofiltration on Trihalomethane and Haloacetic Acid Precursor Removal and Speciation in Waters Containing Low Concentrations of Bromide Ion. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1813–1820. <https://doi.org/10.1021/es991153t>
- Chellam, S., Jacangelo, J.G., Bonacquisti, T.P., Schauer, B.A., 1997. Effect of pretreatment on surface water nanofiltration. *J. - Am. Water Works Assoc.* 89, 77–89. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1997.tb08307.x>
- Chen, C., Zhang, X., Zhu, L., Liu, J., He, W., Han, H., 2008. Disinfection by-products and their precursors in a water treatment plant in North China: Seasonal changes and fraction analysis. *Sci. Total Environ.* 397, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.032>
- Curcio, E., Drioli, E., 2005. Membrane Distillation and Related Operations—A Review. *Sep. Purif. Rev.* 34, 35–86. <https://doi.org/10.1081/SPM-200054951>
- Dojlido, J., Zbieć, E., Świetlik, R., 1999. Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in warsaw waterworks (Poland). *Water Res.* 33, 3111–3118. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00030-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00030-5)
- Egorov, A.I., Tereschenko, A.A., Altshul, L.M., Vartiainen, T., Samsonov, D., LaBrecque, B., Mäki-Paakkanen, J., Drizhd, N.L., Ford, T.E., 2003. Exposures to drinking water chlorination by-products in a Russian city. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 206, 539–551. <https://doi.org/10.1078/1438-4639-00244>
- Fang, J., Yang, X., Ma, J., Shang, C., Zhao, Q., 2010. Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination. *Water Res.* 44, 5897–5906. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.009>
- Font-Ribera, L., Kogevinas, M., Zock, J.-P., Gómez, F.P., Barreiro, E., Nieuwenhuijsen, M.J., Fernandez, P., Lourencetti, C., Pérez-Olabarría, M., Bustamante, M., Marcos, R., Grimalt, J.O., Villanueva, C.M., 2010. Short-Term Changes in Respiratory Biomarkers after Swimming in a Chlorinated Pool. *Environ. Health Perspect.* 118, 1538–1544. <https://doi.org/10.1289/ehp.1001961>
- Gan, W., Guo, W., Mo, J., He, Y., Liu, Y., Liu, W., Liang, Y., Yang, X., 2013. The occurrence of disinfection by-products in municipal drinking water in China's Pearl River Delta and a multipathway cancer risk assessment. *Sci. Total Environ.* 447, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.091>
- Golfinoopoulos, S.K., Nikolaou, A.D., 2005. Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece. *Desalination* 176, 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.029>

- Gregor, J.E., Nokes, C.J., Fenton, E., 1997. Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. *Water Res.* 31, 2949–2958. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00154-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00154-1)
- Gutsche, C.D., 2011. The Reaction of Diazomethane and its Derivatives with Aldehydes and Ketones, in: John Wiley & Sons, Inc. (Ed.), *Organic Reactions*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp. 364–430. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or008.08>
- Henderson, R.K., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2010. The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. *Water Res.* 44 (12), 3617–3624.
- Henderson, R. K., Parsons, S. A., Jefferson, B. (2008): The impact of algal properties and preoxidation on solid-liquid separation of algae. *Water Research* 42(8–9), 1827–1845.
- Hu, W.C., Wu, C.D., Jia, A.Y., Chen, F., 2015. Enhanced coagulation for treating slightly polluted algae-containing raw water of the Pearl River combining ozone pre-oxidation with polyaluminum chloride (PAC). *Desalination Water Treat.* 56, 1698–1703. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.954003>
- Hua, G., Reckhow, D.A., 2007. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Res.* 41, 1667–1678. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.032>
- International Agency for Research on Cancer, 2021. IARC monograph on the identification of carcinogenic hazards to human
- Janda, V. Pech, P. Pechová, M.: *Dezinfekce vody a její nežádoucí vedlejší produkty*. *Kvasný Průmysl*.50, 2004, č.11–12, s.335–340.
- Kim, J., Chung, Y., Shin, D., Kim, M., Lee, Y., Lim, Y., Lee, D., 2003. Chlorination by-products in surface water treatment process. *Desalination* 151, 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00967-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00967-0)
- Koivusalo, M., Jaakkola, J.J., Vartiainen, T., Hakulinen, T., Karjalainen, S., Pukkala, E., Tuomisto, J., 1994. Drinking water mutagenicity and gastrointestinal and urinary tract cancers: an ecological study in Finland. *Am. J. Public Health* 84, 1223–1228. <https://doi.org/10.2105/AJPH.84.8.1223>
- Koivusalo, M., Vartiainen, T., 1997. Drinking Water Chlorination By-Products And Cancer. *Rev. Environ. Health* 12. <https://doi.org/10.1515/REVEH.1997.12.2.81>
- Kurajica, L., Ujević Bošnjak, M., Novak Stankov, M., Kinsela, A.S., Štiglic, J., Waite, D.T., Capak, K., 2020. Disinfection by-products in Croatian drinking water supplies with special emphasis on the water supply network in the city of Zagreb. *J. Environ. Manage.* 276, 111360. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111360>
- Lainé, J.-M., Jacangelo, J.G., Cummings, E.W., Carns, K.E., Mallevialle, J., 1993. Influence of Bromide on Low-Pressure Membrane Filtration for Controlling DBPs in Surface Waters. *J. - Am. Water Works Assoc.* 85, 87–99. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1993.tb06012.x>

- LeChevallier, M.W., Becker, W.C., Schorr, P., Lee, R.G., 1992. Evaluating the Performance of Biologically Active Rapid Filters. *J. - Am. Water Works Assoc.* 84, 136–146. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1992.tb07339.x>
- Li, L., Gao, N., Deng, Y., Yao, J., Zhang, K., 2012. Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystic aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor & taste compounds. *Water Res.* 46, 1233–1240. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.026>
- Liang, L., Singer, P.C., 2003. Factors Influencing the Formation and Relative Distribution of Haloacetic Acids and Trihalomethanes in Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2920–2928. <https://doi.org/10.1021/es026230q>
- Linder, R., 1995. Dibromoacetic Acid Affects Reproductive Competence and Sperm Quality in the Male Rat. *Fundam. Appl. Toxicol.* 28, 9–17. <https://doi.org/10.1006/faat.1995.1140>
- Linder, R.E., Klinefelter, G.R., Strader, L.F., Suarez, J.D., Roberts, N.L., 1997. Spermatotoxicity of dichloroacetic acid. *Reprod. Toxicol.* 11, 681–688. [https://doi.org/10.1016/S0890-6238\(97\)00031-2](https://doi.org/10.1016/S0890-6238(97)00031-2)
- Luben, T.J., Olshan, A.F., Herring, A.H., Jeffay, S., Strader, L., Buus, R.M., Chan, R.L., Savitz, D.A., Singer, P.C., Weinberg, H.S., Perreault, S.D., 2007. The Healthy Men Study: An Evaluation of Exposure to Disinfection By-Products in Tap Water and Sperm Quality. *Environ. Health Perspect.* 115, 1169–1176. <https://doi.org/10.1289/ehp.10120>
- MacLehose, R.F., Savitz, D.A., Herring, A.H., Hartmann, K.E., Singer, P.C., Weinberg, H.S., 2008. Drinking Water Disinfection By-Products and Time to Pregnancy. *Epidemiology* 19, 451–458. <https://doi.org/10.1097/EDE.0b013e31816a23eb>
- Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83, 1431–1442. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.018>
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M. (2010): Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. *Advances in Colloid and Interface Science* 159(2), 189–197.
- Melnick, R.L., Nyska, A., Foster, P.M., Roycroft, J.H., Kissling, G.E., 2007. Toxicity and carcinogenicity of the water disinfection byproduct, dibromoacetic acid, in rats and mice. *Toxicology* 230, 126–136. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2006.11.006>
- Moser, V.C., Phillips, P.M., McDaniel, K.L., MacPhail, R.C., 1999. Behavioral Evaluation of the Neurotoxicity Produced by Dichloroacetic Acid in Rats 11 Portions of this research were presented at the annual Society of Toxicology meeting (*The Toxicologist* 13:252; 1993) and at the ILSI Workshop on Disinfection By-Products, 1995. *Neurotoxicol. Teratol.* 21, 719–731. [https://doi.org/10.1016/S0892-0362\(99\)00029-X](https://doi.org/10.1016/S0892-0362(99)00029-X)
- Nikolaou, A.D., Golfinopoulos, S.K., Lekkas, T.D., 2002. Formation of organic by-products during chlorination of natural waters. *J Env. Monit* 4, 910–916. <https://doi.org/10.1039/B202965K>

- Nissinen, T.K., Miettinen, I.T., Martikainen, P.J., Vartiainen, T., 2002. Disinfection by-products in Finnish drinking waters. *Chemosphere* 48, 9–20. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00034-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00034-6)
- Pan, Y., Zhang, X., Li, Y., 2016. Identification, toxicity and control of iodinated disinfection byproducts in cooking with simulated chlor(am)inated tap water and iodized table salt. *Water Res.* 88, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.002>
- Pivokonsky, M., Naceradska, J., Kopecka, I., Baresova, M., Jefferson, B., Li, X., et al., 2016. The impact of algogenic organic matter on water treatment plant operation and water quality: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Tech.* 46 (4), 291–335 .
- Pivokonský, M., Načeradská, J., Brabenec, T., Novotná, K., Barešová, M., Janda, V. (2015): The impact of interactions between algal organic matter and humic substances on coagulation. *Water Research* 84, 278–285.
- Rodriguez, Manuel J., Serodes, J., Roy, D., 2007a. Formation and fate of haloacetic acids (HAAs) within the water treatment plant. *Water Res.* 41, 4222–4232. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.048>
- Rodriguez, Manuel J, Sérodes, J.-B., Levallois, P., Proulx, F., 2007b. Chlorinated disinfection by-products in drinking water according to source, treatment, season, and distribution location. *J. Environ. Eng. Sci.* 6, 355–365. <https://doi.org/10.1139/s06-055>
- Safarikova, J., Baresova, M., Pivokonsky, M., Kopecka, I., 2013. Influence of peptides and proteins produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* on the coagulation of turbid waters. *Sep. Purif. Technol.* 118, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.06.049>
- Sammakia, T., 2001. Diazomethane, in: John Wiley & Sons, Ltd (Ed.), *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, p. rd017. <https://doi.org/10.1002/047084289X.rd017>
- Savitz, D.A., 2012. Invited Commentary: Biomarkers of Exposure to Drinking Water Disinfection By-Products--Are We Ready Yet? *Am. J. Epidemiol.* 175, 276–278. <https://doi.org/10.1093/aje/kwr420>
- Sawyer, D.T., Hage, J.P., Sobkowiak, A., 1995. Iron(II)-Induced Activation of 1:1 HOOH/HCl for the Chlorohydroxylation of Olefins and the Chlorination of Hydrocarbons: Chlorinated Fenton Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 106–109. <https://doi.org/10.1021/ja00106a013>
- Scholz, M., Martin, R.J., 1997. Ecological equilibrium on biological activated carbon. *Water Res.* 31, 2959–2968. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00155-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00155-3)
- Sérodes, J.-B., Rodriguez, M.J., Li, H., Bouchard, C., 2003. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada). *Chemosphere* 51, 253–263. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00840-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00840-8)
- Sharp E L, Jarvis P, Parsons S A, et al. The impact of zeta potential on the physical properties of ferric-NOM flocs. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 3934–3940

Singer, P.C., Chang, S.D., 1989. Correlations Between Trihalomethanes And Total Organic Halides Formed During Water Treatment. J. - Am. Water Works Assoc. 81, 61–65. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1989.tb03260.x>

Speth, T.F., Miltner, R.J., 1990. Technical Note: Adsorption Capacity of GAC for Synthetic Organics. J. - Am. Water Works Assoc. 82, 72–75. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1990.tb06922.x>

Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, Washington, DC, 1998.

Sun, X., Chen, M., Wei, D., Du, Y., 2019. Research progress of disinfection and disinfection by-products in China. J. Environ. Sci. 81, 52–67. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.02.003>

Tang, X., Zheng, H., Gao, B., Zhao, C., Liu, B., Chen, W., Guo, J. (2017): Interactions of specific extracellular organic matter and polyaluminium chloride and their roles in the algae-polluted water. Journal of Hazardous Materials 332, 1–9.

United States Environmental Protection Agency, *Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water*—Supplement III. EPA-600/R-95/131, 1995.

United States Environmental Protection Agency, *Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water*—Supplement II. EPA-600/R-92/129, 1992.

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.

Uyak, V., Ozdemir, K., Toroz, I., 2008. Seasonal variations of disinfection by-product precursors profile and their removal through surface water treatment plants. Sci. Total Environ. 390, 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.09.046>

Villanueva, C.M., Castaño-Vinyals, G., Moreno, V., Carrasco-Turigas, G., Aragonés, N., Boldo, E., Ardanaz, E., Toledo, E., Alzibar, J.M., Zaldua, I., Azpiroz, L., Goñi, F., Tardón, A., Molina, A.J., Martín, V., López-Rojo, C., Jiménez-Moleón, J.J., Capelo, R., Gómez-Acebo, I., Peiró, R., Ripoll, M., Gracia-Lavedan, E., Nieuwenhuysen, M.J., Rantakokko, P., Goslan, E.H., Pollán, M., Kogevinas, M., 2012. Concentrations and correlations of disinfection by-products in municipal drinking water from an exposure assessment perspective. Environ. Res. 114, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.02.002>

Wei, J., Ye, B., Wang, W., Yang, L., Tao, J., Hang, Z., 2010. Spatial and temporal evaluations of disinfection by-products in drinking water distribution systems in Beijing, China. Sci. Total Environ. 408, 4600–4606. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.053>

Westerhoff, P., Chao, P., Mash, H., 2004. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. Water Res. 38, 1502–1513. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.12.014>

World Health Organization, 2017. Guidelines for Drinking-water Quality

- Widrig, D.L., Gray, K.A., McAuliffe, K.S., 1996. Removal of algal-derived organic material by preozonation and coagulation: Monitoring changes in organic quality by pyrolysis-GC-MS. *Water Res.* 30 (11), 2621–2632.
- Williams, D.T., LeBel, G.L., Benoit, F.M., 1997. Disinfection by-products in Canadian drinking water. *Chemosphere* 34, 299–316. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(96\)00378-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(96)00378-5)
- Xie, S.-H., Li, Y.-F., Tan, Y.-F., Zheng, D., Liu, A.-L., Xie, H., Lu, W.-Q., 2011. Urinary trichloroacetic acid levels and semen quality: A hospital-based cross-sectional study in Wuhan, China. *Environ. Res.* 111, 295–300. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2010.12.010>
- Xie, Y., 2003. *Disinfection Byproducts in Drinking Water: Formation, Analysis, and Control*. CRC Press.
- Xie, Y., 2001. Analyzing Haloacetic Acids Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Water Res.* 35, 1599–1602. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00397-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00397-3)
- Xie, Y., Rashid, I., Zhou, H. “Joe”, Gammie, L., 2002. Acidic Methanol Methylation for HAA Analysis: Limitations and Possible Solutions. *J. - Am. Water Works Assoc.* 94, 115–122. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2002.tb10235.x>
- Yan, M., Wang, D., Qu, J., Ni, J., Chow, C.W.K., 2008. Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization. *Water Res.* 42, 2278–2286. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.12.006>
- Zazouli, M.A., Kalankesh, L.R., 2017. Removal of precursors and disinfection by-products (DBPs) by membrane filtration from water; a review. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 15, 25. <https://doi.org/10.1186/s40201-017-0285-z>
- Zeng, Q., Wang, Y.-X., Xie, S.-H., Xu, L., Chen, Y.-Z., Li, M., Yue, J., Li, Y.-F., Liu, A.-L., Lu, W.-Q., 2014. Drinking-Water Disinfection By-products and Semen Quality: A Cross-Sectional Study in China. *Environ. Health Perspect.* 122, 741–746. <https://doi.org/10.1289/ehp.1307067>
- Zhai, H., Zhang, X., 2011. Formation and Decomposition of New and Unknown Polar Brominated Disinfection Byproducts during Chlorination. *Environ. Sci. Technol.* 45, 2194–2201. <https://doi.org/10.1021/es1034427>
- Zhang, Y., Collins, C., Graham, N., Templeton, M.R., Huang, J., Nieuwenhuijsen, M., 2010. Speciation and variation in the occurrence of haloacetic acids in three water supply systems in England: Speciation and variation in occurrence of HAAs. *Water Environ. J.* 24, 237–245. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2009.00200.x>
- Zhou, H. “Joe”, Xie, Y.F., 2002. Using BAC for HAA removal PART 1: BATCH STUDY. *J. - Am. Water Works Assoc.* 94, 194–200. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2002.tb09463.x>
- Zhou, W.-S., Xu, L., Xie, S.-H., Li, Y.-L., Li, L., Zeng, Q., Du, Y.-K., Lu, W.-Q., 2012. Decreased birth weight in relation to maternal urinary trichloroacetic acid levels. *Sci. Total Environ.* 416, 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.10.073>