

HALOGENOCTOVÉ KYSELINY V PITNÉ VODĚ V ČESKÉ REPUBLICĚ

Ing. Ivana Pomykačová, Veronika Svobodová, Mgr. Jan Runštuk, Ing. Václav Čadek, MUDr. František Kožíšek, CSc., Ing. Daniel W. Gari, PhD.

Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, Praha 10, 100 42, tel. 267082302, voda@szu.cz

Úvod

V pitné vodě se mohou vyskytnout i jiné nebezpečné látky než je okruh několika desítek ukazatelů zahrnutých do příslušné legislativy, které odléhají pravidelnému monitorovacímu programu. Zatímco u tisíců nejrůznějších látek používaných člověkem a uvolňovaných do životního prostředí jde o předpoklad spíše hypotetický, v případě směsi látek označovaných jako vedlejší produkty dezinfekce víme, že se tyto látky v případě aplikace chemické dezinfekce v pitné vodě vyskytují, a je jen otázka, v jakém složení a v jakém množství. V poslední době se např. často diskutuje otázka, zda rutinně sledovaný zástupce této směsi – trihalogenmethany (THM) – je schopen být účinným indikátorem pro ostatní látky, které se mohou v této směsi vyskytnout ve významném množství. V této souvislosti se hovoří zejména o haloctových kyselinách.

Halogenoctové kyseliny (dále jen HAA – z anglického **haloacetic acids**) jsou skupinou organických látek odvozených od kyseliny octové (CH₃COOH), ve které je minimálně jeden atom vodíku, vázaný na uhlík, nahrazen atomem či atomy halogenu (fluor, chlor, brom, jód). V pitných vodách vznikají jako vedlejší produkt dezinfekce, především při dezinfekci chlorem a jinými silnými oxidačními činidly jejich reakcí s organickými látkami přirozeně přítomnými v surových vodách. Jsou-li v surové vodě přítomny i bromidy, mohou vznikat i bromované HAA. Spektrum vedlejších produktů dezinfekce je velmi různorodé a místně specifické. Při použití chloru jako vedlejší produkty dezinfekce s nejvyšší koncentrací vznikají obvykle trihalogenmethany (THM), koncentrace vzniklých HAA ale mohou být často srovnatelné, v některých případech může být poměr i opačný [1]. V takovém případě by THM nemusely plnit svou indikátorovou funkci. Z publikovaných údajů vyplývá, že koncentrace HAA v pitné vodě se nejčastěji pohybují v rozmezí jednotek až desítek µg/l. Údaje o obsahu těchto látek v pitné vodě distribuované veřejnými vodovody v České republice nebyly zatím k dispozici.

Z tohoto důvodu byl proveden screeningový monitoring výskytu halogenoctových kyselin v pitných vodách České republiky jako základ pro vyhodnocení jejich zdravotního rizika a doporučení, zda mají či nemají být zařazeny mezi rutinně a povinně sledované ukazatele.

Zdravotní rizika HAA

S ohledem na současné znalosti může mít dlouhodobá konzumace pitné vody s vyšší koncentrací HAA negativní vliv na reprodukci, zvýšit riziko výskytu rakoviny a vývojových vad. Podle metodiky IARC je kyselina dichloroctová (DCAA) zařazena do skupiny 2B (pravděpodobný lidský karcinogen), protože existují důkazy karcinogenity na laboratorní zvířata, ale zatím nejsou žádná spolehlivá data o karcinogenitě u lidí, a do

skupiny 3 (neklasifikován jako lidský karcinogen) jsou zařazeny kyselina monochloroctová (MCAA) a trichloroctová (TCAA). Vliv na reprodukci (snížení počtu spermií) u zvířat byl pozorován při expozici chlorovanými a bromovanými HAA. Imunotoxicita byla pozorována u myši exponovaných bromovaným HAA.

Hodnota TDI¹ pro TCAA byla stanovena na 32,5 µg/kg tělesné váhy/den, hodnota TDI pro DCAA představuje 7,6 µg/kg/den, hodnota TDI pro ostatní HAA není ze strany WHO pro nedostatek podkladů stanovena [2]. Americká U.S.EPA stanovila referenční dávky (RfD – obdoba TDI) pro CAA 2 µg/kg/den [3], DCAA 4 µg/kg/den a pro TCAA 30 µg/kg/den [4]. Koncentrace DCAA ve vodě 70 µg/l se podle EPA pojí s rizikem rakoviny ve výši 10⁻⁴ [4], což by ovšem znamenalo, že pokud bychom chtěli aplikovat hladinu rizika přísnější (10⁻⁶ – což je hodnota u nás oficiálně považována za přijatelnou), znamenalo by to limit pro DCAA 0,7 µg/l!

Podobně jako u jiných těžkých organických látek také u HAA je z hlediska expozice riziková nejen ingesce (požití), ale i inhalace a kožní absorpce během mytí, sprchování a jiném domácím užití vody. Kožní absorpce HAA je naštěstí mnohem nižší (cca 20x) než u THM [5].

Povinné sledování HAA včetně limitní hodnoty bylo zatím zavedeno pravděpodobně jen v USA, ale několik dalších zemích o tomto kroku uvažuje. U.S.EPA stanovila nejvyšší přípustnou hodnotu pro tzv. HAA5 (suma kyselin monochloroctové, dichloroctové, trichloroctové, monobromoctové a dibromoctové) ve výši 60 µg/l.

Metodika

V rámci Systému monitorování zdravotního stavu ve vztahu k životnímu prostředí (Subprojekt II – Pitná voda) bylo ve spolupráci se Zdravotními ústavy (ZÚ) celé ČR provedeno monitorování halogenoctových kyselin v pitné vodě.

Ve třinácti krajích (mimo Prahu) bylo vybráno osm různých odběrových míst. Konkrétní místa vybírali pracovníci ZÚ. Bylo požadováno, aby odběry byly provedeny pokud možno z různých vodovodů. Nebylo-li osm vodovodů k dispozici, odebíraly se dva či více vzorků z jednoho (největšího) vodovodu z různých, pokud možno vzájemně vzdálených míst sítě.

Bylo-li k dispozici více než osm vodovodů, byly vybrány ty, které zásobují největší množství obyvatel. Dalším požadavkem bylo dodržení poměru zdrojů vod podzemní : povrchová 3:5. Tímto bylo dosaženo co nejrozmanitějšího zastoupení vzorků vody. Vzorky z vybraných míst byly odebírány v roce 2006 a 2007. V ojedinělých případech bylo vybráno jiné odběrové místo než v předešlém roce, případně u stejného odběrového místa bylo uvedeno použití jiného způsobu desinfekce, jiného koagulantu apod.

Odběr vzorků

Odběr vzorků vody pro stanovení HAA byl prováděn v obou letech stejným způsobem do 250 ml skleněných vzorkovnic se zábrusem, do kterých byl přidán chlorid amonný

¹ Tolerable daily intake (**tolerovatelný denní příjem**) je denní dávka dané látky, kterou ještě může organismus dlouhodobě přijímat (dohromady ze všech zdrojů: z pitné vody, z potravy či z ovzduší) bez ohrožení zdraví (vyjadřuje se jako mg dané látky na kg tělesné hmotnosti za den).

(20 mg) pro stabilizaci analytů. Vzorkovnice byly obalovány do hliníkových fólií pro omezení přímého slunečního světla. Společně s těmito vzorky vody byly ze stejných odběrových míst odebírány také vzorky pro stanovení těkavých organických látek do dvou EPA vzorkovnic a na místě bylo provedeno stanovení volného chloru a teploty vody.

Vzorkaři provedli zápis do připravených formulářů, kde zaznamenávali identifikační údaje o odběrovém místě, data a času odběru, naměřených hodnotách volného chloru a teploty vody a údaje o zdroji a typu desinfekční úpravy odebírané vody (např. povrchová voda, plynný chlor). Vzorky byly přepravovány v chladících boxech a do doby stanovení uchovávány v chladničce. Chlorid amonný, EPA vzorkovnice pro těkavé organické látky a vzorkovnice pro HAA byly dodány ze SZÚ (případně vráceny výměnou).

Metody stanovení HAA a THM

Ze skupiny halogenoctových kyselin byly stanovovány kyseliny chloroctová (CAA), dichloroctová (DCAA), trichloroctová (TCAA), bromoctová (BAA) a dibromoctová (DBAA). V roce 2007 byla pro stanovení HAA použita jiná metoda než v roce 2006. V prvním roce vycházela metoda stanovení z postupu standardní metody EPA 552.1 [6], dále rozvedené Yuefeng Xie [7]. V druhém roce metoda popsána v ČSN EN ISO 23631 [8]. V obou případech se HAA nejprve vyextrahují z vody pomocí MTBE a následně převádí na methylestery, které jsou poté stanovovány metodou GC/MS. Jednotlivé metody se liší v použití derivatizačního činidla, v prvním případě je použit methanol v druhém případě diazomethan.

Mez detekce (MD) metody byla v roce 2006 pro všechny analyty 1,0 µg/l a rozšířená nejistota 25 %. V roce 2007 se úpravou metody dosáhlo meze detekce 0,2 µg/l, rozšířená nejistota zůstala 25 %.

Trihalogenmethany (trichlormethan CHCl_3 , bromdichlormethan CHBrCl_2 , dibromchlormethan CHBr_2Cl , tribrommethan CHBr_3) byly stanovovány v obou letech akreditovanou metodou GC/ECD, GC/FID se zakoncentrovací technikou Purge&Trap. Trihalogenmethany jsou ze vzorku vody izolovány extrakcí plynem, zachyceny na pevném sorbentu Carbopack B/Carboxen 1000 & 1001 a poté tepelně desorbovány přímo na kapilární kolonu plynového chromatografu s detekcí FID + ECD.

Mez detekce metody byla pro všechny analyty 0,1 µg/l a rozšířená nejistota 15 %.

Výsledky

Bylo odebráno 99 vzorků v každém roce; celkem tedy 198 vzorků, ale z technických důvodů bylo na stanovení HAA analyzováno jen 197 vzorků a na stanovení THM jen 159 vzorků. V tabulce 1 jsou shrnuty základní údaje o odběrových místech co do typu zdroje a použité úpravy vody; v tabulkách 2 a 3 pak naměřené hodnoty THM a HAA.

Tabulka 1. Základní údaje o odběrových místech a úpravě vody

| zdroj | počet 2006/07 | | volný chlor | počet 2006/07 | | desinfekce | počet 2006/07 | | Koagulace | počet 2006/07 | |
|-----------|---------------|----|--------------|---------------|----|--------------|---------------|----|-----------|---------------|----|
| | | | | | | | | | | | |
| podzemní | 43 | 45 | < 0.05 | 64 | 59 | plynný chlor | 63 | 71 | ano | 40 | 37 |
| povrchová | 42 | 38 | 0.05<c< 0.10 | 19 | 17 | chlornan | 17 | 13 | Bez | 44 | 52 |
| smíšená | 14 | 12 | 0.10<c< 0.20 | 10 | 15 | chlordioxid | 14 | 7 | Neuvedeno | 15 | 10 |
| | | | > 0.20 | 6 | 8 | další | 5 | 5 | | | |

Tabulka 2. Výsledky stanovení trihalogenmethanů v letech 2006 a 2007

| THM | počet vzorků celkem | | počet měřených vzorků | | počet nálezů nad MD | | průměr z nálezů nad MD (µg/l) | | maximální hodnota (µg/l) | |
|----------------------|---------------------|------|-----------------------|------|---------------------|------|-------------------------------|------|--------------------------|------|
| | 2006 | 2007 | 2006 | 2007 | 2006 | 2007 | 2006 | 2007 | 2006 | 2007 |
| CHCl ₃ | 99 | 99 | 77 | 82 | 71 | 78 | 9,3 | 8,9 | 53,7 | 42,1 |
| CHBrCl ₂ | 99 | 99 | 77 | 82 | 66 | 73 | 3,0 | 3,1 | 17,8 | 11,6 |
| CHBr ₂ Cl | 99 | 99 | 77 | 82 | 56 | 58 | 1,6 | 1,4 | 5,35 | 4,2 |
| CHBr ₃ | 99 | 99 | 77 | 82 | 34 | 38 | 0,7 | 1,3 | 3,05 | 4,9 |
| suma THM | 99 | 99 | 77 | 82 | 75 | 79 | 13,2 | 13,3 | 70,7 | 48 |

Tabulka 3. Výsledky stanovení halogenoctových kyselin v letech 2006 a 2007

| HAA | počet vzorků celkem | | počet měřených vzorků | | počet nálezů nad MD | | průměr z nálezů nad MD (µg/l) | | maximální hodnota (µg/l) | |
|-----------------|---------------------|------|-----------------------|------|---------------------|------|-------------------------------|------|--------------------------|------|
| | 2006 | 2007 | 2006 | 2007 | 2006 | 2007 | 2006 | 2007 | 2006 | 2007 |
| CAA | 99 | 99 | 99 | 98 | 61 | 71 | 7,9 | 6,8 | 25,2 | 22,5 |
| DCAA | 99 | 99 | 99 | 98 | 56 | 66 | 3,7 | 2,8 | 17,0 | 8,9 |
| TCAA | 99 | 99 | 99 | 98 | 44 | 55 | 2,5 | 1,3 | 7,8 | 3,4 |
| BAA | 99 | 99 | 99 | 98 | 27 | 35 | 3,5 | 1,6 | 8,2 | 4,2 |
| DBAA | 99 | 99 | 99 | 98 | 17 | 23 | 2,4 | 1,2 | 5,6 | 2,5 |
| suma HAA | 99 | 99 | 99 | 98 | 63 | 71 | 14,9 | 11,6 | 41,2 | 30,4 |

Z výsledků vyplývá, že počet nálezů HAA nad mezí detekce (MD) je nejvyšší u CAA (cca 2/3 nálezů) a klesá v pořadí DCAA – TCAA – BAA – DBAA až po cca 1/5 nálezů u DBAA. Průměrné hodnoty z nálezů nad MD se pohybují v řádu jednotek µg/l, s výjimkou CAA byla jen v jednom případě (u DCAA) překročena hodnota 10 µg/l. U CAA bylo 37 nálezů (18,7 %) vyšších než 10 µg/l, nicméně i zde se průměrná hodnota pohybuje okolo 7 µg/l.

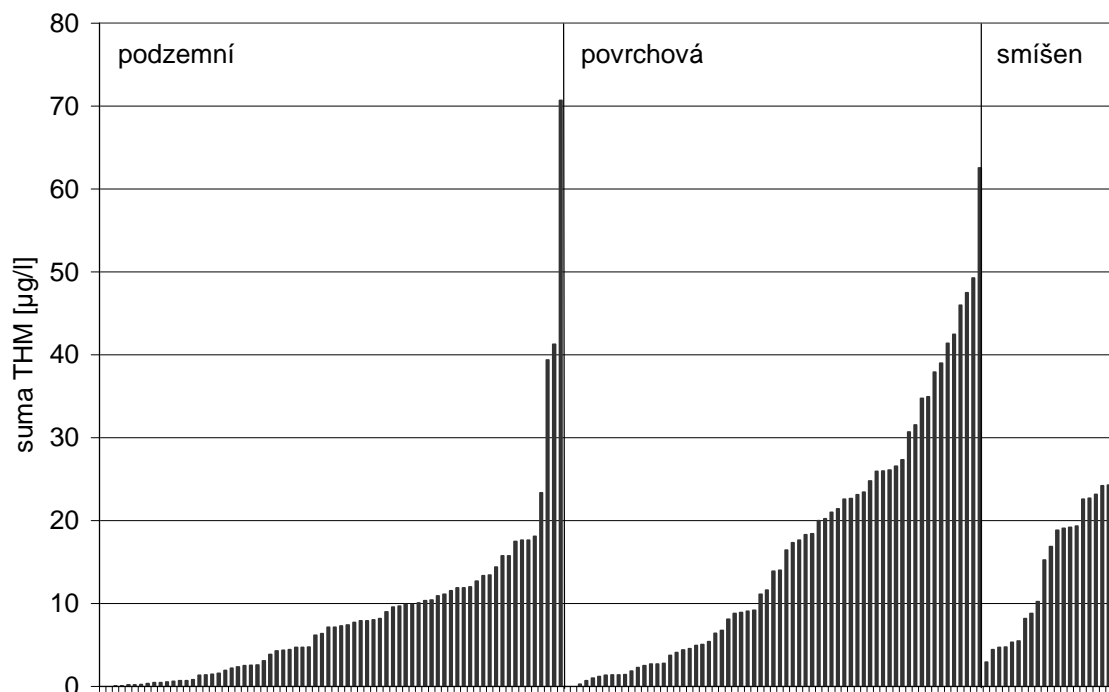
Nejvyšší hodnoty CAA byly nalezeny u vzorků povrchové vody, kde se používá k desinfekci plynný chlor. V roce 2006 to bylo ve vodovodu P. (25,2 µg/l), v roce 2007 ve vodovodu S. (22,5 µg/l). Výsledky ostatních ukazatelů u těchto vodovodů jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4. Výsledky u vzorků s maximální hodnotou CAA v jednotlivých letech (hodnoty v µg/l, volný chlor – mg/l)

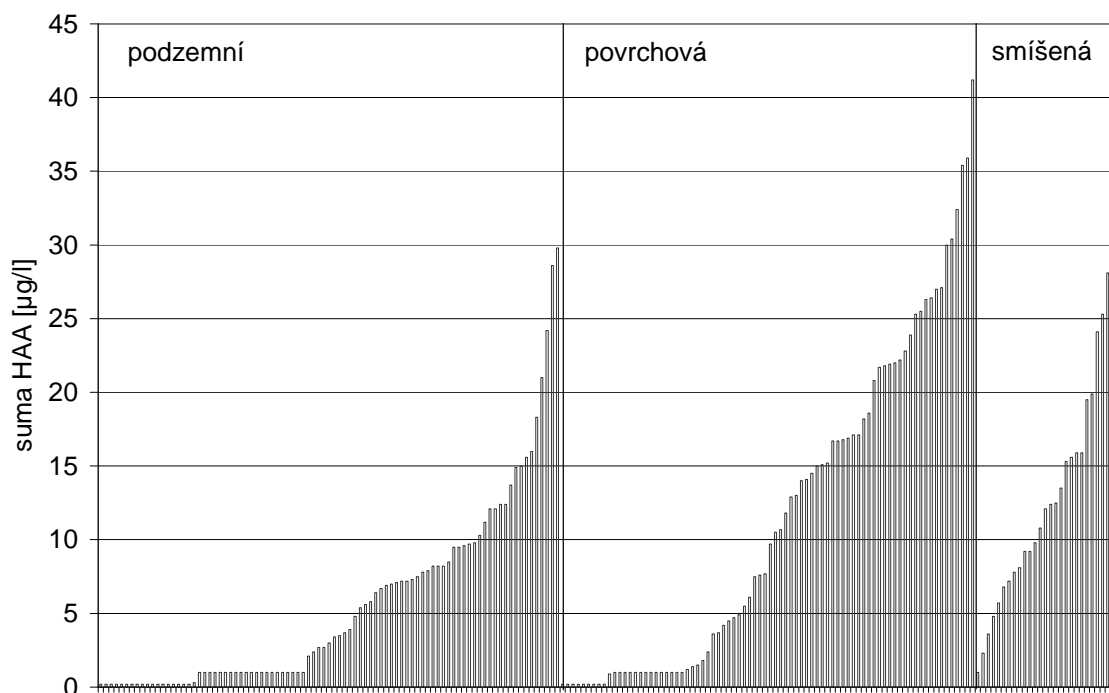
| | Cl ₂ | CHCl ₃ | CHBrCl ₂ | CHBr ₂ Cl | CHBr ₃ | CAA | DCAA | TCAA | BAA | DBAA |
|-----------------|-----------------|-------------------|---------------------|----------------------|-------------------|------|------|------|-------|-------|
| Vodovod P. 2006 | 0,07 | 43,95 | 5,0 | 0,3 | < 0,1 | 25,2 | 8,9 | 1,8 | < 1,0 | < 1,0 |
| Vodovod P. 2007 | 0,05 | 20,3 | 2,8 | < 0,1 | < 0,1 | 14,7 | 5,9 | 1,6 | < 0,2 | < 0,2 |
| Vodovod S. 2006 | 0 | 29,9 | 4,55 | 0,3 | < 0,1 | 13,8 | 4,8 | 6,7 | < 1,0 | < 1,0 |
| Vodovod S. 2007 | 0,05 | 42,1 | 5,0 | 0,4 | < 0,1 | 22,5 | 2,5 | 2,1 | < 0,2 | < 0,2 |

Porovnáme-li četnost nálezů nad MD mezi THM a HAA, pak zjišťujeme, že THM se nacházejí mnohem častěji (v 97 % oproti 68 % u HAA), ale když už porovnáme průměrné koncentrace sum THM a HAA z nálezů nad MD, panuje zde vzácná shoda (13,25 µg/l). To je dost překvapivé, nicméně ve vztahu k limitním hodnotám jde o výsledek dost příznivý.

Zajímavé je srovnání nálezů THM a HAA ve vztahu ke složení vody a vzájemný poměr HAA/THM. Dle očekávání jsou koncentrace i výskyt THM a HAA nejvyšší u zdrojů povrchové vody, následované zdroji smíšenými a podzemními. Překvapivé jsou však některé relativně velmi vysoké nálezy u pitné vody vyrobené z vody podzemní. Viz obrázek 1 a 2.



Obrázek 1. Nálezy sumy THM v letech 2006 a 2007 podle zdroje surové vody



Obrázek 2. Nálezy sumy HAA v letech 2006 a 2007 podle zdroje surové vody

Procento zastoupení sumy HAA v sumě THM (u jednotlivých vzorků) se lišilo v letech 2006 a 2007. Zatímco v roce 2006 byla u poloviny (hodnocených) vzorků (celkem 48) suma HAA vyšší než suma THM, v roce 2007 to byla jen čtvrtina. Obecně není možné vysledovat trend, že u některého typu zdrojů byla situace výrazně odlišná. Některé výjimečné vzorky, kde např. suma HAA byla 3-4 x vyšší než suma THM, si zaslouží podrobnější zhodnocení použitých způsobů úpravy, popř. podrobnější charakteristiku surové vody.

Zajímavé je rovněž porovnání % zastoupení chloroformu v sumě THM. Zatímco vody vyrobené z povrchových zdrojů poskytují celkem homogenní obraz (okolo 80 %), u zdrojů podzemních a smíšených existuje výrazná variabilita od < 10 % do téměř 100 %.

Závěr

V rámci Systému monitorování zdravotního stavu ve vztahu k životnímu prostředí byl proveden screeningový monitoring halogenoctových kyselin (HAA) v pitných vodách 94 vodovodů České republiky. Asi v 1/3 vzorků nebyly žádné HAA (nad mezí detekce) zjištěny, v ostatních případech se zjištěné nálezy jednotlivých HAA v průměru pohybují do 10 µg/l, suma pěti HAA okolo 13 µg/l. Ve vztahu k limitu U.S.EPA (60 µg/l) nebo předběžného návrhu pro revizi evropské směrnice 98/83/ES (80 µg/l [9]) jde o nálezy relativně velmi příznivé.

Ovšem ve vztahu k THM jako používanému indikátoru skupiny vedlejších produktů dezinfekce je situace méně jasná. I když se HAA vyskytují v méně vzorcích než THM, v případě pozitivních nálezů u cca 25-50 % vzorků je obsah (suma) HAA vyšší než THM. Bude nutno analyzovat příčiny/faktory určující vyšší tvorbu HAA a případně u těchto typů vod či úprav doporučit sledování HAA jako nového ukazatele. A nadále platí obecná zásada, vyjádřená jak v evropské směrnici i české vyhlášce, že obsah vedlejších produktů dezinfekce by měl být pomocí vhodných opatření minimalizován při zachování mikrobiologické kvality pitné vody.

Literatura

- [1] Williams DT, LeBel GL, Benoit FM. Disinfection by-products in Canadian drinking water. *Chemosphere* 34, 1997, s.299–316.
- [2] WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. Vol. 1. 3rd ed. WHO, Geneva 2004.
- [3] EPA Region III. Risk-Based Concentration Table 10/11/2007. <http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/index.htm>.
- [4] U.S.EPA. 2006 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. EPA 822-R-06-013.
- [5] Xu X, Mariano TM, Laskin JD, Weisel CP. Percutaneous absorption of trihalomethanes, haloacetic acids, and halo ketones. *Tox Appl Pharmacol* 184, 2002, 19-26.
- [6] EPA 552.1 Standard Method. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by ion-exchange liquid-solid extraction and gas chromatography with electron capture detector.
- [7] Yuefeng Xie: Analyzing haloacetic acids using gas chromatography/mass spectrometry. *Water research* 25, 2001, s.1599-1602.
- [8] ČSN EN ISO 23631: Jakost vod. Stanovení dalaponu, kyseliny trichloroctové a vybraných halogenoctových kyselin. Metoda plynové chromatografie (detekce GC-ECD a/nebo GC-MS) po extrakci kapalina-kapalina a po derivatizaci.
- [9] Jorgensen C, Boyd HB, Fawell J, Hydes O. Establishment of a list of chemical parameters for the revision of the Drinking Water Directive. DHI 2008.