

## VLIV SEDIMENTŮ V DISTRIBUČNÍ SÍTI PITNÉ VODY NA TVORBU THM

**Prof. Ing. Alexander Grünwald, CSc.<sup>1)</sup>, Ing. Klára Menšíková<sup>2)</sup>,  
Prof. Ing. Václav Janda, CSc.<sup>2)</sup>, Doc. Ing. Nina Strnadová, CSc.<sup>2)</sup>**

<sup>1)</sup> ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Katedra zdravotního inženýrství, Thákurova 7,  
166 29 Praha 6, e-mail: [grunwald@fsy.cvut.cz](mailto:grunwald@fsy.cvut.cz)

<sup>2)</sup> VŠCHT Praha, Ústav technologie vody a prostředí VŠCHT Praha, Technická 5,  
166 28 Praha 6,  
e-mail: [jandav@vscht.cz](mailto:jandav@vscht.cz)

### Úvod

V každé distribuční síti pitné vody dochází k usazování nerozpuštěných látek, pocházejících jak z vlastního procesu úpravy tak z procesů probíhajících v potrubí. Nerozpuštěné látky z procesu úpravy vody jsou tvořeny zejména částicemi náplně filtrů (písek, antracit, aktivní uhlí) příp. vločkami hydratovaných oxidů železa nebo hliníku, pocházejícími z praní filtrů příp. tvořenými dodatečnou flokulací v upravené vodě. V potrubí mohou nerozpuštěné látky vznikat vlivem koroze příp. eroze cementové vystýlky, v důsledku oprav nebo výměny potrubí, oddělením části biofilmu atd. Také rozpuštěné organické látky mohou v dopravované vodě přecházet v důsledku trofické aktivity na látky nerozpuštěné. V závislosti na hydraulických podmínkách může docházet v distribuční síti jak k usazování nerozpuštěných látek tak k jejich resuspendování. Vodou unášené částice nerozpuštěných látek zhoršují její sensorické vlastnosti (barva, zákal, pach, chuť), zvyšují spotřebu dezinfekčního činidla k hygienickému zabezpečení a stávají se potenciálním zdrojem rizikových látek, vznikajících chemickými reakcemi mezi organickými látkami a dezinfekčním činidlem, většinou chlorem.

O velikosti částic nerozpuštěných látek a počtu zastoupených částic referují Brazos et al [1]. Podle jejich zjištění se počet částic větších než 3  $\mu\text{m}$  pohyboval v dopravované vodě od 293 do 1116 v 1 ml. Velmi podobné hodnoty zjistili uvedení autoři také v odtoku z úpravny vody (186 až 1229 v 1 ml). Často se uvádí, že počet částic v dopravované vodě postupně vzrůstá se vzdáleností od úpravny [1-3]. Hodnocení přitom většinou vychází z hodnot zákalu, zjištěných v různých místech sítě. Woodward [4] naproti tomu zjistil, že počet částic v dopravované vodě klesá úměrně s jejich zvyšující se velikostí. Určitá část částic nerozpuštěných látek sedimentuje a tvoří depozity v místech s příznivými hydraulickými podmínkami (nízký průtok v nočních hodinách, mrtvá místa, vodojemy atd.).

Velikostí částic unášených vodou se zabývali také Vreeburg et al [5]. V reálném distribučním systému zaznamenali částice pod 50  $\mu\text{m}$  (prům. velikost 10  $\mu\text{m}$ ). Významný podíl nerozpuštěných látek ve vodě tvořily částice pod 5  $\mu\text{m}$ .

Složení korozních produktů usazených v potrubí z různých materiálů uvádějí Tang et al [6]. XRD analýzou prokázali, že korozními produkty v potrubích z litiny, oceli a chráněné litiny byly krystalické formy železa  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\beta\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeCO}_3$  vedle  $\text{SiO}_2$ .

Sedimenty v distribuční síti pitné vody bývají často osídleny různými organismy. Tak Camper et al [7] např. zjistili přítomnost koryšů *Asellus* a *Gastropod*. Mikroskopická pozorování potvrdila přítomnost detritálního biologického materiálu a existenci trofického řetězce.

Částice nerozpuštěných látek uvolněných ze sedimentů do proudící vody vykazují poměrně vysokou spotřebu dezinfekčního činidla. V práci Gauthiera et al [8] se uvádějí hodnoty rychlostních konstant od 0,52 do 2,2 1/d což bylo při jeho počáteční dávce chloru 2 mg/l spojeno s poklesem obsahu volného chloru o 40 – 89% během 24 h.

### Experimentální část

V této práci uvádíme experimenty s kalovými depozicemi odebranými z dálkového přivaděče pitné vody Jihočeské vodárenské soustavy řadu Bukovec - Domoradice 17.4.2007 a výsledky testů, provedených se vzorkem ke zjištění koncentrací vznikajících trihalogenmethanů (THM) za definovaných podmínek.

Základní údaje (chemické ukazatele v „oxidickém vyjádření“) o složení odebraných depozic jsou uvedeny v tab. 1.

**Tabulka 1. Složení sedimentu (chemické složení v „oxidické“ formě)**

Ukazatel	jednotka	hodnota	Ukazatel	jednotka	hodnota
NL	(mg/l)	902	MgO	(mg/g)	10
RL	(mg/l)	8,5		(%)	1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(mg/g)	442,6	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(mg/g)	11,8
	(%)	44,3		(%)	1,2
MnO	(mg/g)	4,7	Zbytek po ž.	(%)	40,5
	(%)	0,5	Ztráta ž.	(%)	5,6
CaO	(mg/g)	69			
	(%)	6,9			

Jak vyplývá z tabulky, vzorek suspenze se vyznačoval poměrně nízkým obsahem nerozpuštěných látek. Převládající složkou sušiny bylo železo ve formě hydratovaných oxidů. Obdobné charakteristiky byly nacházeny i u jiných sedimentů z dané lokality, odebraných v jiném časovém období.

Porovnáním s dalšími vzorky sedimentů, jejichž rozbor zde není uveden, byly zjištěny tyto skutečnosti:

- Výrazně nižší podíl tvořily v sušině sedimentů podle očekávání hydratované oxidy manganu . Jejich obsah se pohyboval mezi 0,22 a 0,5 %.
- Zastoupení vápníku a hořčíku v sedimentech bylo také nízké. U CaO se hodnoty pohybovaly mezi 0,5 až 6,9%, u MgO mezi 0,5 až 1,0%.
- Obsah fosforu (jako P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) se v sušině pohyboval v rozsahu 0,5 – 1,2%.
- Nízké hodnoty ztrát žháním svědčí o relativně nízkém obsahu organických látek v sedimentech. Potvrzuje to zkušenost, že vodárenské kaly jsou tvořeny převážně látkami anorganického původu.

Působením dezinfekčních prostředků na organické látky obsažené v sedimentech mohou vznikat různé chlorované sloučeniny. Laboratorní pokusy byly proto zaměřeny na posouzení vlivu aktivního chloru a chloraminu na tvorbu chloroformu. Kromě stanovení chloroformu byl u sedimentů zjišťován také zbytkový obsah dezinfekčního činidla. Pokusy byly prováděny jak v suspenzi, tak ve filtrovaných vzorcích, u obou byla stanovena hodnota TOC.

### **Metodika chloračních pokusů**

300-ml vzorkovnice pro stanovení kyslíku byly naplněny ze  $\frac{3}{4}$  testovaným vzorkem (zhomogenizovaná suspenze kalu či její filtrát), kam byl nadávkován roztok příslušného dezinfekčního činidla v závislosti na požadované chlorační dávce. Vzorkovnice byly poté doplněny vzorkem po okraj, uzavřeny, promíchány a ponechány ve tmě při teplotě 20 °C. Po uplynutí zvolené reakční doby byla v dílčích vzorcích stanovena koncentrace chloroformu a zbytkový obsah dezinfekčního činidla. Při chloraminačních pokusech bylo dávkováno i 2 mg/l  $\text{NH}_4^+$  ve formě roztoku síranu amonného.

### **Analýza chloroformu**

Pro stanovení koncentrace chloroformu byla použita metoda SPME (SPME = solid phase microextraction). Postup byl následující: vlákno 75  $\mu\text{m}$  Carboxen – PDMS bylo umístěno nad hladinu vzorku (vzorkovnice 4 ml, objem vzorku vody 2 ml) s vnitřním standardem trichloropropanem (TCP) o koncentraci 0,72 mg/l. Sorpce sledované látky na vlákno probíhala 15 min a potom bylo vlákno ze vzorku vytaženo a vzorek byl analyzován na plynovém chromatografu s hmotnostně spektrometrickou detekcí (přístroj Fisons GC 8000/MD 800, ionizace nárazem elektronů 70 eV). Plynový chromatograf byl vybaven křemennou kapilární kolonou SPB 1 (Supelco) o délce 30 m, vnitřním průměru 0,32 mm a tloušťce stacionární fáze 1  $\mu\text{m}$ . Podmínky analýzy byly voleny následovně: teplota nástřikového prostoru 220 °C, hmotnostní spektrometr pracoval ve full-scan modu. Teplotní program kolony byl nastaven na počáteční teplotu 40 °C po dobu 3 minut, pak byla kolona vytápěna rychlostí 10 °C·min<sup>-1</sup> na 120 °C. Celková doba analýzy byla 11 minut.

### **Stanovení zbytkového obsahu dezinfekčního činidla**

Zbytkový obsah dezinfekčního činidla byl stanovován absorpční spektrometrií po reakci s o-tolidinem. Při zákalu nebo zbarvení původního vzorku bylo nutno provádět i slepé stanovení.

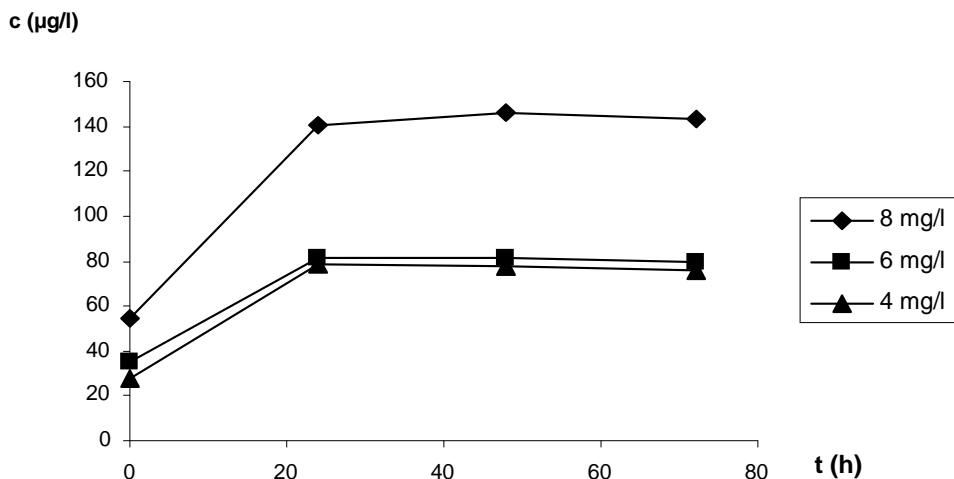
### **Výsledky chloračních pokusů**

#### **Reakce s $\text{Cl}_2$**

Chlorační pokusy byly provedeny jak v suspenzi tak ve filtrátu, kde u obou byla na počátku stanovena hodnota TOC. Vznik chloroformu byl sledován v časových intervalech 0, 24, 48 a 72 h.

**Chlorace suspenze, TOC = 27,97 mg/l**

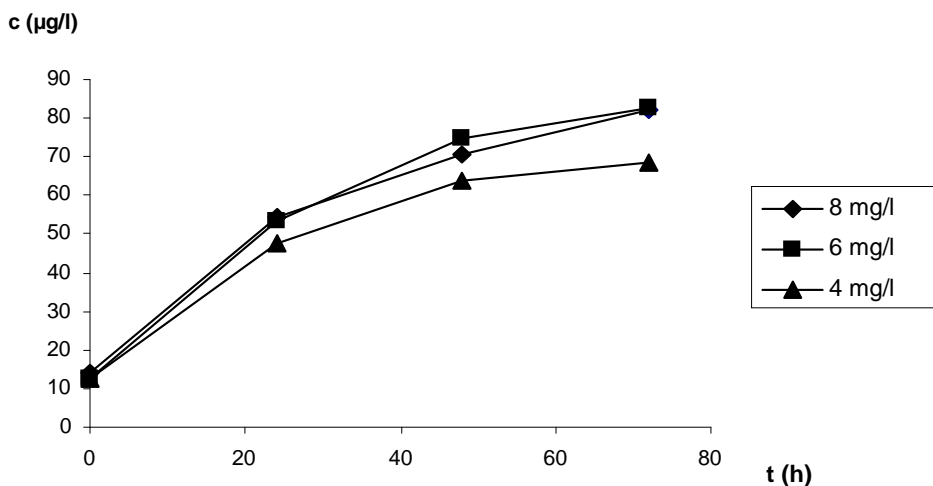
Výsledek pokusu je uveden na obr. 1.



**Obr. 1. Chlorace suspenze, kinetika tvorby chloroformu v závislosti na dávce chloru**

### Chlorace filtrátu, TOC = 2,57 mg/l

Výsledek pokusu je uveden na obr. 2.



**Obr. 2. Chlorace filtrátu, kinetika tvorby chloroformu v závislosti na dávce chloru**

Jak vyplývá z obr. 1, vzrůstal obsah THM do 20 minut se vzrůstající dávkou chloru. Delší reakční doby již vznik dalších THM prakticky neovlivnila. Tomuto průběhu odpovídá také pokles obsahu zbytkového chloru, který byl nejvýraznější do 20 minut a v dalším průběhu pokusů se již bez ohledu na počáteční dávku prakticky neměnil.

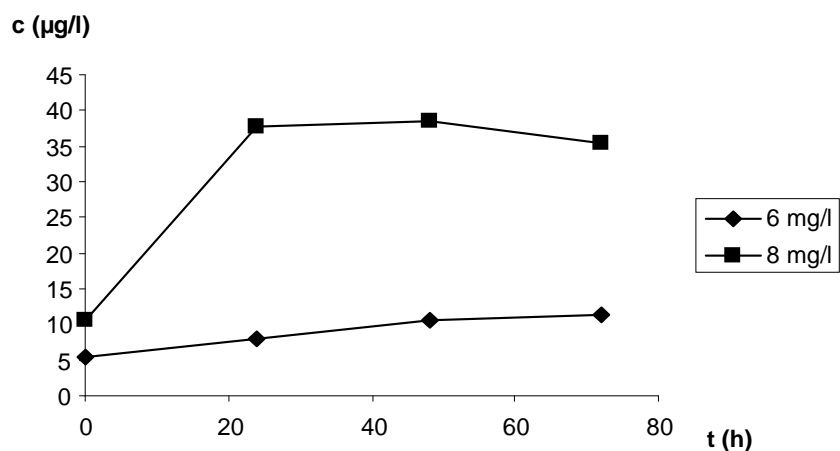
Strmější přírůstek koncentrace THM v závislosti reakční době byl zaznamenán u pokusů s filtrátem (obr. 2).

### Reakce s chloraminem

Chlorační pokusy byly provedeny jak v suspenzi tak ve filtrátu, kde u obou byla na počátku stanovena hodnota TOC. Vznik chloroformu byl sledován při počátečních

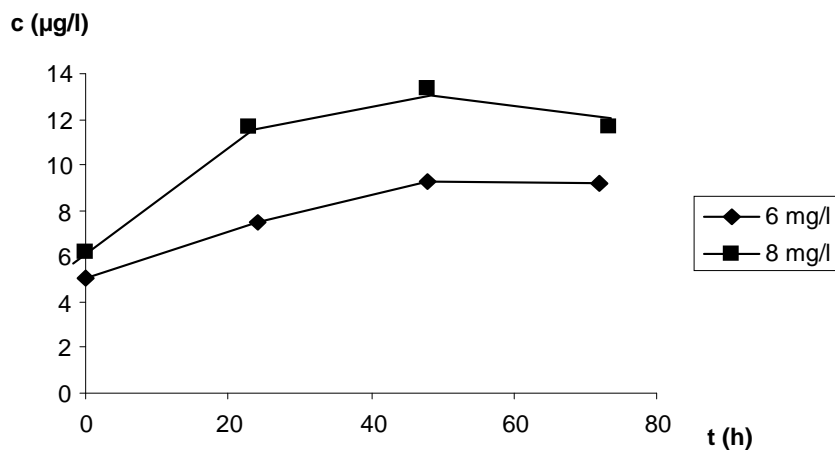
koncentracích dezinfekčního činidla 6 a 8 mg/l a v časových intervalech 0, 24, 48 a 72 h. Výsledky pokusů jsou uvedeny na obr. 3 a 4.

#### Chlorace suspenze, TOC = 27,97 mg/l



Obr. 3. Chloraminace suspenze, kinetika tvorby chloroformu v závislosti na dávce chloru

#### Chlorace filtrátu, TOC = 2,57 mg/l.



Obr. 4. Chloraminace filtrátu, kinetika tvorby chloroformu v závislosti na dávce chloru

Z pokusů s chloraminací suspenze sedimentu a jejího filtrátu (obr. 3 a 4) je zřejmé, že se zvyšující se dávkou chloraminu a reakční dobou tvorba chloroformu vzrůstá, jeho koncentrace je však nekolikanásobně nižší než v případě pouhé chlorace. Při použití chloraminu je také nižší spotřeba dezinfekčního činidla a tím jsou hodnoty jeho zbytkového obsahu vyšší.

S ohledem na tvorbu vedlejších produktů dezinfekce, provedené pokusy plně potvrzují obecně známé závěry o přednosti chloraminace pitné vody ve srovnání s chlorací a rozšiřují je o poznání, že použitím chloraminace místo chlorace lze podstatně omezit tvorbu uvedených rizikových látek i z částic, uvolněných ze sedimentů do rozváděné pitné vody. V této práci však nebyla však posuzována mikrobiologická kvalita vody po chloraci a chloraminaci.

### **Závěr**

Výsledky pokusů potvrdily, že částice, uvolněné do proudící vody v distribuční síti pitné vody ze sedimentů, mohou být za určitých podmínek potenciálním zdrojem trihalogenmethanů. Tvorba těchto látek závisí zejména na obsahu resuspendovaných částic ve vodě, druhu a koncentraci dezinfekčního činidla a době, po kterou jsou částice ve styku s dezinfekčním činidlem.

Poděkování: Tento příspěvek byl zpracován s podporou projektu MZe 1G 46036 a VZ MSM 6840770002 a 6046137308.

### **Literatura**

- [1] Brazos B.J., O'Connor J.T.: Seasonal effects on the generation of particle-associated bacteria during distribution. Proc. Water Qual. Technol. Conf., Am. Water Wks Assoc., San Diego, CA, 1990, 1073 – 1101.
- [2] Goshko M.A., Minnigh H.A., Pipes W.O., Christian R.R.: Relationships between standard plate counts and other parameters in distribution systems. J. Am. Wat. Wks Assoc. 75, 1983, 568 – 571.
- [3] Cappelier M., Picoche C., Deguin A.: Devenir du CODB dans les réseaux de distribution: étude de deux cas. Revue Sci. L'Eau 5, 1992, 51 – 67.
- [4] Woodward C.A., Ta C.T., Colbourne J., Holt D.: Behaviour of particles in a large scale experimental pipe system. Proc. Water Qual. Technol. Conf. Am. Water Works Assoc., New Orleans, LA, USA, 641 – 658.
- [5] Vreeburg J.H.G., Boxall J.B.: Discolouration in potable water distribution system. Water Res. 41, 2007, 519 – 529.
- [6] Tang Z., Hong S., Xiao W., Taylor J.: Characteristics of iron corrosion scales established under blending of ground, surface, and saline waters and their impacts on iron release in the pipe distribution system. Corrosion Science 48, 2006, 322 – 342.
- [7] Camper A.K., LeChevallier M.W., Broadway S.C., McFeters G.A.: Bacteria associated with granular activated carbon particles in drinking water. Appl. Environ. Microbiol. 52(3), 1986, 434-438.
- [8] Gauthier V., Gérard B., Portal J.M., Block J.C., Gatel D.: Organic matter as loose deposits in a drinking water distribution system. Water Res. 33, 4, 1999, 1014 – 1026.