

ODSTRÁNENIE POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH UHL'OVODÍKOV Z PITNEJ VODY V MURÁNSKOM SKUPINOVOM VODOVODE

Ing. Nataša Riganová ¹⁾, Ing. Rudolf Kočiško¹⁾, Ing. Jaroslav Kopecký, CSc.²⁾

¹⁾ Východoslovenská vodárenská spoločnosť, a.s., Komenského 50, 042 48 Košice
e-mail: Natasa.Riganova@vodarne.eu, Rudolf.Kocisko@vodarne.eu

²⁾ Jako, s.r.o., Družstevní 72, 250 65 Líbeznice, jako@jako.cz

Na konci minulého roku v médiách dlho rezonovala téma polycyklické aromatické uhl'ovodíky (PAU), predovšetkým flourantén v pitnej vode v okrese Revúca. Problém so zvýšeným obsahom flouranténu, ktorý prekročil 2-3-násobne povolený limit, vznikol v Muránskom skupinovom vodovode (MSV), ktorý bol postavený v 50-tých rokoch. Vzniknutý problém bol špecifický tým, že sa doteraz nevyskytol v žiadnej vodárenskej spoločnosti na Slovensku ani v ČR a nebolo jednoduché nájsť riešenie na jeho odstránenie. Vyriešenie tohto problému bolo časovo náročné a trvalo takmer štyri mesiace.

Muránsky skupinový vodovod



Muránsky skupinový vodovod bol vybudovaný ako gravitačný vodovod. Materiál vodovodného potrubia je liatina s vnútorným asfaltovým náterom. Prevádzkovateľom MSV je VVS, a.s., závod Rožňava.

Celý skupinový vodovod zásobuje cca 23 000 obyvateľ'ov.

Voda do predmetného vodovodu je dodávaná z týchto zdrojov:

- prameň Pod Hradom
- prameň Horný Tisovec
- prameň Dolný Tisovec
- vrt SHM1/A.

Povolený denný odber je 120 l/s. Súčasne dodávané priemerné množstvo vody je 35 l/s (1 106 tis. m³/rok).

Voda je dopravovaná cez vodojem Muránska Dlhá Lúka (2 x 250 m³) a Muráň (2 x 100 m³) do vodojemu Revúca, kde po trase sú ešte napojené obce Muránska Dlhá Lúka a Muráň. Z vodojemu Revúca (2 x 650 m³) je zásobované mesto Revúca a samostatným potrubím cez ďalšie vodojemy je zásobovaných 10 obcí: Sirk, Revúcka Lehota, Lubeník, Chyžné, Magnezitovce (Mnišany, Kopráš), Jelšava, Gemerské Teplice (Jelšavská Teplica, Gemerský Milhošť), Gemerský Sad (Mikolčany, Nováčany), Hucín a Šivetice.

ZISTENIE ZVÝŠENEJ KONCENTRÁCIE PAU - FLUORANTÉNU V PITNEJ VODE

Pravidelná kontrola kvality vody sa vykonáva v zmysle NV č.354/2006 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu a Vyhlášky MŽP SR č. 636/2004 Z.z., ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie kvality vody vo verejných vodovodoch. Pri kontrole kvality pitnej vody koncom augusta 2009 boli v troch spotrebiskách Gemerský Milhošť, Šivetice a Hucín zaznamenané zvýšené hodnoty **polycyklických aromatických uhľovodíkov** v ukazovateli fluorantén. Prekročenie najvyššej medznej hodnoty ukazovateľa sumy PAU sa potvrdilo dňa 9.9.2009 aj po opakovaných analýzach kontrolných vzoriek odobratých VVS,a.s. ako aj RÚVZ / Regionálny úrad verejného zdravotníctva / v Rimavskej Sobote. Nadlimitné hodnoty boli zistené aj v ďalších štyroch zo 6-tich spotrebísk (Lubeník, Jelšava, Gemerský Milhošť a Hucín), kde bola nameraná hodnota fluoranténu 0,212-0,236 µg/l.

Na základe týchto zistení bol okamžite vykonaný monitoring kvality vody celého MSV od zdrojov cez vodojemy až po jednotlivé spotrebiská. Nadlimitné hodnoty fluoranténu boli zistené iba v jednom úseku za obcou Mokrú Lúka až po obec Hucín (9 obcí), v ktorom je zásobovaných 6970 obyvateľov.

Preto dňa 22.9.2009 RÚVZ so sídlom v Rimavskej Sobote nariadil: **„Zákaz dodávania vody ako pitnej, ktorá nespĺňa limity ukazovateľov kvality pitnej vody z Muránskeho skupinového vodovodu v sídlach Revúcka Lehota, Chyžné, Lubeník, Magnezitovce, Jelšava, Gemerské Teplice, Gemerský Sad, Hucín a Šivetice“**. a uložil opatrenia týkajúce sa monitoringu kvality vody (početnosti a rozsah analýz) a náhradného zásobovania obyvateľstva pitnou vodou cisternami.

POLYCYKLICKÉ AROMATICKÉ UHLĽOVODÍKY, FLUORANTÉN

Fluorantén patrí do skupiny PAU. Sú to organické zlúčeniny zložené z 3 a viacerých aromatických jadier, ktoré sú navzájom prepojené spoločnými atómami uhlíka. Patria do skupiny látok s karcinogénnym alebo potenciálne karcinogénnym účinkom. Majú vysokú schopnosť viazať sa na pevné látky.

PAU sa vyskytujú takmer vo všetkých zložkách živej prírody. Vo vzduchu, pôde a vode bolo identifikovaných okolo 200 PAU. Jedným z hlavných zdrojov výskytu je znečistené ovzdušie a druhým zdrojom sú potraviny, vznikajú pri tepelnej úprave jedál (údenie, grilovanie a smaženie mäsa), nachádzajú sa v sušenom ovocí a cereáliach, ale vznikajú aj pri fajčení. Niektoré štúdie uvádzajú, že až 90% celkovej expozičnej dávky PAU môže pochádzať práve z potravín.

Povolený limit najvyššej medznej hodnoty (NMH) v pitnej vode v zmysle NV SR č. 354/2006 Z.z. je **0,1 µg/l** a vzťahuje sa na sumu PAU - súčet 6 látok PAU: **fluorantén**, benzo(a)pyrén, benzo(b)fluorantén, benzo(k)fluorantén, benzo(g,h,i)perylén, indeno(1,2,3-c,d) pyrén.

Paradoxom je, že Smernica rady 98/83/ES o kvalite vody určenej pre ľudskú spotrebu limituje sumu PAU pre 4 zlúčeniny: benzo(b)fluorantén, benzo(k)fluorantén, benzo(g,h,i)perylén, indeno(1,2,3-c,d)pyrén. Z hľadiska ochrany zdravia sa za najnebezpečnejšiu látku zo skupiny PAU považuje benzo(a)pyrén, pre ktorý je stanovený samostatný limit (0,01 µg/l). Fluorantén nie je sledovaný. Ani WHO neudáva limitnú hodnotu pre samotný fluorantén, nakoľko neboli preukázané vplyvy na zdravie z pitnej vody.

Limitné hodnoty týchto látok sa odvodzujú od prijateľnej miery rizika, ktorá v prípade pitnej vody v EU a teda aj u nás je 10^{-6} , čo znamená, že daná koncentrácia látky spôsobí pri celoživotnej expozícii u 1 milióna ľudí 10, teda 1-9 výskytov prípadov rakoviny. **Vďaka použitým bezpečnostným faktorom dočasné mierne prekročenie limitných hodnôt preto nepredstavuje zdravotné riziko pre spotrebiteľa.**

PRÍČINY VÝSKYTU PAU A FAKTORY VPLYVU

Média zareagovali okamžite negatívne na túto skutočnosť, snažili sa vyrobiť senzáciu, čo podstatne sťažovalo prácu, nakoľko sme pracovali pod veľkým tlakom.

Museli sme hľadať príčiny výskytu PAU, aby sme mohli prijať správne nápravné opatrenia. Nevedeli sme od čoho sa máme odraziť. Keďže kvalita vody vo vodárenských zdrojoch bola vyhovujúca, zamerali sme sa na vodovodné potrubia.

Po intenzívnych konzultáciách s inštitúciami, ktoré by mohli poradiť a hľadani teoretických poznatkov z tejto oblasti sa nám podarilo zistiť aké sú teoretické príčiny výskytu PAU v pitnej vode a to vďaka článku anglických autorov [1], ktorý popisoval projekt, kde bol skúmaný princíp mechanizmu prítomnosti PAU v rozvodnej sieti.

Asfalt bol všeobecne používaný ako vnútorný náter na ochranu vodovodného potrubia v 19. storočí. Výsledky poukazujú na to, že výskyt PAU v distribučnej sieti bol spojený s prítomnosťou dezinfektantov chlóru a chlórdioxidu. Na laboratórnych testoch bolo demonštrované, že povrch asfaltového náteru predstavuje substrát pre nárast biofilmu, ktorý má ochranné účinky. Všeobecne nevhodné životné podmienky pre mikrobiologickú činnosť biofilmu ako je dezinfekcia, stagnácia v potrubí (dlhá doba zdržania) a anaeróbne podmienky môžu byť identifikované ako dôležité faktory, ktoré spôsobujú výskyt PAU v pitnej vode.

Náhle zvýšenie prietoku po predošlej stagnácii vody môže spôsobiť zvýšené koncentrácie PAU. Ďalej ešte je jasne dokázané že poruchy v hydraulickom režime také ako tlakové rázy, manipulácia s ventilmi a rapídne zvýšenie prietoku môžu mať taktiež za následok zvýšenie koncentrácie PAU. Následkom destabilizácie biofilmu dochádza k uvoľneniu častíc vysoko kontaminovaných PAU, ktoré môžu byť zodpovedné za kontamináciu pitnej vody.

Na základe týchto poznatkov bola určená ako pravdepodobná príčina prekročenia hodnoty PAU - ich uvoľňovanie z ochranného asfaltového náteru, ktorý bol používaný ako vnútorná ochrana liatinových potrubí od roku 1956.

OPATRENIA PRIJATÉ VVS, a. s.

Po celú dobu riešenia tejto situácie sme úzko spolupracovali s RÚVZ, robili kontrolné odbery a na základe výsledkov konzultovali ďalšie postupy. Postupovali sme systematicky a riešili problémy po úsekoch smerom od Revúcej až po koncovú obec Hucín. Zároveň bolo nepretržite zabezpečované náhradné zásobovanie obyvateľov dotknutých obcí cisternami s pitnou vodou. Pre školy a škôlky boli dodané dávkovacie zariadenia s veľkoobjemovými fľašami.

Počas zákazu dodávania vody ako pitnej sme obyvateľom dotknutých obcí vodu nefakturovali, pričom túto vodu mohli obyvatelia používať na ostatné účely (pranie, umývanie, sprchovanie, umývanie riadu), na základe odporúčenia hygienika.

A./ okamžité – krátkodobé opatrenia

➤ **Zabezpečenie systematického kontinuálneho preplachovania** prívodných potrubí a rozvodnej siete postupne od vodojemu Chyžné až do konečných spotrebísk (realizácia od 29.9.2009).

➤ **Vykonanie analýzy** na sumu PAU biofilmu z vnútra vodovodného potrubia a následne jeho vodný výluh. Nameraná hodnota fluoranténu v biofilme bola 20 973 mg/kg a vo vodnom výluhu 4,9 µg/l fluoranténu (1.1:2009).

➤ **Dávkovanie vápenného mlieka vo VDJ Revúca**

Zvýšenie pH 7,8 na 8,3 na stabilizáciu biofilmu, zmiernenie agresivity vody a tým obmedzenie zmiernenie agresivity vody a tým obmedzenie vylúhovania fluoranténu z vnútornej izolácie potrubia (od 2.10. 2009).

➤ **Osadenie 3 ks tlakových filtrov na úpravu vody filtráciou cez aktívne uhlie** pred vstupom do vodojemu Jelšava vrátane telemetrického systému (uvedené do prevádzky 26.10.2009).

Za účelom overenia účinnosti aktívneho uhlia na odstránenie organických zlúčenín vo vode sme vykonali poloprevádzkový pokus, kde bola sledovaná počas 5-tich dní koncentrácia sumy PAU vo vode na vstupe do kolóny a výstupe z kolóny. Kolóna bola

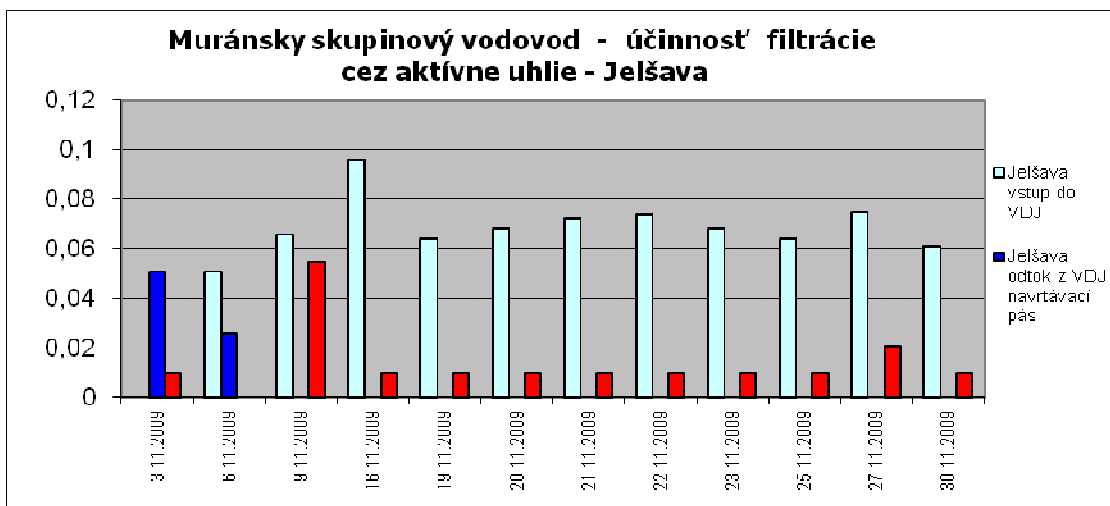


inštalovaná vo vodojeme Chyžné, voda cez aktívne uhlie pretekala kontinuálne pri konštantne nastavenom prietoku. Vo všetkých vzorkách na výstupe z kolóny bola nameraná koncentrácia sumy PAU < 0,010 µg/l čo jednoznačne potvrdzuje, že táto technológia je vhodná na elimináciu PAU vo vode.

Inštalácia adsorpčných kolón Chemviron Carbon Cyclesorb HP2 v počte 4 ks o objeme jednej kolóny 2m³ s náplňou granulovaného aglomerovaného aktívneho uhlia Filtrasorb TL 830 je inštalovaná v objekte ČS Jelšava [2]. Voda z prívodného potrubia do Jelšavy nateká do filtračných kolón a následne do vodojemu Jelšava (2 x 1000 m³).

Obr.1. Inštalácia tlakových

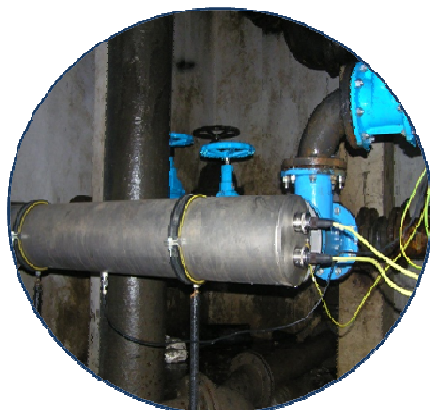
filtrův



Graf 1. MSV – Jelšava - účinnosť filtrácie cez aktívne uhlie

➤ **Dezinfekcia vody UV žiarením pre spotrebisko Jelšava (od 11.12.2009)**

Princípom dezinfekcie UV žiarením je chemická zmena DNA, ktorá spôsobuje inaktiváciu reprodukcie mikroorganizmov, alebo ich usmrtenie. Pri dezinfekcii UV žiarením nie je riziko tvorby vedľajších produktov dezinfekcie a nedochádza k zmene organoleptických vlastností vody. Realizáciou technológie pre úpravu pitnej vody filtráciou cez aktívne uhlie dochádza okrem odbúrania organických látok aj ku katalytickému rozkladu chlóru, ktorým je hygienicky zabezpečovaná voda v časti Muránskeho skupinového vodovodu v úseku od vodojemu Jelšava po obec Hucín.

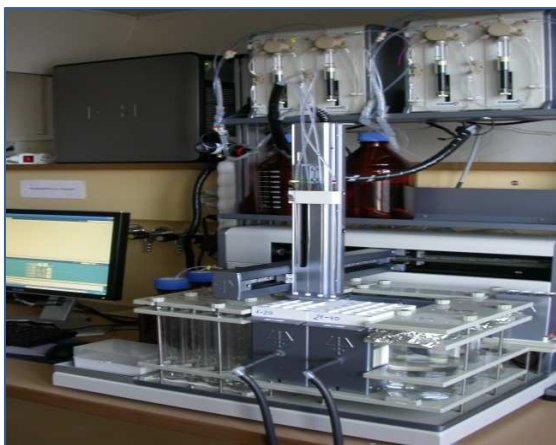
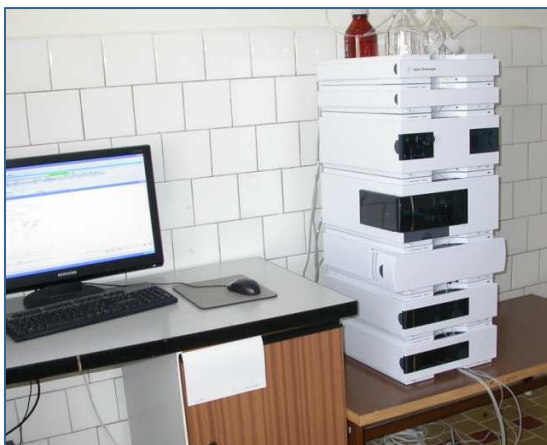


Pre spotrebisko Jelšava bolo osadené zariadenie typu Dulcodes W, ktoré pracuje s lampami typu High-Flux, ktoré je možné použiť na prietoky až do 600 m³/hod vody. Zariadenie je inštalované v armatúrnej komore vodojemu, voda je dezinfikovaná v mieste za odtokom z vodojemu.

Obr. 2. UV žiarenie – VDJ Jelšava

➤ **Osadenie 1 ks tlakového filtra na úpravu vody filtráciou cez aktívne uhlie pred vstupom do VDJ Magnezitovce vrátane telemetrického systému (27.11.2009).**

Inštalácia 1 ks adsorpčnej kolóny Chemviron Carbon Cyclesorb HP1 o objeme 1 m³ s náplňou granulovaného aglomerovaného aktívneho uhlia Filtrasorb TL 830 je inštalovaná v objekte ČS Magnezitovce. Voda z ČS nateká do filtračnej kolóny a následne do vodojemu Magnezitovce (100 m³).



- **Zakúpenie laboratórneho prístroja** – kvapalinový chromatograf Agilent 1200SL a robotický systém pre úpravu a prekoncentráciu vzoriek (2.12.2009).
- **Monitoring kvality vody v MSV**
Od 22.9.2009 sme denne počas 7 dní v týždni monitorovali kvalitu vody v rozvodných sieťach, prívodných potrubíach a vodojemoch. Vzorky boli dopravované do Špecializovaného laboratória vôd v Kokšov Bakši (cca100 km) a denne analyzované na sumu PAU na kvapalinovom chromatografe. Doba analýzy jednej vzorky trvala v priemere 4 hodiny. Za obdobie trvania havárie a k 1.3.2010 sme vykonali 1166 analýz sumy PAU, 47 mikrobiologických a biologických analýz, 24 úplných a 12 minimálnych analýz a 16 analýz na CHSK.
- **Sanácia ľavej komory vodojemu Jelšava** systémom HDPE platní EtertubAqua (11.1.2010). Ide o výstelku stien komory vodojemu Jelšava, kde bol tiež realizovaný asfaltový izolačný náter a dochádzalo k vylúhovaniu fluoranténu.

Celkové náklady na odstránenie havárie: 629 891,- EUR

B./ Dlhodobé opatrenia

- **Príprava sanácie – rekonštrukcie prívodných a zásobných liatinových potrubí** bezvýkopovou technológiou tzv. Vnútrotným nástrekom hmoty 169 HB hrúbky 2mm v troch úsekoch. Realizácia v r. 2010.

Predpokladané náklady: 1,5 mil. EUR.

ČASOVÝ PRIEBEH TRVANIA HAVARIJNÉHO STAVU MSV

Riešenie kvality vody v MSKV vedenie VVS, a.s. Košice si stanovilo ako jednu z priorít v postihnutej oblasti tak aby sa čo najskôr obnovila dodávka pitnej vody pre všetkých odberateľov. Hlavným koordinátorom riešenia tohto problému bol výrobo-technický riaditeľ VVS, a.s. Ing. Rudolf Kočiško, ktorý sa podpísal pod jeho vyriešenie.

Doba trvania: 22.9.2009 - 15.1.2010

14.10.2009 bol zrušený zákaz pre 2 obce R. Lehota a Chyžné. V priebehu ďalšieho ;obdobia do 11.12.2009 bol zrušený zákaz pre ďalších 6 obcí. Problematická ostala obec Magnezitovce, kde sme nakoniec museli inštalovať kolónu s aktívnym uhlím dňa 27.11.2009 a dňa 15.1.2010 bol zrušený zákaz aj v poslednej obci, a tak sa nám podarilo situáciu stabilizovať.

Situácia bola veľkou skúškou pre zamestnancov, ktorí zabezpečovali nepretržitý rozvoz pitnej vody v cisternách, taktiež pre zamestnancov laboratórií, ktorí realizovali veľké množstvo rozborov pitnej vody nad rámec a všetkých, ktorí sa podieľali na odstraňovaní dôsledkov problému vrátane ostatných závodov, ktoré zapožičiavali cisterny a voznice.

Aj napriek obnoveniu dodávky vody VVS, a.s. po dohode s RÚVZ naďalej v zvýšenej miere monitoruje kvalitu vody dodávanej odberateľom v danom regióne.

Literatúra

1. M.Meiler, D.Meiler, B.J. LLoyd: Factor influencing the mobilisation of PAHs from the coal-tar lining of water mains, <http://www.sciencedirect.com>
2. Granular Activated Carbon for Drinking Water Treatment. Chemviron Carbon.