

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

PROBLEMATIKA HUMINOVÝCH LÁTEK JAKO PREKURZORŮ
TRIHALOGENMETHANŮ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

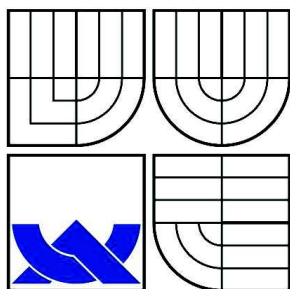
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

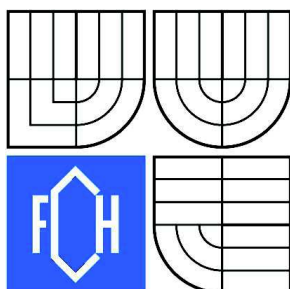
AUTHOR

ZUZANA JELÍNKOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

PROBLEMATIKA HUMINOVÝCH LÁTEK JAKO PREKURZORŮ TRIHALOGENMETHANŮ

PROBLEMS OF HUMIC MATTERS AS PRECURSOR OF TRIHALOMETHANES (THMS) IN
WATER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

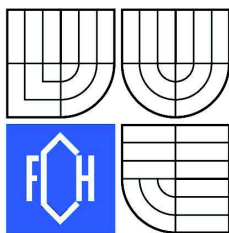
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ZUZANA JELÍNKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Mgr. HELENA DOLEŽALOVÁ
WEISSMANNOVÁ, Ph.D.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0290/2008	Akademický rok: 2008/2009
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Zuzana Jelínková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)	
Vedoucí bakalářské práce:	Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.	
Konzultanti bakalářské práce:	Ing. Zuzana Klímová	

Název bakalářské práce:

Problematika huminových látek jako prekursorů trihalogenmethanů

Zadání bakalářské práce:

Huminové látky v environmentálních složkách, jejich analýza a možnost vzniku trihalogenmethanů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Zuzana Jelínková
Student(ka)

Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce pojednává o vlastnostech huminových látek, jejich vzniku, struktuře a výskytu ve vodním prostředí. Uvádí metody vhodné ke stanovení huminových látek a procesy používané k jejich odstranění z vody. Práce popisuje hygienické zabezpečení vody a s tím spojený vznik trihalogenmethanů.

Cílem experimentální části bylo provést koagulaci modelové huminové vody na laboratorní míchací koloně, včetně návrhu optimální dávky zvoleného koagulačního činidla a porovnání účinnosti separace vložek membránovou filtrací a centrifugací. Účinnost odstranění huminových látek byla zjišťována měřením absorbancí vody při vlnových délkách 245 nm v křemenné kyvetě s optickou dráhou 1 cm a 387 nm ve skleněné kyvetě s optickou dráhou 5 cm. Pro vyhodnocení jakosti suspenze byla stanovena koncentrace zbytkového železa koagulantu ve vodě.

ABSTRACT

The bachelor's thesis deals with qualities of humic matters, their origins, structures and occurrence in aquatic environment. There are suitable methods for determination of humic substances and processes used for their removing from water. The thesis describes disinfection of water and related origin of trihalomethanes.

The aim of the experimental part of the thesis is to coagulate model humic water on the laboratory mixing column including suggestion of optimal dose of selected coagulation agent and comparison of effectivity of floccules separation by membrane filtration and centrifugation. Effectivity of the removal of humic matters was determined by measuring water absorbance at wavelengths 245 nm in a silica cuvette with optical 1 cm trajectory and at 387 nm in a glass cuvette with optical 5 cm trajectory. For evaluation of quality suspension concentration of residual iron of coagulation agent in water was determined.

KLÍČOVÁ SLOVA

Huminové látky, koagulace, dezinfekce vody, trihalogenmethany

KEYWORDS

Humic matters, coagulation, disinfection of water, trihalomethanes

JELÍNKOVÁ, Z. *Problematika huminových látek jako prekurzorů trihalogenmethanů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 40 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Děkuji Mgr. Heleně Doležalové Weissmannové, Ph.D a Ing. Zuzaně Klímové za vstřícný přístup a cenné rady, které mi během psaní bakalářské práce poskytly.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Charakteristika a historie huminových látek	8
2.2 Klasifikace a vlastnosti huminových látek	9
2.3 Vznik huminových látek v životním prostředí	11
2.3.1 Dekompoziční teorie	11
2.3.2 Kondenzační teorie	12
2.4 Struktura huminových látek	12
2.5 Výskyt huminových látek v životním prostředí	14
2.5.1 Huminové látky ve vodě	14
2.6 Stanovení huminových látek	15
2.6.1 Chromatografické stanovení	15
2.6.1.1 Gelová permeační chromatografie	15
2.6.1.2 Kapalinová chromatografie	16
2.7 Odstranění huminových látek z vodního prostředí	17
2.7.1 Koagulace	17
2.7.1.1 Mechanismus koagulace	18
2.7.1.2 Kinetika koagulace	19
2.7.1.3 Koagulační činidla	19
2.8 Dezinfekce pitné vody	22
2.8.1 Chlorace	22
2.8.2 Ozonizace	24
2.8.3 Dezinfekce vody za použití UV záření	24
2.9 Vedlejší produkty dezinfekce pitné vody	25
2.9.1 Faktory ovlivňující koncentraci trihalogenmethanů ve vodě	26
2.9.2 Vliv trihalogenmethanů na lidské zdraví	26
2.9.3 Analytické metody k odstranění trihalogenmethanů	27
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
3.1 Metodika	29
3.1.1 Přístroje	29
3.1.2 Chemikálie	29
3.1.3 Charakteristika huminové vody	29
3.2. Koagulační pokus	30
3.2.1 Stanovení jakosti vody po koagulaci	30
3.3. Stanovení obsahu zbytkového železa	31
3.3.1 Stanovení jakosti suspenze	31
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	32
4.1 Určení dávky koagulačního činidla	32
4.3 Stanovení zbytkového železa ve vodě po koagulaci a určení závislosti pH na dávce koagulantu	34
4.2 Účinnost separačních procesů pro odstranění huminových látek z vody	35
5 ZÁVĚR	36

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	37
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	40

1 ÚVOD

Huminové látky jsou všudypřítomné sloučeniny, které vznikají rozkladem rostlinných zbytků a těl mrtvých živočichů. V přírodě se vyskytují v půdě i ve vodě. Ve vodním systému je jejich přítomnost z velké části přirozená, jen malou část tvoří huminové látky, které se dostanou do vody sekundární cestou.

Většina povrchových vod využívaných k úpravě na pitnou vodu, obsahuje huminové látky, které ovlivňují kvalitu i proces úpravy vody na vodu pitnou. Přítomnost huminových látek lze na první pohled identifikovat typickým zbarvením od žluté do tmavě hnědé až černé barvy. Mají schopnost snižovat hodnotu pH vody a tvořit komplexy s těžkými kovy. Proces zakonzentrování těchto látek ve vodě je nežádoucí.

Huminové látky byly identifikovány jako prekurzory trihalogenmethanů, látek zařazených podle formy mezi lidské a potenciálně lidské karcinogeny, které vznikají chlorací. Trendem úpravy povrchové vody na vodu pitnou je odstranit huminové látky před procesem chlorace.

Široce užívanou metodou odstranění huminových látek z vody je koagulace. Principem procesu koagulace je nadávkování železitých nebo hlinitých solí do povrchové vody, které destabilizují molekuly huminových látek, čímž umožní vznik agregátů (vloček) odstranitelných z vody pomocí separačních metod.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Charakteristika a historie huminových látek

Huminový materiál je obecně považován za nejrozšířenější matici s obsahem organického uhlíku. Huminové látky (HL) jsou vysokomolekulární sloučeniny se složitou strukturou, která je tvořena uhlíkem, kyslíkem, vodíkem a dusíkem. Jiné prvky se v molekulách huminových látek nevyskytují ve větším zastoupení než 5 %, naopak nejvíce se vyskytujícím prvkem je uhlík. Procentuální zastoupení nejdůležitějších prvků v huminových látkách je uvedeno v tabulce č. 1. [1]

Tabulka č. 1: Procentuální zastoupení prvků v HL

Uhlík	kyslík	vodík	dusík	jiné anorganické elementy
45 – 60 %	25 – 45 %	4 – 7 %	2 – 5 %	0,5 – 5 %

Huminové látky vznikají rozkladem organické hmoty, využívají se v zemědělství jako hnojivo pro podporu produktivity půdy. Ve vodním ekosystému tvoří HL až 95% z celkové rozpuštěné organické hmoty a jejich přítomnost ve vodním prostředí má vliv na zvyšování kyselosti vody (acidifikaci). Voda s nízkou hodnotou pH je v přírodě nežádoucí a může vyvolat řadu problémů, například vyplavovat kovy z půdy. Zvýšená koncentrace hliníku může u živočichů vyvolat poruchy centrální nervové soustavy. Podmínky pro život v kyselých jezerech jsou potlačeny, a tím dochází k narušení přirozené rovnováhy mezi organismy a jejich okolím. Za schopnost huminových látek na sebe ve vodě vázat toxické prvky a to především kovy, je jejich význam v nadneseném slova smyslu přirovnáván ve vodě k roli bílých krvinek v krvi. [2,3]

Huminové látky začaly být zkoumány od konce 18. století, kdy německý chemik Achard jako první extrahoval rašelinu zásadou. Další pokrok ve studiu huminových sloučenin vykonal v roce 1804 Saussure, který zavedl pojmenování humus pro hnědé organické látky v půdě. Toto označení vychází z latinského ekvivalentu pro půdu. Názvu huminové kyseliny se začalo užívat až po objevu Döbereinera, který kolem roku 1822 rozeznal kyselý charakter hlavních složek HL. S konečnou platností se označení huminové kyseliny začalo používat díky pokusům švédského chemika Berzelia, který v roce 1839 izoloval půdní huminové sloučeniny jako frakce rozpustné ve vodě a alkáliích. Látky rozdělil do tří skupin podle rozpustnosti a chemických vlastností. Pro klasifikaci huminových látek je stěžejní počátek dvacátého století, kdy Odén označil huminové látky rozpustné ve vodě jako fulvinové kyseliny a zavedl dělení na huminové kyseliny, fulvinové kyseliny a humus. Uvedené rozdělení je používáno dodnes. Výzkum huminových sloučenin byl prvotně zaměřen na HL vyskytující se v půdě, protože o výskytu huminových sloučenin ve vodním systému se dlouho vůbec nevědělo. Jako předpokládaný důvod je uváděna jejich nízká koncentrace ve vodě a chybějící významnost problému v denním životě. Až se zavedením moderních analytických metod začalo zkoumání vlastností a chemické struktury huminových sloučenin. V roce 1968 byla poprvé proměřena fluorescence HL jako jedna ze specifických vlastností ve vodě. Využitím metod infračervené spektroskopie (infrared spectroscopy, IR spektroskopie),

spektroskopie v ultrafialové oblasti (ultraviolet – visible spectroscopy, UV - VIS spektroskopie) a papírové chromatografie bylo zjištěno zastoupení funkčních skupin v HL.

Zájem o studium oxidační reaktivity huminových sloučenin nejvíce vzrostl po roce 1974, kdy Rook identifikoval huminové látky jako prekuzory chloroformu, formujícího se během chlorace přírodních vod. [3,4,5]

Problematika huminových látek není dodnes zcela prozkoumanou oblastí. Zabývá se jí mnoho vědců a společností, z nichž nejvýznamnější je IHSS (International Humic Substances Society), která vznikla za účelem výzkumu huminových látek a přírodní organické hmoty 11. září 1981 v Denveru. [6]

2.2 Klasifikace a vlastnosti huminových látek

Huminové látky se tradičně rozdělují podle jejich rozpustnosti v alkalických roztocích. Klasifikace rozlišuje tři základní frakce huminových látek:

- huminové kyseliny (HK) rozpustné v alkalických roztocích
- fulvinové kyseliny (FK) rozpustné v alkalických i kyselých roztocích
- huminy nerozpustné v alkalických i kyselých roztocích.

Vlastnosti a struktura sloučenin závisí na zdroji vody nebo půdy. Dá se konstatovat, že průměrné vlastnosti huminových kyselin, fulvinových kyselin a huminu z různých zdrojů jsou si podobné. Odlišnost jednotlivých složek je v kyselosti, barvě, chemickém složení, schopnosti rozpouštět se ve vodě. [7]

Jádro huminových kyselin se chová vůči vodě hydrofóbně, proto je rozpustnost HK ve vodě značně omezena. HK lze rozpouštět v koloidních extraktech, tedy v látkách, které reagují alkalicky. Huminové kyseliny představují obtížně rozpustnou část huminové látky, která je plně extrahovatelná z půdy a tvoří majoritní podíl ve složení huminových látek.

Fulvinové kyseliny jsou sloučeniny rozpustné v alkalických i v kyselých roztocích a mají zlomkový podíl ve složení huminových látek. FK jsou organické látky, které zůstávají v roztoku po kyselém vysrážení huminových kyselin. Jejich relativní molekulová hmotnost se průměrně pohybuje kolem hodnoty 700. [3,4,7]

Huminové kyseliny a fulvinové kyseliny jsou příčinou nízkého pH vody, ve kterých se vyskytují. Kyselost těchto sloučenin je způsobena hlavně obsahem karboxylových funkčních skupin. Na okyselení vod má vliv i skupina fenolová, přestože má pouze slabě kyselý charakter. V roztocích obsahujících huminové látky se pohybuje hodnota pH kolem 3,5 v závislosti na koncentraci. Fulvinové kyseliny jsou ještě kyslejší než huminové kyseliny, proto u vody s vyšším obsahem FK může hodnota pH klesnout i pod 3,5.

Z chemického hlediska jsou huminové látky dobře oxidovatelné a z biochemického pohledu velmi rezistentní, nepodléhají samočisticím procesům v povrchových vodách a neovlivňují jejich kyslíkový režim. HL jsou schopné reagovat s řadou antropogenních derivátů organických sloučenin vyskytujících se ve vodě a půdě (např. organické pesticidy).

Vody s přítomností huminových sloučenin jsou typické svým zabarvením, které nabývá odstínů od žluté až po hnědou. Na intenzitu barvy vody má vliv hodnota pH, přičemž sytější barva je očekávána ve vodách s vyšší hodnotou pH. Charakteristickou barvou pro huminové kyseliny je hnědá až černá, pro fulvinové kyseliny světle žlutá až žluto hnědá a humin má barvu černou.

Strukturní dualismus huminových látek dává možnosti hydrofobním interakcím i hydrofilním komplexním formacím.

Z chemického složení huminových látek vyplývají jejich oxidačně - redukční a komplexační vlastnosti. Pro huminové sloučeniny je typická vazba na kov, při které se tvoří většinou záporně nabitě komplexy vznikem iontové nebo kovalentní vazby. Kromě toho, že jsou kovy vázány v komplexech, mohou být vázány i pouhou adsorpcí. Navázání kovu na HL má velký význam z hlediska snížení toxicity kovu a usnadnění jejich pohybu v prostředí.

Karboxylové skupiny navázané na huminové sloučeniny se chovají jako silné kyseliny, proto jsou schopné uvolňovat protony. Pokud má voda nedostatek protonových akceptorů jako je hydrogenuhličitán, huminové sloučeniny uvolňují veškeré kationty, čímž získávají záporný náboj a dojde k vyrovnání deficitu protonových akceptorů. Důsledkem je okyselení vody. V některých případech může být tento záporný náboj huminových látek hlavním zdrojem aniontového nabití v rozpouštěné fázi. [7,8]

Huminové sloučeniny jako akceptory protonu ve vodě

Na příkladu vzorku vody s obsahem huminových látek v koncentraci 8 mg/l z Canadien Shield bylo demonstrováno chování huminových látek za nízké koncentrace hydrogenuhličitánů. Bylo potvrzeno, že HL jsou mnohem důležitější akceptory protonů než hydrogenuhličitany, pokud je koncentrace hydrogenuhličitánů nízká.

Po provedení sumarizace kladného a záporného náboje a následné nábojové bilance ve vodě bylo zjištěno, že ve zkoumaném vzorku vody je značný nadbytek kladného náboje. Premíra koncentrace kladného náboje vyjádřená číselnou hodnotou činila 35,4 $\mu\text{mol/l}$.

Při respektování pravidla zachování elektroneutrality se předpokládalo, že v roztoku musí existovat záporný náboj ve stejném množství jako kladný.

Ve vzorku byla stanovena koncentrace iontů uvedených v tabulce č. 2 a 3.

Tabulka č. 2: Tabulka stanovovaných kationtů

kationty	koncentrace ($\mu\text{mol/l}$)	náboj ($\mu\text{mol/l}$)
H^+	1,3	1,3
NH_4^+	0,2	0,2
Na^+	3,3	3,3
K^+	1,3	1,3
Mg^{2+}	5,1	10,2
Ca^{2+}	14,2	28,4
Σ + náboje		44,7

Tabulka č. 3: Tabulka stanovovaných aniontů

anionty	koncentrace ($\mu\text{mol/l}$)	náboj ($\mu\text{mol/l}$)
Cl^-	3,9	3,9
NO_3^-	0,5	0,5
HCO_3^-	1,2	1,2
SO_4^{2-}	1,9	3,7
Σ + náboje		9,3

Do hodnoty celkového záporného náboje bylo nutné zahrnout i anionty vznikající rozpuštěním HL, které byly přítomné v koncentraci 8 mg/l.

Jestliže mají huminové látky s karboxylovými skupinami ve vodě základní koncentraci 8 mg/l, tak koncentrace záporného náboje z nich získaného je $C_{\text{COO}^-} = 8 \mu\text{mol/l}$.

Za předpokladu úplné deprotonace karboxylových funkčních skupin se vycházelo z následujícího výpočtu (1):

$$8 \text{ mg/l} \cdot C_{\text{COO}^-} \text{ mmol/g} = 35,4 \mu\text{mol/l} \rightarrow C_{\text{COO}^-} = 4,4 \text{ mmol/g} \quad (1)$$

Výsledkem výpočtu je koncentrace karboxylových skupin rozpuštěných huminových látek. Jedná se o takové množství karboxylových skupin, které je zodpovědné za tvorbu „chybějícího“ záporného náboje 35,4 $\mu\text{mol/l}$. [1]

2.3 Vznik huminových látek v životním prostředí

Proces, který vede ke vzniku huminových sloučenin, se nazývá humifikace. Jedná se o děj, kdy jsou odumřelé části rostlin a živočišné zbytky přeměňovány na humus, tmavě zbarvenou amorfni složku.

Pomocí radioaktivního datování za využití izotopu uhlíku C^{14} bylo stanoveno, že do dvaceti let se z rozkládané organické hmoty vytvoří tekutý humát. Formování půdního humusu trvá 500 – 1000 let a největší časovou náročností se vyznačuje tvorba uhlí.

Látky huminového charakteru vznikají také při biologickém čištění fenolových odpadních vod a v určité míře i při biologickém způsobu čištění splaškových vod.

Na formování huminových látek není jednotný pohled. Tvorbu HL vysvětlují dvě základní teorie, dekompoziční a kondenzační. Obě hlavní teorie vzniku huminových látek nejsou zcela probádané a stále poskytují značný potenciál pro výzkum do budoucnosti. [3,8]

2.3.1 Dekompoziční teorie

U dekompoziční teorie se předpokládá, že organické sloučeniny, které tvoří rostlinné a zvířecí tkáně, jsou na vzduchu termodynamicky nestabilní a jsou v aerobních podmínkách přeměněny na oxid uhličitý a vodu. Celý děj je katalyzován díky enzymům z organismů a označuje se jako oxidativní dekompozice. Průběh reakce je patrný z následující rovnice (2):



Některé z tkání jsou však oxidovány pouze částečně. Jsou zdrojem organických látek, které se akumulují jako humus. Rostlinné tkáně tvoří polymery tří skupin: celulóza, hemicelulóza a lignin. Degradace těchto polymerů probíhá depolymerizační a oxidačních reakcí. Polysacharidy, celulóza a hemicelulóza, obvykle podléhající depolymerizačním reakcím, zatímco lignin degraduje převážně oxidací. Produkty z rozkladu ligninu jsou oxidační fragmenty, ve kterých je zachována chemická struktura původního polymeru. [1]

2.3.2 Kondenzační teorie

Kondenzační teorie je založena na degradaci rostlinných biopolymerů na malé molekuly a na následném zkondenzování monomerů za vytvoření složitých řetězců huminových sloučenin. Bylo navrženo, že polyfenoly, které jsou syntetizovány houbami a jinými mikroorganismy a uvolňované z oxidativní degradace ligninu, podstupují oxidativní polymeraci. Důsledkem tohoto postupu by mohlo být, že fulvinové kyseliny jsou prekurzory huminových kyselin a huminu. Tato hypotéza by vysvětlila značnou podobnost huminových látek tvořených z různorodých makromolekulárních prekurzorů v rozdílném prostředí. [1]

V současné době jsou známy tři kondenzační teorie:

Polyfenolová teorie

Polyfenolová teorie vychází z předpokladu reakce chinonů s aminokyselinami a amoniakem. Touto reakcí je do huminových látek začleňován dusík. Zdrojem chinonů je degradace ligninu, mikroorganismů a řas. [1,4,8]

Melanoidinová teorie

Melanoidinová teorie je založena na reakci mezi monomery redukujících cukrů a aminokyselinami. Aminoskupiny peptidů reagují s karbonylovými skupinami cukrů. Konečný produkt prochází dalšími reakcemi (reorganizace, cyklizace, dekarboxylace), jejichž výsledkem jsou hnědé melanoidiny srovnatelné s huminovými sloučeninami. [1,4,8]

Teorie polynenasycených struktur

Teorie popisuje vznik huminových sloučenin z polynenasycených složek, jako jsou mastné kyseliny, karotenoidy a alkenony. Slabou stránkou teorie ovšem je, že nevysvětluje vysoký obsah dusíku v huminových sloučeninách. [1,4,8]

2.4 Struktura huminových látek

Představa o struktuře huminových látek prošla značným vývojem. Původní teorie definovala huminové látky jako stočené polymery. Od tohoto pohledu se postupně přešlo k teorii, která popisuje huminové látky jako komplex menších molekul tvořící jejich strukturu stabilizovanou pouze slabými interakcemi a vodíkovými vazbami.

I v dnešní době není problematika struktury huminových látek zcela vyřešena, protože se jedná o směs různých látek, které se ještě nepodařilo úplně identifikovat. Fulvinovým kyselinám a huminovým kyselinám jsou přiřazovány různé vzorce, které jsou dnes pouze hypotézou.

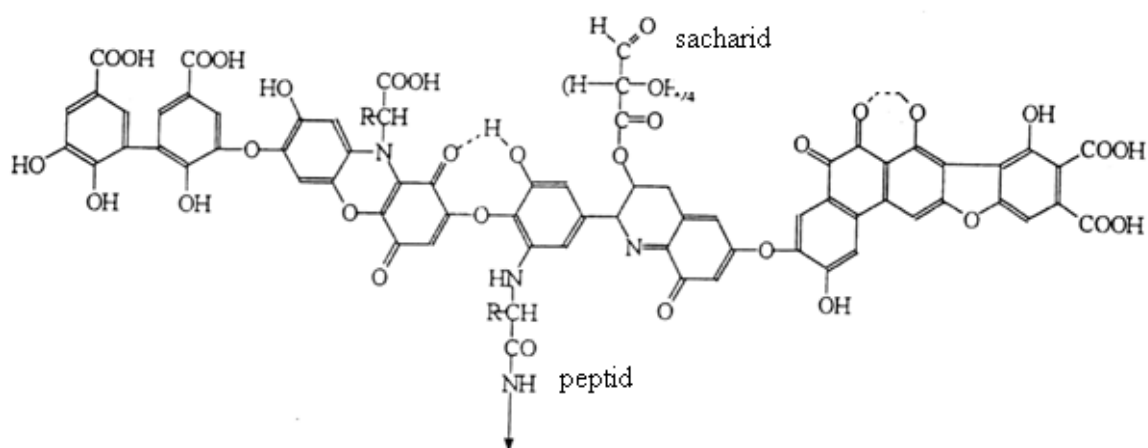
Sestavování strukturních vzorců huminových látek je významné hlavně z hlediska postavení karboxylových a hydroxylových skupin v molekule, které jsou hlavní příčinnou kyselosti těchto sloučenin. Lokace funkčních skupin v HL má výrazný vliv na chemické chování huminových látek. Typický počet karboxylových a fenolových skupin v molekule huminové kyseliny je udáván na čtyři až pět karboxylových a tři až čtyři skupiny fenolové.

Strukturu huminových kyselin tvoří aromatická jádra s navázanými hydroxylovými skupinami. Experimenty potvrdily, že hydroxylové skupiny navázané v meta poloze snadno podléhají haloformní reakci, která vede ke vzniku nežádoucích trihalogenmethanů. Strukturně velkou část molekuly tvoří komplikované, vysoce kondenzované aromatické jádro, periferní část je oproti jádru velmi malá. Huminové kyseliny jsou vysokomolekulární látky s převládajícím obsahem uhlíku nad kyslíkem, což umožňuje více variací transformace.

Fulvinové kyseliny jsou (oproti huminovým kyselinám) nízkomolekulární látky s vyšším obsahem kyslíku, který se většinou vyskytuje ve funkčních skupinách. Ve struktuře fulvinové kyseliny převládá část bočních navázaných řetězců nad malým jádrem. Jedná se o sloučeniny s velkým množstvím navázaných kyselých skupin a to zejména skupinou karboxylovou.

Na konformaci huminových látek má vliv pH vody. Na nízké pH struktura HL zareaguje formováním micel. Hydrofobní části huminové makromolekuly jsou lokalizovány ve vnitřní části micely, zatímco hydrofilní části molekuly tvoří mezifázi s rozpouštědlem. Při neutrálním pH a nižších koncentracích je struktura huminových látek lineární.

V současné době je neakceptovanějším strukturním vzorcem huminových látek Stevensonův model huminové kyseliny. Vzorec je pojmenován podle autora, který v roce 1994 uvedl: „Je možno říci, že jen málo, pokud vůbec nějaké molekuly huminových látek, jsou přesně stejné“. Na obrázku č. 1 je představen Stevensonův model huminové kyseliny. [3,4,7,8]

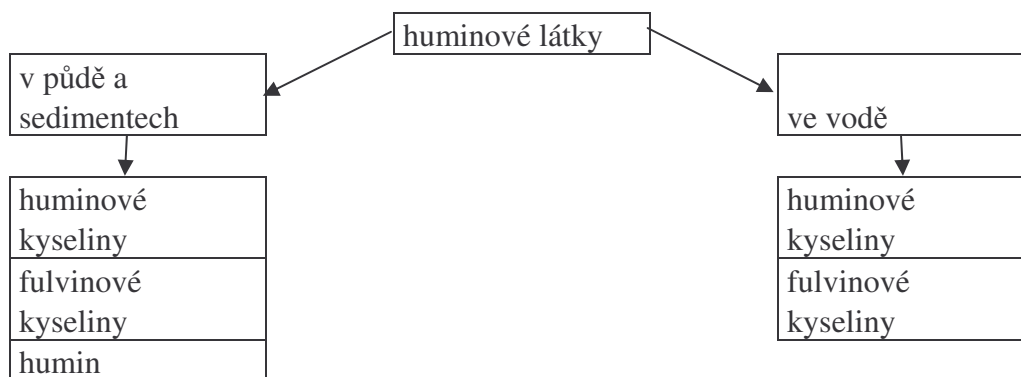


Obrázek č. 1: Stevensonův model huminové kyselin [4]

2.5 Výskyt huminových látek v životním prostředí

Huminové látky se dělí dle svého výskytu na huminové látky obsažené v půdě a sedimentech a na HL ve vodě. Rozdělení je uvedeno v tabulce č. 4.

Tabulka č. 4: Rozdělení huminových látek podle výskytu



Dle tabulky č. 4 je patrné, že huminové sloučeniny vyskytující se v půdě a sedimentech jsou složeny z fragmentů huminových, fulvinových kyselin a huminu. Pro huminové sloučeniny ve vodě je typické složení z huminových a fulvinových kyselin.

Ve všech typech půd jsou přítomné HL jako hlavní podíl humusu. Jejich koncentrace závisí hlavně na následujících faktorech: vlhkost, klima a osídlení půdy rostlinným společenstvem. Černozem je příkladem vysoce zakonzentrovaných půd huminovými sloučeninami. Nejnižším obsahem HL se vyznačují půdy pouštního charakteru, který je dán nedostatkem vody. [1]

2.5.1 Huminové látky ve vodě

Huminové látky se vyskytují ve vodách rozpuštěné, koloidní, pevné a v komplexních sloučeninách vázané chemickou vazbou ke kovům nebo k organickým molekulám. Pokud se tvoří huminové látky přímo ve vodě ze zbytků organického materiálu, je jejich výskyt považován za přirozený. Za nepřirozené huminové látky ve vodě jsou považovány ty, které vznikají půdní humifikací a do vody byly transportovány prostřednictvím splachů z polí nebo jinou sekundární cestou. K nahromadění HL dochází ve stojatých vodách (mokřadech), kde je snížen obsah kyslíku. Tyto podmínky příznivě ovlivňují zpomalování degradace a tím akumulaci huminových látek.

Povrchová voda je rezervoárem pitné a užitkové vody, ale na druhé straně je také recipientem splaškových a průmyslových odpadních vod. Za povrchovou vodu jsou považovány všechny vody vyskytující se na zemském povrchu. Patří sem kontinentální vody (řeky, jezera, rybníky) a mořská voda. Surovou vodu, která přitéká do úpravní, je třeba upravit, aby splňovala kritéria vyhlášky č. 252/2004 Sb. Povrchová voda sama o sobě tato kritéria většinou nesplňuje.

Ze sladkovodních kontinentálních vod se pro účel úpravy vody na vodu pitnou využívají tzv. vodárenské toky. Povrchová voda, která je vhodná pro použití jako zdroj pitné vody, je zařazena do první a druhé třídy.

Požadavky na kvalitu povrchových vod jsou zakotveny v normě ČSN 75 7214 „Surová voda pro úpravu na vodu pitnou“. Vody jsou podle upravitelnosti rozděleny do čtyř kategorií, které jsou označeny písmeny A, B, C, D. Do kategorie A patří vody surové požadující pouze dezinfekci. Kategorie D zahrnuje vody, které jsou pro úpravu na pitnou vodu nevhodné, nebo mohou být využity pouze ve výjimečných situacích.

Způsob úpravy a vlastní technologický postup se volí dle vlastností a koncentrací látek obsažených v surové vodě. Upravená voda, která je následně transportována potrubím až k uživateli, je už vodou pitnou. Musí splňovat kritéria zdravotní nezávadnosti a vyhovovat mikrobiologickým, biologickým, chemickým, fyzikálním a radiologickým požadavkům.

Výskyt huminových látek ve vodách, které jsou určeny pro úpravu na pitnou vodu, je nežádoucí, přestože jsou ze zdravotního hlediska nezávadné. Důvodem je technologický problém (při chloraci) se zabezpečením zdravotní nezávadnosti surové vody s obsahem HL. Při chloraci huminových vod vznikají trihalogenmethany, pro které jsou huminové sloučeniny prekurzorem, proto je snahou odstranit huminové látky z vody před úpravou. [1,3,7,9]

2.6 Stanovení huminových látek

Charakteristickou vlastností huminových sloučenin je přítomnost velkého množství uhlíku. Obsah HL ve vodě je sledován stanovením rozpuštěného organického kyslíku (dissolved organic carbon, DOC) a absorbancí při vlnové délce 245 a 387 nm, která je pro tyto sloučeniny typická.

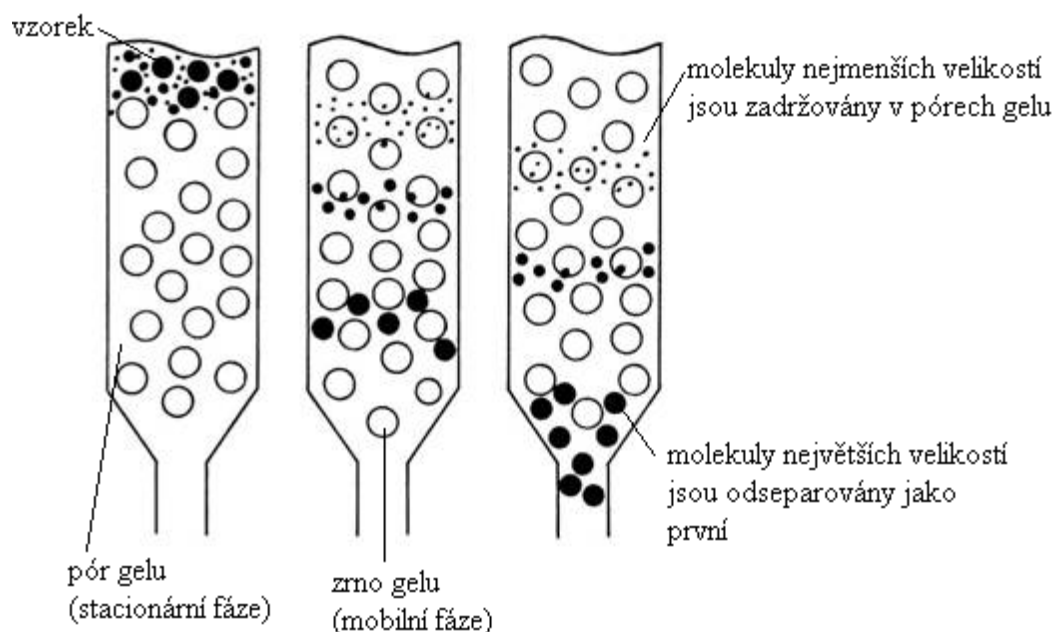
Mezi metody používané ke stanovení HL patří gelová permeační chromatografie (gel permeation chromatography, GPC), stanovení biologické degradability organického uhlíku (biological degradability of organic carbon, BDOC) a stanovení asimilovatelnosti organického uhlíku (assimilability of organic carbon, AOC). [10]

2.6.1 Chromatografické stanovení

Chromatografie je separační metoda, která je založena na oddělení složek ve vzorku. Vzorek je vnášen mezi dvě fáze nepohyblivou (stacionární) a pohyblivou (mobilní), které jsou navzájem nemísitelné. Vzorek je umístěn na začátek nepohyblivé fáze a pohybem mobilní fáze přes stacionární fázi je vzorek touto soustavou unášen. Princip separace složek ve vzorku je záchyt a tím zadržování látek, které jsou ke stacionární fázi poutány silněji. [11]

2.6.1.1 Gelová permeační chromatografie

Gelovou permeační chromatografií se dělí látky podle velikosti molekul. Speciální gel je umístěn ve svislé koloně, kde póry gelu představují nepohyblivou fázi a jednotlivá zrna gelu reprezentují pohyblivou fázi. Při průchodu kolonou jsou molekuly složek zdržovány díky svému pronikání do rozpouštědlem naplněných pórů. Prochází-li kolonou s gelem směs molekul o různé velikosti, menší molekuly se zpožďují, protože zapadají do dutinek gelu. Velké molekuly procházejí kolonou rychleji, proto se v eluátu objeví jako první. Průchod molekul gelem je demonstrován na obrázku č. 2.



Obrázek č. 2: Princip separace molekul pomocí GPC [12]

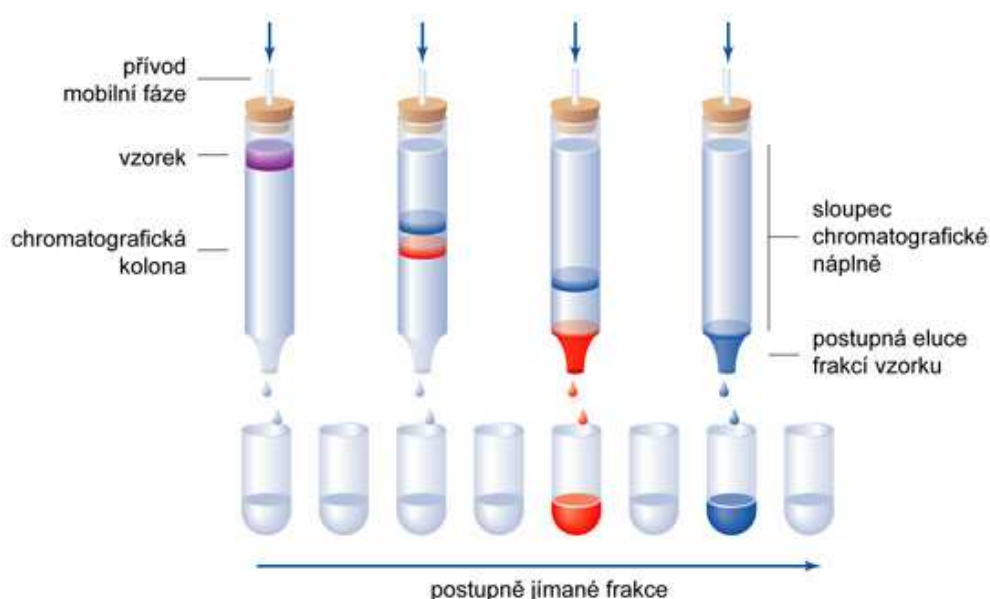
Vhodný gel pro separaci je volen na základě vlastností separovaných látek. Pro látky ve vodě rozpustné se používají hydrofilní gely (Sephadex) a pro látky nerozpustné ve vodě hydrofóbní gely (Styragel). Správně zvolený gel má být inertní pro dělené složky i pro eluční roztoky. Má být chemicky stabilní (při různých hodnotách pH a teplot) i mechanicky, aby při větším tlaku nedošlo k jeho deformaci.

Při rozdělování látek se značným rozdílem ve velikosti molekul se jedná o proces skupinové separace. Frakcionací se označuje dělení molekul s malým rozdílem ve velikosti. [11,15]

2.6.1.2 Kapalinová chromatografie

Kapalinovou chromatografií (liquid chromatography, LC) se separují látky podle jejich interakce se stacionární a mobilní fází. Stacionární fázi v LC představuje část sorbentu na stěně kolony, která je v kontaktu s eluentem (mobilní fází).

Princip separace složek vzorku je založen na opakovaném ustanovování rovnovážné distribuce jednotlivých látek mezi náplní kolony a eluentem (mobilní fází), který protéká kolonou a unáší složky vzorku. Doba, kterou se složka zdrží v mobilní nebo stacionární fázi, závisí na její afinitě ke každé z nich. Princip separace složek vzorku je vystižen na obrázku č. 3.



Obrázek č. 3: Princip separace složek pomocí LC [14]

Podle separovaných látek je zvolena mobilní a stacionární fáze. Volba mobilní fáze je závislá na charakteru dělených složek. Pro látky polární se používají jako mobilní fáze hydrofilní rozpouštědla (aceton, 1 – butanol, voda) a pro sloučeniny nepolární hydrofóbní rozpouštědla (benzen, hexan, chloroform). Stacionární fázi představují nejčastěji silikagel a oxidy kovů (oxid hlinitý). [11,13,14]

2.7 Odstranění huminových látek z vodního prostředí

K odstranění prekurzorů vedlejších produktů dezinfekce se využívá koagulace a flokulace s následnou filtrací. Jednou z možností eliminace HL z vody je předoxidování manganistanem draselným nebo ozonem před vlastní koagulací za účelem snížení tvorby vedlejších produktů. Mezi odborníky ovšem nepanuje shoda o využívání této metody ve vodárenské praxi, protože některé práce zabývající se odstranění HL z vody poskytly výsledky, které poukazovaly naopak na zvýšenou koncentraci chloroformu při použití předoxidačního stupně nebo neměly žádný efekt na jejich odstranění.

Další z možností odstranění HL z vody je jejich adsorpce na aktivní uhlí. Aktivní uhlí je vysoce porézní uhlík s mimořádně velkým vnitřním povrchem, na který se naadsorbují huminové látky z přefiltrované vody. Adsorbovatelnost látek obecně stoupá se vzrůstající molekulovou hmotností, polaritou molekul, počtem dvojných vazeb a funkčních skupin. [16]

2.7.1 Koagulace

Odstranění huminových látek z vody vyplývá z následujících nežádoucích vlastností. HL způsobují zabarvení vody, některé z nich mohou mít dokonce vliv i na chuť a pach vody. Představují živnou půdu pro bakterie v distribučním systému, což může vést až k vytvoření biofilmu v dopravním potrubí. Při dezinfekci vody s obsahem huminových látek dochází k tvorbě trihalogenmethanů.

Huminové látky jsou částice malých rozměrů přítomné ve vodě v koloidní formě. Velikost částic dosahuje 10^{-9} až 10^{-6} m, proto je nelze z vody odstranit přímo mechanickými procesy (filtrací nebo sedimentací). K tomu, aby mohly být huminové látky odstraněny z vody je nutné vytvořit shluky větších rozměrů, které lze dobře z vody separovat. Tento proces se označuje jako koagulace. [17,18]

2.7.1.1 Mechanismus koagulace

Princip koagulace spočívá v narušení stability částic, které nevykazují ochotu se shlukovat. Při kontaktu koloidních látek s vodou dochází k vytváření micel, které mají elektroneutrální jádro a navzájem opačně nabitě vnitřní a vnější vrstvy. Náboj vnitřní vrstvy micely nemá přímý vliv na stabilitu částic. U vnější vrstvy se rozlišuje část ulpělá na částici a vnější difuzní vrstva, která tvoří přechod mezi pevně ulpělou vnější vrstvou a nepohyblivou vnější difuzní vrstvou. Stabilita částic je charakterizována elektrokinetickým potenciálem neboli zeta - potenciálem, který je dán potenciálním rozdílem na pohyblivém rozhraní mezi vnější vrstvou a vnější difuzní vrstvou. Vzájemný vztah hodnot zeta – potenciálu a stability koloidních částic je uveden v tabulce č. 5.

Tabulka č. 5: Vztah zeta – potenciálu a stability koloidů

Potenciál (mV)	stabilita
± 60 až ± 40	velmi stabilní
± 40 až ± 20	středně stabilní
± 20 až ± 10	labilní
± 10 až ± 0	velmi labilní

U huminových látek je důvodem agregátní stability hydratační obal. Ten vzniká kolem organického skeletu huminové látky prostorovou orientací kyselých funkčních skupin. Huminové látky se vyskytují ve vodě ve formě záporných koloidů. Změnou náboje hydratačního obalu dojde k porušení stability a částice se začnou přitahovat a vytvářet agregáty. Této změny je docíleno přidáním koagulačního činidla s opačným povrchovým nábojem, vlivem kterého dochází k neutralizaci elektrického náboje HL. Kationty solí koagulačního činidla reagují s huminovými látkami za vzniku koloidní sraženiny. [17]

Aktivními látkami pro destabilizaci huminových látek ve vodě jsou intermediáty hydrolýzy koagulačního činidla (polyhydroxikomplexy). Působením těchto sloučenin na huminové látky ve vodě dojde k vytvoření koloidní sraženiny, která je separovatelná sedimentací nebo filtrací. Velikost, struktura a stabilita vloček sraženiny huminových látek mají vliv na celkovou účinnost separace. [18,20]

Podle rychlosti srážení rozlišujeme koagulaci pomalou a rychlou. Na rychlost koagulace má vliv několik faktorů. Mezi nejvýznamnější patří hodnota pH prostředí. Každé koagulační činidlo má stanovenou optimální zónu pH. Nedodržením tohoto rozmezí klesá účinnost koagulace s následkem zhoršení kvality vody. Optimální hodnota pH pro použití síranu hlinitého jako koagulačního činidla je 4,8 – 7,8. Síran železitý hydrolyzuje nejlépe při hodnotě pH 5 – 7. [20]

Také přirozený obsah kationtů a aniontů v upravované vodě ovlivňuje proces koagulace. Obecně platí, že dvojmocné kationy nemají téměř žádný vliv na srážení, zatímco trojmocné kationy vykazují nepříznivý dopad na proces srážení ve většině případů.

Čím je teplota vody nižší, tím probíhá koagulace pomaleji. Pro stejný efekt srážení musí být potom použito vyšší množství koagulačního činidla. [21]

2.7.1.2 Kinetika koagulace

Kinetika koagulace popisuje závislost koagulace primárních částic a jejich produktů na čase. Kinetiku koagulace lze rozdělit podle mechanismu na perikinetickou a orthokinetickou koagulaci. Mechanismus, který vločky využijí k tomu, aby se dostaly do kontaktu, je závislý na jejich velikosti. Pro nejmenší částice se uplatňuje perikinetická fáze koagulace, orthokinetická fáze se týká částic, které vznikly agregací produktů perikinetické fáze koagulace. Pohyb primárních částic je chaotický, transportním mechanismem je tepelný Brownův pohyb.

Pro větší částice platí mechanismus orthokinetické koagulace. Podle typů rozlišujeme vertikální, horizontální a orthokinetickou koagulaci dosaženou mícháním. Při vertikální orthokinetické koagulaci již nefunguje jako transportní mechanismus Brownův pohyb, ale mechanismus tíhového pole. K agregaci dochází také vlivem hydraulických faktorů (míchání, sedimentace, filtrace). Koagulace probíhající ve vodorovně položeném potrubí se označuje jako horizontální orthokinetická koagulace.

Posledním typem je orthokinetická koagulace dosažená mícháním. V tomto případě platí, že intenzita shlukování částic je závislá na intenzitě a době promíchávání vody. Rychlost míchání musí být volena tak, aby nedošlo k překročení optimálního rychlostního gradientu. Jeho překročení vede k rozbíjení vytvořených vloček a jejich separace je pak daleko složitější. [18,19]

2.7.1.3 Koagulační činidla

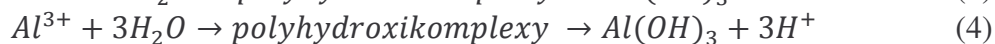
Jako koagulační činidla se používají soli železa a hliníku. Výborný anorganický koagulant na bázi trojmocného železa je chlorid železitý a síran železitý. Chlorid železitý jako koagulační činidlo se u nás přestal vyrábět a tak se na úpravách vody v České republice nepoužívá. Hojně využívaný síran železitý se vyrábí oxidací síranu železnatého (zelené skalice).

Více používaná koagulační činidla jsou soli hliníku, protože mají větší účinnost a širokou možnost použití na různé typy vod. Výhodou je také relativně nízká cena. Tradiční koagulační činidla s trojmocným hliníkem jsou chlorid hlinitý a síran hlinitý. Koagulační činidla, která vykazují nízkou produkci nečistot a menší závislost na pH a teplotě vody jsou anorganické polymerní koaguláty (inorganic polymer coagulant, IPC) jako je například předpolymerovaný hlinitý koagulát (polyaluminum chloride, PAC). Používá se hlavně pro koagulaci málo mineralizovaných vod s vyšším obsahem huminových látek a vod s nižší teplotou. Koagulační proces je tak účinnější. Aplikace tohoto koagulačního činidla je relativní novinkou, která se ujala hlavně v Číně, Japonsku a Rusku. [18,19]

V poslední době se do popředí zájmu dostává koagulační činidlo PZSS (poly-zinc-silicate-sulfate, PZSS). Není toxické, má schopnost tvořit agregáty, neutralizovat náboj a vykazuje

vyšší koagulační účinnost oproti tradičním koagulantům (např. chloridu železitému) za stejných podmínek. [21]

Koagulační činidla hydrolyzují při reakci s vodou za vzniku kladně nabitých iontů kovů, které reagují se záporně nabitými huminovými látkami ve vodě a vytvářejí separovatelné vločky. Hydrolýza koagulantu probíhá podle rovnic (3) a (4):



Vzniklé vodíkové ionty musí být neutralizovány, jinak by došlo k zastavení hydrolýzy kvůli nízké hodnotě pH. Přídavkem koagulantu dochází ke snížení pH, proto je třeba dávkovat alkalizační prostředek, aby voda splňovala hodnoty stanovené normou pro pitnou vodu (pH 6,5 – 9,5). Jako alkalizační prostředek se používá vápno nebo soda. Pro koagulaci málo mineralizovaných vod se využívají směsné koaguláty obsahující hliník i železo.

Vedle koagulačních činidel se za účelem tvorby větších vloček používají pomocné koagulační prostředky. Jedná se o zatěžkávadla (mletý vápenec), která jsou zabudována do vločky a tím zvyšují její hustotu. Vločka pak rychleji sedimentuje. Pomocných koagulačních prostředků se využívá jen tehdy, pokud jsou separační vlastnosti vloček tak nepříznivé, že se bez dávkování těchto látek neobejdou. [18,19]

Zjišťování optimální dávky koagulačního činidla

Pro odhad optimální dávky koagulačního činidla bylo navrženo několik vzorců pro její výpočet. Protože výpočty nemají obecnou platnost, tak se optimální dávka koagulačního činidla stanovuje vždy experimentálně v laboratoři. Za tímto účelem se využívá míchací kolony s několika míchacími místy, z nichž každé je opatřeno míchadlem. Ve sklenicovém pokusu se modeluje úprava vody koagulací za použití odstupňovaných dávek koagulačního činidla. Podle výsledků pokusu se volí provozní dávka koagulačního činidla. Pro hrubý odhad dávky koagulátu se používá vzorec (5):

$$D = 100 \cdot m \quad (5)$$

kde D je dávka koagulačního činidla vyjádřena v mg/l,

m je kyselinová neutralizační kapacita $KNK_{4,5}$ vyjádřená v mmol/l.

Při aplikaci vyšší dávky koagulantu dojde k přesycení koloidních částic s opačným znaménkem povrchového náboje ve vodě, oproti původně odstraňovaným nečistotám. Nábojový podíl polyhydroxikomplexů převažuje nad sumou náboje nečistot. Koagulace potom bude probíhat méně ochotně. V tom případě nedochází k tvorbě vloček a v důsledku překročení optimální dávky koagulačního činidla dojde ke zhoršení kvality upravované vody. Kvalita vody je ověřována stanovením stupněm agregace α a sedimentační charakteristikou suspenze. [18]

Stupeň agregace vyhodnocuje kvalitu suspenze podle koncentrace základní složky koagulantu ve fugátu. Je definován jako poměr mezi agregovanou částí koagulačního činidla a celkovou koncentrací koagulačního činidla (6).

$$\alpha = \frac{C_{celk} - C_F}{C_{celk}} \quad (6)$$

kde α je stupeň agregace

C_{celk} je nadávkovaná koncentrace koagulantu

C_F je koncentrace koagulantu ve fugátu

Okamžiku, kdy byl koagulant nadávkován do vody, odpovídá hodnota agregačního stupně $\alpha = 0$. Jedná se o situaci, kdy nedošlo ještě k agregaci. Naopak $\alpha = 1$ vyjadřuje stav, kdy veškeré koagulační činidlo přešlo do agregátní formy. Dosažení hodnoty $\alpha = 1$ je nereálné, protože zůstává většinou malá část koagulačního činidla přítomna v upravené vodě. [18]

Sedimentační charakteristika suspenze

Tato analýza poskytuje detailnější informace o vzniklé suspenzi v kádinkách. Pro zjištění velikosti částic jsou odebírány frakce vody na dráze 4 cm, aby nedocházelo k seskupování vloček do větších celků vlivem vertikální koagulace. Agregáty vzniklé koagulací se dle velikosti dělí na tři druhy:

- makročástice, které mají největší sedimentační rychlost ($v_s > 0,13$ mm/s)
- mikročástice, jejichž sedimentační rychlost je v rozmezí 0,01 – 0,13 mm/s
- primární částice, které představují nejjemnější vločky, jejichž sedimentační rychlost je $v_s < 0,01$ mm/s

Zastoupení jednotlivých částic lze vypočítat následujícími vzorci (7 – 10):

$$\begin{aligned} P_{MA} &= \frac{C_{celk} - C_5}{C_{celk}} & P_{MI} &= \frac{C_5 - C_{60}}{C_{celk}} \\ P_P &= \frac{C_{60} - C_{F(60)}}{C_{celk}} & P_N &= \frac{C_{F(60)}}{C_{celk}} \end{aligned} \quad (7 - 10)$$

P_{MA}	makročástice	C_5	koncentrace železa po 5 minutách sedimentace
P_{MI}	mikročástice	C_{60}	koncentrace železa po 60 minutách sedimentace
P_P	primární částice	$C_{F(60)}$	koncentrace ve fugátu po jedné hodině sedimentace
P_N	neagregovaný podíl		

Identifikace velikosti částic má význam pro volbu optimální separační technologie. Pro odstranění makročástic je většinou volena sedimentace a mikročástice jsou z vody oddělovány filtrací. [18]

2.8 Dezinfekce pitné vody

Proti případnému přenosu infekčních nemocí pitnou vodou je do procesu úpravy surové vody zařazena dezinfekce.

Hygienické zabezpečení pitné vody je nutno provádět takovými způsoby, které zajistí zničení všech choroboplodných zárodků a to i v delší časové perspektivě. Kvalita vody se dá zajistit použitím různých dezinfekčních činidel (chlor, ozon, oxid chloričitý, jód, bróm a UV radiace). [3]

Účinnost a efektivita dezinfekčních činidel

Způsob, který je pro zajištění kvality vody zvolen, je závislý na řadě faktorů, zejména pak na teplotě vody, koncentraci a charakteru organických a anorganických látek vyskytujících se v surové vodě, na počtu a diverzitě organismů a jejich rezistenci vůči jednotlivým dezinfekčním prostředkům a také na dávce a druhu dezinfekčního činidla. Účinnost dezinfektantu je podmíněna jeho koncentrací, době styku s vodou a charakterem bakteriologického znečištění vody. Efektivitu dezinfekčního činidla mohou snižovat tzv. bariérové částice, které poskytují mikroorganismům ochranu před dezinfekčním činidlem. Příkladem těchto bariérových částic jsou přírodní organické látky. Aby se tomuto jevu zabránilo, přivádí se na dezinfekci již voda, která je relativně zbavená těchto částic. Druhým faktorem ovlivňujícím efektivitu dezinfekčního činidla mohou být konkurenční reaktanty. Jedná se o látky vyskytující se ve vodách, které ale nejsou předmětem odstranění.

Z toho vyplývá, že k dezinfekci je vhodné používat už relativně čistou vodu. Zabrání se tím vzniku vedlejších toxických produktů a zároveň není nutné používat nadměrné množství dezinfektantu, což se příznivě projeví v ekonomickém hospodaření úpravny vody. [8]

2.8.1 Chlorace

Jednou z možností hygienického zabezpečení vody je využití dezinfekčního činidla chloru, který ve vodě brání množení mikroorganismů. Dezinfekční proces se jmenuje chlorace.

Prvním krokem je nadávkování plynného chlórů nebo látek, které chlór uvolňují (např. chlornan sodný), do upravované vody. Látky s vodou reagují za vzniku kyseliny chlorné, vodíkového kationtu a aniontu chloru podle rovnice (11).



Nadávkovaný chlor se ve vodě postupně spotřebovává na oxidaci anorganických, organických látek a na chloraci organických látek. Pokles koncentrace chloru ve vodě je zapříčiněn průběhem reakcí a jejich rychlostí. Velmi pomalým průběhem se vyznačuje reakce chloru s huminovými látkami. Ustáleného stavu je dosaženo až za několik dní. Účinek chloru při dezinfekci je závislý na hodnotě pH, kdy vyšší účinek vykazuje při aplikacích do kyselějších vod.

Dávka chloru k vlastní dezinfekci je závislá na kvalitě vody, teplotě a kontaktní době. Hodnota množství se pohybuje mezi 0,2 - 0,5 mg/l, přičemž chlor nadávkovaný v tomto množství není všechen bakteriocidní. Určitá část se spotřebovává látkami rozpuštěnými

ve vodě a tak se mluví o rozdílu mezi dávkovaným a zbytkovým množstvím chloru. Ideální obsah aktivního chloru u spotřebitele by se měl pohybovat kolem 0,1 mg/l.

V technologickém procesu úpravy rozlišujeme několik způsobů chlorace: prostou chloraci, předchloraci, dochlorování, přechlorování a dechloraci, chloraminaci.

Chlorace je nejvíce užívaný způsob dezinfekce pitné vody a je považován za finančně příznivý oproti jiným způsobům. Nevýhodou tohoto dezinfekčního postupu je vznik chlorovaných uhlovodíků za přítomnosti jejich prekurzorů, kterými jsou huminové sloučeniny.

Dochlorování se používá jako sekundární proces po již provedené chloraci za účelem hygienické bezpečnosti vody, která je dopravována na delší vzdálenosti. Zařazuje se také v nízkých dávkách ve vodojemu.

Chloraminace se používá tam, kde se samotná chlorace jeví jako nevhodná z důvodu vzniku nežádoucích pachů. Jako dezinfekční činidlo se zde používá amoniak s chlorem nebo amonné soli s chlorem. Nevýhodou chloraminace je dvouhodinová reakční doba.

Dávky dezinfektantů při všech způsobech chlorace se musí stanovit laboratorní metodou. [8,19,24]

Dezinfekční činidla

Chlor je plyn žlutozelené barvy, který je dusivý, těžší než vzduch, pronikavě páchne a je jedovatý. K dezinfekci se chlor používá, protože i v malých koncentracích hubí bakterie, jeho expoziční doba se pohybuje kolem 30 minut. Nadbytek chloru lze z vody odstranit probubláváním vzduchem. Své využití má chlor ve vodárenství i jako oxidační prostředek pro následné odželezňování a odmanganování vod.

Je velmi vhodný jako dezinfekční činidlo z důvodu setrvání ve vodním prostředí po dlouhou dobu, čímž účinně chrání pitnou vodu před možným druhotným bakteriálním znečištěním v průběhu jejího transportu ke spotřebiteli.

Oxid chloričitý reaguje s látkami typu huminových pouze oxidačně. Chlorační reakce neprobíhají, a proto nevznikají vedlejší produkty dezinfekce THMs.

Tato výhoda oxidu chloričitého je ale potlačena několika fakty. Oxid chloričitý je explozivní plyn a není ho možné skladovat v čistém stavu. Na úpravnách vod se tedy musí připravovat reakcí chloritanu sodného s chlorem nebo kyselinou chlorovodíkovou. Další problém je nezreagovaný chloritan a sloučeniny chloru ve vyšších oxidačních stupních. Z toxikologického hlediska je chloritan původce vzniku methemoglobinémie.

Chlornan sodný je žlutozelená kapalina páchnoucí chlorem, samovolně se rozkládající (rozklad je urychlován světlem, teplem, stykem s kovy). Chlornan se dává buď přímo v koncentrovaném stavu, nebo naředěný s destilovanou vodou.

Sagen je desinfekční prostředek, který se používá k jednorázovému zabezpečení individuálních zdrojů pitné vody před náhodným mikrobiálním znečištěním. Sagen je bílý krystalický prášek volně prodejný v lékárnách. Minimální expoziční doba je 24 hodin. Jedná se o doplňkovou formu dezinfekce. Pro splnění kritérií zdravotní nezávadnosti musí voda vždy projít chlorací. [5,25]

2.8.2 Ozonizace

Další dezinfekční činidlo, které se používá ve vodárenství, je ozon. Připravuje se ze vzdušného kyslíku nebo z kyslíku z tlakové láhve elektrickým výbojem při vysokém napětí. Ozón se štěpí na atomární kyslík a hydroxylový radikál, který se hodnotí jako nejrazantnější složka oxidační směsi.

Samotný proces dezinfekce spočívá ve výrobě ozonizovaného vzduchu v ozonizátoru a následném smíchání tohoto vzduchu s vodou. Výhoda dezinfekce ozonem je, že neposkytuje vedlejší produkty typu haloformů a halooctových kyselin. Ozon je vysoce účinný a ekologicky přijatelný prostředek pro dezinfekci vody i pro odstranění stop železa a manganu z pitné vody.

Rozklad ozonu ve vodě je ve srovnání s redukcí chloru daleko rychlejší, což znevýhodňuje tento typ dezinfekce ve srovnání s chlorací ve smyslu dlouhodobého zachování kvality vody. Samotná ozonizace totiž není schopná udržet kvalitu vody po celé délce vodovodní sítě, proto je nutné vodu dochlorovat. Dochlorování s vyššími dávkami chloru může zapříčinit větší koncentrace haloformů a dalších vedlejších produktů než při běžné chloraci. Při použití ozonu jako dezinfekčního činidla byl pozitivně prokázán výskyt formaldehydu, jedovaté karcinogenní látky. Dalším vedlejším produktem vznikajícím touto cestou dezinfekce jsou bromičnany. Nevýhodou jsou také vyšší finanční náklady. [19,26]

2.8.3 Dezinfekce vody za použití UV záření

UV záření způsobuje inaktivaci mikroorganismů, aniž by docházelo k tvorbě vedlejších produktů. Likvidační účinek ultrafialového záření na bakterie, viry, plísně a řasy (obecně na mikroorganismy) spočívá ve fotochemickém poškození RNA (ribonukleové kyseliny), DNA (deoxyribonukleové kyseliny) či jiných biologicky nepostradatelných makromolekul. Nukleové kyseliny absorbují UV záření při vlnové délce 240 – 280 nm. Nejvyšší germicidní efekt je pozorován v rozmezí vlnových délek 260 – 265 nm.

Výhodou použití UV záření je nulová změna organoleptických vlastností upravované vody, minimální až žádný dopad na životní prostředí, snadnost a bezpečnost provozu UV zařízení. Tento typ dezinfekce se většinou používá až jako druhotná dezinfekce po filtraci, neboť vyžaduje co možná nejčistší vodu. UV systémy jsou náročné na údržbu a náchylné ke kontaminaci biofilmem.

V současné době dochází ve světě k rozšíření této technologie z důvodů zvyšujících se koncentrací škodlivých látek ve vodách spolu s dezinfekčním zabezpečením pitných vod chemickými dezinfikátory, které jsou zodpovědné za tvorbu nežádoucích vedlejších toxických látek, zejména trihalogenmethanů (THMs). [19]

2.9 Vedlejší produkty dezinfekce pitné vody

V roce 1974 byla poprvé identifikována a kvantifikována tvorba vedlejších produktů při chloraci vody. Jako první byl analyzován trichlormethan neboli chloroform, později další zástupci ze skupiny trihalogenmethanů. V osmdesátých letech se u nás začaly provádět studie zkoumající obsah haloformů a jiných potencionálních vedlejších produktů chlorace v pitných vodách. V současné době je identifikováno 250 vedlejších produktů dezinfekce. [26]

Vznik trihalogenmethanů probíhá při technologickém procesu chlorace tehdy, pokud jsou v surové vodě přítomny jejich prekurzory. Bylo zjištěno, že příčinou ve vodě nežádoucích haloformních sloučenin, jsou huminové látky a to především fulvinové a huminové kyseliny. Fulvinové kyseliny jsou významnější pro vznik chlororganických sloučenin. Experimentálně bylo potvrzeno, že z fulvinových kyselin vzniká přibližně o 60 % více těchto sloučenin než z huminových kyselin.

Vznik většiny vedlejších produktů se váže na použití chloru jako dezinfekčního prostředku. Chlór velmi ochotně reaguje s přítomnými přírodními organickými materiály ve vodě tzv. haloformní reakcí. Vznikající produkty jsou označovány jako haloformy, proto se reakce nazývá haloformová a podle autora se označuje jako Liebenova.

Chlorace začíná zaváděním plynného chloru do vody, kde velmi rychle hydrolyzuje za vzniku kyseliny chlorovodíkové a hypochlorovodíkové. Kyselina chlorovodíková podléhá reakcím, které napomáhají vzniku trihalogenmethanů a kyselina hypochlorovodíková působí dále oxidačně. Ve vodě obsažené bromidy napomáhají vzniku bromovaných haloformů.

Rychlost haloformové reakce je velmi nízká, a proto největší podíl koncentrace trihalogenmethanů v pitné vodě vzniká až ve vodovodní síti. Nejznámějšími vedlejšími produkty chlorace vody jsou trihalogenmethany a chlorované alifatické kyseliny. [24,28]

Hlavními zástupci trihalogenmethanů jsou chloroform, bromované trihalogenmethany. Podle Hendrickse a jeho klasifikace vedlejších produktů patří THMs do kategorie rozpustných sloučenin, podkategorie organických látek, skupiny chlorovaných uhlovodíků.

Chloroform

Chloroform je triviální název trichlormethanu. Jedná se o bezbarvou těkavou nehořlavou kapalinu charakteristického nasládlého zápachu.

Dle vyhlášky č. 252/2004 Sb. je nejvyšší mezní hodnota (nejvyšší hranice přípustné hodnoty) chloroformu v pitné vodě 30 µg/l.

I když jsou chlorační činidla zodpovědná za vznik nežádoucích látek, žádná jiná dezinfekční činidla nemají tak velký oxidační potenciál, který zajistí ochranu vody v distribučním systému proti druhotné mikrobiální kontaminaci. [8,24,28]

Bromované trihalogenmethany

Tyto sloučeniny vznikají už při velmi nízké koncentraci bromidů ve vodách. Zatímco přítomnost bromidů je ve vodě přirozená, chlor je do upravované vody uměle dávkován. [8,24,28]

Vzájemnou interakcí vznikají bromované trihalogenmethany:

- bromoform (BF)
- dibromochlormethan (DBCM)
- bromodichlormethan (BDCM)

2.9.1 Faktory ovlivňující koncentraci trihalogenmethanů ve vodě

Na vznik vedlejších produktů chlorace má vliv mnoho faktorů. Jsou to pH, dávka použitého chloračního činidla a jeho koncentrace, doba kontaktu s vodou, poměr dávky chloru k organickému uhlíku, teplota a také povaha bakteriologického znečištění vody.

Přírodní složení vody je dalším z faktorů ovlivňující koncentraci trihalogenmethanů v pitné vodě.

Rozdílnost ve výskytu a koncentraci prekurzorů haloformů v řekách a jezerech je podmíněno geologickými, fyzikálními a environmentálními faktory (např. průtok vody či stupeň oživení - trofie).

Vliv acidity a bazicity prostředí na produkci trihalogenmethanů se mění v závislosti na vznikajícím vedlejším produktu. Ve většině případů platí, že se stoupající hodnotou pH roste i koncentrace trihalogenmethanů. Opačný efekt je pozorován u vzniku bromoformu, kde nejsou pozorovány téměř žádné změny koncentrace v závislosti na pH. Huminové kyseliny jsou slabě disociující kyseliny, proto je jejich ionizace závislá na hodnotě pH prostředí. Brom je více reaktivní s hydrofilní frakcí huminových látek při vytváření THMs a chlor je více reaktivní s hydrofobními frakcemi HL, proto je formování chloroformu relativně vyšší než bromovaných THMs se vzrůstající hodnotou pH vody. Hodnota pH má mnohem větší vliv na formování chlorovaných haloformů než na tvorbu trihalogenmethanů s inkorporovaným bromem.

Úroveň tvorby trihalogenmethanů v pitné vodě je závislá na teplotních podmínkách a je pozorován vliv ročního období na množství vznikajících THMs ve vodě. V zimních měsících, kdy je hladina nádrže pitné vody pokryta ledem, je koncentrace trihalogenmethanů nižší. Příčinou je nižší teplota vody a s tím spojená i menší mikrobiální aktivita než v teplejší vodě, takže není zapotřebí takových dávek dezinfektantu jako v letních měsících.

Zkoumání dopadu reakčního času na formování vedlejších produktů je rozhodující pro určení konečné koncentrace, které mohou být lidé vystaveni. Koncentrace trihalogenmethanů vzrůstá s reakčním časem a pozitivně ho ovlivňuje i vyšší teplota. Rychlost tvorby THMs je rozdílná, jak uvádí následující příklad.

Ihned po chloraci se vytvoří takové množství dibromochlormethanu (DBCM), které je možné ihned kvantitativně detekovat. Za jednu hodinu (po zavedení oxidačních činidel) procesu chlorace vznikla koncentrace DBCM v množství 4,8 µg/l a koncentrace chloroformu (CF) za dvě hodiny dosáhla hodnot 3,1 µg/l.

Vysvětlení je v tom, že kyselina bromná (HOBr) reaguje s přírodními organickými látkami rychleji než kyselina chlorná (HOCl).

Koncentrace bromidových iontů ve vodě hraje velmi důležitý vliv na vznik bromovaných THMs. Schopnost začlenění bromu do trihalogenmethanů klesá s časem. [24,28]

2.9.2 Vliv trihalogenmethanů na lidské zdraví

Dopad toxicity trihalogenmethanů se hodnotí zvlášť na zvířata a zvlášť na lidskou populaci. Při pokusech byla laboratorní zvířata vystavena expozici trihalogenmethanů prostřednictvím pitné vody. S časovým odstupem byly pozorovány nepříznivé vlivy na zdraví. Toxicita THMs se projevila na špatné funkci reprodukčních orgánů a vývoji jednotlivců. Byla zaznamenána také neurotoxicita a karcinogenita. Jako nejcitlivější koncové orgány pro vznik nádorů u laboratorních zvířat se projeví jícen, ledviny a tenké střevo.

K zhodnocení úrovně toxicity trihalogenmethanů na lidskou populaci, byly dávky THMs pro zvířata převedeny na dávky odpovídající lidskému organismu podle vzorce č. 12 (human equivalent doses HED).

$$HED = [\text{dávka THMs pro zvířata}] \cdot \left[\frac{\text{tělesná hmotnost člověka}}{\text{tělesná hmotnost zvířete}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

Tělesné hmotnosti byly dosazovány v kilogramech a podaná dávka THMs zvířatům v jednotkách mg/kg/den. Vypočtená dávka odpovídající lidskému organismu HED vychází v mg/kg/den. Všechny důkazy karcinogenity u experimentálních zvířat byly získány konzumací dávek, které (přepočteno na kilogram hmotnosti) jsou o mnoho řádů vyšší než nejnejpříznivější dávky, které může člověk přijmout pitnou vodou.

Mnohé studie zabývající se vlivem trihalogenmethanů na zdraví lidské populace zkoušely možné spojitosti mezi koncentrací THMs v pitné vodě a nepříznivým efektem na lidské zdraví s projevem specifických forem rakoviny nebo poškození reprodukčních orgánů.

Podle klasifikace IARC (Mezinárodní centrum pro výzkum rakoviny) při WHO (Světová zdravotnická organizace) a U.S. EPA (Americká agentura pro životní prostředí) není žádný z trihalogenmethanů považován za prokázaný lidský karcinogen. Podle IARC je jako možný lidský karcinogen označen pouze bromodichlormethan a chloroform.

Protože trihalogenmethany patří mezi potenciální lidské karcinogeny, je jejich koncentrace v pitné vodě pečlivě sledována. Při úpravě vody by mělo být obecnou snahou minimalizovat množství vedlejších produktů dezinfekce výběrem vhodného zdroje surové vody, způsobem úpravy vody a volbou alternativních dezinfekčních prostředků.

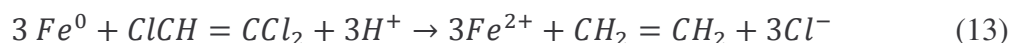
Mezinárodní společnost EPA stanovila maximální kontaminační úroveň trihalogenmethanů na 100 µg/l v sumě. Limitující podmínka je uvedena na chloroform, který by z celkové sumy koncentrace THMs neměl tvořit více jak 30 µg/l. [29,30]

2.9.3 Analytické metody k odstranění trihalogenmethanů

Tradiční cestou pro odstranění rozpustných vedlejších produktů z vody je sorpce na aktivní uhlí a stripovací technologie. Sorpce na aktivní uhlí je obecně považována za proceduru s nízkou efektivitou a vysokou časovou náročností, která není účinná pro sorpci polárních sloučenin a pro sloučeniny s vysokou molekulovou hmotností. Protože je nutné často aktivní uhlí regenerovat, je tato metoda z ekonomického hlediska nevýhodná.

Pro odstranění trihalogenmethanů je mnohem účinnější stripovací metoda. Na druhou stranu je tato metoda finančně velmi nákladná a je zde problém s přechodem těkavých trihalogenmethanů z vody do vzduchu.

Další metodou odstraňování trihalogenmethanů z vody je použití železa v oxidačním stupni nula. Proces je založen na filtraci vody přes propustnou hráz, která je tvořena železem v granulované formě a tak jsou halogenované uhlovodíky přeměněny na netoxické uhlovodíky. Princip metody je vystižen následující rovnicí (13):



Podle nejaktuálnějších studií se jeví jako nejvhodnější metody pro kvalitativní a kvantitativní analýzu trihalogenmethanů ve vzorcích pitné vody ty, které jsou založené

na technice mikroextrakce kapalnou fází (LPME) kombinované s kapilární plynovou chromatografií - hmotnostní spektroskopií (GC-MS). Tato metoda se vyznačuje jednoduchostí, precizností, dostatečnou selektivitou a vysokou intenzitou. [16,31]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentu bylo provést koagulaci modelové huminové vody na laboratorní míchací koloně zahrnující nalezení optimální dávky zvoleného koagulačního činidla a porovnání účinnosti separace vloček membránovou filtrací a centrifugací. Pro vyhodnocení jakosti suspenze byla ve vodě po koagulaci stanovena koncentrace zbytkového železa.

3.1 Metodika

3.1.1 Přístroje

Tabulka č. 6: Použité přístroje

Přístroj	Model	Výrobce
pH metr	Level 2	inoLab
Konduktometr	HI 8733	HANNA instrument, Portugalsko
Spektrofotometr	Helios γ Thermo	Spectronic, Velká Británie
Centrifuga	Centrifuge 5804	Medesa, Česká republika
Flokulátor	Flocculator 2000	Kemira Kemwater, Švédsko

3.1.2 Chemikálie

- Stanovení $\text{KNK}_{4,5}$
0,1 mol/l HCl (Lach – Ner, s.r.o., Neratovice)
Směsný indikátor
- Koagulační pokus
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Lach – Ner, s.r.o., Neratovice)
- Stanovení zbytkového železa
1 : 1 HCl (Merci s.r.o., Brno)
30% H_2O_2 (Lach – Ner s.r.o., Neratovice)
KSCN (Lach – Ner, s.r.o., Neratovice)

3.1.3 Charakteristika huminové vody

Pro experimenty byla použita huminová voda z přírodního rašeliniště Radostín ($A_1^{254} = 1,167$ a $A_5^{387} = 0,935$). Modelová huminová vody byla získána jejím naředěním vodovodní a destilovanou vodou tak, aby splňovala parametry povrchové vody vstupující na úpravnu pitné vody. Základní ukazatele modelové vody, které byly proměřeny před koagulací, jsou uvedeny v tabulce č. 7.

Tabulka č. 7: Základní ukazatele modelové huminové vody

Teplota	18°C
pH	7,3
Vodivost	20,5 mS/m
Absorbance při $\lambda = 254$ nm (1 cm kyveta)	0,167
Absorbance při $\lambda = 387$ nm (5 cm kyveta)	0,170
Alkalita	0,45 mmol/l

3.2 Koagulační pokus

Pět kádinek o obsahu 1 l bylo naplněno modelovou huminovou vodou a vložena míchadla. Ze známé hodnoty $KNK_{4,5}$ byl proveden odhad základní dávky koagulačního činidla na základě kterého, bylo dávkováno odstupňované množství koagulantu do kádinek s modelovou vodou. Ke koagulaci byl používán 0,6% roztok síranu železitého, který byl připraven ředěním 5% zásobního roztoku $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.

Do modelové huminové vody bylo postupně nadávkováno koagulačního činidlo, následovalo rychlé míchání (40 otáček/minutu) po dobu 30 sekund a pomalé míchání (20 otáček/minutu) po dobu 10 minut. Po ukončení pomalého míchání byla míchadla z kádinek vytáhnutá a vzniklé vločky se nechaly sedimentovat. Jednotlivé vzorky vody byly odebírány v intervalech 10, 30 a 60 minut od ukončení pomalého míchání. Následně byly vločky odstraněny jednou ze dvou separačních metod, v prvním pokusu byla použita membránová filtrace a v druhém pokusu centrifugace. Ve filtrátu i fugátu byly stanoveny absorbance při $\lambda = 245$ nm a $\lambda = 387$ nm, pH. [18]

Membránová filtrace

Membránová filtrace je technika pro oddělování pevných částic od kapaliny využívající porézní membrány nebo filtry. Částice se dělí na základě velikosti a tvaru za pomoci tlaku a speciálních membrán s různou velikostí pórů. Pro pokus byl použit filtr Pragopor 5 s velikostí pórů 0,6 μ m (Pragochema).

Centrifugace

Centrifugace je laboratorní metoda sloužící zejména k oddělování pevných částic z roztoku. Přirozená sedimentace pevných částic způsobená gravitací je urychlena působením odstředivé síly, která je tím větší, čím vyšší rychlostí (po delší dráze) se zkumavky pohybují. Pro pokus bylo zvoleno 4500 otáček za minutu po dobu pěti minut.

3.2.1 Stanovení jakosti vody po koagulaci

Absorbance při 254 nm a 387 nm

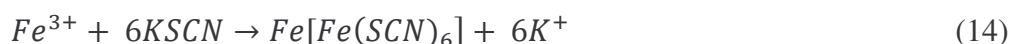
Absorbance v ultrafialové oblasti je skupinové stanovení, které je charakteristické pro aromatické sloučeniny tedy i pro huminové látky. Absorbance má pouze indikační hodnotu a je bezrozměrnou veličinou. Obecně z naměřených dat nelze dělat specifické závěry, protože zvýšené hodnoty mohou upozorňovat nejen na výskyt huminových látek, ale i na průmyslové znečištění aromatickými látkami. V těchto experimentech můžeme jiné znečištění zanedbat. Absorbance látek ve vodě je proměřována při $\lambda = 245$ nm v křemenné kyvetě s optickou délkou 1 cm a při $\lambda = 387$ nm ve skleněné kyvetě s optickou délkou 5 cm. [3,32]

pH

Hodnota pH je ukazatel míry kyselosti či zásaditosti roztoků, která se pohybuje v rozmezí od 0 (kyselost) až po 14 (zásaditost). Obvyklá hodnota pH vody se pohybuje mezi 6 – 8. U povrchových vod pH indikuje havarijní kontaminace některými chemickými látkami nebo biologickými procesy. Vody s výskytem huminových látek mají pH obecně nižší. Stanovení pH vody je nezbytné, protože ovlivňuje účinnost většiny procesů používaných na úpravách vody. [18,32]

3.3 Stanovení obsahu zbytkového železa

Obsah celkového železa ve vodě byl stanoven absorpční spektrofotometrií fugátu po reakci s thiokyanatanem draselným (KSCN). Přítomnost železitých iontů ve vodě byla identifikována tvorbou červeně zbarvených komplexů v přebytku H_2O_2 a SCN^- . Průběh reakce je vystižen rovnicí č. 14.



Do odměrné baňky o objemu 25 ml bylo napipetováno 5 ml vzorku, přidáno 0,5 ml HCl a 0,5 ml H_2O_2 a reakční směs byla promíchána. Za pět minut byl vzorek doplněn vodou na 15 ml a po rozmíchání bylo přidáno 2,5 ml KSCN. Do jedné minuty byl vzorek doplněn vodou po značku, promíchán a změřena absorbance při 500 nm.

3.3.1 Stanovení jakosti suspenze

Koncentrace zbytkového železa ve fugátu

Suspenze (vločky ve vodě) byla odstředěna na centrifuze a z fugátu bylo odebráno 5 ml vody pro analýzu základní složky koagulantu ve fugátu metodou absorpční spektrofotometrie. Vzorek vody byl měřen ve skleněné kyvetě s optickou délkou 1 cm při $\lambda = 500 \text{ nm}$ a ze zjištěných absorbancí byly určeny koncentrace zbytkového železa. [18]

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Určení dávky koagulačního činidla

Dávka koagulačního činidla byla pomocí hodnoty $KNK_{4,5}$ určena na 45 mg/l, ale již během pomalého míchání bylo pozorováno, že zvolené dávky koagulantu (15, 25, 35, 45 a 55 mg/l) nebyly vhodné, protože docházelo k tvorbě velmi jemných vloček a v kádinkách s dávkami 45 a 55 mg/l koagulačního činidla nebyla agregace pozorována vůbec. Pro další pokusy byly zvoleny dávky koagulačního činidla tak, aby zahrnovaly dávku 25 mg/l, která byla pro předchozí pokusy optimální (20, 23, 25, 27 a 30 mg/l).

Ze závislosti absorbancí při vlnové délce 254 a 387 nm vody po koagulaci na dávkách koagulantu byla vyhodnocována optimální dávka koagulačního činidla, která byla v grafu identifikována nejnižším bodem na křivce. Naměřená data použitá ke grafickému vyhodnocení experimentu jsou uvedena v tabulce č. 8 a grafické znázornění je na obrázku č. 4 a č. 5.

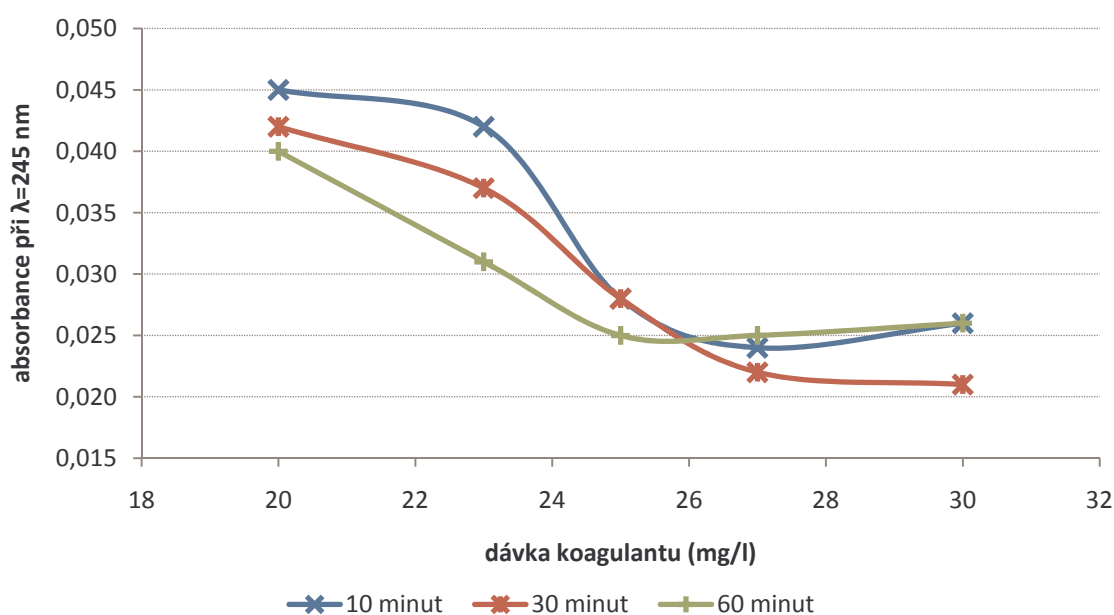
Tabulka č. 8: Hodnoty naměřených absorbancí a pH

	10 minut			30 minut			60 minut		
D (mg/l)	A_{245}^{245}	A_{387}^{387}	pH	A_{245}^{245}	A_{387}^{387}	pH	A_{245}^{245}	A_{387}^{387}	pH
20	0,045	0,045	6,13	0,042	0,045	6,09	0,040	0,040	6,15
23	0,042	0,040	6,00	0,037	0,040	5,96	0,031	0,035	6,01
25	0,028	0,030	5,66	0,028	0,030	5,64	0,025	0,020	5,67
27	0,024	0,025	4,85	0,022	0,030	4,90	0,025	0,035	4,93
30	0,026	0,040	4,38	0,021	0,030	4,42	0,026	0,030	3,73

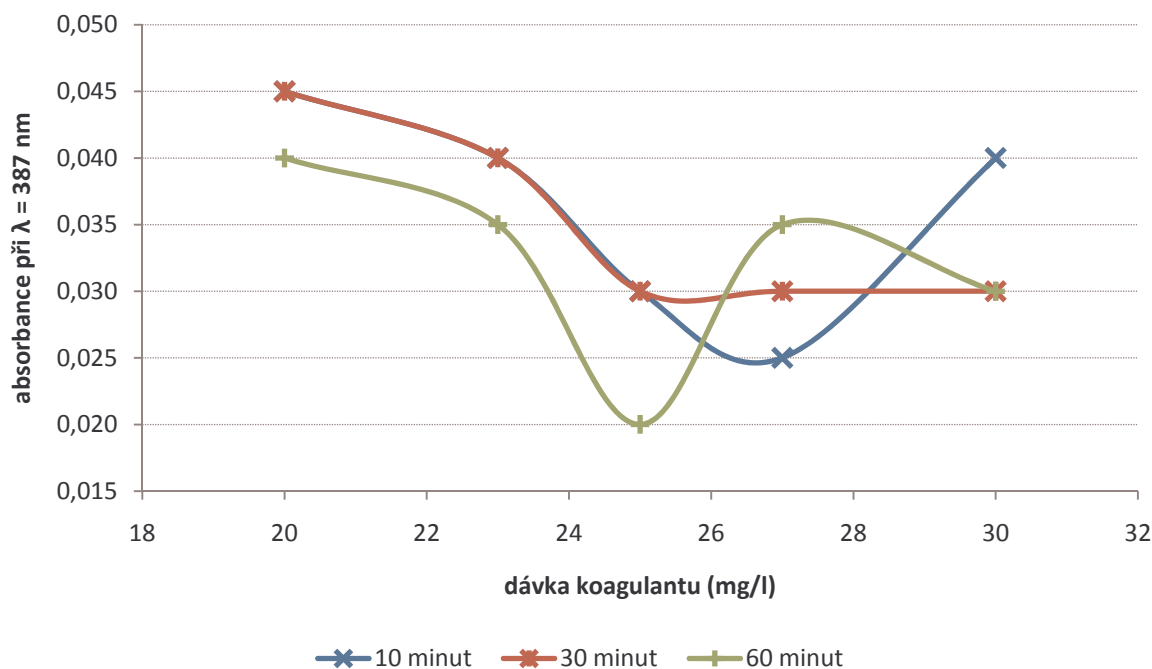
D dávka koagulačního činidla

A_{245}^{245} absorbance při $\lambda = 245$ nm v křemenné kyvetě s optickou délkou 1 cm

A_{387}^{387} absorbance při $\lambda = 387$ nm ve skleněné kyvetě s optickou délkou 5 cm



Obrázek č. 4: Závislost absorpce při 245 nm na dávce koagulantu



Obrázek č. 5: Závislost absorbance při 387 nm na dávce koagulantu

Ze závislostí na obrázcích č. 4 a č. 5 vyplývá, že optimální dávka koagulačního činidla se pohybuje v rozmezí hodnot koncentrací 25 - 27 mg/l v závislosti na čase a dávce koagulantu. Typický průběh závislosti absorbance huminových látek na dávce koagulantu vypadá jako psané písmeno U. [33,34] Protože absorbance při 387 nm je pro HL typická, je zde tento trend křivky patrnější, než u absorbance při 254 nm, která je skupinovým stanovením všeobecně pro aromatické sloučeniny.

K přesnější identifikaci optimální dávky bylo využito závislosti znázorněné na obrázku č. 6, protože cílem koagulace je odstranit huminové látky a zároveň minimálně zatížit vodní systém zbytkovým železem z koagulačního činidla. Proto byla jako optimální dávka koagulantu pro koagulaci modelové vody s parametry povrchové vody (tabulka č. 6) na laboratorní míchací koloně vyhodnocena dávka 25 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

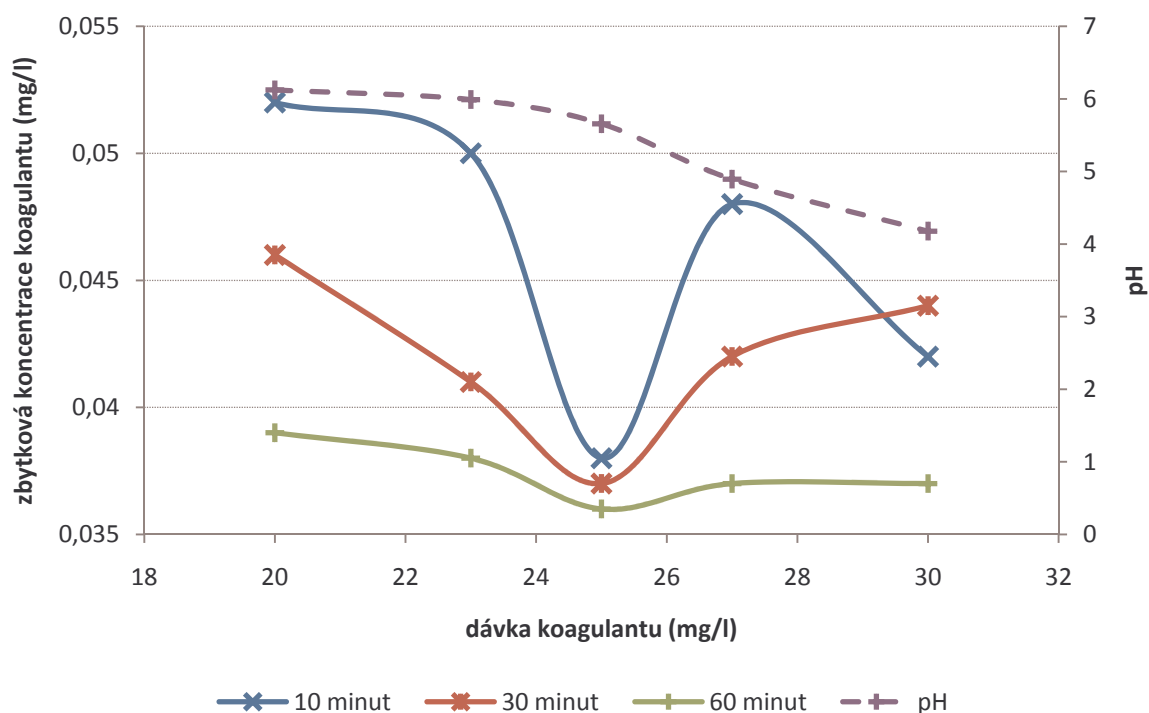
4.3 Stanovení zbytkového železa ve vodě po koagulaci a určení závislosti pH na dávce koagulantu

K sestrojení grafické závislosti dávky koagulantu na zbytkové koncentraci koagulantu znázorněné na obrázku č. 6 byla použita data uvedená v tabulce č. 9.

Tabulka č. 9 : Hodnoty zbytkových koncentrací koagulantu pro různé doby agregace

	10 minut	30 minut	60 minut
D (mg/l)	c Fe ³⁺ ve fugátu (mg/l)	c Fe ³⁺ ve fugátu (mg/l)	c Fe ³⁺ ve fugátu (mg/l)
20	0,052	0,046	0,039
23	0,050	0,041	0,038
25	0,038	0,037	0,036
27	0,048	0,042	0,037
30	0,042	0,044	0,037

D dávka koagulačního činidla
c Fe³⁺ koncentrace zbytkového železa ve fugátu



Obrázek č. 6 Závislost koncentrace zbytkového železa koagulantu a hodnoty pH na jeho dávce

Ze závislosti na obrázku č. 6 byla jednoznačně určena optimální dávka koagulantu na hodnotu 25 mg/l a byl pozorován pokles pH se zvyšující se dávkou koagulantu, jehož předpokládaným důvodem bylo uvolnění vodíkových kationtů při hydrolýze koagulačního činidla.

4.2 Účinnost separačních procesů pro odstranění huminových látek z vody

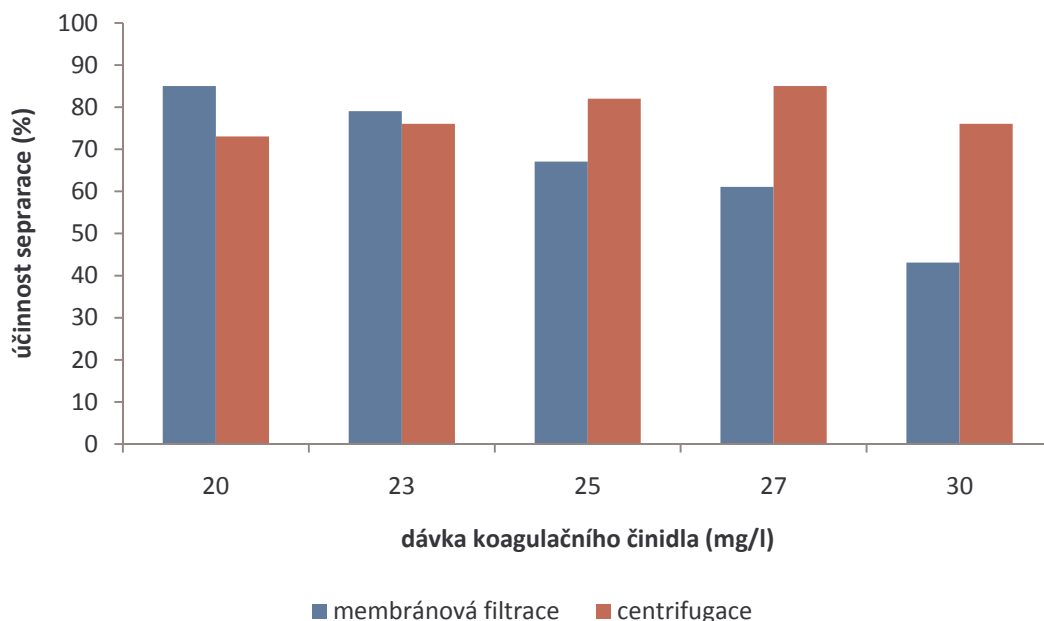
Účinnost obou metod byla zjišťována porovnáním naměřených absorbancí vody po separaci vloček s absorbancí vody před koagulací pro $\lambda = 387 \text{ nm}$ $A = 0,17$. Na obrázku č. 7 je znázorněna vlastní závislost, pro kterou byla použita data z tabulky č. 10.

Tabulka č. 10: Hodnoty naměřených absorbancí a vypočtených účinností metod

D (mg/l)	A^{387}_5 filtrace	A^{387}_5 centrifugace	účinnost (%) filtrace	účinnost (%) centrifugace
20	0,025	0,045	85,03	73,05
23	0,035	0,040	79,04	76,05
25	0,055	0,030	67,07	82,04
27	0,065	0,025	61,08	85,03
30	0,095	0,040	43,11	76,05

D dávka koagulačního činidla

A^{387}_5 absorpance při $\lambda = 387 \text{ nm}$ ve skleněné kyvetě s optickou délkou 5 cm



Obrázek č. 7: Porovnání účinnosti separace

Ze závislosti na obrázku č. 7 je patrný trend klesající účinnosti membránové filtrace v souvislosti se zvyšující se dávkou koagulantu. Špatnou účinnost separace membránové filtrace u dávek 27 a 30 mg/l lze vysvětlit tím, že voda byla koagulantem předávkována, čímž nedošlo k optimálnímu vysrážení huminových látek do vloček a tak zůstaly v koloidní formě v roztoku. Následnou separací prošly huminové látky přes póry filtru do filtrátu. Tyto závěry potvrzují i zvýšené hodnoty absorbancí filtrátů oproti fúgátu při zmiňovaných dávkách koagulantu (tabulka č. 10).

Účinnost centrifugace nevykazuje jednoznačný trend, jako tomu bylo při filtraci, lze proto usoudit, že dávka koagulačního činidla nemá na tuto separační metodu vliv.

5 ZÁVĚR

Literární řešerší odborných článků a monografií byly vypracovány kapitoly teoretické části bakalářské práce o huminových látkách a jejich výskytu ve vodě, technologických procesech úpravy vody (koagulaci a dezinfekci) a problematice trihalogenmethanů v pitné vodě.

Experimentální část spočívala v koagulaci modelové huminové vody na laboratorní míchací koloně s navrhnutím optimální dávky koagulačního činidla síranu železitého. Při zvoleném dávkování 20, 23, 25, 27 a 30 mg/l koagulantu bylo podle hodnot absorbancí upravené vody při $\lambda = 245$ nm a $\lambda = 387$ nm vyhodnoceno rozmezí, ve kterém se vyskytovala optimální dávka koagulantu, na 25 - 27 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Optimální dávka síranu železitého byla určena podle parametru nejnižší absorbance při $\lambda = 245$ nm a $\lambda = 387$ nm (viz. obrázek č. 4 a 5) a zároveň nejnižší zbytkové koncentrace železitých iontů ve vodě po koagulaci na hodnotu 25 mg/l (viz. obrázek č. 6).

Získaná závislost pH na dávce síranu železitého odpovídala teoretickým předpokladům o poklesu pH v souvislosti s vyššími dávkami koagulantu, který je vysvětlován jeho hydrolýzou. Křivka závislosti (viz. obrázek č. 6) s klesajícím trendem nebyla svého minima (pH = 4,18) při dávce 30 mg/l a maxima (pH = 6,12) při dávce 20 mg/l. V oblasti vyhodnocené pro výskyt optimální dávky 25 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bylo pH vody 5,66.

Dále byla sledována účinnost separačních metod membránové filtrace a centrifugace na odstranění vloček ze vzniklé suspenze. Jako účinnější metodu separace pro huminové látky v laboratorních podmínkách navrhuji centrifugaci, protože se dá předpokládat, že výbornou účinnost filtrace při dávkách koagulantu 20 a 23 mg/l výrazně ovlivnila sorpce huminových látek na filtr a protože účinnost centrifugace není závislá na dávce koagulantu.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- 1 VANLOON, G. W., DUFFY, S. J.: *Environmental chemistry : a global perspective*. United States by Oxford University Press Inc., New York, 2000. 492 p. ISBN 0-19-856440 6.
- 2 STEINBÜCHEL, A., HOFRICHTER, M.: *Biopolymers : Lignin, Humic Substances and Coal*. Germany : WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001. 513 p. ISBN 3-527-30220-4.
- 3 PITTER, P.: *Hydrochemie*. 3. přeprac. vyd. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
- 4 KOVÁŘ, J.: *Využití termoanalytických metod při studiu lignitických huminových látek*. Brno, 2003. 90 s. Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
- 5 VLACHOVÁ, K.: *Vliv huminových látek na toxicitu komplexních vzorků ze životního prostředí*. Brno, 2007. 33 s. Masarykova univerzita, přírodovědecká fakulta. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Michal Bittner.
- 6 IHSS [online]. 2008 [cit. 2009-03-19]. Dostupný z WWW: <<http://ihss.gatech.edu/ihss2/>>.
- 7 WEBER, J.: *Properties of humic substances* [online], 2009 [cit. 2009-03-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.ar.wroc.pl/~weber/kwasy2.htm>>.
- 8 HENDRICKS, D. W.: *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical*. Michael D. Meyer. CRC Press Taylor&Francis Group, 2006. 1266 p. ISBN 0-8247-0695-1.
- 9 IHSS [online]. International Humic Substances Society, December 2007 [cit. 2009-03-07]. Dostupný z WWW: <<http://ihss.gatech.edu/ihss2/whatarehs.html>>.
- 10 Výsledek RIV/00020711 : 00000773 - Charakterizace organických látek ve vodě vodárenské nádrže Fláje z hlediska její udržitelnosti na vodu pitnou (2005) [online]. [2005] [cit. 2009-04-15]. Dostupný z WWW: <https://aplikace.isvav.cvut.cz/resultDetail.do?rowId=RIV%2F00020711%3A____%2F05%3A00000773!RIV06-MZP-00020711>.
- 11 KLOUDA, P.: *Moderní analytické metody*. 2. upravené a doplněné vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- 12 *Separční metody v analytické chemii* [online]. [2002] [cit. 2009-05-10]. Dostupný z WWW: <http://tomcat.prf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/separa.htm>.

- 13 HELÁN, V., et al.: *Analýza organických látek : Sborník přednášek z kurzu*. 2. upravené a doplněné vyd. Český Těšín : THETA Český Těšín, 2005. 502 s. ISBN 80-86380-29-7.
- 14 KODÍČEK, M.: *chromatografie*. From *Biochemické pojmy : výkladový slovník* [online]. Praha: VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2009-04-17]. Dostupný z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002/ebook.html?p=chromatografie>
- 15 GARAJ, J., BUSTIN, D., HLADKÝ, Z.: *Analytická chémia*. 1987. 744 s. ISBN 063-553-87.
- 16 PRAUS, P.: Drinking water disinfection and formation of by-products. In *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava*. Ostrava - Poruba : [s.n.], 2003. s. 92-105. Dostupný z WWW: <<http://gse.vsb.cz/2003/XLIX-2003-2-95-102.pdf>>. ISSN 0474-8476.
- 17 *SPORTAKCENT* [online]. c2004 , 16.9.2008 [cit. 2009-04-06]. Dostupný z WWW: <http://www.sportakcent.cz/web_data/index2.php?matrix=ix06_01>.
- 18 STRNADOVÁ, N., JANDA, V.: *Technologie vody I*. 2. přeprac. vyd. Praha, 1999. 226 s. ISBN 80-7080-348-7.
- 19 ŽÁČEK, L.: *Technologie úpravy vody*. 1. vyd. Brno : VUTUM, 1998. 65 s. ISBN 80-214-1257-7.
- 20 WANG, Y., et al.: Characterization of floc size, strength and structure in various aluminum coagulants treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, vol. 332, is. 2, pp. 354-359.
- 21 ZENG, Y., PARK, J.. Charakterization and coagulation performance of a novel inorganic polymer coagulant Poly-zinc-silicate-sulfate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, vol. 334, is. 1-3, pp. 147-154.
- 22 KIELY, G.: *Environmental engineering*. 1st edition, 1996. 979 s. ISBN 0-07-116424-3.
- 23 WTA's *World Wide Water..°Coagulation°* [online]. 1997 [cit. 2009-04-06]. Dostupný z WWW: <<http://www.geocities.com/CapeCanaveral/3000/coag.htm>>.
- 24 BO, L., et al.: Formation and distribution of disinfection by-products during chlorine disinfection in the presence of bromide ion. *Chinese Science Bulletin*, 2008, vol. 53, no. 17, pp. 2717-2723. ISSN 1001-6538 .
- 25 JANDA, V., ŠVECOVÁ, M.: Vedlejší produkty dezinfekce pitné vody. *Chemické listy* [online]. 2000 [cit. 2009-02-26], s. 905-908.

- 26 DOLEJŠ, P., TRÍSKA, J.: *Ozonizace organických mikropolutantů při úpravě podzemní vody* [online]. 2001 [cit. 2009-02-25]. Dostupný z WWW: <http://www.wet-team.cz/files/publikace/VH_ozonizace.pdf>.
- 27 GRÜNWALD, A., et al.: Hodnocení potenciálu tvorby trihalogenmethanů v huminových vodách. [Http://www.smv.cz/res/data/014/001652.pdf](http://www.smv.cz/res/data/014/001652.pdf) [online]. 2001 [cit. 2009-02-25], s. 1-5. Dostupný z WWW: <<http://www.smv.cz/res/data/014/001652.pdf>>.
- 28 SADIQ, R., RODRIGUEZ, M. J.: Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. *Science of the Total Environment*, 2004, pp. 21-46. ISSN 0048-9697.
- 29 AYLWARD, L. L., LAKIND, J. S., HAYS, S. M.: Biomonitoring Equivalents (BE) dossier for trihalomethanes. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 2008, vol. 51, no. 3, pp. 68-77.
- 30 NAZIR, M., KHAN, F. I.: Human health risk modeling for various exposure routes of trihalomethanes (THMs) in potable water supply. *Environmental Modelling & Software*, 2006, vol. 21, no. 10, pp. 1416-1429.
- 31 FARAHANI, H., et al.: Liquid-phase microextraction by solidification of floating organic microdrop and GC-MS detection of trihalomethanes in drinking water. *Journal of Separation Science*, 2008, vol. 32, is. 2, pp. 314-320.
- 32 HORÁKOVÁ, M., a kol.: *Analytika vody*. Praha : [s.n.], 2003. 335 s. ISBN 80-7080-391-6.
- 33 ŽÁČEK, L.: *Chemické a technologické procesy úpravy vody*. 1. vyd. Brno : [s.n.], 2000. 238 s. ISBN 80-86020-22-2.
- 34 ZÁBRANSKÁ, J., a kol.: *Laboratorní metody v technologii vody*. Praha : [s.n.], 1997. 12-13 s. ISBN 80-7080-272-3.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

HL	humínové látky
HK	humínové kyseliny
FK	fulvínové kyseliny
THMs	trihalogenmethany
IR spektroskopie	infračervená spektroskopie (infrared spectroscopy)
UV-VIS spektroskopie	spektroskopie v ultrafialové oblasti (ultraviolet – visible spectroscopy)
DOC	rozpuštěný organický uhlík (dissolved organic carbon)
BDOC	biologická degrabilita (biological degradability of organic carbon)
AOC	asimilovatelnost organického uhlíku (assimilability of organic carbon)
RNA	ribonukleová kyselina
DNA	deoxyribonukleová kyselina
GPC	gelová permeační chromatografie (gel permeation chromatography)
LC	kapalinová chromatografie (liquid chromatography)
BF	bromoform
DBCM	dibromochloromethan
BDCM	bromodichlormethan
HOBr	kyselina bromná
HOCl	kyselina chlorná
HED	dávka odpovídající lidskému organismu (human equivalent doses)
IARC	Mezinárodní centrum pro výzkum rakoviny (international agency for research on cancer)
WHO	Světová zdravotnická organizace (World Health Organization)
USEPA	Americká agentura pro životní prostředí (United States Environmental Protection Agency)
LPME	mikroextrakce kapalnou fází (Liquid-phase microextraction)