

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Ochrana životního prostředí
Studijní obor: B-OZP



Jiří Bednář

Bromované a jodované vedlejší produkty dezinfekce
Brominated and iodinated disinfection by-products

Bakalářská práce

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

Praha, 2023

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně na základě informací a literatury, na které se odkazuji. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného či stejného akademického titulu.

V Praze 16.8.2023

.....

Jiří Bednář

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucí své bakalářské práce RNDr. Janě Načeradské, Ph.D. za cenné rady, připomínky a čas, který mi při psaní této práce věnovala. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za podporu, které se mi dostávalo během psaní této práce.

Abstrakt

Reakcí dezinfekčního činidla s přírodními organickými látkami v přítomnosti bromidů a jodidů v surové vodě určené jako zdroj vody pitné vznikají bromované (Br-DBPs) a jodované vedlejší produkty dezinfekce (I-DBPs) vody. Ty bývají více cytotoxické a genotoxické než jejich chlorované analogy. Dostupných informací o těchto produktech je však v porovnání s těmi chlorovanými málo. Cílem této práce proto bylo poskytnout přehled o přírodních a antropogenních zdrojích látek obsahujících brom a jód, určit jejich vliv na vznik bromovaných a jodovaných vedlejších produktů dezinfekce a srovnat jejich cytotoxicitu a genotoxicitu s chlorovanými produkty. Bylo zjištěno, že zvyšující se intruze mořské vody do podzemního zdroje vody pitné zvyšuje koncentrace Br-DBPs a I-DBPs až v řádu tisíců procent. Z materiálu vodovodního potrubí se může uvolňovat řada látek v závislosti na daném materiálu. Mezi tyto látky patří např. tenorit a měďnatý kation uvolňované z měděného potrubí, železitý kation uvolněný z litinového a ocelového potrubí a bromidy a rozpuštěný organický uhlík (DOC), které se uvolňují z plastového potrubí. Všechny tyto korozní produkty přispívají k navyšování koncentrací DBPs v rozvodné síti. Mořská voda i vodovodní potrubí přímo ovlivňují pitnou vodu. Existuje však řada antropogenních zdrojů látek obsahujících brom a jód, které se mohou dostat do surové vody určené pro úpravu na pitnou vodu. Tyto prekursor, které antropogenní zdroje obsahují, poté v reakci s přírodní organickou hmotou a dezinfekčním prostředkem tvoří Br-DBPs a I-DBPs. Pro detailnější pohled byly zvoleny tyto antropogenní zdroje: produkovaná voda z těžby ropy a zemního plynu, mikroplasty, bromované zpomalovače hoření, jodované kontrastní látky, jodové dezinfekční prostředky z mlékárenství a dezinfekce vody prostředky na bázi jódu. Poslední část práce se věnuje porovnání bromovaných, chlorovaných a jodovaných DBPs v rámci šesti skupin z hlediska cytotoxicity a genotoxicity. Srovnání zahrnovalo skupiny trihalogenmethany (THMs), haloctové kyseliny (HAAs), haloacetamidy (HAMs), haloacetaldehydy (HALs), haloacetonitrily (HANs) a halonitromethany (HNMs). Zároveň byly tyto skupiny porovnané mezi sebou. Pořadí cytotoxicity bylo: HAMs > HALs > HNMs > HAAs > HANs > THMs. Pořadí genotoxicity poté: HAAs > HNMs ≈ HANs ≈ HAMs > HALs. V rámci THMs pouze CDIM vykazuje genotoxicitu, tudíž tato skupina nebyla do pořadí genotoxicity zahrnuta. Obecně lze určit toto pořadí toxicity Br-DBPs, I-DBPs a chlorovaných DBPs (Cl-DBPs): I-DBPs > Br-DBPs > Cl-DBPs. Studií k problematice bromovaných a jodovaných vedlejších produktů dezinfekce není v současné době tak velké množství. O to méně jich je navíc v rámci antropogenních faktorů, které by si zasloužily větší pozornost. Některé z nich jsou proto podrobněji rozebrány v této práci.

Klíčová slova: dezinfekce, vedlejší produkty dezinfekce, pitná voda, chlorace, chloraminace, toxicita, mořská voda, vodovodní potrubí, mikroplasty

Abstract

The reaction of a disinfectant with natural organic matter in the presence of bromides and iodides in raw water intended as a source of drinking water produces brominated (Br-DBPs) and iodinated disinfection by-products (I-DBPs) of water. These tend to be more cytotoxic and genotoxic than their chlorinated analogues. However, little information is available on these products compared to chlorinated ones. Therefore, the aim of this work was to provide an overview of natural and anthropogenic sources of bromine and iodine containing substances, to determine their influence on the formation of brominated and iodinated disinfection by-products, and to compare their cytotoxicity and genotoxicity with chlorinated products. Increasing seawater intrusion into the groundwater drinking water source was found to increase the concentrations of Br-DBPs and I-DBPs by up to thousands of percent. A number of substances can be released from water pipe material depending on the material. These include, for example, tenorite and copper cation released from copper piping, iron cation released from cast iron and steel piping, and bromides and dissolved organic carbon (DOC) released from plastic piping. All of these corrosion products contribute to increasing concentrations of DBPs in the distribution network. Both seawater and water pipes directly affect drinking water. However, there are a number of anthropogenic sources of bromine- and iodine- containing substances that can enter raw water for treatment into drinking water. These anthropogenic precursors then react with natural organic matter and disinfectant to form Br-DBPs and I-DBPs. The following anthropogenic sources were chosen for a more detailed look: produced water from oil and gas extraction, microplastics, brominated flame retardants, iodinated contrast media, iodine disinfectants from dairy industry, and iodine-based water disinfectants. The last part of the paper is devoted to the comparison of brominated, chlorinated and iodinated DBPs within the six groups in terms of cytotoxicity and genotoxicity. The groups compared included trihalomethanes (THMs), haloacetic acids (HAAs), haloacetamides (HAMs), haloacetaldehydes (HALs), haloacetonitriles (HANs) and halonitromethane (HNMs). At the same time, these groups were compared with each other. The order of cytotoxicity was: HAMs > HALs > HNMs > HAAs > HANs > THMs. The order of genotoxicity was then: HAAs > HNMs \approx HANs \approx HAMs > HALs. Within THMs, only CDIM shows genotoxicity, so this group was not included in the genotoxicity ranking. In general, the following order of toxicity of Br-DBPs, I-DBPs and chlorinated DBPs (Cl-DBPs) can be determined: I-DBPs > Br-DBPs > Cl-DBPs. Studies on the issue of brominated and iodinated disinfection by-products are currently not that numerous. There are even fewer studies on anthropogenic factors that deserve more attention. Some of them are therefore discussed in more detail in this paper.

Keywords: disinfection, disinfection by-products, drinking water, chlorination, chloramination, toxicity, seawater, water distribution pipes, microplastics

Obsah

1	Úvod	11
2	Běžná dezinfekční činidla používaná pro úpravu vody	13
2.1	Chlor	13
2.2	Oxid chloričitý	14
2.3	Chloramin	14
2.4	Ozón	15
2.5	UV záření	15
3	Bromované vedlejší produkty dezinfekce	16
4	Jodované vedlejší produkty dezinfekce	19
5	Zdroje bromidů a jodidů, jakožto prekurzorů pro vznik Br-DBPs a I-DBPs	22
5.1	Mořská voda	22
5.2	Těžba ropy a zemního plynu	26
5.3	Mikroplasty	28
5.4	Bromované zpomalovače hoření	30
5.5	Jodové kontrastní látky	31
5.6	Jodové dezinfekční prostředky z mlékárenství	32
5.7	Dezinfekce vody prostředky na bázi jódu	34
6	Vodovodní potrubí	35
6.1	Měděné potrubí	35
6.2	Litinové a ocelové potrubí	38
6.3	Plastové potrubí	38
7	Toxicita bromovaných a jodovaných vedlejších produktů dezinfekce	39
7.1	Trihalogenmethany	40
7.2	Haloctové kyseliny	40
7.3	Haloacetamidy	40
7.4	Haloacetaldehydy	40
7.5	Halocetonitrily	41
7.6	Halonitromethany	41
8	Závěr	42
9	Použitá literatura	45

Seznam zkratek

BAN = bromoacetonitrile – bromacetonitril

BACAm = bromoacetamide – bromacetamid

BCAA = bromochloroacetic acid – bromchloroctová kyselina

BCAL = bromochloroacetaldehyde – bromchloracetaldehyd

BCAN = bromochloroacetonitrile – bromchloracetonitril

BCAcAm = bromochloroacetamide – bromchloracetamid

BCDNM = bromochlorodinitromethane – bromchlordinitromethan

BCIM = bromochloriodomethane – bromchlorjodmethan

BCNM = bromochloronitromethane – bromchlornitromethan

BDCAA = bromodichloroacetic acid – bromdichloroctová kyselina

BDCAL = bromodichloroacetaldehyde – bromdichloracetaldehyd

BDCAcAm = bromodichloroacetamide – bromdichloracetamid

BDCM = bromodichloromethane – bromdichlormethan

BDCM = bromodichloromethane – bromdichlormethan

BDIM = bromodiiodomethane – bromdijodmethan

BFR = brominated flame retardant – bromovaný zpomalovač hoření

BIAcAm = bromoiodoacetamide – bromjodacetamid

BNM = bromonitromethane – bromnitromethan

CAL = chloroacetaldehyde – chloracetaldehyd

CAN = chloroacetonitrile – chloracetonitril

CACAm = chloroacetamide – chloracetamid

CDBAA = chlorodibromoacetic acid – chlordibromoctová kyselina

CDBM = chlorodibromomethane – chlordibrommethan

CDIM = chlorodiiodomethane – chlordijodmethan

CIAA = chloroiodoacetic acid – chlorjodoctová kyselina

ClAcAm = chloriodoacetamide – chlorjodacetamid

CIM = chloriodomethane – chlorjodmethan

CNM = chloronitromethane – chlornitromethan

DBAA = dibromoacetic acid – dibromoctová kyselina

DBAL = dibromoacetaldehyde – dibromacetaldehyd

DBAN = dibromoacetonitrile – dibromacetonitril

DBAcAm = dibromoacetamide – dibromacetamid

DBCAL = dibromochloroacetaldehyde – dibromchloracetaldehyd

DBCACAm = dibromochloroacetamide – dibromchloracetamid

DBCM = dibromochloromethane – dibromchlormethan

DBCM = dibromochloromethane – dibromchlormethan

DBCNM = dibromochloronitromethane – dibromchlornitromethan

DBIM = dibromiodomethane - dibromjodmethan

DBNM = dibromonitromethane – dibromnitromethan

DBP = disinfection by-product – vedlejší produkt dezinfekce

DCAL = dichloroacetaldehyd – dichloracetaldehyd

DCAN = dichloroacetonitrile – dichloracetonitril

DCAcAm = dichloroacetamide – dichloroacetamid

DCBM = dichlorobromomethane – dichlorbrommethan

DCIM = dichloriodomethane – dichlorjodmethan

DCNM = dichloronitromethane – dichlornitromethan

DIAA = diiodoacetic acid – diiodoctová kyselina

DIAcAm = diiodoacetamide – diiodacetamid

DOC = dissolved organic carbon – rozpuštěný organický uhlík

GW = ground water – podzemní voda

HAA = haloacetic acid – haloctová kyselina

HAL = haloacetaldehyde – haloacetaldehyd

HAM = haloacetamide – haloacetamid

HAN = haloacetonitrile – haloacetonitril

IAA = iodoacetic acid – jodoctová kyselina

IAL = iodoacetaldehyde – jodoacetaldehyd

IAN = iodoacetonitrile – jodacetonitril

IACAm = iodoacetamide – jodacetamid

ICM = iodinated contrast media – jodové kontrastní látky

IPAM = iopamidol – jopamidol

MBAA = monobromoacetic acid – monobromoctová kyselina

MP = microplastic – mikroplast

NOM = natural organic matter – přírodní organická hmota

PE = polyethylene – polyethylen

PP = polypropylene – polypropylen

SW = surface water – povrchová voda

TBAA = tribromoacetic acid – tribromoctová kyselina

TBAL = tribromoacetaldehyde – tribromacetaldehyd

TBAcAm = tribromoacetamide – tribromacetamid

TBBPA = tetrabromobisphenol a – tetrabrombisfenol a

TBM = tribromomethane/bromoform – tribrommethan/bromoform

TBNM = tribromonitromethane – tribromnitromethan

TCAL = trichloroacetaldehyde – trichloracetaldehyd

TCAN = trichloroacetonitrile – trichloracetonitril

TCAcAm = trichloroacetamide – trichloracetamid

TCNM = trichloronitromethane – trichlornitromethan

THM = trihalomethane – trihalogenmethan

TIM = triidomethane/jodoform – trijodomethan/jodoform

US EPA = United States Environmental Protection Agency – Agentura pro ochranu životního prostředí Spojených států

WHO = World Health Organization – Světová zdravotnická organizace

1 Úvod

Dezinfekce pitné vody plynným chlorem byl jedním z nejdůležitějších milníků v oblasti všeobecného zdraví ve 20. století. Tento proces úpravy vody významně napomohl k potlačení tyfu, cholery a dalších onemocnění, která se v rozvinutých zemích šířila až do 40. let 20. století (CDC, 1999). Přesto jsou ale v důsledku nedostatečně upravené pitné vody hlavní příčinou úmrtí v rozvojových zemích průjmová onemocnění (WHO, 2009). I když se dezinfekce vody chlorem jevila jako bezpečný způsob úpravy pitné vody, mohou reakcí přírodní organické hmoty (natural organic matter, NOM) s tímto dezinfekčním činidlem vznikat tzv. vedlejší produkty dezinfekce (disinfection by-products, DBPs). První objevenou skupinou byly v 70. letech trihalogenmethany (THMs), mezi které patří: chloroform (CHCl_3), bromdichlormethan (CHBrCl_2), dibromchlormethan (CHClBr_2) a bromoform (CHBr_3) (Rook, 1974; Bellar et al., 1974). Od té doby bylo popsáno více než 700 DBPs, z toho halogenových je regulováno pouze několik. Jedná se především o THMs a haloctové kyseliny (HAAs) (Richardson a Kimura, 2019; Evans et al., 2020). Jejich regulace je důležitá vzhledem k souvislosti mezi konzumací chlorované vody s vysokými koncentracemi THMs a závažnými zdravotními problémy. Mluvíme např. o potratech (Waller et al., 1998), rakovině močového měchýře (Costet et al., 2011) a o dětech narozených s nízkou porodní váhou (Grellier et al., 2010; Wright et al., 2017).

Mimo chlorovaných DBPs mohou v přítomnosti jodidů a bromidů v surové vodě vznikat také produkty jodované a bromované. Ty bývají více cytotoxické a genotoxické než chlorované DBPs (Wagner a Plewa, 2017). V současné době se využívají k dezinfekci vody i jiná činidla (a jejich kombinace) než pouze plynný chlor, a to např. chloramin (NH_2Cl), ozón, UV záření, oxid chloričitý (ClO_2) nebo chlornan sodný (NaClO). Každý z dezinfekčních prostředků podporuje/omezuje tvorbu jiných skupin DBPs. Formování I-DBPs (jodovaných DBPs) a Br-DBPs (bromovaných DBPs) mohou také kromě přírodních faktorů, kterými jsou obsah přirozeně se vyskytujících bromidů a jodidů, který je dán zdrojem vody, geologickými podmínkami nebo např. intruzí mořské vody (Ged a Boyer, 2014), výrazným způsobem ovlivnit faktory antropogenní. Mezi ně např. patří: materiál vodovodních potrubí (Zhang a Andrews, 2012), přípravky používané k dezinfekčním účelům v mlékárnách (Hladik et al., 2016), těžba ropy a zemního plynu (Liberatore et al., 2017), mikroplasty (Ateia et al., 2020) nebo jodové kontrastní látky (Postigo et al., 2018).

Vzhledem k tomu, že o Br-DBPs a I-DBPs víme v současné době oproti Cl-DBPs jen velice málo (většina jich doposud nebyla popsána) a faktu, že v důsledku své toxicity představují větší problém, se tato práce věnuje právě bromovaným a jodovaným vedlejším produktům dezinfekce vody. Problematika je ale příliš komplexní a rozsáhlá na to, aby byl prostor pro popsání všech segmentů. Věnuje se proto pouze několika z nich, které ale nejsou v celostním tématu zanedbatelnou částí.

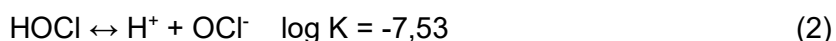
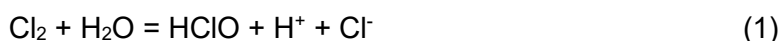
Cíle práce:

Cílem této bakalářské práce je podat přehled o přírodních a antropogenních zdrojích látek obsahujících brom a jod a jejich vlivu na vznik bromovaných a jodovaných vedlejších produktů dezinfekce, a dále srovnat cytotoxicitu a genotoxicitu bromovaných a jodovaných vedlejších produktů s více známými chlorovanými produkty.

2 Běžná dezinfekční činidla používaná pro úpravu vody

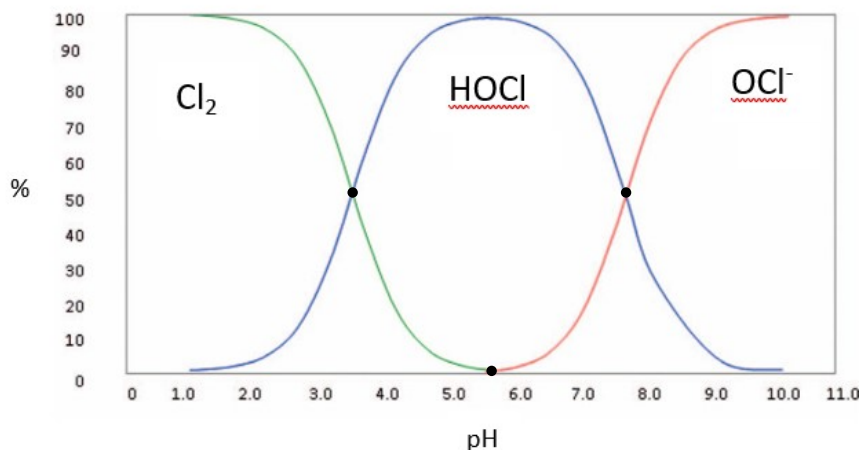
2.1 Chlor

Plynný chlor (Cl_2) je vzhledem ke své nízké ceně celosvětově nejpoužívanějším chemickým oxidantem k dezinfekci vody již od svého prvního použití v roce 1908 (CDC, 2020). V tomto procesu se běžně setkáváme se dvěma aplikacemi: využití chloru pro předúpravu oxidací na začátku úpravy vody a/nebo pro dezinfekci jako závěrečný krok úpravy vody, po které je cílem dle české legislativy udržet maximální koncentraci volného chloru $0,3 \text{ mgL}^{-1}$ při cestě distribučním systémem k odběrateli. Chlor se do vody přidává k zabránění kontaminace parazity, bakteriemi a viry. Jde např. o Salmonellu, Campylobacter a Norovirus (CDC, 2020). Hydrolýzou molekulárního chloru vzniká kyselina chlorná (1), která je slabou kyselinou částečně disociující ve vodě (2) (Žáček, 1981).



Ve vodě rozeznáváme tři formy sloučenin chloru vznikajících rozpuštěním plynného chloru. Rozpuštěný plynný chlor (Cl_2), kyselinu chlornou (HOCl) a chlornanový aniont (OCl^-). Souhrnně je nazýváme jako volný chlor. Jednotlivé formy převládají v závislosti na hodnotě pH. Rozpuštěný plynný chlor se ve vodě nachází převážně při pH nižším než 4. Při vyšších hodnotách převládá kyselina chlorná, která se následně na hodnotě pH 7,5 dostává do rovnováhy s chlornanovým aniontem. Hodnotám pH nad 7,5 dominuje chlornanový aniont (50 % HOCl , 50 % OCl^-).

Účinnost chloru, jakožto dezinfekčního prostředku, je právě dána pH vody a převládající formou (Žáček, 1981). Zároveň účinnost klesá ve směru: $\text{Cl}_2 > \text{HOCl} > \text{OCl}^-$. S ohledem na doporučované pH vody (7,2 – 7,8) při dezinfekci se ale rozpuštěný plynný chlor ve vodě nenachází (Kott et al., 1975).



Obrázek 1. Závislost přítomnosti plynného chloru, kyseliny chlorné a chlornanového aniontu na pH. Cl_2 = plynný chlor, HOCl = kyselina chlorná, OCl^- = chlornanový anion. Převzato a upraveno z Gombas et al., 2017.

Samotná chlorace vody v porovnání s použitím NH_2Cl , ClO_2 , $\text{O}_3/\text{NH}_2\text{Cl}$ a O_3/Cl_2 nejvíce podporuje vznik bromdichlormethanu (BDCM), dibromchlormethanu (DBCM), jakožto bromo-halogenmethanů (Br-THMs) a vznik bromchloroctové kyseliny (BCAA), bromdichloroctové kyseliny (BDCAA) a dibromchloroctové kyseliny (DBCAA) patřící do skupiny bromo-haloctových kyselin (Br-HAAs). Výjimku tvoří bromoform (TBM), dibromoctová kyselina (DBAA) a tribromoctová kyselina (TBAA), které dosahují vyšších koncentrací, pokud je před chlorací proces ozonizace. Z hlediska jodo-trihalogenmethanů (I-THMs) se chlorací vody oproti dezinfekčním procesům zahrnující NH_2Cl , ClO_2 , $\text{O}_3/\text{NH}_2\text{Cl}$ a O_3/Cl_2 nejvíce zvyšuje koncentrace dichlorjodmethanu (DCIM). Za zmínku také stojí tvorba chlordijodmethanu (CDIM), která je ale v porovnání s procesem O_3/Cl_2 a $\text{O}_3/\text{NH}_2\text{Cl}$ (vznik CDIM přibližně stejný) o něco nižší (Hua a Reckhow, 2007). Dále chlorace výrazným způsobem podporuje tvorbu haloacetonitrilů (HANs) (Yang et al., 2012).

2.2 Oxid chloričitý

Mezi další dezinfekční činidlo na bázi chlóru řadíme oxid chloričitý (ClO_2). Ten bývá pro oxidaci a dezinfekci připravován z chloritanu sodného (NaClO_2). ClO_2 je ve srovnání s Cl_2 silnějším oxidačním činidlem, avšak s horšími chloračními účinky. Zároveň jeho oxidační schopnost není do takové míry závislá na pH vody (Žáček, 1981).

2.3 Chloramin

Chloraminace je i přesto, že se jedná o slabší dezinfekční proces, stále častěji používaná chemická úprava vody, jakožto alternativa k chloraci. Anorganické chloraminy vznikají reakcí HOCl/OCl^- a přidaného amoniaku (NH_3). V závislosti na pH se tvoří tři odlišné formy: monochloramin (NH_2Cl), dichloramin (NHCl_2) a trichloramin (NCl_3). Reakce (3) popisuje vznik nejdůležitějšího monochloraminu.



Vznik trichloraminů je vázaný převážně na hodnotu pH 3 a nižší. Přítomnost dichloraminů roste až do maxima při pH přibližně 4 (procentuální podíl z celkového chloru cca 70 %) a poté klesá až k nulovému zastoupení při pH cca 7,2. Formování monochloraminů začíná být dominantní okolo hodnoty pH 6. Mimo pH vody vznik chloraminů také ovlivňuje poměr chloru a amoniaku. Při ideálních podmínkách je tento poměr 6:1 a během tvorby chloraminů klesá na 3 až 5:1. Další snižování poměru má za následek vyšší tvorbu dichloraminů a trichloraminů. Nejlepší biocidní účinek má monochloramin. Tyto anorganické chloraminy se vyznačují delším poločasem rozpadu než je běžné u procesu chlorace, a to až 23 dnů (Lenntech, 2023). V rámci vzniku DBPs se chloraminace obecně vyznačuje celkově nižší tvorbou oproti chloraci. Nižší koncentrace zde dosahují THMs, HAAs a HANs (Diehl et al., 2000). Jak ale ukázala studie Postigo et al. (2017), výjimku tvoří I-DBPs, které naopak dosahují vyšších koncentrací,

pokud jsou ve vodě přítomné jodidy. To také potvrdila nedávná poměrně rozsáhlá studie (Tugulea et al., 2018) probíhající v Kanadě. I-THMs byly detekovány ve vyšších koncentracích v úpravárnách, které používaly chloraminaci. Jednalo se o DCIM, bromdijodmethanu (BDIM), bromchlorjodmethanu (BCIM), CDIM a jodoformu (TIM). V rámci tvorby HANs může samotný chloramin sloužit jako zdroj dusíku pro jejich formování (Krasner et al., 2006; Ye et al., 2018).

2.4 Ozón

Ozón je považován za nejsilnější oxidační i dezinfekční činidlo. Koncentrace O_3 0,1 - 0,4 mgL^{-1} mají do několika minut jak baktericidní, tak i virucidní účinek (Coufal, 2017). Geneze ozónu může probíhat fotolytickými reakcemi, elektrolýzou a radiochemickou reakcí způsobenou elektrickými výboji (Mezzanotte et al., 2007). Dávkování bývá okolo 0,3 mgL^{-1} , přičemž nejdříve se ozón mísí se vzduchem a poté s upravovanou vodou v injektorech nebo tlakových mísičích. Dále musí být voda zadržena v kontaktních nádržích (např. při teplotě vody 10 °C je to 10 min). Po této úpravě vody následuje buďto chlorace nebo chloraminace, protože ozón není schopen tvorby reziduí (Coufal, 2017). Z hlediska tvorby Br-DBPs a I-DBPs se po ozonizaci následované chlorací zvyšuje vytváření bromovaných a jodovaných THMs a HAAs (samozřejmě v přítomnosti bromidů a jodidů) (Zha et al., 2014). Vzhledem ke své vysoké toxicitě je třeba s tímto plynem nakládat dle přesně nastavených podmínek.

2.5 UV záření

Úprava vody ultrafialovým (UV) zářením se vyznačuje širokou škálou ničených patogenů. Paprsky poškozují bakterie, viry, parazity nebo plísně na genetické úrovni, díky čemuž se zamezí jejich dalšímu rozmnožování a šíření (Minzu et al., 2021). Vysokou účinnost má UV záření na inaktivaci prvoků (např. *Cryptosporidium parvum*) (Reckhow et al., 2010). V systémech s UV dezinfikantem se nejčastěji používají trubicové germicidní lampy, které jsou obklopené křemennou trubicí. Ta je ponořena do komory, jíž protéká voda. Zdrojem UV záření je běžně rtuťová nízkotlaká oblouková lampa produkující krátkovlnné UV záření o vlnové délce 253,7 nm. Podmínky dezinfekce lze dle potřeby upravovat změnou intenzity použité radiace nebo průtoku vody (Minzu et al., 2021). Negativa spojená s touto úpravou vody spočívají ve schopnosti ultrafialového záření podporovat fotolýzu chloru ve vodě za vzniku radikálů $Cl \cdot$ a $OH \cdot$, pokud po UV záření následuje chlorace (Watts a Linden, 2007). Ty poté rychle reagují s NOM za vzniku DBPs. Díky použití ultrafialového záření ale nejsou potřebné tak vysoké dávky chlóru. Tvorbu Br-THMs, I-THMs ani HAA9 (zkratka pro 9 HAAs, kam mimo čistě chlorované kyseliny patří BCAA, BDCAA, chlordibromoctová kyselina (CDBAA), DBAA, monobromoctová kyselina (BAA) a TBAA) samotné UV záření v podstatě nijak neovlivňuje (Reckhow et al., 2010).

Shrnutí

Výše zmíněné způsoby dezinfekce vody nejsou zdaleka všemi, které se v nynější době využívají. Jedná se ale o ty nejvíce známé a používané. Každá z metod dezinfekce má svá pozitiva i negativa a záleží na konkrétních podmínkách dané úpravny vod, kterou metodu zvolí z hlediska svých technologických a finančních možností. Společným účelem všech používaných dezinfekčních prostředků je nezávadná, bezpečná a chutná voda. S cílem snížit množství vznikajících DBPs a zajištění degradace některých znečišťujících látek ve vodě se někde přechází ke kombinacím dezinfekčních prostředků (např. O_3/NH_2Cl a O_3/Cl_2). Ty si ale mohou dovolit spíše bohatší rozvinuté západní země. I přes svá negativa je nejpoužívanější dezinfekce plynným chlorem zásadním celosvětovým přínosem, protože v důsledku nedostatečně upravené pitné vody jsou hlavní příčinou úmrtí v rozvojových zemích průjmová onemocnění (WHO, 2009).

3 Bromované vedlejší produkty dezinfekce

Brom je velmi reaktivní halogenový prvek, který se ve vodě nachází převážně ve formě bromidových aniontů (Br^-). Jejich koncentrace se v přírodních vodách velmi liší, sladké obvykle obsahují od ~ 10 do více než $1000 \mu g L^{-1} Br^-$. Záleží na geologických poměrech, infiltraci mořské vody a antropogenní aktivitě (např. těžba uhlí) (Heeb et al., 2014, von Gunten a Hoigne, 1994). Surová voda obsahující bromidy a NOM může v procesu dezinfekce vody reagovat s oxidantem za vzniku Br-DBPs. Jejich formování je značný problém vzhledem ke své vyšší toxicitě oproti Cl-DBPs (Wagner a Plewa, 2017). Obecně je také známo, že brom je při vzniku DBPs z přírodních organických látek více reaktivní než chlor (Gallard et al., 2003; Acero et al., 2005), i když se ukazuje, že vody s vyšším zastoupením bromidů mají nižší obsah NOM (Xie, 2003). Z důvodu vyšší reaktivity bromu s NOM oproti chloru se ve vodě v poměrově nízkých koncentracích bromidů oproti chloridům tvoří relativně značné koncentrace Br-DBPs. Vznik bromovaných vedlejších produktů dezinfekce může probíhat následovně: Br^- jsou oxidovány aktivní formou chloru na kyselinu bromnou ($HOBr$), která poté může reagovat s přírodními organickými látkami (NOMs) za vzniku bromovaných DBPs (Br-DBPs) (Rook, 1974). Reakce (4) popisuje oxidaci bromidů kyselinou chlornou, jakožto aktivní formy chloru při dezinfekci vody.

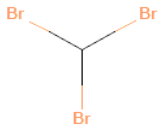
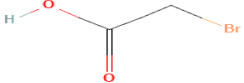
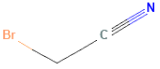
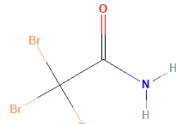
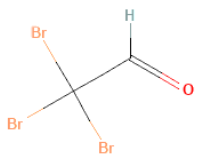
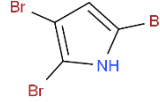
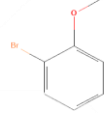
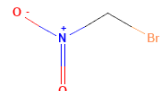
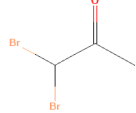
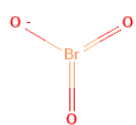


Mezi Br-DBPs patří např. těchto 10 skupin (v kulatých závorkách jsou uvedeny příklady DBPs dané skupiny): bromo-trihalogenmethany [Br-THMs] (bromdichlormethan, dibromchlormethan a bromoform) (Gopal et al., 2007), halooctové kyseliny [Br-HAAs nebo HAA6Br] (kyselina bromchloroctová, bromdichloroctová, dibromoctová, chlorbromoctová, monobromoctová, tribromoctová) (Zheng et al., 2020), haloacetonitrily [Br-HANs] (dibromacetonitril, bromchloracetonitril, bromacetonitril) (Richardson et al., 2007), haloacetamidy [Br-AcAMs nebo Br-HAMs] (tribromacetamid, dibromacetamid, bromchloracetamid, bromdichloracetamid, dibromchloracetamid) (Hebert et al., 2010), acetaldehydy [Br-ALs] (bromchloracetaldehyd, tribromacetaldehyd) (Xie et al., 2016), halopyroly [Br-HPs] (2,3,5-tribrompyrrol), haloanisoly [Br-HAs] (2-bromanisol, 4-bromanisol), halonitromethany [Br-HNMs] (bromnitromethan, dibromnitromethan), halokeytony [Br-HKs] (1,1-dibrompropanon) (Hebert et al., 2010) a bromičnany (BrO_3^-) (Xiao et al., 2017). V pitné vodě se jejich koncentrace pohybuje v závislosti na skupině mezi desetinami ngL^{-1} (Br-HPs (Richardson et al., 2007)) a stovkami μgL^{-1} (Br-THMs (Heller-Grossman et al., 1993)).

DBPs obsahujícím brom se oproti jodovaným dostalo určitých regulací. Agentura Spojených států pro ochranu životního prostředí (US EPA) stanovila maximální limit pro součet TTHMs (celkové THMs (též THM4), kam řadíme BDCM, TBM, DBCM a chloroform) na $80 \mu\text{gL}^{-1}$ a pro součet HAA5 (pět HAAs, mezi které z bromovaných řadíme DBAA a BAA) na $60 \mu\text{gL}^{-1}$. Tyto hodnoty platí pro běžný roční průtok v jednotlivých místech rozvodného systému (US EPA, 1998). Legislativa Evropské unie pro TTHMs je mírnější a limituje tyto látky na $100 \mu\text{gL}^{-1}$, HAA5 poté reguluje stejně jako US EPA (EU, 2020). Co se týče našich českých předpisů, limitní hodnota je pouze u TTHMs ($100 \mu\text{gL}^{-1}$) (vyhláška č. 252/2004 Sb.), zatímco limit pro HAAs dosud nebyl převzat do české legislativy.

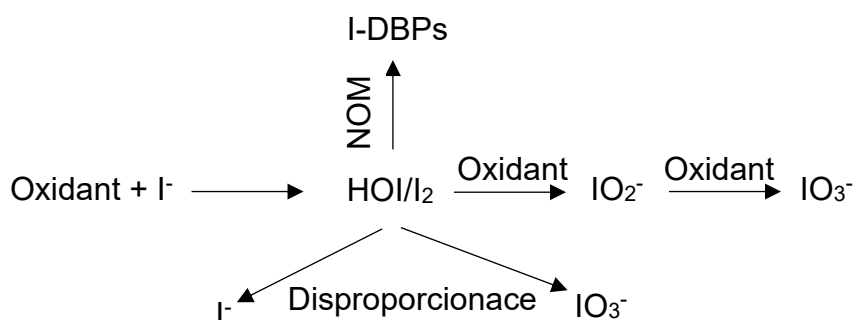
Bylo prokázáno, že vysoké koncentrace bromidů směřují speciální DBPs k bromovaným druhům. V důsledku vyšší hmotnosti Br-DBPs oproti Cl-DBPs tento speciální posun zvyšuje riziko narušení regulačních limitů THMs a HAAs, které jsou právě na hmotnosti založeny (Ged a Boyer, 2014).

Tabulka 1. Přehled skupin bromovaných vedlejších produktů dezinfekce a jejich vybraných zástupců. Br-DBPs = bromované vedlejší produkty dezinfekce, Br-THMs = bromo-trihalo-genmethany, Br-HAAs = bromo-halo-octové kyseliny, Br-HANs = bromo-halo-acetonitrily, Br-AcAMs = bromo-halo-acetamidy, Br-ALs = bromo-acetaldehydy, Br-HPs = bromo-halopyrroly, Br-HAs = bromo-haloanisoly, Br-HNMs = bromo-halonitromethany, Br-HKs = bromo-haloketony.

Skupina Br-DBPs	Zástupce	Zkratka	Vzorec	Struktura
Br-THMs	Bromoform	TBM	CHBr_3	
Br-HAAs	Monobromooctová kyselina	BAA	$\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}_2$	
Br-HANs	Bromacetonitril	BAN	$\text{C}_2\text{H}_2\text{BrN}$	
Br-AcAMs	Tribromacetamid	DBAcAM	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_3\text{NO}$	
Br-ALs	Tribromacetaldehyd	TBAL	$\text{C}_2\text{HBr}_3\text{O}$	
Br-HPs	2,3,5-Tribromopyrrol	TBPY	$\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_3\text{N}$	
Br-HAs	2-Bromanisol	-	$\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO}$	
Br-HNMs	Bromnitromethan	BNM	CH_2BrNO_2	
Br-HKs	Dibrompropanon	-	$\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}$	
Bromičnany	Bromičnan	-	BrO_3^-	

4 Jodované vedlejší produkty dezinfekce

Ve sladkých vodách se jód nachází hlavně ve formě jodidů (I^-) a jodičnanů (IO_3^-), přičemž celková koncentrace jódu se udává mezi $0,5-10 \mu\text{gL}^{-1}$. V případě některých podzemních vod ale může koncentrace v důsledku blízkosti k moři nebo specifickým geologickým poměrům dosahovat více než $50 \mu\text{gL}^{-1}$ (Fuge a Johnson, 1986; Wong, 1991). Přítomnost jódu a NOM v surové vodě a následná dezinfekce vody může mít za následek tvorbu jodovaných vedlejších produktů. Ta probíhá v těchto krocích: oxidace jodidu na kyselinu jodnou (HOI) některým oxidačním činidlem (Bichsel a von Gunten, 1999), reakce HOI s přírodní organickou hmotou (NOM) za vzniku I-DBPs. Druhé zmíněné reakci konkuruje disproportionace (HOI reaguje sama se sebou) na I^- a IO_3^- nebo oxidace na IO_2^- a následně na IO_3^- (Bichsel a von Gunten, 2000).



Obrázek 2. Schéma vzniku I-DBPs a konkurujících reakcí. I^- = jodid, I_2 = elementární jod, HOI = kyselina jodná, IO_2^- = jodid, IO_3^- = jodičnan, NOM = přírodní organická hmota, I-DBPs = jodované vedlejší produkty dezinfekce vody. Převzato a upraveno z Dong et al., 2019.

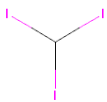
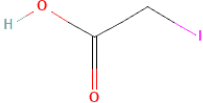
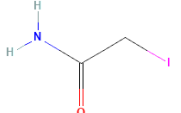
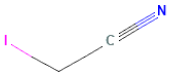
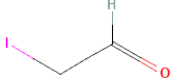
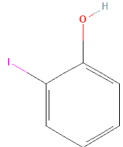
IO_3^- je žádoucím produktem při reakcích zahrnující HOI, protože nevede ke vzniku I-DBPs a oproti BrO_3^- je výrazně méně toxický. Z dvou možných scénářů vzniku IO_3^- je významnější oxidace z důvodu vyšší rychlosti oproti disproportionaci (Bichsel a von Gunten, 2000).

První jodovaný DBP, dichlorjodmethan, byl objeven v roce 1977 (Brass et al., 1977). Mezi I-DBPs řadíme např. těchto 6 skupin (v kulatých závorkách jsou uvedeny příklady I-DBPs dané skupiny): jodo-trihalogenmethany [I-THMs] (dichlorjodmethan, bromchlorjodmethan, dibromjodmethan, chlordijodmethan, bromdijodmethan a jodoform) (Richardson et al., 2007; Luo et al., 2014), halooctové kyseliny [I-HAAs] (jodoctová kyselina, bromjodoctová kyselina, chlorjodoctová kyselina a dijodoctová kyselina) (Richardson et al., 2008; Pan et al., 2016), haloacetamidy [I-AcAMs nebo I-HAMs] (jodacetamid, bromjodacetamid a dijodacetamid) (Richardson et al., 2008; Hebert et al., 2010), haloacetonitrily [I-HANs] (jodacetonitril) (Hebert et al., 2010), acetaldehydy [I-ALs] (jodacetaldehyd) (Jeong et al., 2015) a fenoly [I-Ps] (jodofenol, dijodofenol, jodomethylfenol) (Liberatore et al., 2017).

Jejich koncentrace se pohybují mezi ngL^{-1} a μgL^{-1} a obecně platí, že I-DBPs dosahují nižších koncentrací než Br-DBPs. Nejčastěji se můžeme setkat s I-THMs a I-HAAs. První zmíněné DBPs jsou spojovány se zápachem a odlišnou chutí vody, a to již při hodnotách 0,02 - 0,5 μgL^{-1} (Hansson et al., 1987). Na rozdíl od bromovaných a chlorovaných sloučenin, které se snadno identifikují díky charakteristickým izotopovým vzorům, není přítomnost jódu jednoduché detekovat v hmotnostních spektrech. Jód má totiž pouze jeden přírodní izotop (Plewa et al., 2004).

Oproti Cl-DBPs a Br-DBPs, které alespoň některé regulované jsou, I-DBPs nejsou regulovány žádné. US EPA, WHO, EU ani ČR dosud nestanovila limit ani pro jeden z I-DBPs. Vzhledem ke své značné toxicitě, která je celkově nejvyšší v porovnání s chlorovanými a bromovanými analogy, by se mělo vyvinout větší úsilí, aby alespoň některé své limity v pitné vodě dostaly. Tyto limity by navíc nebylo nutné stanovovat celoplošně, ale pouze tam, kde je předpoklad vzniku I-DBPs. Jedná se například o pobřežní oblasti, kde jsou vyšší koncentrace jodidů v podzemních vodách vlivem intruze mořské vody. Z antropogenních zdrojů by se mohlo jednat o mlékárny, které k dezinfekčním procesům využívají jodové prostředky. Dále také u ČOV, které používají chloraminaci, protože jak je napsáno v příslušné kapitole, I-DBPs vznikají chloraminací ve vyšších koncentracích, pokud jsou ve vodě přítomné jodidy. Dalším dezinfekčním procesem, který přispívá k formování I-DBPs patří přípravky na bázi jódu používané v terénu. O těchto přípravcích pojednává podkapitola Dezinfekce vody prostředky na bázi jódu.

Tabulka 2: Přehled skupin jodovaných vedlejších produktů dezinfekce a jejich vybraných zástupců. I-DBPs = jodované vedlejší produkty dezinfekce, I-THMs = jodo-trihalogenmethany, I-HAAs = jodo-haloctové kyseliny, I-AcAMs = jodo-haloacetamidy, I-HANs = jodo-haloacetonitrily, I-ALs = jodo-acetaldehydy, I-Ps = jodo-fenoly.

Skupina I-DBPs	Zástupce	Zkratka	Vzorec	Struktura
I-THMs	Jodoform	TIM	CHI_3	
I-HAAs	Jodoctová kyselina	IAA	$\text{C}_2\text{H}_3\text{IO}_2$	
I-AcAMs	Jodacetamid	IACAM	$\text{C}_2\text{H}_4\text{INO}$	
I-HANs	Jodacetonitril	IAN	$\text{C}_2\text{H}_2\text{IN}$	
I-ALs	Jodacetaldehyd	IAL	$\text{C}_2\text{H}_3\text{IO}$	
I-Ps	2-Jodofenol	2IP	$\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}$	

5 Zdroje bromidů a jodidů, jakožto prekurzorů pro vznik Br-DBPs a I-DBPs

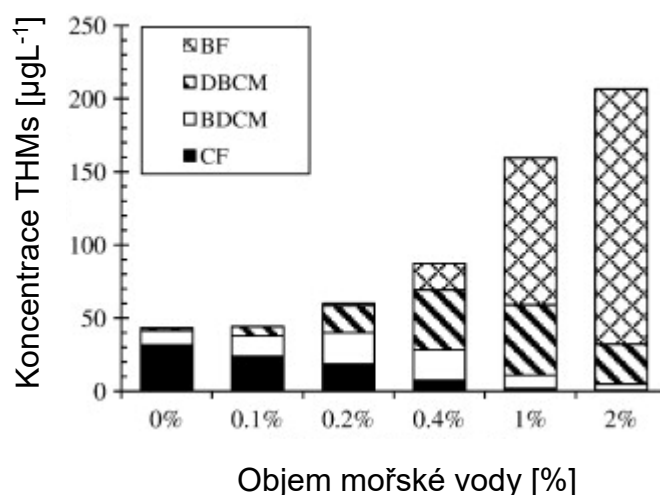
Přírodním zdrojem bromidů a jodidů, prekurzorů pro formování Br-DBPs a I-DBPs, je např. mořská voda. Mezi antropogenní zdroje bromidů poté zařazujeme např. těžbu ropy a zemního plynu, mikroplasty nebo bromované zpomalovače hoření. Do antropogenních zdrojů jodidů můžeme také řadit těžbu ropy a zemního plynu, dále také např. jodové kontrastní látky, jodové dezinfekční prostředky z mlékárenství nebo dezinfekci vody prostředky na bázi jódu. Zmíněné zdroje bromidů a jodidů jsou včetně jejich vlivu na vznik Br-DBPs a I-DBPs popsány v podkapitolách níže.

5.1 Mořská voda

Mořská voda svojí koncentrací bromidů a jodidů může řádově převyšovat všechny ostatní zdroje vody. I⁻ obsahuje v rozmezí od 45 do 60 μgL^{-1} (Whitehead, 1984) a Br⁻ v rozmezí od 65 mgL^{-1} do více než 80 mgL^{-1} . Pro srovnání: Cl⁻ v mořské vodě lze naměřit v koncentracích od 18 980 mgL^{-1} do více než 23 000 mgL^{-1} (Al-Mutaz, 1999). Pobřežní oblasti a regiony s nutností odsolovat brakickou podzemní vodu (z důvodu nedostatku vody sladké) jsou náchylné k zasolování. S narůstající populací a zvýšenou exploatací pobřežních vodonosných vrstev jsou tyto vrstvy zranitelné k průniku slané vody (Vengosh, 2013). Ta, díky vysokému obsahu bromidů a jodidů a následné chloraci pro nasycení potřeb obyvatelstva, dává vzniknout Br- a I-DBPs.

Ged a Boyer (2014) se ve své studii zaměřili přímo na vliv intruze mořské vody do podzemního zdroje pitné vody na tvorbu Br-DBPs po následné chloraci. Experiment byl rozdělen do pěti procentuálních hladin kontaminace podzemní vody mořskou vodou s kontrolní 0 % hodnotou. Vliv NOM nebyl brán v úvahu právě kvůli velmi nízkým nastaveným podmínkám procentuální kontaminace mořské vody. Při kontaminaci podzemní vody objemem mořské vody 0,4 % a více překračovala koncentrace THM4 americké regulační limity, avšak HAA5 je při žádné úrovni kontaminace nepřekročily. Důvodem byla skutečnost, že čtyři z HAAs, které obsahují brom, nepodléhají regulaci jako součást HAA5. THM4 dosahovaly při 2 % objemu mořské vody 4,8x vyšší koncentrace oproti podmínkám bez intruze. Tvorba HAA5 zaznamenala na stejné objemové škále nárůst pouze o 7 %. Studie ukazuje, že i velmi omezené množství pronikající mořské vody (s následnou chlorací) má za následek překročení nastavených limitů pro THM4. Tento limit byl překročen díky bromoformu, protože součet chloroformu, BDCM a DBCM nikdy nepřekročil hodnotu 80 μgL^{-1} . Je to z toho důvodu, že nynější limity jsou postavené na hmotnostní, nikoli molární, koncentraci a brom je přirozeně těžším prvkem než chlor (bromoform má tři atomy bromu). Dominance Br-DBPs se zvyšovala s narůstající koncentrací bromidů, respektive zvyšujícím se průnikem mořské vody do podzemního zdroje vody pitné.

DBCM a bromoform tvořily při 2 % mořské vody 98 % THM₄, v rámci HAAs byla majoritní tribromoctová kyselina (TBAA). Srovnáním hmotnostních a molárních koncentrací pro BDCM, DBCM a TBAA (zvýšení intruze mořské vody z 0 % na 2 %) dostaneme tyto údaje: koncentrace bromdichlormethanu se v hmotnostním vyjádření snížila o 57 % a v molárním přepočtu o necelých 56 %, koncentrace dibromchlormethanu se zvýšila o 1250 % v hmotnostním vyjádření a v molárním o 1200 %, tribromoctová kyselina vykazovala totožný nárůst u obou typů koncentrace, a to 348 %.



Obrázek 3. Speciace THMs během chlorace podzemního zdroje s procentuálním zastoupením mořské vody. Podmínky: pH = 8, teplota = 25 °C, reakční doba = 24 h, DOC ≈ 1,4 mgL⁻¹, hmotnostní poměr Cl₂/DOC ≈ 2, koncentrace bromidů proměnlivá. THMs = trihalogenmethany, BF = bromoform, DBCM = dibromchlormethan, BDCM = bromdichlormethan, CF = chloroform. Převzato a upraveno z Ged a Boyer, 2014.

Posun tvorby DBPs od chlorovaných druhů k bromovaným je dán, kromě narůstající koncentrace bromidů, také zvyšujícím se poměrem Br⁻ k DOC a naopak snižujícím se poměrem Cl⁻/Br⁻ (Summers et al., 1993). Dále k tomuto posunu k bromovaným druhům DBPs přispívá skutečnost, že brom je přirozeně reaktivnější s NOM oproti chloru (Gallard et al., 2003, Acero et al., 2005).

Podobná studie (Chowdhury, 2022), která se zaměřila na formování THM₄, HAA₉ a I-THMs v důsledku pronikání mořské vody do podzemního zdroje, vznikla za použití mořské vody (Seawater, SW) z Arabského zálivu s následnou chlorací. Mořská voda obsahovala koncentrace Br⁻ 60 300 µg L⁻¹ a I⁻ 44 µg L⁻¹. V podzemní vodě (Groundwater, GW) se před intruzí mořské vody Br⁻ nacházely v koncentraci 85 µg L⁻¹ a I⁻ nebyly změřeny z důvodu nastaveného detekčního limitu (0,086 pg g⁻¹). Pro simulované vnikání SW do GW byly zvolené hodnoty z celkového objemu vody následující: 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 a 2,0 %. Hodnota 0 % SW představovala podzemní vodu zředěnou deionizovanou vodou v poměru 50:50, aby se dosáhlo snížení DOC na úroveň pro pitné účely. Pro lepší přehlednost zvyšující se koncentrace bromidů a jodidů je znázorněna v tabulce 3. Po chloraci vzorků byl zaznamenán nárůst celkové koncentrace THM₄ z 30,4 µg L⁻¹ (0 % SW) na 106,3 µg L⁻¹ (2 % SW).

HAA9 na stejné procentuální škále poté nárůst z koncentrace 27,9 μgL^{-1} na 72,9 μgL^{-1} a I-THMs z 0,13 μgL^{-1} na 1,6 μgL^{-1} . Každá ze skupin vedlejších produktů dezinfekce vykazovala se zvyšujícím se procentuálním obsahem mořské vody výrazný nárůst koncentrace.

Tabulka 3. Koncentrace bromidů a jodidů v μgL^{-1} v mořské vodě, podzemní pitné vodě a směsné. SW = mořská voda, GW = podzemní voda, 0 % SW = GW zředěná deionizovanou vodou v poměru 50:50 (kvůli snížení koncentrace DOC na úroveň pro pitné účely), ND = nedetekováno (detekční limit = 0,086 pg g^{-1}). Převzato a upraveno z Chowdhury, 2022.

Parametr	SW	GW	0 % SW	0,1 % SW	0,25 % SW	0,5 % SW	1,0 % SW	2,0 % SW
Bromidy [μgL^{-1}]	60 300	85	42,5	101	192	348	645	1100
Jodidy [μgL^{-1}]	44	ND	ND	0,15	0,27	0,51	1,1	2,1

Pro hodnotu 0 % SW se Br-THMs nacházely v těchto koncentracích: BDCM = 4,6 μgL^{-1} , DBCM 2,1 a TBM 0,5 μgL^{-1} (více než 76 % THMs tvořil TCM). Při nejvyšším procentuálním zastoupení SW (2 % SW) se koncentrace Br-THMs vyskytovaly takto: BDCM = 1,1 μgL^{-1} , DBCM = 10,4 μgL^{-1} a TBM = 94,3 μgL^{-1} (TCM tvořil pouze 0,5 % ze všech THMs). Jak můžeme vidět, při těchto podmínkách se tvorba trihalogenmethanů zásadním způsobem přesunula z chloro-bromovaných druhů k bromoformu. V rámci HAA9 byla koncentrace DBAA a TBAA při 0 % SW 0,5 μgL^{-1} a 2 μgL^{-1} , které při 2 % SW vystoupaly na 17,3 μgL^{-1} a 43,7 μgL^{-1} . Tyto dvě kyseliny byly hlavními z přítomných bromovaných HAAs. Trend zvyšujícího se procentuálního zastoupení bromovaných druhů (oproti chlorovaným) se zde také významně projevil. Koncentrace TIM v 0 % SW se rovnala 0 μgL^{-1} , respektive byla hodnota pod detekčním limitem, a v 2 % SW to bylo 1,02 μgL^{-1} , zároveň při těchto podmínkách tvořil 63,8 % celkových I-THMs. Dalšími významnými druhy byly BDIM, CDIM a dibromjodmethanu (DBIM). Z hlediska nárůstu molární koncentrace při zvýšení intruze mořské vody z 0 % na 2 % vypadá situace takto: TBM z 0,002 μM^{-1} na 0,373 μM^{-1} , součet DBAA a TBAA z 0,009 μM^{-1} na 0,227 μM^{-1} , TIM z hodnoty pod detekcí na 0,00259 μM^{-1} (Chowdhury, 2022). Podrobnější data o molární koncentraci studie nenabízí. Srovnáním molárních a hmotnostních koncentrací (nárůst intruze z 0 % a 2 %) dostaneme tyto údaje: hmotnostní koncentrace TBM vzrostla o 200 % více oproti molární, avšak součet DBAA a TBAA zaznamenal o 82 % vyšší nárůst v molární koncentraci v porovnání s hmotnostní koncentrací. Vyhodnocení jodoformu by bylo nepřesné, kvůli nejasným počátečním hodnotám.

Další studie zkoumající tvorbu TTHMs, HAAs, HAMs, HANs, HALs a I-THMs ve vodě podzemních zdrojů z pobřežních zvodní Severní Karolíny (USA) po chloraci je od autorů Szczuka et al. (2017). V rámci studie se pracovalo s přirozeně se vyskytujícími koncentracemi bromidů a jodidů. Medián koncentrace Br⁻ byl 69 µgL⁻¹, avšak variabilita výsledků jednotlivých vzorků byla značná: 6 vzorků dosahovalo koncentrace Br⁻ více než 400 µgL⁻¹ (2 z nich dokonce tisíců µgL⁻¹). Jodidy tuto variabilitu nesdílely, nacházely se v jednotkách až desítkách µgL⁻¹ s mediánem 8,3 µgL⁻¹. Naměřené typicky dominující THM4 se vyskytovaly v koncentraci od 20 do 270 µgL⁻¹, polovina vzorků (12) překročila regulační limit 80 µgL⁻¹. HAA5 dosahovaly koncentrace od 5 do 140 µgL⁻¹, přičemž 5 z 24 vzorků také překročilo nastavený limit, který je pro tyto kyseliny 60 µgL⁻¹. Neregulované HAAs vykazovaly koncentraci 1,3 až 22 µgL⁻¹. Dalšími nalezenými DBPs, které nepodléhají regulacím, byly HALs (0,8 - 40 µgL⁻¹), HANs (0,7 - 17 µgL⁻¹), HAMs (<0,2 - 4,8 µgL⁻¹) a I-THMs (<0,2 - 5,2 µgL⁻¹). Tyto dosud neregulované třídy DBPs vykazovaly hmotnostní koncentraci 4,5 - 40 % ze všech halogenovaných DBPs. Na rozdíl od předchozí studie Gred a Boyer (2014) zde nebyla korelace mezi hmotnostní koncentrací bromidů a tvorbou DBPs. Nicméně faktory inkorporace bromu (BIFs) (udávající poměr molů organického bromu k molům celkových organických halogenů při zanedbání jodovaných druhů pro skupiny DBPs) pro THM4, dihalogenované a trihalogenované HAAs, haloacetonitrily a haloacetaldehydy demonstrovaly přeměnu na bromované analogy se zvyšující se koncentrací bromidů v každé z těchto tříd. BIFs se přibližovaly hodnotě 1 (absolutní bromace) u vzorků s nejvyššími koncentracemi bromidů pro THM4, HAAs a HANs (Szczuka et al., 2017).

Shrnutí

Výsledky výše zmíněných studií (Ged a Boyer, 2014; Chowdhury, 2022) ukazují souvislost mezi zvyšujícím se průnikem mořské vody do podzemních zdrojů vody pitné s narůstajícími koncentracemi Br-DBPs a I-DBPs. Se zvyšující se intruzí mořské vody rostla koncentrace Br-THMs více než u Br-HAAs. Majoritním bromovaným trihalogenmethanem byl bromoform (TBM) a bromovanou haloocetovou kyselinou kyselina tribromoctová (TBAA), což není překvapivé vzhledem k jejich největší hmotnosti. Také byl pozorován přesun od formování chloro-bromovaných druhů do čistě bromovaných DBPs se zvyšující se koncentrací bromidů, respektive vyšším objemem mořské vody. Tomu by i odpovídala skutečnost, že brom bývá při vzniku DBPs z přírodních organických látek více reaktivní než chlor (Gallard et al., 2003; Acero et al., 2005). Koncentrace I-THMs se také značně zvyšovala s vyšším obsahem jodidů ve vodě, tudíž s vyšším průnikem mořské vody. Jak lze vidět na prvních dvou studiích (Ged a Boyer, 2014; Chowdhury, 2022), rozdíly ve srovnání hmotnostních a molárních koncentrací DBPs jsou u tří z pěti příkladů značné. Molární vyjádření koncentrace se pro stanovování limitů DBPs nepoužívá, avšak bylo by to oproti hmotnostní koncentraci lepší popsání reálného stavu speciace vedlejších produktů.

Zvyšování mořských hladin v důsledku změny klimatu je celosvětovým problémem, který by mohl tento proces intruze (samozřejmě i do vod povrchových) výrazným způsobem ovlivnit. Dle souhrnné zprávy (AR6) Mezivládního panelu pro změnu klimatu (IPCC) se toto zvýšení hladin moří týká v podstatě všech pobřeží a ovlivní to miliardy lidí (IPCC, 2021). Jak tedy vidíme, změna klimatu má a bude mít vliv, mimo celospolečensky známé následky, i na zvyšování koncentrací bromovaných a jodovaných vedlejších produktů dezinfekce vody. Dále je do úvahy třeba brát v potaz rapidní nárůst lidské populace. V tomto roce přesáhla světová populace hranici 8 mld, přičemž na počátku 21. století byla těsně za hodnotou 6 mld (Roser a Ritchie, 2023). Takto rychlý růst vyvíjí obrovský tlak na vodní zdroje, kdy se čerpá podzemní voda z příbřežních kolektorů, což má již výše zmíněný možný následek intruze mořské vody do těchto kolektorů. Dalším důsledkem rostoucí populace budou vyšší nároky na odsolování mořské vody. Tento proces transformace mořské vody na zdroj vody pitné je velmi oblíbený např. v Arabském zálivu, kde se nachází největší počet odsolovacích zařízení s celkovou kapacitou cca 11 mil m³ odsolené mořské vody za den (Lattemann a Höpner, 2008). Používají se buďto tepelné odsolovací procesy, nebo procesy na bázi membrán. Tepelnými procesy se koncentrace bromidů a jodidů snižují až na nedetekovatelné množství, avšak při využití membrán mohou ve vodě zůstat koncentrace Br⁻ až 600 µg L⁻¹ a I⁻ až 16 µg L⁻¹. Ty poté zvyšují tvorbu DBPs v distribučním systému (Ali-Mohamed a Jamali, 1989; Magara et al., 1996; Agus et al., 2009; Duranceau, 2010).

5.2 Těžba ropy a zemního plynu

Během těžby ropy a zemního plynu se používá značné množství vody, které se doplňuje o chemické látky a pod značným tlakem se vstříkuje do vrtů k usnadnění těžby. Tato tzv. vytěžená/produkovaná voda, ze které se stává po těžebním cyklu voda odpadní, obsahuje velké množství DOC a halogenidů. Tyto složky mohou ovlivnit zdroje pitné vody v důsledku vypouštění z čistících zařízení, úniků při přepravě a skladování nebo nelegální likvidace (Vengosh et al., 2014). Například dle studie Liberatore et al. (2017) odpadní vody z těžby ropy v americkém Texasu obsahovaly koncentrace bromidů 125 ± 7 mg L⁻¹ a jodidů 53,5 ± 0,8 mg L⁻¹, zatímco u odpadních vod z těžby zemního plynu byly koncentrace Br⁻ 29,1 ± 0,1 mg L⁻¹ a I⁻ 14,3 ± 0,1 mg L⁻¹.

Ve zmíněné studii byly tyto vody následně dezinfikovány chloraminem (NH₂Cl) (k simulaci použití této odpadní vody k úpravě na vodu pitnou, pokud se dostane do surové vody) a výsledkem byla identifikace 56 jodovaných DBPs, přičemž 37 jich obsahovalo pouze jod a nikoliv brom. Zároveň se všech 37 I-DBPs řadilo do tří homologických řad mono-, di- a tri-jodfenolů: jodfenoly, jodmethylfenoly (tzv. jodokresoly) a joddimethylfenoly (tzv. jodoxylenoly). Mezi ty např. patřil 2-jodfenol, 4-jodfenol, 2,4,6,-trijodfenol, dijodmethylfenol, trijodmethylfenol nebo joddimethylfenol. V rámci všech identifikovaných 56 I-DBPs to byly např. chlorjodfenol, bromjodfenol, dichlorjodfenol, bromdijodfenol nebo chlorjodmethylfenol. Autoři v další části experimentu potvrdili, že prekurzory pro vznik jodo-fenolů jsou methylfenoly a dimethylfenoly.

Oba tyto prekurzory jsou obsaženy v produkovaných vodách, jakožto přirozeně se vyskytující geogenní organické látky (Hladik et al., 2014). Liberatore et al. (2017) zjistili, že chloraminace vody obsahující pouze 4-methylfenol a 2,6-dimethylfenol s přidavkem jodidů vedla k 75 % spotřebě 4-methylfenolu a 100 % spotřebě 2,6-dimethylfenolu a ke vzniku tří jodofenolových DBPs: z prvního zmíněného fenolu se vytvořil 2-jod-4-methylfenol a diiodmethylfenol a ze druhého 4-jod-2,6-dimethylfenol. V podmínkách bez jodidů se tvořily jejich chlorované analogy se značně nižší spotřebou 4-methylfenolu a 2,6-dimethylfenolu (tj. 15 % 4-methylfenolu a 30 % 2,6-dimethylfenolu). Cytotoxicita čtyř zkoumaných jodo-fenolů vykazovala klesající trend v tomto pořadí: 2,4,6-trijodfenol >> 4-jod-2-methylfenol > 4-jodfenol >> 2-jodfenol. Zároveň 2,4,6-trijodfenol byl cytotoxičtější než THMs a HAAs (s výjimkou BAA a IAA).

Vyjma výše zmíněné studie, dokládající zvýšenou tvorbu jodo-fenolů v chloraminovaných odpadních vodách z těžby ropy a zemního plynu (Liberatore et al., 2017), další tři studie prokázaly stejné chování u Br-THMs, I-THMs, Br-HAAs a Br-HANs (States et al., 2013; Parker et al., 2014; Wang et al., 2017).

Studie Pan et al. (2016), zabývající se formováním I-DBPs, ukázala, že fenolové I-DBPs se také vyskytují v simulované dezinfikované pitné vodě vlivem reakcí dezinfekčního činidla (v tomto případě NH_2Cl) s NOM/FA (fulvokyselina) /HA (humínová kyselina) a jodidy. Chloramin totiž dokáže oxidovat jodid na jód, potřebný pro tvorbu I-DBPs, a dále neoxiduje jód na jodičnan (IO_3^-), který je jakýmsi pohlcovačem jodidu (prekurzoru I-DBPs) (Fábián a Gordon, 1997; Bichsel a von Gunten, 1999; Bichsel a von Gunten, 2000). Celkem se v těchto simulovaných pitných vodách vytvořilo osm fenolových I-DBPs s nejvyšší koncentrací ($0,12 \mu\text{gL}^{-1}$) v podmínkách s dezinfikantem NH_2Cl a obsahem huminových kyselin při pH 7,5. Nižší koncentrace vykazovaly tyto podmínky s klesajícím trendem ve směru: FA + NH_2Cl (pH = 7,5) > NOM + NH_2Cl (pH = 7,5). Toto zjištění koreluje s aromaticností daných látek, kdy nejvyšší aromaticnost má HA, poté FA a nejnižší NOM. Mezi určenými fenolovými I-DBPs byly např. 2,4,6-trijodofenol, 2,6-dijodo-4-nitrofenol a 2,4-dijodo-6-nitrofenol.

Shrnutí

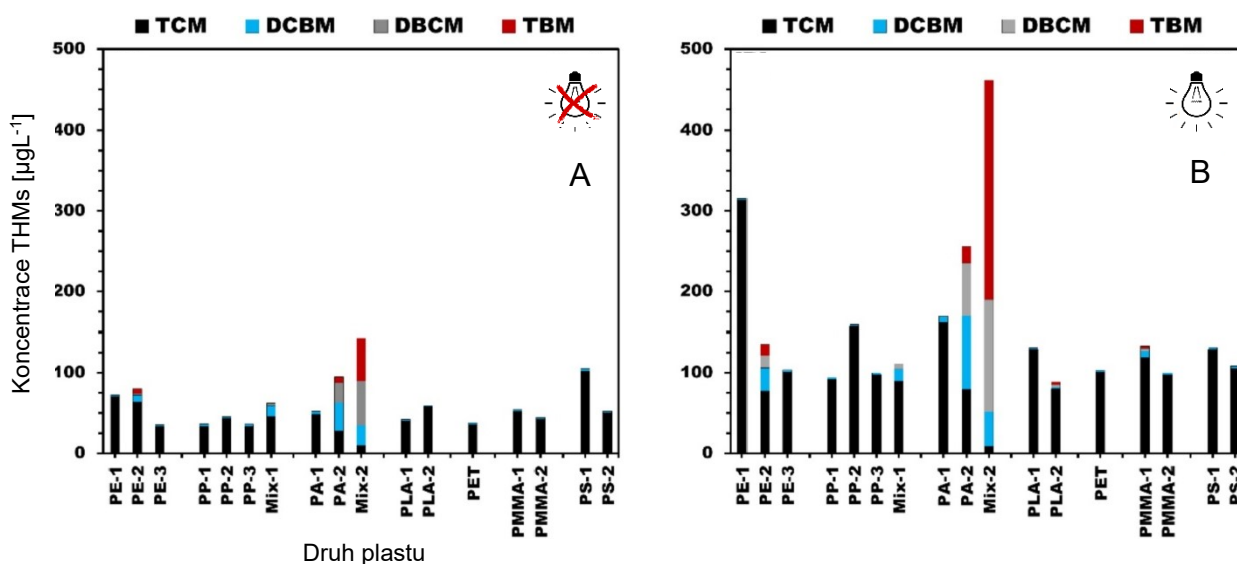
Produkovaná voda z těžby ropy a zemního plynu může vlivem vypouštění z čisticích zařízení, úniků při přepravě a skladování nebo nelegální likvidace sloužit jako zdroj bromidů a jodidů v surové vodě určené jako zdroj pitné vody. Tyto prekurzory mohou poté reakcí chloraminu a NOM tvořit bromované a jodované vedlejší produkty dezinfekce. Dá se však předpokládat jejich formování i za podmínek chlorování produkovaných vod. Pan et al (2016) také naznačili, že vyšší koncentrace jodo-fenolů by mohly souviset s aromaticitostí fulvokyselin, huminových kyselin a NOM obecně. Díky tomu, že ropný průmysl je motorem naší civilizace a denní produkce ropy v roce 2022 byla průměrně 100 milionů barelů denně (EIA, 2023), bylo by velmi nepravděpodobné, kdyby alespoň několik tisícín procenta vytěžené odpadní vody z této produkce neovlivnilo zdroje pitných vod. V měřítku celosvětové produkce ropy by však toto množství vytěžené odpadní vody nemuselo být zanedbatelné.

5.3 Mikroplasty

Velkým tématem jsou v dnešní době bezpochyby mikroplasty (Microplastics, MPs), které se nalézají i na těch nejodlehlejších místech naší planety. Každým rokem se do vodního prostředí dostane odhadem 300 milionů tun mikroplastů (Lebreton et al., 2017), ze kterých se např. do moří vyluhuje asi 23 600 tun rozpuštěného organického uhlíku (Dissolved Organic Carbon, DOC) (Romera-Castillo et al., 2018). Tyto různorodé fragmenty o velikosti do 5 mm (Shamskhany et al., 2021) mohou také hydrolyzovat a uvolňovat bromidy v závislosti na druhu polymeru. Hydrolyzou uvolněný DOC i Br⁻, které se uvolňují z mikroplastů v mořích i sladkých pitných vodách, mohou poté sloužit při úpravě vody jako prekurzory bromovaných DBPs.

Ukazuje se, že největší množství DOC a Br⁻ je uvolňováno z polyamidů (PA-66), které ve studii Ateia et al. (2020) zastupovala nylonová lana, čistý polymer PA66 a již recyklovaný plast. Tato studie mimo sledování uvolňování DOC a Br⁻ z polymeru PA-66 hydrolyzou dále testovala také polymery: polyethylen (PE), polypropylen (PP), kyselinu polymléčnou (PLA), polyethylentereftalát (PET), polymethylmethakrylát (PMMA) a polystyren (PS). Koncentrace DOC a Br⁻, které jsou uvolňovány z PA-66, několikanásobně převyšují např. koncentrace těchto prekurzorů uvolněných z polymerů PE, PP nebo PMMA. Dále je také zřetelně zvýšené uvolňování po vystavení vzorku UV-A záření, oproti podmínkám bez přístupu světla (Ateia et al., 2020), což lze vidět na obrázku 4. Mezi další faktory zvyšující uvolňování DOC a Br⁻ z mikroplastů patří nižší pH (Wen a Xy, 2015) a/nebo vyšší teplota vody (Liu et al., 2009). Následnou chlorací přefiltrovaných vzorků (póry 0,45 μm) plastů Ateia et al. (2020) zjistili přítomnost THMs a halogenacetonitrilů (HANs), kdy vyšší koncentrace korelovala s narůstající hodnotou uvolněného DOC. Např. u vzorků z PE nákupních tašek, kde nebyla zjištěna koncentrace bromidů, se tvořil především chloroform a dichloracetonitril (DCAN).

Oproti tomu u vzorků, ze kterých se bromidy hydrolyzovaly, byly detekovány bromované THMs a bromované HANs. Přesněji, ve skupině Br-THMs se jednalo o dichlorbrommethan (DCBM), dibromchlormethan (DBCM) a bromoform (TBM). Z Br-HANs poté bromchloracetonitril (BCAN) a dibromacetonitril (DBAN).



Obrázek 4. Vznik THMs z mikroplastů v podmínkách bez přístupu světla (A) a s přístupem světla UVA-340 (B). Hydrolyza a doba UVA-340 ozařování = 3 dny, dávka chloru = 100 mgL⁻¹, doba reakce = 5 dní při pokojové teplotě. THMs = trihalomethany, TCM = chloroform, DCBM = dichlorbrommethan, DBCM = dibromchlormethan, TBM = bromoform, PE = polyethylen z nákupních tašek (PE-1), recyklovaný (PE-2), jiný recyklovaný (PE-2), PP = polypropylen čistý (PP-1), recyklovaný (PP-2), z laboratorní lahvičky (PP-3), jiný recyklovaný (Mix-1), PA = polyamid čistý (PA-1), z nylonového lana (PA-2), recyklovaný (Mix-2), PLA = kyselina polymléčná čistá (PLA-1), z biologicky rozložitelného kelímku (PLA-2), PET = polyethylentereftalát z lahve na vodu, PMMA = polymethylmethakrylát z prášku (PMMA-1), čisté pelety (PMMA-2), PS = polystyren z kelímku (PS-1), recyklovaný (PS-2). Převzato a upraveno z Ateia et al., 2020.

Důležitým faktorem při setrvávání mikroplastů ve vodním prostředí je také doba, po kterou je DOC hydrolyzován a zda tento proces v čase klesá, nebo naopak roste. Např. u polyethylenu s nízkou hustotou (Low Density Polyethylene, LDPE) klesla hydrolyza DOC o 45 % v průběhu 200 hodin (tedy zhruba 8 dnů), dokud koncentrace vyluhování nedosáhla konstantní hodnoty 5,5 µg C cm⁻² při dosažení hranice 200 h (Romera-Castillo et al., 2018).

Oproti tomu byl ve studii Zhu et al. (2020) zaznamenán exponenciální nárůst DOC z pěnového polystyrenu (Expanded Polystyrene, EPS), PE a PP po dobu 70 dnů. Nelze tedy jednotně pro všechny druhy polymerů tvrdit, že s přibývajícím časem se proces hydrolyzy DOC z mikroplastů snižuje, nebo naopak. Uvolňování DOC se také věnovala letošní studie české odborné scény (Novotna et al., 2023), která sledovala vyluhování látek z 16 různých typů mikroplastů v časovém úseku 12 týdnů. Mimo uvolňování DOC, byl např. zjištěn bisfenol A nebo koncentrace vápníku 2,5 mgL⁻¹.

Shrnutí

Chlorací vody obsahující mikroplasty se mohou z uvolněného DOC vytvářet DBPs. Pokud se také uvolňují Br⁻, lze očekávat tvorbu Br-DBPs. Přísun světla zvyšuje uvolňování DOC a Br⁻, tudíž se zvyšuje i formování DBPs. S přihlédnutím k okolnosti, že nynější studie (dále např. Lin a Su, 2022), zaměřující se na formování THMs z MPs vznikají při řádově vyšších koncentracích mikroplastů (v rozmezí jednotek až desítek g/l), než je v dnešní době reálný stav, není toto téma tak velkým problémem. Nicméně s celosvětově se zvyšující produkcí plastů by tomu tak za nedlouho nemuselo být. Poslední statistiky udávají hodnotu 460 milionů tun plastů vyprodukovaných v roce 2019 (OECD, 2023). Od začátku 21. století poté stoupla produkce o přibližně 46 % (Geyer et al., 2017; OECD, 2023) a pokud nenastane v této problematice nějaká zásadní změna, očekává se s příchodem roku 2060 celosvětová produkce plastů více než 1230 milionů tun (OECD, 2022).

5.4 Bromované zpomalovače hoření

Dalšími problematickými látkami, jsou přísady zvané bromované zpomalovače hoření (Brominated Flame Retardants, BFRs) sloužící k ochraně různých materiálů proti vznícení (Pivnenko et al., 2017). BFRs obsahují např. plasty, bytové textilie nebo elektronická zařízení (Altarawneh et al., 2019). Mezi tyto látky schopné uvolňovat hydrolyzou bromidy patří nejčastěji tetrabrombisfenol A (Tetrabromobisphenol A, TBBPA) a polybromované difenyletery (Polybrominated Diphenyl Ethers, PBDEs). TBBPA se řadí mezi nejpoužívanější chemickou substanci obsahující brom (de Wit, 2002). Tyto látky vykazují odolnost vůči přirozené degradaci, tudíž se hromadí ve vodním prostředí a živých organismech (Fromme et al., 2016).

Osako et al. (2004) zaznamenal ve výluzích japonských průmyslových skládek koncentrace TBBPA až 620 ngL⁻¹. Metody odstraňování tohoto BFR z pitné vody zahrnují oxidaci peroxymonosulfátem, Fe (VI), UV/fentonem a ozonem. V důsledku těchto reakcí probíhá debrominace (Zhong et al., 2012; Qu et al., 2015; Han et al., 2018; Wu et al., 2020). Chlorováním vody obsahující 5 μM TBBPA při pH 7 se prokázala koncentrace desítky Br-DBPs, přičemž mezi hlavní se řadí DBCM a TBM s koncentrací převyšující 100 μgL⁻¹. Ostatní Br-DBPs nedosahovaly hodnoty ani 50 μgL⁻¹. (Zhu et al., 2021). V případě, že se tedy z vody obsahující TBBPA stane surová voda pro výrobu pitné vody, lze očekávat při chloraci vznik Br-DBPs. Tuto tvorbu Br-DBPs z chlorované vody obsahující TBBPA potvrzují i studie Gao et al. (2016) – vznik fenolových Br-DBPs (např. 2,4,6-tribromfenol) a studie Ye et al. (2022) – vznik Br-THMs (např. DBCM) a Br-HAAs (např. DBAA).

Shrnutí

Několik studií naznačilo, že chlorací vody s tetrabrombisfenolem A, jakožto bromovaného zpomalovače hoření, mohou vznikat Br-DBPs. Jedná se např. o bromované trihalogenmethany, haloctové kyseliny a fenoly. Pokud se tedy z vody s obsahem TBBPA stane surová voda určená pro výrobu pitné vody, lze očekávat vznik Br-DBPs.

5.5 Jodové kontrastní látky

Jodové kontrastní látky (Iodinated Contrast Media, ICM) jsou nemutagenní látky podávané pacientům pro rentgenové zobrazování měkkých tkání. Z těla se převážně vylučují v nijak nezměněné formě a během čištění v čistírnách odpadních vod (ČOV) je problém s jejich odstraňováním. Můžeme se proto s nimi setkat v povrchových vodách v koncentraci dosahující desítky μgL^{-1} (Ternes a Hirsch, 2000). Díky obsahu jódu se ale jedná o potenciální prekurzory vzniku I-DBPs.

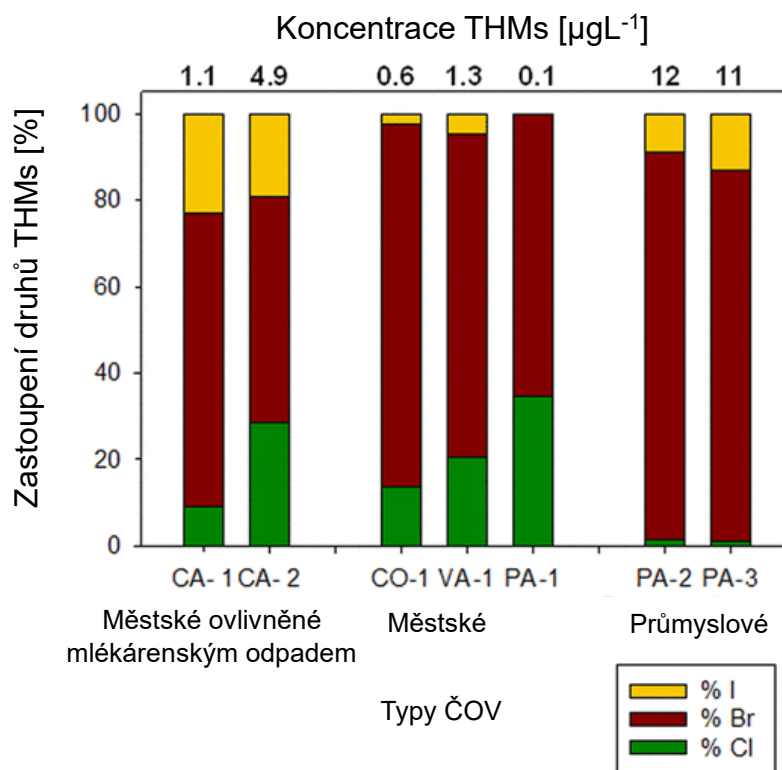
Studie Postigo et al. (2018) se mimo jiné zabývala formováním I-DBPs v chlorované pitné vodě z jodových kontrastních látek. Ze čtyř druhů ICM (jopamidol - IPAM, jopromid - IPR, johexol - IHX a diatrizoát - DTZ) přidaných do vody v koncentracích 3,88 mgL^{-1} IPAM, 3,95 mgL^{-1} IPR, 4,10 mgL^{-1} IHX a 3,39 mgL^{-1} DTZ byl nejvyšší nárůst I-DBPs zaznamenán u chlorované vody obsahující jopamidol (iopamidol, IPAM). V porovnání s chlorovanou zdrojovou vodou bez příměsi IPAM byl viditelný více než padesátinásobný nárůst formování dichlorjodmethanu (DCIM). Po tomto nejhojněji zastoupeném I-THM se zvýšila koncentrace také chlorjodmethanu (CIM) a bromchlorjodmethanu (BCIM). Platilo, že koncentrace vzniklých I-HAAs a jodovaných acetaldehydů (I-ALs) byly nižší oproti I-THMs. Chlorovaná voda obsahující IPAM vykazovala nejvyšší koncentraci vzniklých I-HAAs, a to celkem 5,9 μgL^{-1} . Druhé nejvyšší formování I-HAAs bylo u chlorované vody s obsahem IPR, 0,7 μgL^{-1} . Z hlediska tvorby I-ALs se pouze s přídatkem IPAM prokázala přítomnost IAL (3,2 μgL^{-1}). Další dvě nezmíněné ICM, johexol (Iohexol, IHX) a diatrizoát (Diatrizoate, DTZ), vykazovaly po chloraci vody téměř totožnou koncentraci DCIM, BCIM a chlordijodmethanu (CDIM). Jiné skupiny jodovaných DBPs se díky nim netvořily. Během podmínek, kdy zdrojová voda byla pouze chlorována bez přídatku jodových kontrastních látek, se ve vodě nácházely koncentrace IAA a CIAA nedosahující ani hodnoty 300 ngL^{-1} .

Ze vzniku velkého množství I-DBPs v chlorovaných vodách s obsahem IPAM je možné usuzovat vysokou reaktivitu chloru s IPAM. Tomu by také nasvědčovala skutečnost, že chlor napadá určité amidové postranní řetězce molekul, což vede k uvolňování jódu ve formě jodidu, ze kterého následně vznikají I-DBPs (Wendel et al., 2014). Jopamidol je mimo svojí vysokou reaktivitu s chlorem také nejvíce cytotoxický ze všech čtyřech druhů ICM (Jeong et al., 2017).

5.6 Jodové dezinfekční prostředky z mlékárenství

Jód se využívá v mlékárnách k sanitaci a jodové dezinfekční prostředky (běžně jako jodofory) se používají také v kropicích hadicích, zařízeních na zpracování kultur a balicích a plnicích strojích (AMS USDA, 2015). Odpadní vody z těchto mléčných výroben se poté dostávají do průmyslových a někdy také do městských ČOV. Pokud je v ČOV jako jeden z čistících postupů použita chlorace, dochází vlivem přítomnosti jodových dezinfekčních prostředků v odpadní vodě k tvorbě I-DBPs a jejich vypouštění do prostředí.

Studie Hladik et al. (2016) sledovala tvorbu I-DBPs ve chlorací ošetřených odpadních vodách přímo z mlékárenského průmyslu nebo nepřímo čištěných v městských ČOV z pěti mlékáren a tří výroben sýrů v USA. Zjištěné koncentrace I-THMs při výpusťích z průmyslových/městských ČOV ovlivněných odpadními vodami z mlékárenství byly následující (v závorkách jsou uvedeny maximální koncentrace): BCIM ($0,22 \mu\text{gL}^{-1}$), CDIM ($0,12 \mu\text{gL}^{-1}$), DCIM ($0,55 \mu\text{gL}^{-1}$) a dibromjodmethan (DBIM) ($0,13 \mu\text{gL}^{-1}$), přičemž ve srovnání s městskými ČOV, na které nejsou mlékárny připojené, se zde vyskytují koncentrace I-THMs mnohem vyšší. Studie srovnávala tvorbu I-DBPs a Br-DBPs také s brakickými odpadními vodami z těžby ropy a zemního plynu, ve kterých jsou vyšší koncentrace bromidů a jodidů, a proto po chloraci i relativně vysoké koncentrace I-DBPs a Br-DBPs. Ve vodách z ČOV ovlivněných mlékárenstvím tvořily I-THMs 19 - 23 % z celkových THMs, přičemž ve třech městských ČOV to bylo 0 - 5 % a ve dvou průmyslových (odpadní vody z těžby ropy a zemního plynu) 9 - 13 % (obrázek 5). DCIM byl v nejvyšších koncentracích (tj. $5,4 \mu\text{gL}^{-1}$) zjištěný také během měření v různých fázích zpracování mléka. I-THMs totiž vznikají již přímo v mlékárenských výrobnách, protože stejně jako jód, i chlor je zde využívaným dezinfekčním prostředkem. Ve výrobnách sýrů, jejichž dezinfekční proces nezahrnuje chloraci, se žádné jodované vedlejší produkty dezinfekce v odpadních vodách nenacházejí.



Obrázek 5. Procentuální zastoupení bromovaných, chlorovaných a jodovaných trihalogenmethanů v potocích a řekách ovlivněnými čistíčkami odpadních vod. THMs = trihalogenmethany, CA-1 a CA-2 = ČOV v Kalifornii ovlivněné vodami z mlékárenského průmyslu, CO-1 = městská ČOV v Coloradu, VA-1 = městská ČOV ve Virginii, PA-1 = městská ČOV v Pensylvánii, PA-2 a PA-3 = průmyslové ČOV v Pensylvánii zpracovávající brakickou vodu z těžby ropy a zemního plynu s vysokým obsahem bromidů a jodidů. Převzato a upraveno z Hladik et al., 2016.

I přes zajímavá data, která tato studie poskytla, byla omezena pouze na osm komunálních a průmyslových čistíren odpadních vod ovlivněné mlékárenským závodem. Výsledky je proto třeba brát s rezervou. Dle mých informací se jedná o první a dosud poslední studii zabývající se formováním I-DBPs v odpadních vodách z mlékárenského průmyslu, které mohou následně ovlivnit i zdroje pitných vod. Mechanismus vzniku I-THMs v těchto závodech není zatím znám.

V České republice bylo k roku 2020 dle Českého statistického úřadu přes 357 tisíc dojnic s průměrnou roční užitkovostí 8 892 litrů mléka. Tento stav počtu dojnic klesl za deset let (2010-2020) o více než 20 tisíc, avšak jejich užitkovost vzrostla o přibližně 2 tisíce litrů. To je obrovský nárůst, protože v roce 2004 byla užitkovost 6 000 litrů na jednu dojnici. Celková roční výroba mléka v roce 2020 dosáhla hodnoty 3 183 mil litrů, což je např. ve srovnání se stavem v roce 2015 nárůst o 7,5 % (ČMSM, 2021). Kvůli každému litru mléka je třeba používat výše zmíněné dezinfekce, v důsledku čehož mohou vznikat I-DBPs ovlivňující zdroje pitných vod. S ohledem na výše napsané a fakt, že mlékárenský průmysl je jedním z nejdůležitějších potravinářských odvětví, by se tomuto tématu měla věnovat větší pozornost.

Shrnutí

Bylo prokázáno, že kontrastní látky (jopamidol, jopromid, johexol a diatrizoát) používané ve zdravotnictví k rentgenovému zobrazování měkkých tkání zvyšují koncentrace I-HAAs, I-ALs a I-THMs v chlorované vodě. Největší nárůst zaznamenal DCIM, který ve vodě s IPAM dosahoval padesátinásobný nárůst oproti podmínkám bez IPAM. Pokud se tedy jodové kontrastní látky dostanou do zdrojů pitných vod, mohly by během úpravy vody vést k tvorbě I-DBPs. Přímý vliv na pitnou vodu však nebyl zkoumán.

Jodové dezinfekční prostředky používané v mlékárnách slouží jako prekurzory vzniku I-THMs buďto v ČOV, nebo přímo v mlékárnách, protože mimo jod se zde k dezinfekci využívá i chlor. Ve srovnání s ČOV, na které nejsou připojené mlékárny zde dosahují I-THMs až o 23 % vyššího zastoupení z celkových THMs (Br-THMs + Cl-THMs + I-THMs). Výzkum vlivu odpadních vod z mlékáren na zdroje pitné vody a samotnou pitnou vodu chybí. Dá se však předpokládat, že určitá rezidua jodových dezinfekčních prostředků, které se v mlékárenství aplikují, nebo I-DBPs se mohou do zdrojů pitných vod dostat.

5.7 Dezinfekce vody prostředky na bázi jódu

Jodované vedlejší produkty dezinfekce vody se mohou tvořit nejen při chloraci z jodidů nebo dlších sloučenin obsahující jód, které se nacházejí ve vodě, ale také při dezinfekci využívající sloučeniny na bázi jódu. K nutnosti dezinfekce vody v terénu se běžně využívají jodové tablety, roztoky nebo jodové pryskyřice (Ongerth et al., 1989; Backer a Hollowell, 2000; Punyani et al., 2006). Koncentrace jodu se v nich pohybují mezi 2,5 – 7 mgL⁻¹ a k úpravě vody se tento způsob dezinfekce používá od začátku 20. století (kromě pryskyřic, které jsou novější jodovou dezinfekcí), především pro armádní účely (Vergnoux, 1915; Hitchens, 1922). Ve vodě se elementární jod (I₂) hydrolyzuje za vzniku kyseliny jodné (HOI) a jodidu (I⁻), jak je vidět na rovnici (6). Kyselina jodná se může, obdobně jako kyselina chlorná (HOCl), dále deprotonovat za vzniku jodnanu (IO⁻) (7) (Lengyel et al., 1993).



Elementární jod a kyselina jodná jsou aktivními dezinfekčními látkami na bázi jódu (Backer a Hollowell, 2000). Další formy jodu nemají tak výraznou antimikrobiální aktivitu (Chang, 1958). Oxidační schopností je kyselina jodná téměř dvakrát silnějším oxidačním dezinfikantem než je elementární jod. Oproti volnému chloru a kyselině chlorné má ale HOI slabší oxidační potenciál s přibližnou hodnotou 1 V, oproti cca 1,4 V u Cl₂ a cca 1,5 V u HOCl (West, 1984). Avšak celková dezinfekční účinnost nezávisí pouze na oxidačním potenciálu, ale také na penetrační síle (White, 1992). Speciace jodu ve vodě je závislá na hodnotě pH. Se zvyšujícím se pH vody klesá přítomnost I₂ a roste procentuální zastoupení HOI.

Např. při pH 5 je z celkového jodu 99 % ve formě I_2 a 1 % ve formě HOI. Oproti tomu při pH 8 je zastoupení I_2 pouze 12 % a na HOI připadá zbytek, tedy 88 % (Chang, 1958).

Jodové tablety, roztoky i pryskyřice mohou sloužit jako prekurzory jodovaných DBPs. To např. potvrzuje studie Smith et al. (2010), která se zaměřila na srovnání tvorby DBPs z dezinfekčních prostředků na bázi jodu s chlorací a chloraminací. Výsledkem bylo několik zjištění. Jodací (dezinfekce jodem) vody je hlavním formujícím se THM jodoform, zatímco při chloraci a chloraminaci je to chloroform. Jodové tinktury, používané v jodových roztocích, vykazovaly vyšší formování jodoformu oproti použití jodových tablet. Přesněji, jodoform formovaný z jodových tinktur (dávka 36 μM) se pohyboval v koncentracích od 114 μgL^{-1} do 268 μgL^{-1} , zatímco u jodových tablet (dávka 6 g) v koncentracích od 74 μgL^{-1} do 132 μgL^{-1} . Dalšími zjištěnými I-DBPs byly CIM a DCIM, avšak jejich koncentrace byla o více než jeden řád nižší než u jodoformu. Dále byla u jodové tinktury zaznamenána IAA a DIAA. Co se týče formování I-DBPs z jodové pryskyřice, ze studie vyplývá, že tento dezinfekční prostředek se podílí na vzniku těchto vedlejších produktů velmi málo. Např. již zmíněný jodorm byl naměřený v koncentraci 23 μgL^{-1} a to pouze u jednoho vzorku ze tří. V porovnání se dvěma předchozími jodovými dezinfikanty je to výrazně nejnižší zaznamenaná koncentrace.

Shrnutí

Dezinfekce vody na bázi jodu používané v terénu ve formě tablet, roztoků i pryskyřic dává vzniku I-DBPs. Hlavním formujícím se I-THM je jodoform, který se tvoří v koncentracích až 268 μgL^{-1} z jodových roztoků, což je nejvyšší koncentrace ve srovnání s tabletami a pryskyřicemi. Dále pouze z jodových roztoků vznikaly IAA a DIAA. Jodové pryskyřice se jeví jako nejbezpečnější dezinfekce na bázi jodu z hlediska tvorby I-THMs, protože naměřená koncentrace byla pouze u jednoho vzorku, navíc s hodnotou 23 μgL^{-1} .

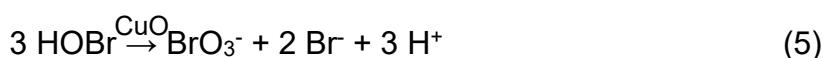
6 Vodovodní potrubí

Systém vodovodního potrubí představuje spojovací článek mezi dodavatelem pitné vody a jejím odběratelem. Materiály tohoto distribučního systému mohou být různorodé: litina, měď, ocel, polyvinylchlorid (PVC), polyethylen s vysokou hustotou (HDPE), polypropylen (PP), polyethylen (PE) nebo zastaralejší materiál beton. Při použití pozinkované oceli, litiny a mědi probíhá na vnitřní straně trubky koroze. Produkty vznikajících reakcí mohou přispět k formování bromovaných DBPs.

6.1 Měděné potrubí

Hojně používaným materiálem v domácích a městských vodovodních systémech je měď. Ta vykazuje skvělou odolnost vůči korozi a schopnost regulovat bakterie (Shim a Kim, 2004). V distribučních systémech je snaha udržovat přibližně 0,3 mgL^{-1} volného chloru k omezení rozvoje mikrobů, což má ale negativní dopad na schopnost mědi odolávat korozivními procesy.

Hlavními produkty koroze v měděném potrubí jsou měďnatý kation (Cu^{2+}), kuprit (Cu_2O), hydroxid měďnatý ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), tenorit (CuO), malachit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) (Xiao et al., 2007) a uhličitan měďnatý (CuCO_3) (Li et al., 2008). Bylo prokázáno, že tenorit (CuO) je schopen katalyzovat disproportionaci HOBr, čímž vzniká BrO_3^- dle rovnice (5) (Liu et al., 2012), který se řadí mezi Br-DBPs. HOBr ale může v přítomnosti DOM reagovat s touto organickou hmotou a tím se inhibuje výše zmíněná katalýza a tvorba se přesune k THMs a HAAs (v podmínkách s CuO). Avšak v tomto procesu hraje významnou roli speciace rozpuštěné organické hmoty, protože např. fenoly zcela inhibují tenoritem katalyzovanou disproportionaci HOBr, tudíž nevznikají Br-DBPs (Liu a Croué, 2016). Vznik I-DBPs v chlorované vodě obsahující tenorit je pouze minimální, jak ukazuje studie Liu et al. (2014). V podmínkách s koncentrací chloru $10 \mu\text{M}$, pH 7,6 a množstvím CuO $0,2 \text{ gL}^{-1}$ se většina I^- přemění po cca 30 minutách na IO_3^- , po 60 minutách reakce se poté 40 % IO_3^- oxiduje na IO_4^- (pozn. v nepřítomnosti tenoritu se doba nutná k přeměně 95 % I^- na IO_3^- prodlužuje na 200 min). Pokud je navíc v pitné vodě také koncentrace Br^- cca $100 \mu\text{gL}^{-1}$, doba přeměny I^- na IO_3^- se zkracuje na 15 min. Takto krátký časový úsek není dostatečný k tomu, aby reakcí HOI s DOM se v chlorované pitné vodě formovalo významné množství I-DBPs. Z toho plyne, že ve vodovodním potrubí bude jod převážně ve formě IO_3^- a IO_4^- .



Studie Liu a Croué (2016) se zabývala vlivem CuO na tvorbu THMs a HAAs během chlorace vody obsahující bromidy a DOM. Dále byl zkoumán vliv koncentrace chloru. Dávky CuO byly: 0 gL^{-1} , $0,025 \text{ gL}^{-1}$, $0,05 \text{ gL}^{-1}$, $0,1 \text{ gL}^{-1}$ a $0,2 \text{ gL}^{-1}$. Rozsah pH poté 6,6 až 9,6 s nárůstem vždy o hodnotu 1. Voda s obsahem tenoritu (CuO) měla při pH 8,6 vyšší koncentrace Br-THMs a Br-HAAs oproti podmínkám tohoto měděného korozního produktu. Mezi hlavní druhy všech THMs a HAAs patřil bromoform a DBAA. Bromdichlormethan (BDCM) a chlordibrommethan (CDBM) se vyskytovaly v mnohem nižších koncentracích ($<26,8 \text{ nM}$), obdobně jako BCAA ($<10,4 \text{ nM}$). Obsah bromoformu se při $0,2 \text{ gL}^{-1}$ tenoritu zvýšil ze $70,1 \text{ nM}$ (bez CuO) na $198,6 \text{ nM}$. DBAA zaznamenala nárůst z cca 5 nM na $43,1 \text{ nM}$. Minoritní zastoupení chlorovaných forem THMs a HAAs by mohlo nasvědčovat vyšší náchylnosti tenoritu k aktivaci reaktivity HOBr oproti HOCl při pH 8,6. Při vzrůstu koncentrace ze 14 na $40 \mu\text{M}$ chloru se zvýšil obsah THM4 ze $194,9 \pm 6,5$ na $379,9 \pm 86,4 \text{ nM}$ (tj. ze $47,6 \pm 1,6$ na $90,9 \pm 20,5 \mu\text{gL}^{-1}$). Během dalšího zvyšování koncentrace chloru (až na $70 \mu\text{M}$) docházelo naopak ke snižování THM4 (z více než 70 % byl zastoupený bromoform). To bylo v důsledku převažující disproportionace HOBr. Podobný trend byl zaznamenán i u HAAs, i když jejich tvorba dosahovala nižších koncentrací ($<43,6 \pm 3,1 \text{ nM}$, tj. $8,6 \pm 0,6 \mu\text{gL}^{-1}$). Počáteční koncentrace chloru (14 až $40 \mu\text{M}$) zvýšila koncentraci HAAs, avšak s dalším zvyšováním dávky se scénář opakoval. Majoritním tvořeným druhem HAAs byla DBAA, jejíž obsah se při rostoucí koncentraci chloru z 40 na $70 \mu\text{M}$ snižoval.

Tudíž se zvyšovala tvorba BrO_3^- . Z uvedeného je patrné, že i koncentrace chloru ve vodovodním potrubí mají vliv na zvyšování, respektive snižování obsahu DBPs.

Studie Zhang a Andrews (2012) ukázala, že ve vodě obohacené o vyšší koncentrace Cu^{2+} (1 a 2 mgL^{-1}) vznikalo po 70+ h více HAAs oproti vzorkům vody s 0 a 0,2 mgL^{-1} Cu^{2+} . V prvních 30 h testu byla kinetika tvorby HAAs u všech vzorků velmi podobná. Po 100 h reakce se tvorba HAA9 výrazně zvýšila u vody obsahující 1 mgL^{-1} Cu^{2+} v porovnání se vzorkem bez měďnatých kationtů. V rámci Br-HAAs se jednalo o bromchloroctovou kyselinu (BCAA). Pevné měděné korozní látky, kuprit a malachit, rovněž katalyzují tvorbu HAAs. To se děje při pH 8,3. Koncentrace kupritu 0,2 gL^{-1} způsobila významný vznik HAAs, zatímco voda s příměsí stejné koncentrace malachitu nebyla statisticky rozdílná v množství této třídy DBPs. Při zvýšení koncentrace malachitu na 1 gL^{-1} se již tvorba také výrazně zvýšila. Tím se potvrdilo, že koncentrace měděných korozních látek ovlivňuje obsah HAAs ve vodě. Hlavními druhy Br-HAAs byly BCAA a bromdichloroctová kyselina (BDCAA). Koncentrace BCAA se mírně zvyšovala s rostoucí hodnotou pH vody s přidavkem měďnatých kationtů, zatímco v jejich nepřítomnosti koncentrace stagnovala bez ohledu na pH. Naopak BDCAA vykazovala vyšší zastoupení při pH 6,6, oproti pH 8,6 bez přítomnosti Cu^{2+} a v podmínkách s těmito kationty se tato Br-HAA tvořila zcela minimálně bez výrazných rozdílů u všech tří hodnot pH. Z výše napsaného plyne, že na katalýzu Cu^{2+} při formování BCAA má určitý vliv pH vody.

V minulé dekádě prováděná studie Liu et al. (2013) sledovala vliv Cu^{2+} na tvorbu bromovaných a chlorovaných DBPs v chlorované pitné vodě v distribučním systému. V simulovaných podmínkách představující distribuční síť potrubí vedoucí k odběrateli byly naměřeny THMs a HAAs. Aplikovaný měďnatý kation (Cu^{2+}) měl představovat proces koroze probíhající v potrubí při pH 7 a zároveň byly také aplikované bromidové ionty v koncentraci 0 až 2 mgL^{-1} . Zvyšující se přítomnost Cu^{2+} korelovala s vyšší koncentrací Br-THMs i Br-HAAs. Bohužel studie neposkytuje přehled jednotlivých druhů, tudíž nárůst jednotlivých koncentrací není znám. Avšak autoři zmiňují, že zvyšující koncentrace bromidových iontů snižovaly formování Cl-DBPs a naopak se zvyšovalo formování Br-DBPs.

Li et al. (2008) se zaměřili na vznik HAAs v měděné trubce s kontrolní skleněnou trubicí. Naměřené výsledky byly značně odlišné. I když v obou případech tvorba HAAs s časem rostla, v měděné trubce byl po 12 h experimentu pozorován nárůst dibromoctové kyseliny (DBAA) o 117 % (na cca 16 μgL^{-1}) ve srovnání se skleněnou trubicí. Dále se také v prostředí s mědí tvořilo o přibližně 25 % více THMs. Nutno říci, že formování Br-HAAs v prostředí obsahující měděné korozní látky je minoritní vzhledem k tvorbě jejich chlorovaných analogů, které se v měděném potrubí také tvoří. Nicméně i nižší koncentrace mohou být z hlediska cytotoxicity stejně závažné.

6.2 Litinové a ocelové potrubí

V povrchových a podzemních vodách se železo nachází jako Fe^{2+} , potažmo Fe^{3+} . Koncentrace rozpuštěných forem železa je v dobře provzdušněných povrchových vodách zpravidla menší než $0,5 \text{ mgL}^{-1}$. U vod podzemních mohou být koncentrace vyšší (Vikesland a Valentine, 2002). Agentura US EPA doporučuje maximální koncentraci železa v pitné vodě $0,3 \text{ mgL}^{-1}$ (US EPA, 2023), zatímco česká vyhláška č. 252/2004 Sb. stanovuje limitní hodnotu pro železo v pitné vodě na $0,2 \text{ mgL}^{-1}$. Liu et al. (2011) sledovali vliv iontů železa na vznik THMs a HAAs v přítomnosti bromidů v chlorované vodě. Přítomnost $0,5 \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ zvýšila v chlorované vodě koncentrace Br-THMs: bromoformu, CDBM a BDCM. Dominantní koncentraci měl bromoform s přibližnou hodnotou $60 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$. Celková koncentrace THMs vzniklých po aplikaci Fe^{3+} byla $106 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, oproti $94,4 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ před aplikací. Mimo to došlo ke zvýšení koncentrace Br-HAAs, a to u kyseliny bromoctové (MBAA), DBAA a BDCAA. Naopak došlo ke snížení u BCAA. Mechanismus vlivu železa na vznik DBPs nebyl objasněn (Liu et al., 2011). Ze studie plyne, že koroze litinového a ocelového potrubí negativním způsobem ovlivňuje tvorbu THMs.

6.3 Plastové potrubí

Potrubí z různých druhů polymerů je v současnosti velmi používané. Oproti ostatním materiálům se vyznačuje nižší hmotností, snadnější instalací a nižšími náklady. Zhang et al. (2017) nastínili, že by formování THMs mohlo být vyšší v rozvodné síti z polyethylenu (PE), oproti použití litiny a nerezové oceli. Mechanismus, kterým k formování THMs z PE potrubí dochází, popsán nebyl. Avšak, jak je uvedeno v podkapitole Mikroplasty, z polyethylenu se mohou uvolňovat bromidy a rozpuštěný organický uhlík, které slouží jako prekurzory vzniku vedlejších produktů dezinfekce. Více informací o spojitosti mezi plasty a tvorbou DBPs ve vodě se nachází ve zmíněné podkapitole.

I když se tedy pravděpodobně jedná o materiál s významnějším příspěvkem k tvorbě DBPs, bylo zvoleno pro detailnější pohled měděné potrubí, protože se vlivu plastů na vznik DBPs, ikdyž z jiného hlediska, věnuje podkapitola Mikroplasty a úmyslem bylo práci více diverzifikovat.

Shrnutí

Vyšší koncentrace (např. 1 a 2 mgL^{-1}) měďnatého kationtu (Cu^{2+}) ve vodě obsahující brom mají za následek větší formování bromchloroctové kyseliny (BCAA). Zvýšení vzniku BCAA lze pozorovat i v přítomnosti malachitu a kupritu (Zhang a Andrews, 2012). Měďnatý kationt také zvyšuje koncentrace Br-THMs (Liu et al., 2013). Ze zkoumaných produktů koroze měděného potrubí měl největší vliv na tvorbu bromoformu a dibromoctové kyseliny tenorit (CuO). Tyto dva DBPs byly v přítomnosti mědi nejvíce zastoupenými produkty z THMs a HAAs. Přítomnost rozpuštěného železa Fe^{3+} zvyšuje v chlorované vodě koncentrace bromoformu, CDBM a BDCM, MBAA, DBAA a BDCAA (Liu et al., 2011).

Kromě materiálu potrubí distribučního systému, počáteční koncentrace chloru a pH sehrává svoji roli v tvorbě DBPs i průměr potrubí (styčná plocha vody s potrubím) (Zhong et al., 2012), celková délka vodovodní sítě (doba zdržení) (Zimoch et al., 2016) a přítomnost NOM (Mompremier et al., 2019).

7 Toxicita bromovaných a jodovaných vedlejších produktů dezinfekce

Důvod, kvůli kterému jsou vedlejší produkty dezinfekce vystaveny takové pozornosti, je jejich toxicita. Jodované a bromované vedlejší produkty dezinfekce vody bývají více cytotoxické (schopné poškozovat a ničit buňky) a genotoxické (schopné poškozovat genetickou informaci v buňce) než jejich chlorované analogy (Wagner a Plewa, 2017). Právě proto si tyto produkty zaslouží více pozornosti. Toxicita I-DBPs zatím nebyla prokázána z in vivo testů a molekulárně epidemiologických studií, avšak studie in vitro na 103 DBPs ukazují, že právě I-DBPs jsou nejvíce cytotoxické a genotoxické ze skupiny Cl-DBPs, Br-DBPs a I-DBPs (Plewa et al., 2004; Richardson et al., 2008; Plewa et al., 2008; Plewa et al., 2010; Wagner a Plewa, 2017). Zároveň se toxicita I-DBPs zvyšuje během dezinfekce vody chloraminací, protože je jejich tvorba touto úpravou vody podporována, a vznikají tudíž ve vyšších koncentracích (Postigo et al., 2016).

Souborné toxicitě bromovaných, chlorovaných a jodovaných DBPs se výhradně věnují tito, již zmínění, autoři: Michael J. Plewa, Susan D. Richardson a Elizabeth D. Wagner. Chronická cytotoxicita se běžně stanovuje s použitím ovariálních buněk čínského křečka, které se umístí do mikrotitračních destiček a měří se snížení hustoty těchto buněk v jamce v závislosti na koncentraci dezinfekčního produktu po dobu 72 hodin. Po dobu testování jsou destičky zakryté fólií ze sterilního materiálu a inkubace probíhá při 37 °C a 5 % CO₂. Následně se buňky fixují v methanolu po dobu 5 min a jsou obarveny 1 % krystalovou violetí během 5 min v 50 % methanolu. Poté se do vymytých destiček přidá 50 µgL⁻¹ roztoku 10 % dimethylsulfoxidu (DMSO) a methanolu v poměru 3:1. Probíhá 10 min inkubace při pokojové teplotě. Posledním krokem je analýza vlnové délky pomocí mikrotitrační čtečky, kdy absorbance krystalové violeti je spojována s počtem životaschopných buněk. Pro určení genotoxicity daného DBP se používá Jednobuněčná gelová elektroforéza (SCGE) neboli Kometový test. Ten měří poškození genomu DNA v jádrech buněk. Podrobný a modifikovaný popis testu je uveden v dané studii (Wagner a Plewa, 2017), zde rozebrán nebude z důvodu větší složitosti a komplexnosti.

V následujících odstavcích je popsáno šest vybraných skupin bromovaných, chlorovaných a jodovaných DBPs, které jsou mezi sebou srovnány z hlediska cytotoxicity a genotoxicity.

7.1 Trihalogenmethany

Trihalogenmethany jsou hlavní a nejvíce prozkoumanou skupinou DBPs. Jejich cytotoxicita klesá v tomto pořadí: TIM > BDIM > DBIM > CDIM \approx BCIM > TBM > DCIM > CDBM > TCM > BDCM (Plewa et al., 2002, Richardson et al., 2008; Wagner a Plewa, 2017). Pouze CDIM je vedle cytotoxicity také genotoxický (Richardson et al., 2008). Z pořadí vidíme převážnou dominanci jodovaných a bromo-jodovaných druhů THMs.

7.2 Haloctové kyseliny

Haloctové kyseliny jsou jednou z hlavních skupin DBPs. Jak již bylo zmíněno, pět z nich je v nynější době regulováno. Chronická cytotoxicita HAAs je následující: IAA > BAA > TBAA > CDBAA > DIAA > DBAA > BDCAA > BCAA > CAA > BIAA > TCAA > DCAA. Z hlediska genotoxicity je pořadí: IAA > BAA > CAA > DBAA > DIAA > TBAA > BCAA > BIAA > CDBAA. Zbývající nezmiňované HAAs (DCAA, TCAA a BDCAA) nejsou genotoxické (Plewa et al., 2010). Trend obou typů toxicit je zřejmý: I-HAAs > Br-HAAs > Cl-HAAs.

7.3 Haloacetamidy

Koncentrace jodo-haloacetamidů (I-HAMs) ve vodě po dezinfekci bývají desetkrát nižší ve srovnání s I-THMs a I-HAAs, avšak jejich cytotoxicita a genotoxicita je až o dva řády vyšší než u I-THMs. Dijodoacetamid (DIACAm) a jodoacetamid (IACAm) jsou nejvíce cytotoxickými látkami ze 103 zkoumaných DBPs (Plewa et al., 2008; Wagner a Plewa, 2017). Plewa et al. (2008) se pokusili objasnit toxicitu 13 haloacetamidů při použití ovariálních buněk čínské křečka. Pořadí cytotoxicity bylo následující: DIACAm > IACAm > BACAm > TBACAm > BIACAm > DBCACAm > CIACAm > BDCACAm > DBACAm > BCACAm > CACAm > DCACAm > TCACAm. Genotoxicita poté: TBACAm > DIACAm \approx IACAm > BACAm > DBCACAm > BIACAm > BDCACAm > CIACAm > BCACAm > DBACAm > CACAm > TCACAm. DCACAm nebyl zahrnut do pořadí genotoxicity, protože žádnou nevykazoval. Haloacetamidy byly objeveny na počátku tohoto století, tudíž se jedná o relativně krátce zkoumanou skupinu. Vzhledem k tomu není zcela jasné, jaké jsou prekurzory a mechanismy jejich vzniku. Předpokládá se, že haloacetamidy jsou meziproduktem hydrolyzy HANs (Bond et al., 2014).

7.4 Haloacetaldehydy

Metoda GS-MS, která zahrnuje derivatizaci pentafluorobenzylhydroxylaminem (PFBHA), umožnila vůbec poprvé identifikaci a kvantifikaci jodo-acetaldehydů (I-ALs) v chloraminované pitné vodě pocházející z USA. Detekované množství představovalo až 4,5 $\mu\text{g/l}$ (Jeong et al., 2015). Postigo et al. (2017) při laboratorních reakcích NH_2Cl s říční španělskou vodou a izolovaným NOM také ohlásili přítomnost I-ALs. Ve vodě ošetřené chlorací však zatím pozorovány nebyly. Tento jodovaný aldehyd vykazuje cytotoxicitu i genotoxicitu. Objevuje se u něho anomálie, a to, že je méně cytotoxický než chloracetaldehyd. Z hlediska genotoxicity je jodoaldehyd méně genotoxický než jeho bromovaný a chlorovaný analog. Pořadí cytotoxicity

HALs je: TBAL \approx CAL > DBAL \approx BCAL \approx DBCAL > IAL > BAL \approx BDCAL > DCAL > TCAL. Genotoxické jsou v tomto pořadí: DBAL > CAL \approx DBCAL > TBAL \approx BAL > BDCAL > BCAL \approx DCAL > IAL. TCAL genotoxicitu neprojevil (Jeong et al., 2015). Pokud například srovnáme bromo-, chloro- a jodoacetaldehyd v rámci genotoxicity, Cl-AL je oproti Br-AL více než dvakrát tak genotoxický a v porovnání s I-AL se tento jev projevuje ještě mnohem více (Wagner a Plewa, 2017).

7.5 Halocetonitrily

Muellner et al. (2007) při analýze sedmi haloacetonitrilů (HANs) zjistili následující pořadí cytotoxicity: DBAN > IAN \approx BAN > BCAN > DCAN > CAN > TCAN a genotoxicity: IAN > BAN \approx DBAN > BCAN > CAN > TCAN > DCAN. Lze vidět značná dominance bromovaných a jodovaných DBPs oproti chlorovaným.

7.6 Halonitromethany

Jak je zřejmé dle kapitoly šesté, tato skupina neobsahuje žádné jodované nitromethany, tudíž srovnání toxicity je čistě mezi bromovanými a chlorovanými druhy. Cytotoxicita HNMs je následující: DBNM > DBCNM > BNM > TBNM > BDCNM > BCNM > DCNM > CNM > TCNM. Schopnost poškozovat genom DNA poté: DBNM > BDCNM > TBNM > TCNM > BNM > DBCNM > BCNM > DCNM > CNM (Plewa et al., 2004). Celkově lze říci, že cytotoxicita i genotoxicita halonitromethanů je vyšší u Br-HNMs oproti Cl-HNMs.

Shrnutí

Z přehledu cytotoxicity a genotoxicity vybraných skupin bromovaných, chlorovaných a jodovaných DBPs vidíme, že nejčastěji jsou nejvíce cytotoxické a genotoxické právě I-DBPs. Existují ale určité výjimky. Nejgenotoxičtějším haloacetamidem je TBACAm. Dále ve skupině haloacetaldehydů má nejvyšší cytotoxicitu TBAL s CAL a nejvyšší genotoxicitu DBAL. Celkově je v této skupině viditelná velmi nízká toxicita jodovaného IAL oproti bromovaným a chlorovaným druhům. Nejcytotoxičtějším haloacetonitrilem je dále DBAN a halonitromethanům dominuje DBNM. V této skupině (HNM) se ale nenachází jodovaný druh, tudíž srovnání toxicity bylo pouze mezi bromovanými a chlorovanými druhy. Při celkovém srovnání cytotoxicity všech vybraných skupin vypadá pořadí takto: HAMS > HALs > HNMs > HAAs > HANs > THMs. Genotoxicitu je obtížnější srovnat z důvodu velmi podobných hodnot. HAAs mají index genotoxicity nejvyšší, za nimi jsou na přibližně stejné hladině HNMs, HANs a HAMS. O více než polovinu mají tento index nižší HALs (Jeong et al., 2015).

8 Závěr

Úprava vody dezinfekčními prostředky výrazně pozitivním způsobem ovlivnila všeobecné zdraví a napomohla k potlačení řady onemocnění spojených se špatnou kvalitou pitné vody. Nezamýšleným následkem reakce dezinfekčního činidla a přírodní organické hmoty přítomné ve vodě je však tvorba chlorovaných vedlejších produktů dezinfekce. Pokud jsou navíc v surové vodě přítomné koncentrace bromidů a jodidů, vznikají výrazně toxičtější bromované a jodované produkty. Díky své nízké ceně je nejpoužívanějším dezinfekčním prostředkem plynný chlor. Ten však oproti chloraminu, oxidu chloričitému a kombinaci ozónu s plynným chlorem nebo chloraminem nejvíce podporuje vznik BDCM, DBCM, BCAA, BDCAA a DBCAA, které se řadí mezi Br-DBPs. Z I-DBPs vzniká chlorací vody v porovnání s výše uvedenými procesy v největším množství DCIM. Tvorba HANs je také výrazná. Chloramin, který se obecně vyznačuje nižší tvorbou DBPs, podporuje vznik I-DBPs oproti jiným dezinfikantům významněji. Také bylo zjištěno, že chloramin může sloužit jako zdroj dusíku při vzniku HANs. Procesem ozonizace vznikají bromované a jodované THMs a HAAs ve vyšších koncentracích, pokud po tomto procesu následuje chlorace. Dezinfekcí vody pomocí UV záření v podstatě nevznikají Br-THMs, I-THMs ani HAA9. Výše zmíněné způsoby dezinfekce vody jsou těmi nejběžnějšími, avšak ozón i UV záření patří mezi finančně náročné způsoby úpravy vody, tudíž v celosvětovém měřítku převažuje použití plynného chloru následovaného chloraminem.

Bromované DBPs mohou např. vznikat následovně. Br⁻ jsou oxidovány aktivní formou chloru na HOBr, která poté reaguje s NOM za vzniku Br-DBPs. Jodované DBPs vznikají obdobnou reakční cestou se vznikem HOI oxidací I⁻ chlorem. Koncentrace a speciace jednotlivých skupin a druhů Br-DBPs a I-DBPs závisí na přítomné koncentraci bromidů a jodidů v surové vodě určené k úpravě, dávce dezinfekčního činidla, pH vody, teplotě (Ye et al., 2009), koncentraci a různorodosti NOM (Postigo et al., 2016) a řadě parametrů vodovodního potrubí (např. materiál a doba zdržení), kterým je pitná voda k odběrateli dopravována. Obecně platí, že koncentrace Br-DBPs jsou řádově vyšší oproti I-DBPs, tudíž jejich detekce je méně komplikovaná.

Mezi přírodní zdroj bromidů a jodidů patří mořská voda, která je v dnešní době, zvláště v přímořských oblastech, stále větším problémem. Důvodem je pronikání této vody do podzemních, ale i povrchových, zdrojů, které jsou určeny jako zdroje pitné vody. Zmíněné studie prokázaly souvislost mezi zvyšující se intruzí mořské vody, tedy vyšší koncentrací bromidů a jodidů, s narůstající koncentrací Br-DBPs a I-DBPs. Při 2 % intruzi do podzemních zdrojů vody byl zaznamenán nárůst koncentrace DBPs až v řádu tisíců procent. Zároveň rozdíly v molárním a hmotnostním procentuálním nárůstu koncentrací těchto DBPs byly odlišné až o 200 %. Zajímavé bylo zjištění, že ne vždy byl vyšší procentuální nárůst v hmotnostním vyjádření koncentrace (součet procentuálního nárůstu molární koncentrace DBAA a TBAA byl vyšší o 82 % oproti hmotnostnímu vyjádření). Nynější stanovené limity pro THM4 a HAA5 se řídí

hmotnostními koncentracemi, které však zcela nepopisují reálný stav vedlejších produktů vznikajících v pitné vodě. Brom je těžším a reaktivnějším prvkem než chlor, zároveň s narůstající koncentrací bromidů se tvorba DBPs přesunuje z chlorovaných do čistě bromovaných druhů. S přihlédnutím k tomu, že bromované DBPs jsou více toxické, než jejich chlorované analogy, by bylo vhodné postavit limitní koncentrace právě na molárním vyjádření. Dle napsaného by se tedy mohlo stát, že např. dvě naprosto stejné hmotnostní koncentrace THM4 budou násobně jinak cytotoxické (genotoxicitu Br-THMs a Cl-THMs nevykazují).

Antropogenními zdroji bromidů může být těžba ropy a zemního plynu, mikroplasty a bromované zpomalovače hoření. Antropogenními zdroji jodidů může také být těžba ropy a zemního plynu, dále jodové kontrastní látky, jodové dezinfekční prostředky z mlékárenství a dezinfekce vody prostředky na bázi jódu. Těžba ropy a zemního plynu je závislá na vodě, která usnadňuje proces těžby. Po těžebním cyklu se z ní stává tzv. vytěžená/produkovaná voda, která obsahuje značné množství DOC a halogenidů, prekursorů vzniku DBPs. Chloraminací této vody mohou vznikat Br-THMs, I-THMs, Br-HAAs, Br-HANs a fenolové DBPs. I když by se mohl zdát únik produkované vody zanedbatelný pro tvorbu DBPs, v zemích s horšími technologickými možnostmi (Afrika, Jižní Amerika, ...) by tento únik mohl představovat riziko. Ročně se do vodního prostředí dostane cca 300 milionů tun mikroplastů, ze kterých se v závislosti na druhu polymeru uvolňují bromidy a DOC. Chlorací vody obsahující tyto prekuzory mohou vznikat Br-DBPs. Koncentrace vzniklých vedlejších produktů se zvyšují s přístupem světla, nižším pH a vyšší teplotou vody. Vliv času není úplně znám, protože dvě studie zaznamenaly pokles a růst koncentrací v čase hydrolyzovaného DOC z mikroplastů. Hydrolyza DOC z polymeru LDPE v čase klesala, avšak hydrolyza z EPS, PE a PP rostla. Nejspíše tedy bude hrát roli druh polymeru. Koncentrace vzniklých DBPs je třeba brát s rezervou, protože studie často vznikají při řádově vyšších koncentracích mikroplastů, než je reálný stav (např. jednotky až desítky gL^{-1}). Bromované zpomalovače hoření, jakožto běžně používané přísady do plastů, bytových textilií a elektroniky, mohou také sloužit jako zdroj Br^- , protože v důsledku procesů odstraňování BFR z pitné vody probíhá debrominace. Chlorací vody obsahující nepoužívanější TBBPA se prokázala koncentrace Br-THMs, Br-HAAs a fenolových Br-DBPs.

Jodové kontrastní látky používané pro zobrazování měkkých tkání jsou antropogenním zdrojem jódu. V ČOV se těžko odstraňují a mohou se tedy dostat do povrchových vod. Ze čtyř druhů ICM (jopamidol, jopromid, johexol a diatrizoát) se jeví jako největší problém z hlediska tvorby I-DBPs jopamidol. Chlorovaná voda s příměsí IPAM dosahovala až padesátinásobný nárůst DCIM oproti podmínkám bez IPAM. Kromě toho je jopamidol z těchto čtyřech ICM nejvíce cytotoxický. Jodové dezinfekční prostředky používané v mlékárenství, nejčastěji ve formě jodoforů, mohou také sloužit jako zdroje jodidů při formování I-THMs. Prezentovaná data však pocházejí pouze z jedné studie osmi komunálních a průmyslových ČOV, protože další studie na toto téma v nynější době neexistují. To je však zvláštní s ohledem na to, že je mlékárenský průmysl jedním

z největších potravinářských odvětví. Snad tedy v budoucnu nějaké další studie vzniknou, uvedená studie je z roku 2016. Posledním vybraným antropogenním zdrojem jódu je dezinfekce vody prostředky na bázi jódu, která je využívána v terénu. Ze tří druhů prostředků (tablety, roztoky a pryskyřice) dosahují největších koncentrací formujícího se jodoformu jodové roztoky, a to až $268 \mu\text{gL}^{-1}$. Nejbezpečnější se jeví použití jodových pryskyřic.

Ve vodovodním potrubí mohou také vznikat DBPs v závislosti na mnoha faktorech, jako např. druh materiálu, styčná plocha vody s potrubím nebo přítomnost NOM. Tenorit (CuO), měděný korozní produkt, je schopen katalyzovat disproportionaci HOBr , čímž vzniká BrO_3^- . V přítomnosti DOM však může HOBr s touto organickou hmotou reagovat za vzniku Br-THMs a Br-HAAs . Avšak schopnost CuO katalyzovat disproportionaci HOBr inhibují některé složky DOM jako jsou např. fenoly. Díky této inhibici se tudíž netvoří vedlejší produkty. Z toho lze vyvozovat, že by rozpuštěné organické látky mohly mít větší vliv na formování DBPs ve vodovodním potrubí, než samotný materiál. Vznik I-DBPs v chlorované vodě s obsahem CuO je zcela minimální, protože většinou jsou jodidy doprovázeny bromidy, které urychlují oxidaci jodidů na jodičnany na pouhých 15 min. Takto krátká doba nestačí k významné tvorbě I-DBPs reakcí HOI s DOM. Dále je diskutován vliv Cu^{2+} , litinového, ocelového a plastového potrubí na tvorbu DBPs. Mechanismus však ve studiích objasněn nebyl. Nutno říci, že zmíněné antropogenní zdroje bromidů, jodidů a jejich sloučenin se mohou dostat do zdrojů pitné vody a při úpravě vody vést k tvorbě Br-DBPs a I-DBPs , avšak jejich přítomnost v surových vodách není konstantní. Oproti tomu mořská voda a materiál vodovodního potrubí přímo ovlivňuje pitnou vodu, kterou následně odběratel vypije.

Srovnáním cytotoxicity a genotoxicity šesti skupin DBPs (THMs , HAAs , HAMs , HALs , HANs a HNMs) lze zjednodušeně určit toto pořadí toxicity: $\text{I-DBPs} > \text{Br-DBPs} > \text{Cl-DBPs}$. Má to však svoje výjimky. TBACAm je nejgenotoxičtějším haloacetamidem, TBAL a CAL jsou nejcytotoxičtější a DBAL je nejgenotoxičtější haloacetaldehyd, nejvyšší cytotoxicitu z haloacetonitrilů vykazuje DBAN a z halonitromethanů DBNM . Srovnáním celkové cytotoxicity všech druhů oproti ostatním skupinám získáme toto pořadí: $\text{HAMs} > \text{HALs} > \text{HNMs} > \text{HAAs} > \text{HANs} > \text{THMs}$. Genotoxicitu je obtížné srovnat kvůli velmi podobným hodnotám. Navíc z THMs je pouze CDIM genotoxický. Pořadí genotoxicity by tedy mohlo vypadat následovně: $\text{HAAs} > \text{HNMs} \approx \text{HANs} \approx \text{HAMs} > \text{HALs}$.

Studii v nynější době není takové množství, jaké by si dané téma vzhledem ke svým zdravotním rizikům zasloužilo. Rozvoj nových detekčních metod vedlejších produktů umožňuje identifikovat nové skupiny DBPs, které se sice nacházejí ve velmi malých koncentracích, avšak jejich toxicita je oproti známým skupinám vyšší. Je tedy možné, že se v blízké době podaří objevit skupinu DBPs, která bude svojí cytotoxicitou a genotoxicitou natolik závažná, že téma vedlejších produktů dezinfekce vody vzbudí celospolečenský zájem. To by také mohlo přispět k nastavení dalších limitů DBPs v pitné vodě, kterých v nynější době máme velmi málo a navíc nejsou celosvětově sjednoceny.

9 Použitá literatura

ACERO, Juan L.; PIRIOU, Philippe; VON GUNTEN, Urs. Kinetics and mechanisms of formation of bromophenols during drinking water chlorination: assessment of taste and odor development. *Water research*, 2005, 39.13: 2979-2993. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.055>

AGUS, Eva; VOUTCHKOV, Nikolay; SEDLAK, David L. Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: A literature review. *Desalination*, 2009, 237.1-3: 214-237. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.059>

AL-MUTAZ, IBRAHIM S. /Water Desalination in the Arabian Gulf Region. In: *Water Management, Purification, and Conservation in Arid Climates*, Volume II. CRC Press, 1999. p. 257-278.

ALI-MOHAMED, Ahmed Y.; JAMALI, Sadiq GA. Potentiometric determination of fluoride and iodide in natural and processed waters of Bahrain using ion-selective electrodes. *Water research*, 1989, 23.5: 659-662. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(89\)90033-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(89)90033-X)

ALTARAWNEH, Mohammednoor, et al. Thermal decomposition of brominated flame retardants (BFRs): Products and mechanisms. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 70: 212-259. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.10.004>

AMS USDA, Iodine Livestock, 2015. Dostupné z: <https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/Iodine%20TR%202015.pdf>

ATEIA, Mohamed; KANAN, Amer; KARANFIL, Tanju. Microplastics release precursors of chlorinated and brominated disinfection byproducts in water. *Chemosphere*, 2020, 251: 126452. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126452>

BACKER, Howard; HOLLOWELL, Joe. Use of iodine for water disinfection: iodine toxicity and maximum recommended dose. *Environmental Health Perspectives*, 2000, 108.8: 679-684. Dostupné z: <https://doi.org/10.1289/ehp.00108679>

BELLAR, Thomas A.; LICHTENBERG, James J.; KRONER, Robert C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *Journal - American Water Works Association*, 1974, 66.12: 703-706. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1974.tb02129.x>

BICHSEL, Yves; VON GUNTEN, Urs. Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34.13: 2784-2791. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es9914590>

BICHSEL, Yves; VON GUNTEN, Urs. Oxidation of iodide and hypoiodous acid in the disinfection of natural waters. *Environmental science & technology*, 1999, 33.22: 4040-4045. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es990336c>

BOND, T., et al. Chlorinated and nitrogenous disinfection by-product formation from ozonation and post-chlorination of natural organic matter surrogates, 2014. *Chemosphere* 111:218–224. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.090>.

BRASS, H. J., et al. The national organic monitoring survey: sampling and analyses for purgeable organic compounds. In *Drinking Water Quality Enhancement through Source Protection*; Pojasek, R. B., Ed.; Ann Arbor Science: Ann Arbor, MI, 1977, pp 393– 416.

CDC. History of Drinking Water Treatment. A Century of U.S. Water Chlorination and Treatment: One of the Ten Greatest Public Health Achievements of the 20th Century. Centers for Disease Control and Prevention, 1999. Dostupné z: <https://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/mm4829a1.htm>

CDC. Disinfection with Chlorine & Chloramine. Centers for Disease Control and Prevention, 2020. Dostupné z: https://www.cdc.gov/healthywater/drinking/public/water_disinfection.html

CHANG, SL. The use of active iodine as a water disinfectans. *J Am Pharmac Assoc.*, 1958, 47:417-23.

CHOWDHURY, Shakhawat. Effects of seawater intrusion on the formation of disinfection byproducts in drinking water. *Science of The Total Environment*, 2022, 827: 154398. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154398>

COSTET, Nathalie, et al. Water disinfection by-products and bladder cancer: is there a European specificity? A pooled and meta-analysis of European case–control studies. *Occupational and environmental medicine*, 2011, 68.5: 379-385. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1136/oem.2010.062703>

COUFAL, Marek. Využití ozónu při úpravě vody, 2017. Dostupné z: <https://w.vodovod.info/vodarenstvi/odborne/337-vyuziti-ozonu-pri-uprave-vody>

ČMSM. Statistiky. Českomoravský svaz mlékárenský, 2021. Dostupné z: <http://www.cmsm.cz/statistiky.html>

DE WIT, Cynthia A. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 2002, 46.5: 583-624. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00225-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00225-9)

DIEHL, Alicia C., et al. DBP formation during chloramination. *Journal - American Water Works Association*, 2000, 92.6: 76-90. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2000.tb08961.x>

DONG, Huiyu; QIANG, Zhimin; RICHARDSON, Susan D. Formation of iodinated disinfection byproducts (I-DBPs) in drinking water: emerging concerns and current issues. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52.4: 896-905. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00641>

DURANCEAU, S. J. Determination of the total iodide content in desalinated seawater permeate. *Desalination*, 2010, 261.3: 251-254. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.039>

EIA, Petroleum and other liquids, 2023. Dostupné z: <https://www.eia.gov/international/data/world/petroleum-and-other-liquids/annual-petroleum-and-other-liquids-production>

EU. Směrnice evropského parlamentu a rady (EU) 2020/2184, o jakosti vody určené k lidské spotřebě, 2020. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020L2184&qid=1689271540629>

EVANS, Sydney; CAMPBELL, Chris; NAIDENKO, Olga V. Analysis of cumulative cancer risk associated with disinfection byproducts in United States drinking water. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17.6: 2149. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijerph17062149>

FROMME, H., et al. Brominated flame retardants—exposure and risk assessment for the general population. *International journal of hygiene and environmental health*, 2016, 219.1: 1-23. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2015.08.004>

FUGE, Ronald; JOHNSON, Christopher C. The geochemistry of iodine—a review. *Environmental geochemistry and health*, 1986, 8: 31-54. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF02311063>

FÁBIÁN, István; GORDON, Gilbert. The kinetics and mechanism of the chlorine dioxide– iodide ion reaction. *Inorganic chemistry*, 1997, 36.12: 2494-2497. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ic961279g>

GALLARD, Hervé, et al. Rate constants of reactions of bromine with phenols in aqueous solution. *Water research*, 2003, 37.12: 2883-2892. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00132-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00132-5)

GAO, Yuan, et al. Transformation of flame retardant tetrabromobisphenol A by aqueous chlorine and the effect of humic acid. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50.17: 9608-9618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02844>

GED, Evan C.; BOYER, Treavor H. Effect of seawater intrusion on formation of bromine-containing trihalomethanes and haloacetic acids during chlorination. *Desalination*, 2014, 345: 85-93. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.021>

- GEYER, Roland; JAMBECK, Jenna R.; LAW, Kara Lavender. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, 2017, 3.7: e1700782. Dostupné z: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- GOMBAS, D., et al. Guidelines to validate control of cross-contamination during washing of fresh-cut leafy vegetables. *Journal of Food Protection*, 2017, 80.2: 312-330. Dostupné z: <https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-16-258>
- GOPAL, Krishna, et al. Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water. *Journal of hazardous materials*, 2007, 140.1-2: 1-6. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.063>
- GRELLIER, James, et al. Exposure to disinfection by-products, fetal growth, and prematurity: a systematic review and meta-analysis. *Epidemiology*, 2010, 300-313. Dostupné z: <https://www.jstor.org/stable/25662864>
- HAN, Qi, et al. Degradation of tetrabromobisphenol A by ferrate (VI) oxidation: performance, inorganic and organic products, pathway and toxicity control. *Chemosphere*, 2018, 198: 92-102. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.117>
- HANSSON, Robert C., et al. Iodoform taste complaints in chloramination. *Water Research*, 1987, 21.10: 1265-1271. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(87\)90179-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(87)90179-5)
- HEBERT, Armelle, et al. Innovative method for prioritizing emerging disinfection by-products (DBPs) in drinking water on the basis of their potential impact on public health. *Water research*, 2010, 44.10: 3147-3165. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.004>
- HEEB, Michèle B., et al. Oxidative treatment of bromide-containing waters: formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds—a critical review. *Water research*, 2014, 48: 15-42. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.030>
- HELLER-GROSSMAN, L., et al. Formation and distribution of haloacetic acids, THM and TOX in chlorination of bromide-rich lake water. *Water research*, 1993, 27.8: 1323-1331. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(93\)90219-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(93)90219-8)
- HITCHENS, AP. The emergency treatment of water for drinking purposes. *J Mil Surg.*, 1922, 51:657-63.
- HLADIK, Michelle L., et al. Dairy-impacted wastewater is a source of iodinated disinfection byproducts in the environment. *Environmental Science & Technology Letters*, 2016, 3.5: 190-193. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00109>

HLADIK, Michelle L.; FOCAZIO, Michael J.; ENGLE, Mark. Discharges of produced waters from oil and gas extraction via wastewater treatment plants are sources of disinfection by-products to receiving streams. *Science of the Total Environment*, 2014, 466: 1085-1093. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.008>

HUA, Guanghui; RECKHOW, David A. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water research*, 2007, 41.8: 1667-1678. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.032>

IPCC, AR6 Synthesis Report: Climate Change 2022. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2021. Dostupné z: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/>

JEONG, Clara H., et al. Occurrence and comparative toxicity of haloacetaldehyde disinfection byproducts in drinking water. *Environmental science & technology*, 2015, 49.23: 13749-13759. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es506358x>

JEONG, Clara H., et al. The impact of iodinated X-ray contrast agents on formation and toxicity of disinfection by-products in drinking water. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 58: 173-182. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.032>

KOTT, Y.; NUPEN, E. M.; ROSS, W. R. The effect of pH on the efficiency of chlorine disinfection and virus enumeration. *Water Research*, 1975, 9.10: 869-872. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(75\)90034-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(75)90034-2)

KRASNER, Stuart W., et al. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environmental science & technology*, 2006, 40.23: 7175-7185. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es060353j>

LATTEMANN, Sabine; HÖPNER, Thomas. Environmental impact and impact assessment of seawater desalination. *Desalination*, 2008, 220.1-3: 1-15. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.03.009>

LEBRETON, Laurent CM, et al. River plastic emissions to the world's oceans. *Nature communications*, 2017, 8.1: 15611. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/ncomms15611>

LENGYEL, Istvan; EPSTEIN, Irving R.; KUSTIN, Kenneth. Kinetics of iodine hydrolysis. *Inorganic chemistry*, 1993, 32.25: 5880-5882. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ic00077a036>

Lenntech. Disinfectants Chloramines, 2023. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/processes/disinfection/chemical/disinfectants-chloramines.htm>

LI, Bo, et al. The formation and distribution of haloacetic acids in copper pipe during chlorination. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152.1: 250-258. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.090>

- LIBERATORE, Hannah K., et al. Identification and comparative mammalian cell cytotoxicity of new iodo-phenolic disinfection byproducts in chloraminated oil and gas wastewaters. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4.11: 475-480. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00468>
- LIN, Tao; SU, Jinmin. The fate of microplastics and organic matter leaching behavior during chlorination. *Chemosphere*, 2022, 302: 134892. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134892>
- LIU, Chao, et al. Chlorination of iodide-containing waters in the presence of CuO: formation of periodate. *Environmental science & technology*, 2014, 48.22: 13173-13180. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es5032079>
- LIU, Chao; CROUÉ, Jean-Philippe. Formation of bromate and halogenated disinfection byproducts during chlorination of bromide-containing waters in the presence of dissolved organic matter and CuO. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50.1: 135-144. Dostupné z: <https://doi-org.ezproxy.is.cuni.cz/10.1021/acs.est.5b03266>
- LIU, Chao; VON GUNTEN, Urs; CROUÉ, Jean-Philippe. Enhanced bromate formation during chlorination of bromide-containing waters in the presence of CuO: catalytic disproportionation of hypobromous acid. *Environmental science & technology*, 2012, 46.20: 11054-11061. Dostupné z: <https://doi-org.ezproxy.is.cuni.cz/10.1021/es3021793>
- LIU, Fu-Sheng, et al. Methanolysis and hydrolysis of polycarbonate under moderate conditions. *Journal of Polymers and the Environment*, 2009, 17: 208-211. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-009-0140-0>
- LIU, Shao-gang, et al. The influence of Cu (II) on the formation and distribution of disinfection by-products during the chlorination of drinking water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, 224: 1-13. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1493-5>
- LIU, Shaogang, et al. Effect of ferric and bromide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23.5: 765-772. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60474-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60474-3)
- LUO, Qian, et al. Simultaneous and high-throughput analysis of iodo-trihalomethanes, haloacetonitriles, and halonitromethanes in drinking water using solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry: an optimization of sample preparation. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1365: 45-53. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.09.003>

MAGARA, Yasumoto, et al. The behavior of inorganic constituents and disinfection by products in reverse osmosis water desalination process. *Water Science and Technology*, 1996, 34.9: 141-148. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(96\)00797-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00797-4)

MEZZANOTTE, V., et al. Wastewater disinfection alternatives: chlorine, ozone, peracetic acid, and UV light. *Water environment research*, 2007, 79.12: 2373-2379. Dostupné z: <https://doi.org/10.2175/106143007X183763>

MINZU, Viorel; RIAHI, Said; RUSU, Eugen. Optimal control of an ultraviolet water disinfection system. *Applied Sciences*, 2021, 11.6: 2638. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/app11062638>

MOMPRESMIER, Rojacques, et al. Study of the variation of haloacetic acids in a simulated water distribution network. *Water Supply*, 2019, 19.1: 88-96. Dostupné z: <https://doi.org/10.2166/ws.2018.055>

MUELLNER, Mark G., et al. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic?. *Environmental science & technology*, 2007, 41.2: 645-651. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es0617441>

NOVOTNA, Katerina, et al. Continuous long-term monitoring of leaching from microplastics into ambient water—A multi-endpoint approach. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 444: 130424. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130424>

OECD, Global Plastics Outlook: Plastics use in 2019, OECD Environment Statistics (database), 2023. Dostupné z: <https://doi.org/10.1787/efff24eb-en>

OECD, Global Plastics Outlook: Policy Scenarios to 2060, OECD Publishing, Paris, 2022. Dostupné z: <https://doi.org/10.1787/aa1edf33-en>.

ONGERTH, Jerry E., et al. Back-country water treatment to prevent giardiasis. *American Journal of Public Health*, 1989, 79.12: 1633-1637.

OSAKO, Masahiro; KIM, Yong-Jin; SAKAI, Shin-ichi. Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan. *Chemosphere*, 2004, 57.10: 1571-1579. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.076>

PAN, Yang, et al. Formation and occurrence of new polar iodinated disinfection byproducts in drinking water. *Chemosphere*, 2016, 144: 2312-2320. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.012>

PARKER, Kimberly M., et al. Enhanced formation of disinfection byproducts in shale gas wastewater-impacted drinking water supplies. *Environmental science & technology*, 2014, 48.19: 11161-11169. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es5028184>

PIVNENKO, Kostyantyn, et al. Recycling of plastic waste: Screening for brominated flame retardants (BFRs). *Waste Management*, 2017, 69: 101-109. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.038>

PLEWA, Michael J., et al. Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts. *Environmental science & technology*, 2004, 38.18: 4713-4722. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es049971v>

PLEWA, Michael J., et al. Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity. *Environmental science & technology*, 2004, 38.1: 62-68. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es0304771>

PLEWA, Michael J., et al. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products. *Environmental and molecular mutagenesis*, 2002, 40.2: 134-142. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/em.10092>

PLEWA, Michael J., et al. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of the haloacetic acids, a major class of drinking water disinfection by-products. *Environmental and molecular mutagenesis*, 2010, 51.8 - 9: 871-878. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/em.20585>

PLEWA, Michael J., et al. Occurrence, synthesis, and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of haloacetamides: an emerging class of nitrogenous drinking water disinfection byproducts. *Environmental science & technology*, 2008, 42.3: 955-961. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es071754h>

POSTIGO, Cristina, et al. Characterization of iodinated disinfection by-products in chlorinated and chloraminated waters using Orbitrap based gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408: 3401-3411. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9435-x>

POSTIGO, Cristina, et al. Chlorination of source water containing iodinated X-ray contrast media: mutagenicity and identification of new iodinated disinfection byproducts. *Environmental science & technology*, 2018, 52.22: 13047-13056. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04625>

POSTIGO, Cristina; RICHARDSON, Susan D.; BARCELÓ, Damia. Formation of iodo-trihalomethanes, iodo-haloacetic acids, and haloacetaldehydes during chlorination and chloramination of iodine containing waters in laboratory controlled reactions. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 58: 127-134. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.04.009>

PUNYANI, S, et al. Iodine based water disinfection: A review. *J Sci Ind, 2006, Res: 65:116-20.*

QU, Ruijuan, et al. Rapid removal of tetrabromobisphenol A by ozonation in water: Oxidation products, reaction pathways and toxicity assessment. *PLoS One*, 2015, 10.10: e0139580. Dostupné z: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0139580>

RECKHOW, David A., et al. Effect of UV treatment on DBP formation. *Journal - American Water Works Association*, 2010, 102.6: 100-113. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2010.tb10134.x>

RICHARDSON, Susan D., et al. Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water. *Environmental science & technology*, 2008, 42.22: 8330-8338. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es801169k>

RICHARDSON, Susan D., et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 2007, 636.1-3: 178-242. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.09.001>

RICHARDSON, Susan D.; KIMURA, Susana Y. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, 2019, 92.1: 473-505. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05269>

ROMERA-CASTILLO, Cristina, et al. Dissolved organic carbon leaching from plastics stimulates microbial activity in the ocean. *Nature communications*, 2018, 9.1: 1430. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03798-5>

ROOK, J. J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Journal Water Treat. Exam.*, 1974, vol. 23, pp. 234–243.

ROSER, Max; RITCHIE, Hannah. How has world population growth changed over time? 2023. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/population-growth-over-time>

SHAMSKHANY, Arefeh, et al. Evidence of microplastic size impact on mobility and transport in the marine environment: a review and synthesis of recent research. *Frontiers in Marine Science*, 2021, 8: 760649. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.760649>

SHIM, Jae Joo; KIM, Jung Gu. Copper corrosion in potable water distribution systems: influence of copper products on the corrosion behavior. *Materials Letters*, 2004, 58.14: 2002-2006. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.12.017>

SMITH, Emma Marie, et al. Comparison of byproduct formation in waters treated with chlorine and iodine: relevance to point-of-use treatment. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44.22: 8446-8452. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es102746u>

STATES, Stanley, et al. Marcellus Shale drilling and brominated THMs in Pittsburgh, Pa., drinking water. *Journal - American Water Works Association*, 2013, 105.8: E432-E448. Dostupné z: <https://doi.org/10.5942/jawwa.2013.105.0093>

SUMMERS, R. Scott, et al. Effect of separation processes on the formation of brominated THMs. *Journal - American Water Works Association*, 1993, 85.1: 88-95. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1993.tb05925.x>

SZCZUKA, Aleksandra, et al. Regulated and unregulated halogenated disinfection byproduct formation from chlorination of saline groundwater. *Water research*, 2017, 122: 633-644. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.028>

TERNES, Thomas A.; HIRSCH, Roman. Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. *Environmental science & technology*, 2000, 34.13: 2741-2748. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es991118m>

TUGULEA, Anca-Maria, et al. The influence of precursors and treatment process on the formation of Iodo-THMs in Canadian drinking water. *Water research*, 2018, 130: 215-223. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.055>

US EPA. *Drinking Water Regulations and Contaminants*, 2023. Dostupné z: <https://www.epa.gov/sdwa/drinking-water-regulations-and-contaminants>

US EPA. Stage 1 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule (Stage 1 DBPR) 63 FR 69390, 1998, vol. 63, no. 241. Dostupné z: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=P100C8XW.txt>

VENGOSH, A. Salinization and saline environments. B. Sherwood Lollar (Ed.) H.D. Holland, K.T. Turekian (Eds.). *Environmental Geochemistry (Volume 9), Treatise in Geochemistry Second Edition*, vol. 11, Elsevier Science (2013), pp. 325-378.

VENGOSH, Avner, et al. A critical review of the risks to water resources from unconventional shale gas development and hydraulic fracturing in the United States. *Environmental science & technology*, 2014, 48.15: 8334-8348. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es405118y>

VERGNOUX, Examen rapide et stérilization des eaux pour les troupes en champagne. *L'Union Pharmaceutique*. 1915, 194-201.

VIKESLAND, Peter J.; VALENTINE, Richard L. Iron oxide surface-catalyzed oxidation of ferrous iron by monochloramine: Implications of oxide type and carbonate on reactivity. *Environmental science & technology*, 2002, 36.3: 512-519. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es010935v>

VON GUNTEN, Urs; HOIGNE, Juerg. Bromate formation during ozonization of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions. *Environmental science & technology*, 1994, 28.7: 1234-1242. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es00056a009>

- WAGNER, Elizabeth D.; PLEWA, Michael J. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: an updated review. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 58: 64-76. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.04.021>
- WALLER, Kirsten, et al. Trihalomethanes in drinking water and spontaneous abortion. *Epidemiology*, 1998, 9.2: 134-140.
- WANG, Yuxin; SMALL, Mitchell J.; VANBRIESEN, Jeanne M. Assessing the risk associated with increasing bromide in drinking water sources in the Monongahela River, Pennsylvania. *Journal of Environmental Engineering*, 2017, 143.3: 04016089. Dostupné z: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001175](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001175)
- WATTS, Michael J.; LINDEN, Karl G. Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water. *Water research*, 2007, 41.13: 2871-2878. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.032>
- WEN, B.; LI XY, Z. Y. Hydrolysis behaviors of ramie fiber/poly(lactic acid) composites under different pH conditions. *Acta Mater. Compos. Sin.*, 2015, 32.1. Dostupné z: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140421.003>
- WENDEL, Friedrich M., et al. Transformation of iopamidol during chlorination. *Environmental science & technology*, 2014, 48.21: 12689-12697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es503609s>
- WEST, RC. *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton (FL): CRC Press, 1984.
- WHITE, G. *Handbook of chlorination*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.
- WHITEHEAD, D. C. The distribution and transformations of iodine in the environment. *Environment international*, 1984, 10.4: 321-339. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0160-4120\(84\)90139-9](https://doi.org/10.1016/0160-4120(84)90139-9)
- WONG, George TF. The marine geochemistry of iodine. *Rev. Aquat. Sci.*, 1991, 4: 45-73.
- WRIGHT, J. Michael, et al. Disinfection by-product exposures and the risk of specific cardiac birth defects. *Environmental health perspectives*, 2017, 125.2: 269-277. Dostupné z: <https://doi.org/10.1289/EHP103>
- WU, Yang, et al. Oxidation of tetrabromobisphenol A (TBBPA) by peroxymonosulfate: The role of in-situ formed HOBr. *Water research*, 2020, 169: 115202. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115202>
- WHO. *Global health risks : mortality and burden of disease attributable to selected major risks*. World Health Organization, 2009. Dostupné z: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/44203>

- XIAO, Qian, et al. An overview of advanced reduction processes for bromate removal from drinking water: Reducing agents, activation methods, applications and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 230-240. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.053>
- XIAO, Weizhong, et al. Effects of blending on surface characteristics of copper corrosion products in drinking water distribution systems. *Corrosion science*, 2007, 49.2: 449-468. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.018>
- XIE, Ming-Zhang, et al. Aldehydes with high and low toxicities inactivate cells by damaging distinct cellular targets. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 2016, 786: 41-51. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2016.02.005>
- XIE, Yuefeng. *Disinfection byproducts in drinking water: Formation, analysis, and control*. CRC press, 2003.
- YANG, Xin, et al. Precursors and nitrogen origins of trichloronitromethane and dichloroacetonitrile during chlorination/chloramination. *Chemosphere*, 2012, 88.1: 25-32. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.035>
- YE, Bixiong, et al. Factors influencing disinfection by-products formation in drinking water of six cities in China. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171.1-3: 147-152. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.117>
- YE, Shujing, et al. Catalytic removal of attached tetrabromobisphenol A from microplastic surface by biochar activating oxidation and its impact on potential of disinfection by-products formation. *Water Research*, 2022, 225: 119191. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119191>
- YE, Zi, et al. Role of ammonia on haloacetonitriles and halonitromethanes formation during ultraviolet irradiation followed by chlorination/chloramination. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 275-281. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.073>
- ZHA, Xiao-song, et al. Effects of bromide and iodide ions on the formation of disinfection by-products during ozonation and subsequent chlorination of water containing biological source matters. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21: 2714-2723. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2176-x>
- ZHANG, C., et al. Effect of pipe materials on chlorine decay, trihalomethanes formation, and bacterial communities in pilot-scale water distribution systems. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 14: 85-94. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1104-2>

ZHANG, Hong; ANDREWS, Susan A. Catalysis of copper corrosion products on chlorine decay and HAA formation in simulated distribution systems. *Water research*, 2012, 46.8: 2665-2673. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.028>

ZHENG, Lili, et al. Precursors for brominated haloacetic acids during chlorination and a new useful indicator for bromine substitution factor. *Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134250. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134250>

ZHONG, Yuanhong, et al. Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: Catalyst characterization, performance and degradation products. *Water research*, 2012, 46.15: 4633-4644. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.025>

ZHU, Lixin, et al. Photochemical dissolution of buoyant microplastics to dissolved organic carbon: rates and microbial impacts. *Journal of hazardous materials*, 2020, 383: 121065. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121065>

ZHU, Yating, et al. Degradation of tetrabromobisphenol A by ferrate (VI)-CaSO₃ process: Kinetics, products, and impacts on following disinfection by-products formation. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125297>

ZIMOCH, Izabela; SZYMURA, Ewa; MORACZEWSKA-MAJKUT, Katarzyna. Changes of trihalomethanes (THMs) concentration in water distribution system. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57.3: 1399-1408. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1030115>

ŽÁČEK, L. Chemické a technologické procesy úpravy vody. Státní nakladatelství technické, Praha, 1981, 277pp.

Seznam tabulek

Tabulka 1 – Přehled skupin bromovaných vedlejších produktů dezinfekce a jejich vybraných zástupců.....	18
Tabulka 2 – Přehled skupin jodovaných vedlejších produktů dezinfekce a jejich vybraných zástupců.....	21
Tabulka 3 – Koncentrace bromidů a jodidů v μgL^{-1} v mořské vodě, podzemní pitné vodě a směsné (převzato a upraveno z Chowdhury, 2022).....	24

Seznam obrázků

Obrázek 1 – Závislost přítomnosti plynného chloru, kyseliny chlorné a chlornanového aniontu na pH (převzato a upraveno z Gombas et al., 2017).....	13
Obrázek 2 – Schéma vzniku I-DBPs a konkurujících reakcí (převzato a upraveno z Dong et al., 2019).....	19
Obrázek 3 – Speciace THMs během chlorace podzemního zdroje s procentuálním zastoupením mořské vody (převzato a upraveno z Ged a Boyer, 2014).....	23
Obrázek 4 – Vznik THMs z mikroplastů v podmínkách bez přístupu světla (A) a s přístupem světla UVA-340 (B) (převzato a upraveno z Ateia et al., 2020).....	29
Obrázek 5 – Procentuální zastoupení bromovaných, chlorovaných a jodovaných trihalogenmethanů v potocích a řekách ovlivněnými čističkami odpadních vod (převzato a upraveno z Hladik et al., 2016).....	33