

## DEZINFEKCE VODY A JEJÍ NEŽÁDOUCÍ VEDLEJŠÍ PRODUKTY

### DISINFECTION OF WATER AND ITS UNDESIRABLE BY-PRODUCTS

VÁCLAV JANDA<sup>1</sup>, PAVEL PECH<sup>2</sup>, MARTINA PECHOVÁ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6 / Department of Water Technology and Environmental Engineering, Technická 5, 166 28 Prague 6, e-mail: vac-lav.janda@vscht.cz

<sup>2</sup>C&D, spol. s r. o., Musílkova 8/184, 150 00 Praha 5 / C&D, Ltd., Musílkova 8/184, 150 00 Prague 5, e-mail: info@candd.cz

**Janda, V. – Pech, P. – Pechová, M.: Dezinfekce vody a její nežádoucí vedlejší produkty.** Kvasny Prum. 50, 2004, č. 11–12, s. 335–340. V článku je podán výčet a popsán vznik nežádoucích škodlivých vedlejších produktů dezinfekce, které se mohou nacházet v pitných a užitkových vodách v důsledku bočních reakcí dezinfekčního činidla s přírodními organickými i anorganickými látkami ve vodách. Pozornost je zaměřena především na nejčastěji používaná chemická dezinfekční činidla, tedy chlor (chlornan), oxid chloričitý a ozon.

**Janda, V. – Pech, P. – Pechová, M.: Disinfection of water and its undesirable by-products.** Kvasny Prum. 50, 2004, No. 11–12, p. 335–340. Origin of undesirable harmful disinfection by-products in drinking and service waters is described. These by-products can be found in water as a result of side reactions of chemical disinfection reagents with naturally occurring organic and inorganic matter. Attention is paid especially to disinfection reagents most often utilized in water treatment practice: chlorine, chlorine dioxide and ozone.

**Janda, V. – Pech, P. – Pechová, M.: Die Wasserdesinfektion und ihre widerwärtige Nebenprodukte.** Kvasny Prum. 50, 2004, Nr. 11–12, S. 335–340.

**Klíčová slova:** pitná voda, užitková voda, vedlejší produkty dezinfekce

#### 1 Úvod

V kvasném a potravinářském průmyslu je žádoucí (i nezbytné) používat pitnou vodu nejen pro výrobu samotného produktu, ale používat vodu v kvalitě pitné vody (v legislativním slova smyslu) i pro mytí, oplachy atd. Dezinfekce vody je zpravidla posledním krokem její úpravy a má zásadní význam pro její kvalitu. Primárním cílem je samozřejmě mikrobiologická nezávadnost vody. Naplnění tohoto cíle však s sebou přináší nežádoucí efekty – tvorbu vedlejších produktů dezinfekce.

Z historického pohledu byla v dnes již neplatné normě definující kvalitu pitné vody [1], jejíž účinnost skončila koncem roku 2000, zachycena limitní koncentrace pro zřejmě nejznámější skupinu vedlejších produktů dezinfekce vody – trihalogenmethany, respektive chloroform. Ve v současné době platném právním předpisu [2] je spektrum problémových látek tvořících se při dezinfekci pitné vody rozšířeno (a podle uvážení hygienického orgánu může být rozšířeno i o látky, které nejsou ve vyhlášce taxativně uvedeny). Pravděpodobně nejkomplexnější přehled o dezinfekčních činidlech a vedlejších produktech dezinfekce lze nalézt ve směrnici Světové zdravotnické organizace [3].

I v odborné veřejnosti často padá otázka, proč se neustále rozšiřuje spektrum vedlejších produktů dezinfekce, po kterých v pitné vodě pátráme. Důvody jsou zřejmě dva: neustále se vylepšují analytické metody používané pro jejich analýzu a současně se rozšiřuje paleta používaných chemických dezinfekčních prostředků. Druhý důvod je přímým důsledkem populačního tlaku. V globálním měřítku je kvalitní pitné vody stále větší nedostatek (to ovšem není případ ČR, kde potřeba vody v posledním desetiletí po určitém narovnání cenových relací poklesla). Její zvýšená potřeba je saturována exploatací méně kvalitních zdrojů. Paleta dezinfekčních chemikálií se tedy neustále rozšiřuje. Před 30 lety nebylo o vedlejších produktech dezinfekce pitné vody známo téměř nic, i když například její chlorace byla z tohoto hlediska vždy podezřelá. V roce 1974 byla popsána jednoznačná identifikace a kvantifikace prvních vedlejších produktů chlorace vody – trichlormethanu a dalších trihalogenmethanů [4,5]. Tento objev byl učiněn především díky tehdejšímu bouřlivému rozvoji plynové chro-

In diesem Artikel werden die Aufzählung und der Werdegang von unerwünschten Nebenprodukten der Wasserdesinfektion, die in Konsequenz einer weiteren Reaktionen des Desinfektionsmitteln mit den organischen und anorganischen Stoffen im Trink- und Nutzwasser gefunden werden können. Die Aufmerksamkeit wurde vor allem an die am öftesten angewandte chemische Desinfektionsmittel (Chlor, Chlordioxid, Ozon) gezielt.

**Янда, В. – Пех, П. – Пехова, М.: Деинфекция воды и ее нежелательные побочные продукты.** Kvasny Prum. 50, 2004, No. 11–12, стр. 335–340.

В статье приводится перечень нежелательных вредных побочных продуктов дезинфекции и описывается их возникновение. Эти продукты могут появиться в питьевой и производственной водах в результате побочных реакций дезинфицирующего средства с естественными органическими и анорганическими веществами, находящимися в воде. Внимание направлено прежде всего на самые часто употребляемые дезинфицирующие средства, т. е. хлор (гипохлорид), двуокись хлора и озон.

**Keywords:** drinking water, service water, disinfection by-products

#### 1 Introduction

In the brewing and food processing industry, it is desirable (and necessary) to utilize drinking water not only for production itself, but also for service purposes such as washing and flushing. Disinfection of drinking water is usually the last step in the water treatment process and has an essential importance for its quality. The primary aim of disinfection is of course to ensure the microbiological acceptability of the water. However this requirement brings another problem, that of the formation of disinfection by-products.

From the historical point of view, the first and best known group of disinfection by-products in drinking water – trihalomethanes -were listed in the Czech standards for drinking water quality which were valid until 2000 [1]. The latest standard [2] contains a much wider spectrum of harmful disinfection by-products. Probably the most complete survey of disinfection by-products can be found in the guidelines of the World Health Organization [3].

The list of disinfection by-products is becoming longer and longer. It is probably due to two facts: firstly the tools for the detection of the disinfection by-products are continually improving and, secondly the number of disinfection reagents grows (as a result of a global shortage of drinking water and the exploitation of lower quality water resources). About thirty years ago our knowledge about disinfection by-products was very poor, although chlorination was already under suspicion. In 1974 [4, 5] the formation of chloroform and other trihalomethanes during chlorination of drinking water was described. This discovery was made thanks to the rapid development of gas chromatography and analytical preconcentration techniques used in trace organic analysis at that time. Since then huge progress in the identification of new disinfection by-products in drinking water has been achieved.

#### 2 Chlorination by-products

The majority of disinfection by-products are connected with water chlorination. It is understandable, since chlorine and its derivatives are used for drinking water disinfection most frequently not only in the Czech Republic but also all over the world.

matografie a s ní souvisejících prekoncentračních technik používaných pro analýzu stopových koncentrací organických látek ve vodách. Od té doby se právě hlavně díky chromatografickým technikám dosáhlo významného pokroku v oblasti identifikace nových vedlejších produktů dezinfekce vody.

## 2 Vedlejší produkty chlorace

Většina vedlejších dezinfekčních produktů je spjata s používáním chloru a jeho sloučenin. Je to pochopitelné, protože výzkum vedlejších produktů chlorace je nejvíce rozpracován. Chlor a jeho sloučeniny jsou nejen v ČR, ale i ve světě používány pro dezinfekci pitné vody daleko nejčastěji.

Z hydrochemického hlediska je celkem lhostejné, dávkujeme-li do vody chlor (chlorovou vodu) nebo chlornan sodný. Chlor reaguje s vodou za vzniku kyseliny chlorné. Ve vodě je pak v obou případech aktivní chlor přítomen jako směs nedisociované kyseliny chlorné a chlornanového aniontu. Poměr těchto dvou forem výskytu závisí již jen na pH vody (pK kyseliny chlorné činí 7,4). Elementární chlor rozpuštěný ve vodě se vyskytuje až v oblastech extrémně nízkých hodnot pH, které v technologii vody nepřicházejí v úvahu [7]. Přesto se běžně hovoří o „chloru ve vodě“. Chlor se ve vodě postupně spotřebovává na oxidaci jak anorganických, tak na oxidaci a chloraci organických látek. Některé z těchto reakcí (například reakce chloru s huminovými látkami) mají velmi pomalý průběh a dostávají se do ustáleného stavu až po několika dnech. Tomu odpovídá i rychlost poklesu koncentrace chloru ve vodě. Chlor nemá na člověka významný toxikologický vliv ani v koncentracích několika mg/l.

Neznámějšími vedlejšími produkty chlorace vody jsou trihalogenmethany (haloformy), jejichž objev spadá do první poloviny sedmdesátých let [4–6]. Vedle trichlormethanu byly v pitných vodách nacházeny i bromdichlormethan, dibromchlormethan a tribrommethan. Trihalogenmethany jsou považovány za karcinogeny. Bromované trihalogenmethany vznikají díky přítomnosti bytí i stopového množství bromidů ve vodách (bromidy v přírodních vodách doprovázejí chloridy). Bromidy jsou nejprve oxidovány chlorem na brom, který má k haloformové reakci vyšší afinitu než chlor. Hlavními prekurzory trihalogenmethanů jsou přirozené makromolekulární organické látky přítomné především v povrchových vodách. Jedná se hlavně o huminové látky [8, 9], avšak i řasy a jejich metabolické produkty mohou po chloraci trihalogenmethany poskytnout [10]. Trihalogenmethany vznikají pravděpodobně chlorací seskupení dvou -OH skupin v poloze 1,3- na benzenovém jádru [11]. Rychlost haloformové reakce je velmi pomalá, a proto největší podíl koncentrace trihalogenmethanů v pitné vodě vzniká až ve vodovodní síti. Koncentraci vznikajících trihalogenmethanů ovlivňuje samozřejmě teplota vody a dávka chloru, ale i další faktory, jako např. pH. Směrem k vyšším hodnotám těchto veličin roste i výtěžek trihalogenmethanů [12]. V osmdesátých letech byly v Českých zemích provedeny první studie týkající se obsahu trihalogenmethanů v našich pitných vodách [13]. Bylo zjištěno, že situace s kvalitou našich pitných vod není z tohoto hlediska nikterak tristní. Dnes je analýza trihalogenmethanů v pitných vodách standardní součástí kontroly kvality pitné vody. Podle 252/2004 Sb. nemá být koncentrace trihalogenmethanů vyšší než 100 µg/l. Trihalogenmethany jsou relativně snadno odstraněny při zvýšené teplotě a varem vody.

Další významnou skupinou sloučenin vznikajících při chloraci vody jsou haloctové kyseliny [14–18]. Jedná se především o kyseliny di- a trichloroctovou, jejichž aktuální koncentrace v pitné vodě může podle místních podmínek dosahovat až 100 µg/l. Koncentrace kyseliny chloroctové bývá na úrovni maximálně několika jednotek µg/l. Doporučované limitní hodnoty jsou podle WHO [3] pro kyselinu dichloroctovou 50 µg/l a pro kyselinu trichloroctovou 100 µg/l. V některých státech již byla provedena screeningová měření a zjišťována frekvence výskytu těchto vedlejších produktů chlorace v pitných vodách sloužících k zásobování obyvatelstva [19–21]. Dále jsou v chlorovaných pitných vodách nebo při modelových pokusech s chlorací vodných roztoků humátů nacházeny další nižší alifatické chlorované kyseliny [22], bromované haloctové kyseliny [23], chlorované a bromované acetonitril [15], chlorované aldehydy a ketony [17], zvláště pak chlorované acetaldehyd [17], popřípadě do různého stupně bromovaný acetaldehyd [24] a chlorkyan [25] (ten se tvoří především za přítomnosti vyšších koncentrací amonných iontů, resp. chloraminů). Doporučené limitní koncentrace v pitné vodě pro některé z těchto látek podle WHO [3] jsou uvedeny v tab. 1. Výše citované látky nejsou v našem normativu pro kvalitu pitné vody [2] limitovány. Polárnější látky (např. haloctové kyseliny) se z vody právě díky své vyšší polaritě odstraňují hůře než trihalogenmethany.

From a hydrochemical point of view, chlorine and hypochlorite are the same. Chlorine reacts with water producing hypochlorous acid. In both cases, the active chlorine is present in water as a mixture of hypochlorous acid and dissociated hypochlorite anion. The ratio of concentrations of these two species depends only on the pH of the water (pK value of hypochlorous acids is 7.4). Chlorine gas Cl<sub>2</sub> dissolved in water occurs only at extremely low pH values [7]. Despite this fact, the term „chlorine in water“ is frequently used in practice.

Chlorine in water reacts with inorganic and organic compounds; oxidizes and chlorates them. Some of these reactions are rather slow (e.g. reaction of chlorine with humic substances) and steady-state is reached with several days. It corresponds also to the rate of consumption of chlorine in the water. Chlorine in water has not a significant effect on humans. Toxicologically relevant concentrations are several mg/l.

Trihalomethanes, which were found in drinking water in 1974 [4–6], are probably the best known chlorination by-product. Trichloromethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane and tribromomethane belong to the family of trihalomethanes. Trihalomethanes are carcinogenic compounds. Brominated trihalomethanes are formed from bromides, after their oxidation by chlorine to bromine (bromides accompany chlorides in natural waters). Bromine exhibits higher affinity to the trihalomethane reaction than chlorine. The main precursor of trihalomethanes is natural organic matter, presented in surface waters – e.g. humic substances [8,9], algae and metabolic products [10], etc. Trihalomethanes originate probably by chlorination of benzene ring substituted with two -OH groups in 1,3- position. The rate of the trihalomethane reaction is very slow, therefore the greatest proportion of trihalomethanes concentration arises in the water distribution network. Concentration of trihalomethanes in the drinking water is affected by the temperature of the water, the dose of chlorine, the concentration of organic matter, the pH value and the residence time. The greater the value of these parameters, the greater the concentration of trihalomethanes in drinking water. In the nineteen eighties the first screening of concentrations of trihalomethanes in drinking waters in the Czech Republic (CR) were performed [13]. It was found that the situation in the CR is not at all burdensome. Nowadays, trihalomethanes analysis is a common part of drinking water examination. According to the Czech standard for drinking water quality [2] the concentration of trihalomethanes should not be higher than 100 µg/l. Trihalomethanes are relatively easily removed from water at elevated temperature.

The next significant group of chlorination by-products are haloacetic acids [14–18]. Particularly, high concentrations of di- and trichloroacetic acids can be found frequently, up to a concentration of 100 µg/l. Interestingly, monochloroacetic acid occurs usually in concentrations by one or two orders of magnitude lower. Limits recommended by World Health Organization [3] are 50 µg/l for dichloroacetic acid and 100 µg/l for trichloroacetic acid, respectively. In several countries [19–21] reconnaissance surveys were performed for concentration of haloacetic acids in drinking waters. Haloacetic acids are not easily removed from water at higher temperature due to their higher polarity.

Other identified chlorination by-products, like aliphatic chlorinated acids [22], brominated acetic acids [23], chlorinated and brominated acetonitriles [15], chlorinated aldehydes and ketones [17], especially chlorinated [17] and brominated [24] acetaldehyde, or cyanogen chloride [25], are usually found in concentrations by two orders of magnitude lower than trihalomethanes and/or haloacetic acids. Limits recommended by WHO [3] are given in Table 1. Czech national standard [2] does not deal with these compounds.

Tab. 1 / Table 1 Limitní koncentrace některých vedlejších produktů chlorace vody [3] / Limits for several chlorination by-products [3]

| Látka / Compound                             | Limitní koncentrace / Limit [µg/l]  |
|--|---|
| Chloralhydrát / Chloral hydrate              | 10  |
| Dichloroacetonitril / Dichloroacetonitrile   | 90  |
| Dibromoacetonitril / Dibromoacetonitrile     | 100   |
| Trichloroacetonitril / Trichloroacetonitrile | 1   |
| Chlorkyan / Cyanogen chloride                | suma všech kyanosloučenin (včetně kyanidů) nemá být větší než 70 / 70 (sum of all cyano group containing compounds) |

V tab. 2 jsou uvedeny koncentrace vedlejších produktů chlorace vody „netrihalogenmethanového typu“ z různých, víceméně náhodně vybraných lokalit v ČR. Toto screeningové sledování bylo provedeno v roce 2000–2002 v rámci projektu Grantové agentury České republiky 203/00/1207.

Z tab. 2 je patrné, že zjištěné koncentrace haloacetových kyselin v nahodile vybraných pitných vodách v ČR se nacházejí hluboko pod limitem doporučeným Světovou zdravotnickou organizací a že se nejedná o hodnoty nijak alarmující.

Další skupinou látek, které patří mezi vedlejší produkty chlorace vody a okolo kterých je situace dnes již poměrně dobře zmapována, jsou chlorfenoly. Fenolické látky se i ve velmi nízkých koncentracích ve vodě snadno chlorují za vzniku silně páchnoucích a chuťově postižitelných chlorfenolů. Prekurzory chlorfenolů mohou být v tomto případě i přirozeného původu (fenoly z průmyslových odpadních vod byly záležitostí šedesátých a sedmdesátých let minulého století). Chlorfenoly vykazují zpravidla tak silný zápach, že koncentrační limit pro pitnou vodu se odvíjí spíše od sensorických a nikoli toxikologických hledisek. I když dřívější norma [1] pro kvalitu pitné vody chlorfenoly uváděla, v současné platné vyhlášce 252/2004 Sb. chlorfenoly nenalezáme. Většina chlorfenolů poměrně snadno „destiluje s vodní párou“ (tvoří azeotropickou směs s vodou s minimem teploty varu), a proto jejich část při varu odtéká (do jaké míry, to závisí na intenzitě a době varu).

Značná část organických halogenderivátů z reakce chloru s přirozenými organickými látkami, například halogenované huminové látky, zůstává dosud neidentifikována. V praxi však není možné a ani nezbytné identifikovat tyto látky beze zbytku. Proto lze sumu koncentrací halogenderivátů kvantifikovat skupinovým parametrem *adsorbovatelné organické halogeny (AOX)* nebo *extrahovatelné organické halogeny (EOX)*.

Mezi vedlejší produkty chlorace vody můžeme zařadit i anorganické chloraminy. Tyto látky vznikají reakcí chloru s amonnými ionty přítomnými ve vodě. Amonné ionty jsou běžnou složkou vod (limitní koncentrace pro pitnou vodu [2] má hodnotu 0,5 mg/l). Při nízkých koncentracích není vliv amonných iontů na kvalitu dezinfekce pitné vody chlorem nijak výrazný, zvláště je-li dávka chloru vyšší, než odpovídá stechiometrii reakce s amonnými ionty. Při vyšších koncentracích amonných iontů však jejich přítomnost ovlivňuje průběh dezinfekce poměrně výrazně. Amonné ionty reagují s chlorem za vzniku mono- a dichloraminu. Trichloramin může vznikat až při poměrně vysokých dávkách chloru a vyšších hodnotách pH. Kromě toho může chlor oxidovat složitým a dosud ne zcela probádaným komplexem reakcí amonné ionty na elementární dusík, oxid dusný a dokonce až na dusičnan [7]. Reakci amonných iontů s chlorem lze technologicky využít dvěma způsoby. Buď pro odstraňování amonných iontů z vody, kdy jsou vyšší dávkou chloru (až za tzv. bod zlomu) oxidovány na výše uvedené produkty a nadbytek chloru je pak z vody odstraněn filtrací přes granulované aktivní uhlí, nebo pro tzv. chloraminaci vody. Anorganické chloraminy jsou dezinfekčním činidlem, i když poněkud slabším než chlor. Na druhou stranu jejich rozklad ve vodě je pomalejší než u chloru. To lze využít tam, kde má voda poměrně dobrou mikrobiologickou kvalitu a kde je dlouhá doba zdržení mezi úpravou vody a spotřebitelem. Pro tyto účely jsou amonné ionty do vody dávkovány ve formě síranu amonného a dávka chloru je dávce amonných iontů přízřubena. Výhodou chloraminace je také to, že reakcí anorganických chloraminů s přirozenými organickými látkami ve vodě téměř nevznikají látky typu trihalogenmethanů jako při reakci s volným chlorem. Využití chloraminace pro dezinfekci vody se však ukázalo někdy problematické. Souvisí to s tím, že poklesla potřeba pitné vody v důsledku útlumu hospodářství a cenového narovnání. Doby zdržení pitné vody v sítích se prodloužily a v rozvodech probíhají procesy, na které jsme nebyli zvyklí. Jedním z nich je i neúplná biologická nitrifikace amonných iontů na dusitany [26], které způsobují methemoglobinemii. Biologická nitrifikace může probíhat i za přítomnosti chloraminů a existují indicie, že nitrifikující mikroorganismy je dokáží využívat jako substrát. V budoucnu bude spíše nutné amonné ionty z vody při její úpravě odstraňovat, než je využívat pro chloraminaci. Nadějným způsobem odstraňování amonných iontů z pitné vody jsou právě biologické metody [27]. Situace s dusitany v pitné vodě se pro provozovatele sítí ovšem po roce 2000 trochu zjednodušila: původní limitní koncentrace 0,1 mg/l [1] byla vyhláškou 252/2004 Sb. zvýšena na 0,5 mg/l [2], i když limitní koncentrace dusitanů v používané vodě je vázána i na aktuální koncentraci dusičnanů. Limity pro dusitany a dusičnany jsou však sloučeny a explicitně je řečeno, že voda opouštějící úpravnu nesmí obsahovat více než 0,1 mg/l dusitanů.

Tab. 2 / Table 2 Koncentrace HAA a chloralhydrátu (v µg/l) v některých pitných vodách v ČR [30] / Concentration of haloacetic acids and chloral hydrate in some drinking waters in the Czech Republic (2000–2002) [30]

| Lokalita / Locality *     | Látka* / Compound* |      |      |     |
|---------------------------|--------------------|------|------|-----|
|                           | MCAA               | DCAA | TCAA | CH  |
| Příbram                   | 0,8                | 24,4 | 7,0  | 2,0 |
| Hluboš (u Příbrami)       | 0,8                | 1,8  | 0,9  | 0,2 |
| Lhota (u Příbrami)        | 0,4                | 4,5  | 2,0  | 0,6 |
| Rožmitál pod Třemšínem    | 0                  | 1,6  | 0,8  | 0,2 |
| Litoměřice                | 0                  | 1,2  | 1,0  | 0,3 |
| Ústí nad Labem            | 0                  | 2,2  | 0,9  | 0,3 |
| Sedlec (u Lovosic)        | 0                  | 2,0  | 1,0  | 0,4 |
| Libochovice               | 0                  | 2,5  | 1,0  | 0,3 |
| Praha Dejvice             | 0                  | 10,2 | 2,4  | 1,4 |
| Praha Jižní Město         | 1,4                | 8,0  | 3,3  | 3,0 |
| Černošice (u Prahy)       | 0                  | 0,8  | 0,6  | 0,2 |
| Kladno                    | 0                  | 2,4  | 1,6  | 0,3 |
| Hradec Králové            | 0                  | 4,7  | 4,0  | 0,7 |
| Chrudim                   | 0                  | 1,1  | 0,6  | 0,3 |
| Plzeň                     | 0                  | 4,2  | 4,9  | 2,2 |
| Kaznějov (u Plzně)        | 0                  | 0,8  | 0,7  | 0,3 |
| Lužnice (u Domažlic)      | 0                  | 0,8  | 0,5  | 0,2 |
| Mrákov (u Domažlic)       | 0                  | 1,2  | 0,6  | 0,2 |
| Rudolfov (u Č. Budějovic) | 1,0                | 8,0  | 5,2  | 0,5 |
| Hrzly (u Kolína)          | 0                  | 1,1  | 0,8  | 0,2 |
| Olomouc                   | 0                  | 1,6  | 0,6  | 0,4 |

\* MCAA – kyselina monochloroacetová / *monochloroacetic acid*, DCAA – kyselina dichloroacetová / *dichloroacetic acid*, TCAA – kyselina trichloroacetová / *trichloroacetic acid*, CH – chloralhydrát / *chloral hydrate*

Results of screening measurements of concentrations of some „non-trihalomethane“ chlorination by-products in Czech drinking waters are given in Table 2.

It is obvious from Table 2 that concentrations of haloacetic acids and chloral hydrate in randomly sampled drinking waters are low and below WHO limit [3].

Chlorophenols are also compounds that can be considered as chlorination by-products. Phenolics in water even in trace concentrations are easily chlorinated, which results in the formation of strong tastes and odors in the water caused by chlorophenols. Phenols in raw waters are usually naturally occurring, e. g. from metabolism and decay of algae biomass (problems with phenols from industrial wastes were in nineteen sixties and seventies). The Czech standard for drinking water quality does not set a limit for chlorophenols. WHO [3] provides limits for some individual chlorophenols. The limits are based rather on odor, than toxicological thresholds. Simple chlorophenols „distillate with steam“ (azeotropic distillation) and sometimes may be at least partly removed during boiling of water.

A great proportion of halogenderivatives from the reaction of chlorine with natural organic matter, e.g. halogenated humic acids, have remained unidentified so far. In practice, it is not possible and necessary to identify these compounds completely. Therefore, these halogenderivatives are usually quantified by a group parameter as *adsorbable organic halogens (AOX)* or *extractable organic halogens (EOX)*.

Inorganic chloramines – „combined chlorine“ – are also chlorination by-products. Ammonia is a common constituent of natural waters (limit for Czech Republic drinking waters 0.5 mg/l [2]). Different products of the reaction can be expected, according to the ratio of concentration of ammonia and dose of chlorine. Monochloroamine and dichloroamine prevail at lower chlorine doses. Trichloroamine may be found in water at higher doses and higher pH values. Ammonia can also be oxidized to nitrogen gas, nitrous oxide and even nitrates at higher doses of chlorine [7]. The reaction of chlorine with ammonia can be technologically utilized in two ways: (1) for removal of ammonia from water (at higher dosage of chlorine – so called „break-point chlorination“) and (2) for water disinfection. Although chloroamines are weaker disinfection agent than free chlorine, they can be used in distribution networks with long water residence time, because their decay is slower than in case of free chlorine. Ammonia is dosed into treated water in the form of a solution of ammonium sulfate. Another advantage of chloroamination is that chloroamines do not react with natural organic matter and chlorination by-products are not found in the treated water. On the other hand, chloroamina-

### 3 Vedlejší produkty při použití oxidu chloričitého

Oxid chloričitý (nesprávně česky, ale přesto frekventovaně používaný, z angličtiny přejatý název chlórdioxid) na rozdíl od chloru nereaguje s přirozenými organickými látkami ve vodě chloračně, ale atakuje je pouze oxidačně. Nevznikají tedy vedlejší produkty dezinfekce typu trihalogenmethanů nebo haloctových kyselin.

Oxid chloričitý je však explozivní plyn a není jej možno skladovat v čistém stavu. Proto se připravuje přímo na úpravách vody reakcí chloritanu sodného s chlorem (chlornanem sodným) nebo kyselinou chlorovodíkovou. Vzniklý koncentrovaný roztok oxidu chloričitého je pak dávkován do pitné vody. Při použití oxidu chloričitého není podle současných (a zatím velmi kusých toxikologických údajů o jeho vlastnostech) ani tak problém se samotným  $\text{ClO}_2$ , jako spíše s nezreagovaným chloritanem a chloritanem, který může vznikat zpětnou reakcí oxidu chloričitého s vodou a sloučeninami chloru ve vyšším oxidačním stupni než v chloritanu. Je nutné si uvědomit, že reakce oxidu chloričitého s vodou za vzniku chloritanu nebo chlorečnanu může být principiálním problémem použití  $\text{ClO}_2$  při úpravě pitné vody. Jak již bylo řečeno,  $\text{ClO}_2$  se může vyrábět z chloritanu v kyselém prostředí:



nebo



Z výše uvedených rovnic je však zřejmé, že reakce může při vyšších hodnotách pH probíhat opačným směrem, což by byl případ pitné vody, do které byl nadávkován  $\text{ClO}_2$ . Například rovnicí (1) můžeme přepsat:



Je zřejmé, že čím vyšší bude pH vody, tím vyšší bude poměr koncentrací  $\text{ClO}_2^-/\text{ClO}_2$ .

Další reakcí, ke které může docházet, je disproportionační rozklad  $\text{ClO}_2$  za vzniku chloritanů a chlorečnanů.



Vyšší koncentrace produktů na pravé straně rovnice je opět podporována vyšší hodnotou pH.

Zvláště při vyšších hodnotách pH pitné vody se tedy oxid chloričitý může přeměnit na chloritan, jehož koncentrace je v pitné vodě limitována. Provozovatelé rozvodů pitné vody zpravidla preferují vyšší hodnotu jejího pH kvůli korozi. Dva výše zmíněné požadavky se tedy navzájem kříží.

Je třeba podotknout, že chloritan způsobuje methemoglobinemii. O toxikologických vlastnostech chlorečnanů nejsou doposud jednoznačné údaje. Vyhláška 252/2004 Sb. [2] uvádí mezní hodnotu pro koncentraci chloritanu v pitné vodě 0,4 mg/l do 24.12. 2006 a výhledově po tomto datu 0,2 mg/l. Chloritany a chlorečnany jsou tepelně stálé a nepřecházejí do plynné fáze.

V posledních letech zavedlo poměrně mnoho měst, pivovarů a potravinářských podniků dezinfekci vody oxidem chloričitým. Zkušenosti jsou vesměs dobré. Provozovatelé si občas stěžují na zvýšenou koncentraci chloritanů ve vodě (viz výše) a zhoršenou kvalitu vody po bezprostředním zavedení dezinfekce pomocí  $\text{ClO}_2$ , především z hlediska zákalu vody a zvýšené koncentrace železa. Zdá se, že ve starých rozvodech  $\text{ClO}_2$  uvolní z vnitřního železného povrchu distribučního systému letité inkrusty a korozní produkty.

### 4 Vedlejší produkty ozonizace

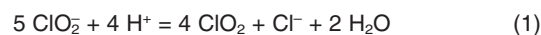
Nejsilnějším dezinfekčním činidlem, které je ve vodárenské praxi používáno, je ozon. Koncentrace ozonu v pitné vodě nemá být vyšší [2] než 0,05 mg/l. Ozon je po absorpci ve vodě subjektem řady komplexních následných a bočních reakcí, při nichž vznikají hydroxylové radikály, které jsou považovány za nejrazantnější složku oxidační směsi. Ozon sám o sobě samozřejmě neposkytuje vedlejší produkty dezinfekce typu trihalogenmethanů a haloctových kyselin. Rozklad ozonu ve vodě je ve srovnání s redukcí chloru daleko rychlejší. Pokud má být voda zabezpečena proti rekontaminaci ve vodovodní síti, je nutné ji dochlorovat, což se běžně děje. Při vyšších dávkách chloru pak mohou vznikat i vyšší koncentrace trihalogenmethanů, než když není použita předozonizace [28], protože ozonizačním štěpením mak-

tion showed to be problematic in some cases due to the weaker disinfection strength of chloroamines. Ammonia and chloroamines themselves can be used as a substrate by nitrifying microorganisms. The result of this phenomenon is a higher concentration of nitrites (intermediate product of nitrification) in the drinking water. It is well known that nitrites cause methaemoglobinaemia. In the future it may be advisable to remove ammonia from drinking water rather than to add it. Promising methods to remove ammonia from drinking waters are biological technologies [27]. Czech standard for drinking water quality [2] sets the limit for nitrites to 0.1 mg/l (respecting also concentration of nitrates).

### 3 By-products of chlorine dioxide usage

Chlorine dioxide does not react with organic matter like chlorine. Its effect is only oxidative. Disinfection by-products like halomethanes or haloacetic acids, therefore cannot occur in drinking water.

However, chlorine dioxide is an explosive gas and cannot be stored in barrels or tanks. Therefore, it is prepared directly in water treatment plants by reaction of sodium chlorite at low pH value with chlorine (sodium hypochlorite) or hydrochloric acid. Concentrated solution of  $\text{ClO}_2$  is then dosed into treated water. According to contemporary knowledge, there is not a problem with chlorine dioxide itself. More problematic are chlorites, which cause methaemoglobinaemia. The chlorites may get into drinking water from improper dosing of sodium chlorite or from reverse reaction of chlorine dioxide in water. As said previously, chlorine dioxide is produced by reaction:



or



From the equations it is apparent that at higher pH of water the equilibrium concentrations will be shifted to the higher concentration of  $\text{ClO}_2^-$ . For example, reaction (1) can be rewritten to a form:



It is obvious that the higher pH values, the higher the ratio of concentrations  $\text{ClO}_2^-/\text{ClO}_2$ .

A further reaction that can take place in the treated water is hydrolysis of chlorine dioxide:



Again, the higher concentration of reaction products on the left side (which are undesirable) of the equation is supported by a higher pH of water. However, drinking water distributors prefer higher pH, because of corrosion phenomena in the water supply network. Both requirements are somewhat contradictory. Moreover, our knowledge about toxicological significance of chlorates is still limited.

Czech standard for drinking water quality [2] limits concentration of chlorite in drinking water by a value of 0.4 mg/l (0.2 mg/l after December 24, 2006). Chlorites and chlorates are thermally stable and do no transfer to gas phase.

Recently, many communities, breweries and food processing factories have introduced disinfection by chlorine dioxide. Their experience is generally good. However, as well as certain problems with chlorites, other problems may appear with turbidity and higher concentration of iron, especially after switching disinfection from chlorine to chlorine dioxide. Chlorine dioxide releases incrusts and corrosion products from the pipeline walls.

### 4 Disinfection by-products of ozonization

Ozonization is the strongest disinfection agent that is utilized in water treatment practice. Concentration of ozone in water must not be higher than 0.05 mg/l [2]. After absorption in water, ozone is subjected to a series of reactions. The most powerful oxidation species in the oxidation mixture are hydroxyl radicals.

Of course, ozone does not provide disinfection by-products like trihalomethanes or haloacetic acids. However, the decay of ozone is quite fast, e.g. in comparison with chlorine decay. To ensure that re-

romolekulárních organických látek může paradoxně dojít ke tvorbě nového podílu prekurzorů trihalogenmethanů.

Při použití ozonu jakožto dezinfekčního činidla byly pozitivně prokázány i některé další vedlejší produkty dezinfekce. Jedná se například o formaldehyd. O toxicitě formaldehydu bylo v posledních desetiletích řečeno mnohé, a to nejen v souvislosti s pitnou vodou. Jedná se o dráždivou a pravděpodobně i karcinogenní látku. Směrnice [2,3] doporučují maximální koncentraci 900 µg/l.

Další vedlejší produkt používání ozonu jsou bromičnany [29]. Vznikají oxidací stopových koncentrací bromidů, které jsou běžně přítomny ve vodách:



Vedle bromičnanů vznikají i bromnany (kyselina bromná), které jsou meziproduktem oxidace bromidů na bromičnany. Reakce (5) je poněkud zjednodušena, protože nejsilnějším oxidačním činidlem po absorpci ozonu ve vodě je vznikající hydroxylový radikál OH•.

Ukazuje se, že bromičnany jsou poměrně silným karcinogenem. Mezní hodnotě referenčního rizika  $10^{-5}$ , která je zpravidla brána v potaz pro látky s bezpřehodným účinkem, odpovídá koncentrace bromičnanů v pitné vodě 3 µg/l. Vzhledem k tomu, že pro analýzy takovýchto koncentrací jsou naše metody zpravidla omezeny vyšším detekčním limitem (standardně je pro analýzu bromičnanů, chloritanů a chlorečnanů používána iontová chromatografie, ale možná i kvalitnější výsledky poskytují elektroseparační metody [31]) a omezené jsou i technologické možnosti limitace bromičnanů v pitné vodě, je v ČR stanovena [2] nejvyšší mezní hodnota 25 µg/l (do 24. 12. 2008; po tomto datu pak 10 µg/l). Tento postup respektuje i názor WHO [3]. Bromičnany se samovolně varem ani nerozkládají, ani nejsou oddestilovány do plynné fáze.

## 5 Závěr

Paleta látek, které vznikají při dezinfekci pitné vody, je velmi široká, a při současném tempu rozvoje analytických metod můžeme očekávat, že se bude ještě rozšiřovat. Vznik vedlejších produktů není zase až tak překvapující, protože již ze samé podstaty dezinfekce vyplývá, že použitá chemická činidla jsou razantní a těžko lze zabránit jejich nežádoucím bočním reakcím. Některé problémy mohou být principiálního rázu, některé lze vyřešit i za použití poměrně elementárních úvah a zdravého selského rozumu. Objevují se i nové netradiční způsoby dezinfekce vody – v České republice se pracuje například na možnosti dezinfekce, popřípadě odstraňování dalších mikroorganismů (řas, sinic) z vody pomocí pulzního koronového výboje [32] (obr. 1). Životaschopnost nových technologií však ukáže až čas a praxe. Dezinfekční způsoby na bázi ultrazvuku nebo radioaktivního záření jsou také doposud předmětem výzkumu a nejsou v praxi využívány.

V kvasném a potravinářském průmyslu má nakládání s pitnou (procesní a užitkovou) vodou určitá specifika. Voda je často zahřívána až k teplotě varu. Mnoho látek je samovolně a lehce při těchto procesech odstraněno. Platí samozřejmě pravidlo, že nejnáze se z vody tímto způsobem odstraní těkavé a nepolární látky – v našem případě tedy například již diskutované trihalogenmethany. Hůře se budou odstraňovat látky silně polární, například halogenoctové kyseliny. (Semi)kvantitativní odhady významu mnohdy na nedostatku údajů, například dat o tvorbě azeotropických směsí. Iontové rozpuštěné látky se varem samozřejmě neodstraní a zpravidla se při teplotě varu vody ani nerozloží. O jejich reakcích ve složitých organických maticích se však mnoho neví.

contamination in the network does not occur it is usual to chlorinate the water at a low dose. Sometimes a higher concentration of trihalomethanes can be found in ozonized water than in water without ozonization [28]. By oxidation cleavage a further portion of trihalomethane precursors can originate in the structure of natural organic matter.

During ozonization some other by-products were identified, e.g. formaldehyde, which is an irritant and probably carcinogen. Guidelines [2, 3] support a maximum value of 900 µg/l.

The next by-products of ozonization are bromates [29]. The precursors of bromates are bromides, which are commonly present in natural waters:



Reaction (5) is rather simplified since the strongest oxidative species after introduction of ozone into the water are hydroxyl radicals OH•. Bromides are oxidized via intermediate product – hypobromous acid.

Bromates are relatively strong carcinogens. The concentration in drinking water associated with an excess lifetime cancer risk of  $10^{-5}$  is 3 µg/l. Because of limitations in available treatment and analytical methods (ion chromatography is a common method for analysis of chlorites, chlorates and bromates, although there is hope for electromigration methods [31]), a provisional guideline value of 25 µg/l is recommended [3]. Czech standard [2] respects this value up to December 24, 2008. Then the limit value will be decreased to 10 µg/l. Bromates are neither decomposed at higher temperature, nor distilled to the gas phase.

## 5 Conclusion

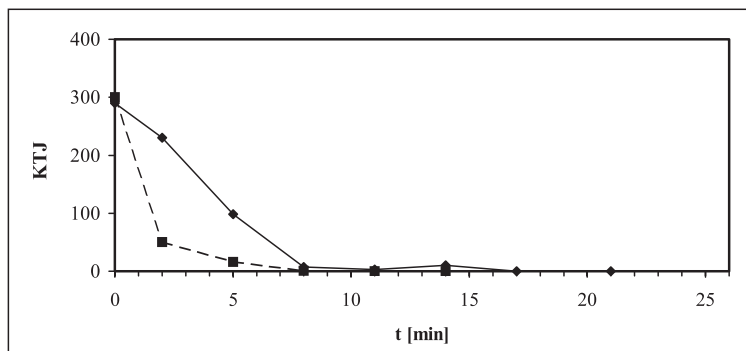
The number of disinfection by-products is quite large and can be expected to grow over time due to the progress of analytical techniques. Existence of these by-products is not too surprising. From the fundamentals of disinfection follows that the compounds used for this technological process have to be strong chemical reagents. It is almost impossible to prevent the side reactions resulting in the formation of by-products.

New untraditional technologies of disinfection have been recently emerging. For example, usage of corona discharge for removal of bacteria, algae and anabaena is being investigated in the Czech Republic [32] – see Fig. 1. Also ultrasonic or radioactive technologies are being intensively investigated. Viability of the new technologies will be proved by practice and time.

Managing drinking (processing or service) water in brewing and food manufacturing industry is sometimes specific. Water is often heated, sometimes to its boiling point. Many compounds during this process are easily and spontaneously removed from water. Simple rules govern in this case: volatile (having low boiling point) and non-polar compounds are more easily removed during heating – in our case e.g. trihalomethanes. Strongly polar compounds, e.g. haloacetic acids are removable with more difficulty than non-polar ones. Ionic species, like chlorites, chlorates and bromates, are not of course removed by heating to gaseous phase or thermally decomposed. However, not much is known about their reaction in complex organic matrices and solutions.

## Acknowledgement

Support of Ministry of Education (MSM 223200003) is greatly appreciated.



Obr. 1 / Fig. 1 Závislost počtu životaschopných termotolerantních bakterií ve filtrátu surového čistírenského kalu v 1 ml roztoku na době sterilizace pulzním koronovým výbojem a na dodané energii [33] / Dependency of vital thermotolerant bacteria in filtrate of raw activated sludge from sewage waste water treatment plant in 1 ml of solution on time of disinfection by pulsed corona discharge and pulse energy [33]

**Poděkování**

Práce vznikla za podpory Ministerstva mládeže, školství a tělovýchovy (MSM 223200003). Jako výchozí text příspěvku byla použita publikace Janda, V., Švecová, M.: Vedlejší produkty dezinfekce pitné vody. Chem. listy **94**, 2000, 909–912.

**Literatura / References**

- [1] ČSN 757111 Pitná voda [Drinking water].
- [2] Vyhláška 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody (platnost od 1. května 2004). [Directive which sets requirements for drinking and warm water quality, extent and frequency of its monitoring, Ministry of health of the Czech republic, Register of directives of the Czech republic, item No. 252/2004 Sb. (in Czech).]
- [3] WHO: Guidelines for drinking water quality, Vol. 1: Recommendations, WHO, Geneva, 1993.
- [4] Rook, J. J.: Formation of haloforms during chlorination of natural waters. J. Wtr. Treat. Exam. **23**, 1974, 234–243.
- [5] Bellar, T. A., Lichtenberg, J. J., Kroner, R. C.: The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. J. Amer. Water Works Assoc. **66**, 1974, 703–706.
- [6] Bellar, T. A., Lichtenberg, J. J.: Determining volatile organics at microgram-per-litre levels by gas chromatography. J. Amer. Water Works Assoc. **66**, 1974, 739–744.
- [7] Pitter, P.: Hydrochemie, Vydavatelství VŠCHT, Praha, 1999.
- [8] Rook, J. J.: Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. Environ. Sci. Technol. **11**, 1977, 478–482.
- [9] Babcock, D. B., Singer, P. C.: Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids. J. Amer. Water Works Assoc. **71**, 1979, 149–152.
- [10] Hoehn, R. C.: Algae as a source of trihalogenmethane precursors. J. Amer. Water Works Assoc. **72**, 1980, 344–350.
- [11] Gonzales, A. C., Olson, T. M., Rebenne, L. M.: Aqueous chlorination kinetics and mechanism of substituted dihydroxybenzenes. In: Water disinfection and natural water organic matter, characterization and control (Minear R. A., Amy G. L., eds.), American chemical society, Washington D. C., 1996, 48–62.
- [12] Janda, V., Moucha, A.: Chlorination of humic acids and chloroform production. Acta Hydrochim. Hydrobiol. **11**, 1983, 3–9.
- [13] Janda, V., Žáček, L.: Omezení vzniku haloformů při úpravě vody. Ministerstvo lesního a vodního hospodářství ČR, publikace 60/526/85-1, Praha 1985.
- [14] Christman, R. F., Nowood, D. L., Millington, D. S., Johnson, J. D., Stevens, A. A.: Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination. Environ. Sci. Technol. **17**, 1983, 625–628.
- [15] Reckhow, D. A., Singer, P. C.: Halogenated acetonitriles in drinking water. J. Amer. Water Works Assoc. **82**, 1990, 173–175.
- [16] Reckhow, D. A., Singer, P. C., Malcolm, R. L.: Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations. Environ. Sci. Technol. **24**, 1990, 1655–1664.
- [17] Uden, P. C., Miller, J. W.: Chlorinated acids and chloral in drinking water. J. Amer. Water Works Assoc. **75**, 1983, 524–527.
- [18] Stevens, A. A., Moore, L. A., Miltner, R. J.: Haloacetic acids in drinking water. J. Amer. Water Works Assoc. **81**, 1989, 54–57.
- [19] Peters, R. J. B., Erkelens, C., De Leer, E. W. B., De Galan, L.: The analysis of halogenated acetic acids in dutch drinking water. Water Res. **25**, 1991, 473–477.
- [20] Singer, P. C., Obolensky, A., Greiner, A.: DBPs in drinking water. J. Amer. Water Works Assoc. **87**, 10, 1995, 83–86.
- [21] Arora, H., LeChevallier, M. W., Dixon, K. L.: DBP occurrence survey. J. Amer. Water Works Assoc. **89**, 6, 1997, 60–80.
- [22] Christman, R. F., Nowood, D. L., Millington, D. S., Johnson, J. D., Stevens, A. A.: Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination. Environ. Sci. Technol. **17**, 1983, 625–628.
- [23] Pourmoghaddas, H., Stevens, A. A., Kinman, R. N., Dressman, R. C., Moore, L. A., Ireland, J. C.: Effect of bromide ion on formation of HAAs during chlorination. J. Amer. Water Works Assoc. **85**, 1, 1993, 82–87.
- [24] Xie, Y., Reckhow, D. A.: Identification of trihaloacetaldehydes in ozonated and chlorinated fulvic acid solutions. Analyst **118**, 1993, 71–72.
- [25] Symons, J. M., Xia, R., Diehl, A. C., Speitel, G. E., Hwang, C. J., Krasner, S. W., Barrett, S. E.: The influence of operational variables on the formation of dissolved organic halogen during chloramination. In: Water disinfection and natural water organic matter, characterization and control (Minear R. A., Amy G. L., eds.), American chemical society, Washington D. C., 1996.
- [26] Janda, V.: Amonné ionty-zdroj další možné kontaminace ve vodovodní síti. SOVAK **1**, 1992 (4), 5–6.
- [27] Janda, V., Rudovský, J.: Removal of ammonia from drinking water by biological nitrification. J. W. S. R. T. – Aqua **43**, 3, 1994, 120–125.
- [28] Janda, V., Strnadová, J.: Vliv chloraminace a předozonizace na tvorbu chloroformu při úpravě huminových vod. Vod. hosp. **B32**, 1982, 13–15.
- [29] Haag, W. R., Hoigne, J.: Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. Environ. Sci. Technol. **17**, 1983, 261–267.
- [30] Fišar, P., Janda, V.: Koncentrace vedlejších produktů chlorace v některých pitných vodách v České republice. SOVAK **11**, 2002, 4–6.
- [31] Kvasnička, F., Rousová, D., Manda, J., Kollerová, L., Janda, V.: Determination of inorganic oxohalides in drinking water – comparison of ion chromatography with on-line coupled capillary isotachophoresis-zone electrophoresis. 5th Balaton symposium, Siofok, 3.–5. 9. 2003, P 59.
- [32] Vykouk, T., J. Ambrožová, Lukeš, P., Člupek, M., Šunka, P., Janda, V.: předběžné výsledky.
- [33] Vykouk, T.: Využití pulzních kódonových výbojů ve vodním prostředí. Sborník z konference Vodárenská biologie 2004, Ekomonitor spol. s r. o., Praha 4.–5. 2. 2004, 127–129.

Do redakce došlo 1. 7. 2004

## 2. Mezinárodní veletrh G+H Brno, březen 2005



V roce 2003 se na Brněnském výstavišti uskutečnil první mezinárodní veletrh gastronomie, hotelových služeb a veřejného stravování G+H. Akce se zúčastnilo 181 vystavovatelů z 8 zemí na výstavní ploše 3704 m<sup>2</sup> a podle uskutečněného průzkumu 60 procent z nich přislíbilo účast na příští akci. **Na příštím veletrhu, který se uskuteční 1.–3. března 2005, se očekává ještě větší zájem vystavovatelů i návštěvníků.** Expozice bude umístěna v pavilo-

nech A a D a bude zahrnovat následující obory:

- základní potraviny, suroviny a přísady pro přípravu jídel,
- alkoholické nápoje (**včetně piva a vína**), **nealkoholické nápoje**, káva a čaj,
- polotovary, chlazené a mražené potraviny, hotová jídla, pokrmy,
- lahůdky, místní speciality, cukrářské výrobky,
- krajové a místní speciality,
- produkty „near food“ a hygieny,
- drobné vybavení gastronomických a ubytovacích zařízení.

Pořadatelem veletrhu je společnost Veletrhy Brno, a.s., generálními partnery jsou společnosti Makro a Nowaco, dalšími partnery Svaz obchodu a cestovního ruchu ČR a Státní

zemědělský intervenční fond. Veletrh je určen výhradně pro odbornou veřejnost a jeho součástí budou i doprovodné akce – semináře zaměřené zejména na problematiku veřejného stravování a jakost potravin a potravinových surovin.

**BVV**  
  
**Veletrhy  
Brno**