

# Mladá voda břehy mele



## Mladá voda břehy mele

8. - 9. 9. 2020

Fakulta chemická VUT v Brně

2. ročník konference

08 — 09 09 2020

# „Mladá voda břehy mele 2020“

## Sborník konference



### Záštita



### Partneři



Sborník obsahuje texty příspěvků, které tvořili program konference Mladá voda břehy mele 2020 na Fakultě chemické v Brně.

Příspěvky jsou recenzované a neprošly jazykovou korekturou.

## **EDITOŘI**

Ing. Petra Vachová a Ing. Filip Harciník

## **VYDAVATEL**

© Young Water Professionals Czech republic,

Asociace pro vodu ČR z.s.,

Traťová 574/1, 619 00 Brno

## **TISK**

Sborník je dostupný v elektronické formě ve formátu pdf. na adrese

<https://www.czwa.cz/konference-ywp-mlada-voda-brehy-mele-2020-CZ390>

<b>POŘADÍ VYDÁNÍ</b>	první
<b>MÍSTO VYDÁNÍ</b>	Brno
<b>MĚSÍC A ROK VYDÁNÍ</b>	září 2020

**ISBN 978-80-270-8323-7**

## **ORGANIZAČNÍ VÝBOR KONFERENCE**

Ing. Ondřej Doležal, *SEWACO, s.r.o.*

Ing. Šárka Doležalová, Ph.D., *ASIO, spol. s.r.o.*

Ing. Filip Harciník, *Severočeské vodovody a kanalizace, a.s.*

Ing. Lenka Hoferková, *ASIO, spol. s.r.o.*

Ing. Lenka Miklíková, *VŠCHT Praha*

Ing. Martin Skala, *Centrum výzkumu Řež, s.r.o.*

Ing. Petra Vachová, *VWS Memsep s.r.o.*

## **PROGRAMOVÝ VÝBOR KONFERENCE**

prof. Ing. Jiří Wanner, DrSc, *VŠCHT Praha- předseda programového výboru*

Ing. Mgr. Lukáš Dvořák, Ph.D., *Technická univerzita v Liberci*

Ing. Tomáš Lederer, Ph.D., *Technická univerzita v Liberci*

Doc. Mgr. Jana Nábělková, Ph. D., *České vysoké učení technické v Praze*

Ing. Dana Vejmelková, Ph. D., *VŠCHT Praha*

Ing. Bc. Martin Srb, Ph.D., *Pražské vodovody a kanalizace, a.s.*



# PROGRAM KONFERENCE

## Úterý 8. 9. 2020

12:00 - 13:00 Registrace

13:00 - 13:15 **Harciník F.; YWP CZ** | Zahájení

### 1. sekce Čištění vod

13:15 - 13:45 **Beneš O.; VEOLIA CZ** | Vodohospodářské výzvy

13:45 - 14:05 **Johnová M.; TUL** | Čištění odpadních vod z textilního průmyslu s využitím variabilní membránové jednotky

14:05 - 14:25 **Nechanická M.; TUL** | Intenzifikace biologického čištění skládkových vod nanovláknými nosiči

14:25 - 14:45 **Kounovská T.; VŠCHT Praha** | Oxidace amoniakálního dusíku v odpadních vodách ozonem

14:45 - 15:05 **Ničová E.; ENVI-PUR, s. r. o.** | Moderní projekty znovuvyužití odpadních vod v ČR

15:05 - 15:25 **Šoltýsová N.; STU Bratislava** | Štúdium degradácie farbív v odpadových vodách celulózo-papierenskom priemysle

15:25 - 16:00 COFFEE BREAK + POSTER SEKCE

### 2. sekce Mikropolutanty

16:00 - 16:30 **Nábělková J.; ČVUT v Praze** | Není mikropolutant jako mikropolutant

16:30 - 16:50 **Brunhoferová H.; Université de Luxembourg** | Eliminace mikropolutantů z odpadních vod – užití kořenových čistíren jako technologie pro čištění odtoku z čistírny odpadních vod

16:50 - 17:10 **Roulová N.; Univerzita Pardubice** | Antibiotická citlivost vybraných patogenních bakterií izolovaných z nemocničních odpadních vod

17:10 - 17:30 **Belišová N.; STU Bratislava** | Vplyv pracích procesov na výskyt mikroplastov v životnom prostredí

17:30 - 17:50 **Čižmárová O.; STU Bratislava** | Případ alachlor – účel, toxicita, odstraňovanie

17:50 - 18:10 **Grenčíková A.; STU Bratislava** | Trblietky – zabudnuté mikroplasty

## Středa 9. 9. 2020

### 3. sekce Vodárenství

8:30 - 9:00 **Paul J.; CzWA** | Pitná voda – jak se do lesa volá, tak se z lesa ozývá...

9:00 - 9:20 **Hegar J.; Sweco Hydroprojekt, a. s.** | Průběh tlakových ztrát na filtračním loži vodárenských filtrů řízených v režimu declining rate

9:20 - 9:40 **Nosek J.; AQUATEST a. s.** | Regenerace vodárenských vrtů – diagnostika a cílená regenerace

9:40 - 10:00 **Vobecká, E.; PVK, a. s.** | Účinnost vodárenských technologií při úpravě vyčištěné odpadní vody pro její znovuvyužití

10:00 - 10:20 **Sochor J.; ČVUT v Praze** | Příprava doplnění dalšího separačního stupně ÚV Milence za účelem eliminace biologického oživení surové vody

10:20 - 10:40 **Smolíková V.; Mendelova univerzita v Brně** | Využití techniky difuzního gradientu v tenkém filmu pro hodnocení arsenu ve vodních ekosystémech

10:40 - 11:30 COFFEE BREAK + POSTER SEKCE

### 4. sekce Hydepark vody

11:30 - 12:00 **Dolejš P.; VHP a.s.** | Využití cloud-computingu a prediktivní analýzy odpadní vody za účelem snížení emisí do vodního ekosystému

12:00 - 12:20 **Zakhar R.; STU Bratislava** | Štúdium možností zlepšenia kvality bankských vôd na ústí štólne

12:20 - 12:40 **Svitavská K.; ČVUT v Praze** | Reologické modely nenenewtonských suspenzí čistírenských kalů a jejich vliv na výpočet ztrát třením v potrubí

12:40 - 13:00 **Andreides M., VŠCHT** | Matematické modelování mikroaerace v semi-kontinuálním fermentoru

13:00 - 14:00 OBĚD

14:00 - 14:20 **Harciník F.; YWP CZ** | Vyhlášení nejlepší přednášky a posteru, zakončení konference

## OBSAH

### 1. sekce Čistění vod

<b>Nechanická M.; TUL</b>   Intenzifikace biologického čištění skládkových vod nanovláknými nosiči	<b>1</b>
<b>Kounovská T.; VŠCHT Praha</b>   Oxidace amoniakálního dusíku v odpadních vodách ozonem	<b>9</b>
<b>Ničová E.; ENVI-PUR, s. r. o.</b>   Moderní projekty znovuvyužití odpadních vod v ČR	<b>14</b>
<b>Šoltýsová N.; STU Bratislava</b>   Štúdium degradácie farbív v odpadových vodách celulózo-papierenskom priemysle	<b>22</b>

### 2. sekce Mikropolutanty

<b>Brunhoferová H.; Université de Luxembourg</b>   Eliminace mikropolutantů z odpadních vod – užití kořenových čistíren jako technologie pro čištění odtoku z čistírny odpadních vod	<b>29</b>
<b>Roulová N.; Univerzita Pardubice</b>   Antibiotická citlivost vybraných patogenních bakterií izolovaných z nemocničních odpadních vod	<b>32</b>
<b>Belišová N.; STU Bratislava</b>   Vplyv pracích procesov na výskyt mikroplastov v životnom prostredí	<b>41</b>
<b>Čižmárová O.; STU Bratislava</b>   Prípad alachlor – účel, toxicita, odstraňovanie	<b>47</b>
<b>Grenčíková A.; STU Bratislava</b>   Trblietky – zabudnuté mikroplasty	<b>54</b>

### 3. sekce Vodárenství

<b>Hegar J.; Sweco Hydroprojekt, a. s.</b>   Průběh tlakových ztrát na filtračním loži vodárenských filtrů řízených v režimu declining rate	<b>62</b>
<b>Nosek J.; AQUATEST a. s.</b>   Regenerace vodárenských vrtů – diagnostika a cílená regenerace	<b>70</b>
<b>Vobecká, E.; PVK, a. s.</b>   Účinnost vodárenských technologií při úpravě vyčištěné odpadní vody pro její znovuvyužití	<b>75</b>
<b>Sochor J.; ČVUT v Praze</b>   Příprava doplnění dalšího separačního stupně ÚV Milence za účelem eliminace biologického oživení surové vody	<b>81</b>
<b>Smolíková V.; Mendelova univerzita v Brně</b>   Využití techniky difuzního gradientu v tenkém filmu pro hodnocení arsenu ve vodních ekosystémech	<b>89</b>

### 4. sekce Hydepark vody

<b>Zakhar R.; STU Bratislava</b>   Štúdium možností zlepšenia kvality banských vôd na ústí štôlne	<b>95</b>
---	-----------

<b>Svitavská K.; ČVUT v Praze</b>   Reologické modely newtonských suspenzí čistírenských kalů a jejich vliv na výpočet ztrát třením v potrubí	<b>103</b>
---	------------

<b>Andreides M., VŠCHT</b>   Matematické modelování mikroaerace v semi-kontinuálním fermentoru	<b>111</b>
--	------------

### POSTEROVÁ SEKCE

<b>Bednárek J.; VŠB-TUO</b>   Adsorpce analgetik na aktivní uhlí připravené chemickou aktivací biomasy	<b>117</b>
--	------------

<b>Fučík D., VUT v Brně</b>   Odvodnění plochých střech	<b>119</b>
---	------------

<b>Hoskovicová P., ČVUT v Praze</b>   Farmaka v pražských vodních tocích	<b>123</b>
--	------------

<b>Imreová Z., STU Bratislava</b>   Eliminácia zápachu z kanalizácie pomocou železnatých iónov	<b>127</b>
--	------------

<b>Imreová Z., STU Bratislava</b>   Rozpúšťanie struvitu- Podmienky a možné negatívne vplyvy v podobe ťažkých kovov	<b>131</b>
---	------------

<b>Marková D., VŠB-TUO</b>   Stanovení permability membrán pro xenobiotika znečišťující vody metodou SPR	<b>135</b>
--	------------

<b>Miklíková L., VŠCHT v Praze</b>   Separace kalu po terciárním srážení fosforu pomocí membránová filtrace	<b>137</b>
---	------------

<b>Ježek S., VUT v Brně</b>   Vliv dopravy na kontaminaci povrchových vod těžkými a platinovými kovy	<b>142</b>
--	------------

<b>Pavelková A., TUL</b>   Regenerace vodárenských vrtů s využitím ultrazvuku	<b>146</b>
---	------------

<b>Šubrtová P., TUL</b>   Potlačování pěnnotvorných mikroorganismů v aktivovaných kalcích fyzikálními metodami	<b>150</b>
--	------------

<b>Andreides D., VŠCHT v Praze</b>   Biologická konverze syngasu na biomethan pomocí dvoustupňového procesu anaerobní fermentace	<b>154</b>
--	------------

<b>Spáčilová M., ÚCHP AV ČR</b>   Mikroplasty a jejich odstraňování z vod pomocí sorbentů	<b>158</b>
---	------------

## INTENZIFIKACE BIOLOGICKÉHO ČIŠTĚNÍ SKLÁDKOVÝCH VOD NANOVLÁKENÝMI NOSIČI

**Nechanická M.\* , Johnová M., Dvořák L.**

*Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace, Technická univerzita v Liberci, Liberec, Česká Republika*

*\*email: magda.nechanicka@tul.cz*

### ABSTRAKT

Cílem bylo otestovat vliv přítomnosti nanovlákných nosičů biomasy a stupně předčištění surové skládkové vody na výkonnost laboratorního bioreaktoru, s důrazem na účinnost odstraňování  $N_{amon.}$  a celkovou stabilitu systému. Stabilita systému byla monitorována pomocí chemických analýz přítoku a odtoku, a zároveň pomocí molekulárně-genetických analýz suspenze aktivovaného kalu a biofilmu přítomného na nosičích.

Bioreaktor s nanovláknými nosiči a ozonizovanou skládkovou vodou vykazoval nejstabilnější provoz a nejvyšší účinnost odstraňování amoniakálního dusíku. Přítomnost nitrifikačních bakterií byla potvrzena v suspenzi kalu i na nosičích biomasy.

### KLÍČOVÁ SLOVA

FISH; molekulárně-genetické metody; nanovlákná; nitrifikace; nosiče biomasy; skládkové vody

### 1. ÚVOD

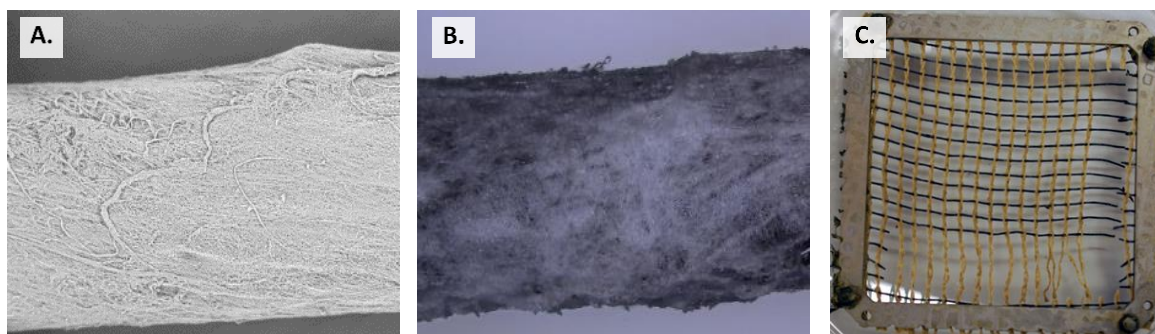
Nakládání se skládkovými průsakovými vodami je nedílnou součástí provozu každé skládky. Skládková voda je buď čištěna v samostatné čistírně přímo na skládce, nebo je odvážena na nejbližší čistírnu odpadních vod, kde je čištěna společně s odpadními vodami (Junga a kol., 2015). Ačkoliv je složení skládkových vod z jednotlivých skládek velmi různorodé, existuje řada společných komponent přítomných ve vysokých koncentracích. Jedná se především o organický uhlík a amoniakální dusík ( $N_{amon.}$ ). Jedním z efektivních a ekonomických způsobů odstraňování  $N_{amon.}$  ze skládkových a odpadních vod je proces biologické nitrifikace. Na rozdíl od komunálních odpadních vod, skládkové vody navíc obsahují velké množství nejrůznějších obtížně biologicky rozložitelných látek, které mohou proces nitrifikace negativně ovlivnit. Jejich rozložitelnost je možné zvýšit použitím pokročilých oxidačních procesů, například aplikací ozonu (Wu a kol., 2004; Renou a kol., 2008). Intenzifikace čistírenských biologických procesů lze dosáhnout také prostřednictvím biofilmových reaktorů, kde je biomasa imobilizována ve formě biofilmu na vhodném nosiči. Na rozdíl od konvenčních aktivačních systémů je u biofilmových reaktorů menší pravděpodobnost úniku aktivní biomasy ze systému a nitrifikace může být provozována při mnohem vyšších koncentracích dusíku (Renou a kol., 2008; Jurecska a kol., 2013). Podstatným faktorem pro dosažení vysoké výkonnosti biofilmových reaktorů je zvolení vhodného typu nosiče biomasy, jehož materiál, tvar a povrchové vlastnosti podporují adhezenci mikroorganismů a následnou tvorbu biofilmu. Optimální materiál pro nosiče biomasy představují nanovlákná, která díky svým unikátním vlastnostem umožňují snadnou kolonizaci mikroorganismy/tvorbu biofilmu (Nechanická a kol., 2018).

Cílem této práce bylo otestovat vliv přítomnosti nanovláknenných nosičů biomasy a stupně předčištění surové skládkové vody (ozonizací) na účinnost odstraňování  $N_{amon.}$  a celkovou stabilitu provozu laboratorního reaktoru. Hlavní pozornost byla soustředěna především na vývoj citlivých a pomalu rostoucích nitrifikačních bakterií, které jsou vhodným identifikátorem stability čistírenského procesu.

## 2. MATERIÁLY A METODY

### Nanovláknenné nosiče biomasy

Pro výrobu nanovláken byl zvolen polyuretan (Larithane 1083). Tento materiál v předchozích experimentech vykázal díky svým hydrofobním vlastnostem velmi dobrou kolonizovatelnost, biokompatibilitu, ale i vysokou mechanickou odolnost (Nechanická a kol., 2018). K výrobě nanovláken byla použita technologie zvlákňování polymerního roztoku ve střídavém elektrickém poli tzv. *AC electrospinning*. Nanovláknena byla nanášena na nosnou přízi z polyesterového hedvábí o jemnosti 1200 dtex s 3% předimpregnátem. Jemnost nánosu polyuretanových nanovláken byla 46 dtex (Obr. 1A, B). Textilní mřížka (Obr. 1C) tvořená nosnou nití s nánosem nanovláken a nití bez nanovláken byla připevněna na nerezovou podpůrnou konstrukci o velikosti 10 x 10 cm. Pět kusů mřížky bylo umístěno do jednoho laboratorního bioreaktoru, což představuje 9 m nosné nitě s nánosem nanovláken a 18 m nosné nitě bez nanovláken.



**Obr. 1.** Snímky nosných vláken s nánosem polyuretanových nanovláken, A) z rastrovacího elektronového mikroskopu, B) z optického mikroskopu; zvětšení 100x; C) textilní mřížka.

### Provoz bioreaktorů

Vliv přítomnosti nanovláknenných nosičů biomasy a stupně předčištění surové skládkové vody byl testován pomocí 4 různých bioreaktorů. Jednotlivé bioreaktory (označení A, B, C a D) se lišily předúpravou surové vody a přítomností nanovláknenných nosičů biomasy. U bioreaktorů B a D byla jako nátok použita voda prooxidovaná plynným ozonem, zatímco u bioreaktorů A a C byla použita surová voda bez úpravy. Nanovláknenné nosiče byly instalovány v bioreaktorech C a D. Jako nátok byla do všech bioreaktorů použita směs skládkové vody ze skládky tuhého komunálního odpadu Osečná a surové komunální vody z ČOV Liberec. Ve všech bioreaktorech byl v průběhu experimentu krokově zvyšován podíl skládkové vody: 0 %, 10 %, 25 %, 50 %, 60 %, 75 %, 80 % a 100 %. Všechny bioreaktory byly provozovány s hydraulickou dobou zdržení 48 h.

Koncentrace jednotlivých forem dusíku ( $N_{amon.}$ ,  $N-NO_2^-$  a  $N-NO_3^-$ ) byly analyzovány pomocí kyvetových testů Hach a spektrofotometru DR 6000 UV-VIS (Hach).

Vývoj nitrifikačních bakterií, tj. amoniak oxidujících (AOB) a dusitan oxidujících (NOB) bakterií, v suspenzi aktivovaného kalu a na nanovláčkách byl monitorován pomocí fluorescenční *in situ* hybridizace (FISH), real-time kvantitativní polymerázové řetězové reakce (real-time qPCR) a sekvenování nové generace (NGS).

### Molekulárně-genetické metody

*Fluorescenční in situ hybridizace (FISH)*. Metoda FISH byla provedena dle postupů Nielsena a kol. (2009). Aplikované sondy značené fluorescenčním barvivem jsou uvedeny v Tab. 1. Pro mikroskopickou analýzu byl použit fluorescenční mikroskop ZEISS Axio Imager.M2 s kamerou AxioCamICc1 a program AxioVision SE64. Za účelem kvantifikace zastoupení nitrifikačních bakterií v celkové populaci byl mikroskopický obraz vyhodnocen pomocí algoritmu vytvořeného v programu Adobe Photoshop ver. 2017.0.1 (Adobe Systems Incorporated, 2017).

Tab. 1. Seznam použitých FISH sond

Cílová skupina	Sonda	Sekvence bází (5' → 3')	Specifikace	Zdroj
bakterie	EUB338	GCT GCC TCC CGT AGG AGT	většina bakterií	(Amann a kol. 1990)
	EUB338II	GCA GCC ACC CGT AGG TGT	Planctomycetales	(Daims a kol. 1999)
	EUB338III	GCT GCC ACC CGT AGG TGT	Verrucomicrobiales	(Daims a kol. 1999)
AOB	Nso190	CGA TCC CCT GCT TTT CTC C	amoniak oxidující bakterie, betaproteobakteria	(Mobarry a kol. 1996)
	Nso1225	CGC CAT TGT ATT ACG TGT GA	amoniak oxidující bakterie, betaproteobakteria	(Mobarry a kol. 1996)
NOB	Ntspa712	CGC CTT CGC CAC CGG CCT TCC	kmen Nitrospirae	(Daims a kol., 2001)
	Ntspa662	GGA ATT CCG CGC TCC TCT	rod <i>Nitrospira</i>	(Daims a kol., 2001)

*Real-time kvantitativní PCR*. Izolace DNA ze vzorků suspenze a nanovláčkových nosičů byla provedena pomocí kitu určeného na vysoce inhibované vzorky, NucleoSpin Soil (Macherey-Nagel, Německo). Z izolované DNA byla provedena real-time qPCR analýza na přístroji LightCycler® 480 (Roche). Jako fluorescenční barvivo byl použit SYBR Green. Detailnější popis analýzy je popsán v práci Nechanické a kol. (2018). Cílem real-time qPCR analýzy bylo pomocí specifických primerů detekovat jak celkové bakteriální oživení, tak i přítomnost funkčních genů a klíčových mikrobiálních konsorcií podílejících se na biologické eliminaci dusíkatých sloučenin. Podrobnější informace k testovaným primerům jsou uvedeny v Tab. 2.

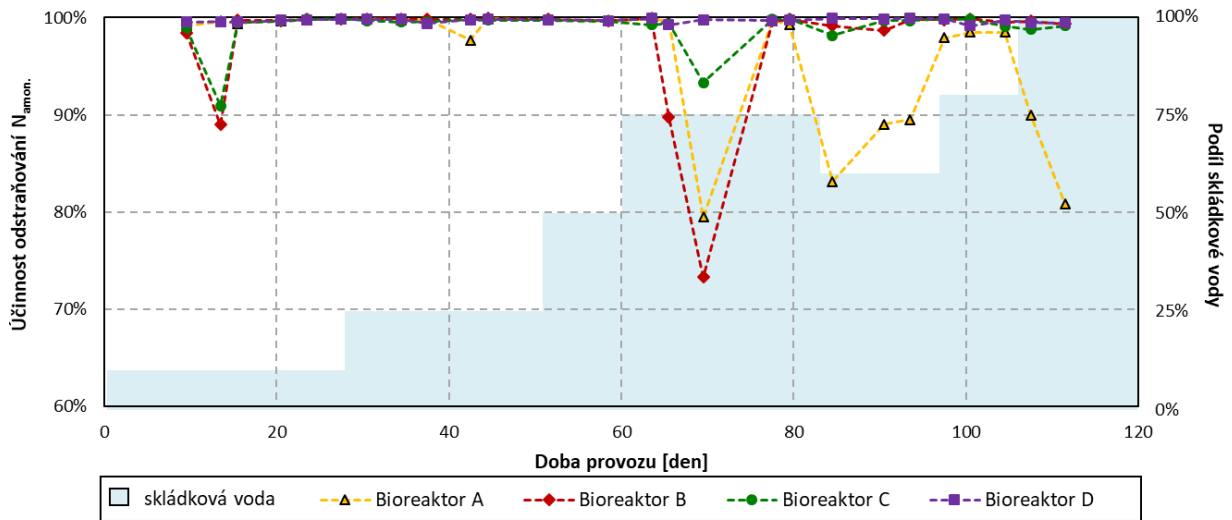
Tab. 2. Seznam použitých primerů

Cílová skupina	Primer	Gen	Sekvence primeru (3' → 5')	Zdroj
bakterie	U16SRT	16S rDNA	F: ACTCCTACGGGAGGCAGCAGT R: TATTACCGCGGCTGCTGGC	(Clifford a kol., 2012)
AOB	<i>amoA</i>	<i>amoniak monooxygenáza</i> , <i>Nitrosomonas</i> sp.	F: GGGGTTTCTACTGGTGGT R: CCCCTCKGSAAAGCCTTCTTC	(Rotthauwe a kol., 1997)
	NSR	16S rDNA <i>Nitrospira</i> sp.	F: CCTGCTTTCAGTTGCTACCG R: GTTTCAGCGCTTTGTACCG	(Dionisi a kol., 2002)
NOB	<i>NxrB1</i>	<i>nitrit oxidoreduktáza</i> $\beta$ subjednotka, <i>Nitrobacter</i> sp.	F: ACGTGGAGACCAAGCCGGG R: CCGTGCTGTTGAYCTCGTTGA	(Vanparys a kol., 2006)
	<i>nxA</i>	<i>nitrit oxidoreduktáza</i> $\alpha$ subjednotka, <i>Nitrobacter</i> sp.	F: CAGACCGACGTGTGCGAAAG R: TCYACAAGGAACGGAAGGTC	(Poly a kol., 2008)
	<i>nxB</i>	<i>nitrit oxidoreduktáza</i> $\beta$ subjednotka, <i>Nitrospira</i> sp.	F: TACATGTGGTGAACA R: CGGTCTGGTCRATCA	(Pester a kol., 2013)

*Sekvenování nové generace (NGS)*. Systém Ion Torrent PGM (Life Technologies, USA) byl využíván pro NGS analýzu. Analýza profilu bakteriálního osídlení byla provedena pomocí sekvenování ampikonu V4 regionu 16S rDNA genu použitím primerů 515F (5'-TGCCAGCMGCNGCGG-3'; Dowd a kol., 2008) a 802R (5'-TACNVGGGTATCTAATCC-3'; Claesson a kol., 2010). Detailnější popis analýzy a zpracování dat je popsán v práci Němečka a kol. (2017).

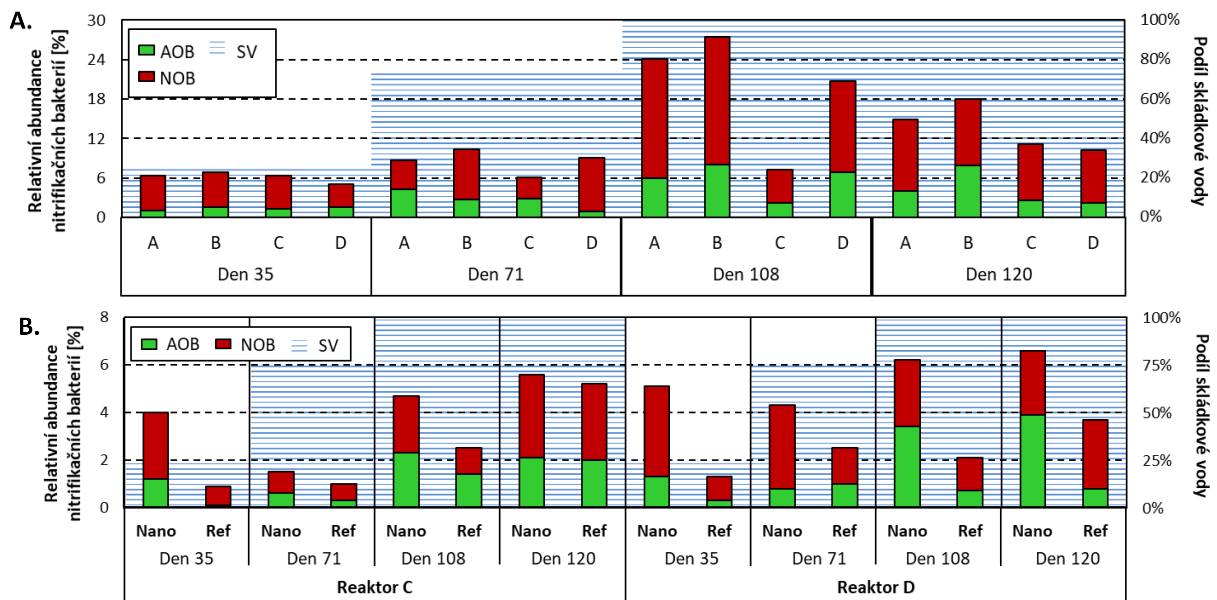
### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Porovnání jednotlivých bioreaktorů z hlediska účinností odstraňování  $N_{amon.}$  je uvedeno na Obr. 2. Ve všech bioreaktorech se koncentrace  $N_{amon.}$  v odtoku během 1. poloviny pohybovaly v rozmezí 0,07-1,6 mg·l<sup>-1</sup>. Po zvýšení podílu skládkové vody v nátoce z 50 % na 75 % byl zaznamenán pokles účinnosti odstraňování  $N_{amon.}$  u všech bioreaktorů kromě bioreaktoru D, tj. systému s nanovláknými nosiči a prooxidovanou skládkovou vodou. Tento trend společně s poklesem koncentrace  $N-NO_3^-$  a nárůstem koncentrace  $N-NO_2^-$  indikoval krátkodobou inhibici procesu nitrifikace. Po rychlé adaptaci došlo u všech bioreaktorů k opětovnému nárůstu účinností odstraňování  $N_{amon.}$  nad 98 % a kromě bioreaktoru A byl dále pozorován stabilní provoz i při zvýšení podílu skládkové vody na 100 %.



**Obr. 2.** Porovnání vývoje účinnosti odstraňování  $N_{amon}$  v bioreaktorech; A – surová SV bez nanovláken, B – prooxidovaná SV bez nanovláken, C – surová SV s nanovláknky, D – prooxidovaná SV s nanovláknky; SV – skládková voda.

Vývoj abundance AOB a NOB v průběhu experimentu monitorovaný prostřednictvím FISH metody je uveden na Obr. 3. Postupné zvyšování podílu skládkové vody v nátoku vedlo k nárůstu zastoupení AOB i NOB v suspenzi ve všech bioreaktorech, především A, B a D (Obr. 3A). Po 2 týdnech provozu s nátokem tvořeným pouze skládkovou vodou byl zaznamenán nárůst nitrifikačních bakterií v suspenzi pouze u bioreaktoru C, zatímco u ostatních bioreaktorů byl pozorován naopak pokles. Nezávisle na přítomnosti nanovlákných nosičů bylo v bioreaktorech s prooxidovanou skládkovou vodou zastoupení nitrifikačních bakterií v suspenzi kalu vyšší.



**Obr. 3.** Vývoj zastoupení AOB a NOB v průběhu monitoringu A) v suspenzi a B) na nosičích biomasy; SV – skládková voda, Nano – nanovláknka, Ref – referenční nit (bez nanovláken).

V bioreaktorech C a D byly jak na nanovlákných nosičích, tak na referenční niti (nosné vlákno bez přítomnosti nanovláken) detekovány nitrifikační bakterie (Obr. 3B), jejichž

zastoupení bylo vyšší na nanovláčkách ve srovnání s referenční nití. V průběhu experimentu se podíl AOB i NOB na referenční niti postupně zvyšoval a v posledním odběru byl téměř na stejné úrovni jako na nanovláčkových nosičích. FISH metoda prokázala, že nanovláčka podporují adhezenci a růst AOB a NOB.

Výsledky qPCR analýz (Obr. 4) jsou interpretovány ve formě tzv. „heat-mapy“ Ct hodnot (Nechanické a kol., 2018). Kromě nižší bakteriální abundance v bioreaktoru A ve srovnání s ostatními bioreaktory, nebyl mezi jednotlivými reaktory detekován významný rozdíl. Ačkoliv u AOB byl v průběhu experimentu pomocí qPCR analýzy pozorován v suspenzi stejný trend jako u FISH metody, abundance NOB *Nitrospira* byla již od 35. dne vysoká a k jejímu poklesu došlo, stejně jako u AOB, v posledním odběru. Na rozdíl od FISH metody bylo možné pomocí qPCR analýzy detekovat i NOB *Nitrobacter*, jejíž abundance se postupným zvyšováním podílu skládkové vody v nátoce výrazně zvýšila.

Počet dní od zahájení provozu	Reaktor	Typ vzorku	Celková bakteriální biomasa	AOB	NOB				Složení nátoce	
					<i>Nitrospira</i>		<i>Nitrobacter</i>		ČOV	SV
					U16SRT	amoA	NSR	nxB		
35	A	suspenze	++	+	+++	+++	+	+	75%	25%
	B	suspenze	+++	+	+++	+++	+	+	75%	25%
	C	suspenze	+++	++	+++	+++	+	+	75%	25%
	D	suspenze	+++	++	+++	+++	+	+	75%	25%
71	A	suspenze	++	+	+++	++	++	++	25%	75%
	B	suspenze	+++	++	+++	+++	++	++	25%	75%
	C	suspenze	++	++	+++	+++	++	++	25%	75%
	D	suspenze	+++	++	+++	+++	++	++	25%	75%
108	A	suspenze	+++	+++	+++	+++	+++	+++	0%	100%
	B	suspenze	+++	+++	+++	+++	+++	+++	0%	100%
	C	suspenze	+++	+++	+++	+++	+++	+++	0%	100%
	D	suspenze	+++	+++	+++	+++	+++	+++	0%	100%
120	A	suspenze	++	++	++	++	+++	+++	0%	100%
	B	suspenze	++	++	++	+	+++	+++	0%	100%
	C	suspenze	+++	++	++	++	+++	+++	0%	100%
	C	Nano	+	++	+	++	++	++	0%	100%
	C	Ref	+	+	+	+	++	++	0%	100%
	D	suspenze	++	++	++	+	+++	++	0%	100%
	D	Nano	+	+	+	+	+	++	0%	100%
	D	Ref	+	+	+	+	++	++	0%	100%

+++	vysoké množství
++	střední množství
+	malé množství
+-	mez detekce
NA	nedetekováno

Ct hodnoty: 5,37 - 11,66	Ct hodnoty: 13,83 - 21,81	Ct hodnoty: 10,18 - 20,06	Ct hodnoty: 12,38 - 19,89	Ct hodnoty: 11,25 - 21,72	Ct hodnoty: 10,7 - 22,34
-----------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	-----------------------------

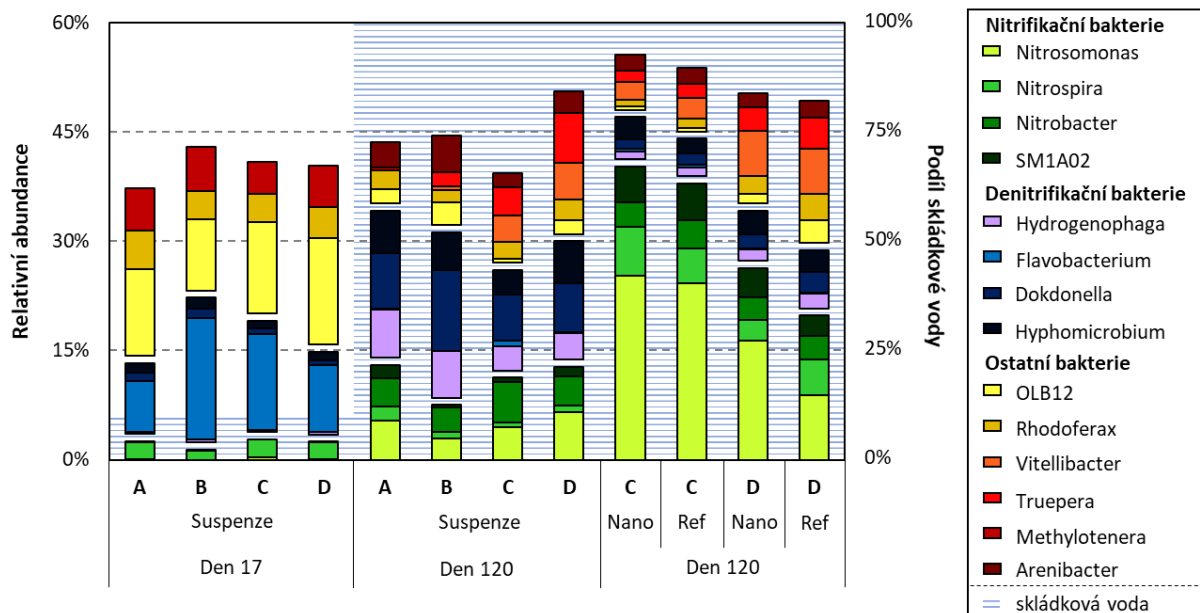
**Obr. 4.** Heat mapa Ct hodnot detekovaných v průběhu monitoringu; ČOV - čistírna odpadních vod, SV - skládková voda, Nano - nanovláčka, Ref – referenční nit (bez nanovláček).

Nosiče z bioreaktorů C a D byly odebrány pro qPCR analýzu až v posledním odběru. Veškerá testovaná specifická biomasa detekovaná v suspenzi byla zjištěna i na nosičích v obou bioreaktorech, a to jak na nanovláčkách, tak na referenčních vláčkách. Na obou typech vláček bylo množství AOB i NOB přibližně na stejné úrovni. Preferenční růst nitrifikačních bakterií na nanovláčkách nebyl tedy pomocí qPCR analýzy potvrzen.

Rozdíl ve výsledcích FISH a qPCR analýzy lze vysvětlit vyšší citlivostí metody FISH v porovnání s qPCR. Zatímco dvojnásobný rozdíl v množství AOB či NOB je v případě FISH analýzy zcela zřejmý, dvojnásobné množství cílové DNA je v případě qPCR analýzy roven rozdílu jednoho cyklu ( $\Delta Ct = 1$ ). Rozdíly v hodnotách Ct menších nebo rovných 1 jsou v rámci standardní odchylky qPCR analýzy.



Vývoj majoritně zastoupených bakteriálních rodů identifikovaných pomocí NGS analýzy ve vzorcích suspenze kalu a nosičů je uveden na Obr. 5. Po postupné adaptaci na skládkovou vodu se v suspenzi ve všech bioreaktorech zvýšilo množství bakteriálních rodů, jejichž zástupci se podílejí na biologické eliminaci dusíkatých sloučenin. Ze skupiny nitrifikačních bakterií byly ve vzorcích identifikovány AOB *Nitrosomonas*, NOB *Nitrospira*, NOB *Nitrobacter* a dosud nekultivovaný bakteriální rod *SM1A02*.



**Obr. 5.** Vývoj bakteriální populace po postupné adaptaci na skládkové vody (znázorněny mikroorganismy na úrovni rodu s abundancí > 5 %); Nano - nanovlákná, Ref – referenční niť (bez nanovláken).

Pomocí NGS analýzy nebyl pozorován vliv stupně předčištění skládkové vody nebo přítomnosti nanovláknenných nosičů na abundanci majoritně zastoupených rodů odpovědných za nitrifikaci v suspenzi. V biofilmu na nosičích byl na konci experimentu pozorován výrazně vyšší podíl nitrifikačních bakterií, především AOB *Nitrosomonas*, v porovnání se vzorky suspenze kalu. V bioreaktoru C byla abundance AOB a NOB na nanovlákněch na stejné úrovni jako na referenčním vlákně, zatímco v bioreaktoru D bylo na nanovlákněch detekováno vyšší množství AOB než na referenční niti. Tento trend byl pozorován na konci experimentu i pomocí FISH metody. Na nosičích byl včetně již prokázaných nitrifikačních bakterií identifikován také dosud nekultivovaný bakteriální rod *SM1A02* (kmen *Planctomycetes*), o kterém se předpokládá, že patří mezi anammox bakterie, přestože byl identifikován v aerobních nitrifikačních bioreaktorech (Tian a kol., 2017).

#### 4. ZÁVĚRY

Pomocí chemických a molekulárně-genetických analýz bylo potvrzeno, že postupná adaptace mikrobiálního konsorcia z ČOV na skládkové vody je účinný a efektivní přístup ke zvýšení výkonnosti a stability procesu nitrifikace během čištění skládkových průsakových vod. Ze čtyř testovaných bioreaktorů dosahoval nejvyšší účinnosti odstraňování  $N_{amon}$ . (>99 % v průběhu celého experimentu) systém s prooxidovanou skládkovou vodou a s instalovanými nanovláknennými nosiči. Přínos nanovláknenných nosičů biomasy pro stabilizaci procesu nitrifikace byl potvrzen také prostřednictvím druhého bioreaktoru s nosiči, kde byla jako

nátok použita surová skládková voda. V tomto bioreaktoru dosahovala účinnost odstraňování  $N_{\text{amon}}$  více než 90 %. Dále bylo prokázáno, že nanovlákná podporují adhezenci a růst nitrifikačních bakterií. Po postupné adaptaci na skládkové vody byly v bioreaktorech nejvíce zastoupeny bakteriální rody *Nitrosomonas*, *Nitrospira* a *Nitrobacter*.

## PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena Studentskou grantovou soutěží Technické univerzity v Liberci v rámci projektu č. SGS-2019-3023.

## SEZNAM LITERATURY

- Adobe Systems Incorporated. (2017). *Adobe Photoshop CS*. (2017.0.1) [Computer software].
- Amann, R. I., Binder, B. J., Olson, R. J., Chisholm, S. W., Devereux, R., & Stahl, D. A. (1990). Combination of 16S rRNA-targeted oligonucleotide probes with flow cytometry for analyzing mixed microbial populations. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(6), p. 1919–1925.
- Claesson, M. J., Wang, Q., O'Sullivan, O., Greene-Diniz, R., Cole, J. R., Ross, R. P., & O'Toole, P. W. (2010). Comparison of two next-generation sequencing technologies for resolving highly complex microbiota composition using tandem variable 16S rRNA gene regions. *Nucleic Acids Research*, 38(22), e200.
- Daims, H., Nielsen, J. L., Nielsen, P. H., Schleifer, K.-H., & Wagner, M. (2001). In Situ Characterization of Nitrospira-Like Nitrite-Oxidizing Bacteria Active in Wastewater Treatment Plants. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(11), p. 5273–5284.
- Daims, Holger, Brühl, A., Amann, R., Schleifer, K.-H., & Wagner, M. (1999). The Domain-specific Probe EUB338 is Insufficient for the Detection of all Bacteria: Development and Evaluation of a more Comprehensive Probe Set. *Systematic and Applied Microbiology*, 22(3), p. 434–444.
- Dowd, S. E., Callaway, T. R., Wolcott, R. D., Sun, Y., McKeenan, T., Hagevoort, R. G., & Edrington, T. S. (2008). Evaluation of the bacterial diversity in the feces of cattle using 16S rDNA bacterial tag-encoded FLX amplicon pyrosequencing (bTEFAP). *BMC Microbiology*, 8, 125.
- Junga, P., Vítěz, T., Trávníček, P., Mendelova univerzita, & Agronomická fakulta. (2015). *Technika pro zpracování odpadů*. Mendelova univerzita v Brně.
- Jurecska, L., Barkács, K., Kiss, É., Gyulai, G., Felföldi, T., Törő, B., Kovács, R., & Zárny, G. (2013). Intensification of wastewater treatment with polymer fiber-based biofilm carriers. *Microchemical Journal*, 107, p. 108–114.
- Mobarry, B. K., Wagner, M., Urbain, V., Rittmann, B. E., & Stahl, D. A. (1996). Phylogenetic probes for analyzing abundance and spatial organization of nitrifying bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(6), p. 2156–2162.
- Nechanická, M., Dolinová, I., Vlková, D., & Dvořák, L. (2018). Využití nanovláknenných nosičů pro monitoring biomasy na kontaminované lokalitě. 68(6), p. 11-15.
- Němeček, J., Dolinová, I., Macháčková, J., Špánek, R., Ševců, A., Lederer, T., & Černík, M. (2017). Stratification of chlorinated ethenes natural attenuation in an alluvial aquifer assessed by hydrochemical and biomolecular tools. *Chemosphere*, 184, p. 1157–1167.
- Nielsen, P. H., Daims, H., & Lemmer, H. (Ed.). (2009). *FISH handbook for biological wastewater treatment: Identification and quantification of microorganisms in activated sludge and biofilms by FISH*. IWA Publishing, USA.
- Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., & Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), p. 468–493.
- Tian, S., Tian, Z., Yang, H., Yang, M., & Zhang, Y. (2017). Detection of Viable Bacteria during Sludge Ozonation by the Combination of ATP Assay with PMA-Miseq Sequencing. *Water*, 9(3), 166.
- Wu, J. J., Wu, C.-C., Ma, H.-W., & Chang, C.-C. (2004). Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 54(7), p. 997–1003.

## OXIDACE AMONIAKÁLNÍHO DUSÍKU V ODPADNÍCH VODÁCH OZONEM

Kounovská T. \*, Bindzar J.

Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

\* email: tereza.kounovska@vscht.cz

### ABSTRAKT

Tato práce se zabývala oxidací amoniakálního dusíku v odpadních vodách za použití ozonu v laboratorním prostředí. Ideálním produktem této reakce by měl být elementární dusík  $N_2$ , jako je tomu u biologického čištění. Na základě předchozích provedených pokusů se slibnými výsledky byl zkoumán vliv přítomnosti a absence chloridů na oxidaci amoniakálního dusíku. Dále byly zkoušeny různé ionty kovů v roztocích, které by při ozonizaci sloužily jako katalyzátory pro ještě lepší účinnost při oxidaci  $N_{amon}$ . Z výsledků vyplývá, že chloridy jsou důležitou součástí v procesu odstraňování dusíku z vody, naopak nově testované ionty kovů se oproti dříve použitému katalyzátoru  $MnSO_4 \cdot H_2O$  neosvědčily.

### KLÍČOVÁ SLOVA

amoniakální dusík; katalytická ozonizace; oxidace; syntetická voda

### 1. ÚVOD

V povrchových, podzemních i odpadních vodách se vyskytuje dusík v různých formách (organický, anorganický, v rámci disociovaných či nedisociovaných sloučenin, v oxidované či redukované formě apod.). Odstraňování dusíku z odpadních vod se na čistírnách provádí zejména biologickou cestou (procesy v aktivovaném kalu - nitrifikace, denitrifikace). Cílem této práce je vyzkoušet a ověřit, zda je možné biologický způsob oxidace amoniakálního dusíku nahradit vybraným pokročilým oxidačním procesem (v tomto případě ozonizací) tam, kde by biologické čištění nebylo možné použít (například vysoké koncentrace sloučenin dusíku a CHSK, dlouhodobý nedostatek některých makronutrientů či mikronutrientů a potřeba jejich externího dávkování, přítomnost špatně rozložitelných organických sloučenin, látek toxických či inhibitorů nitrifikace a denitrifikace, nebo nedostatek místa pro vybudování biologické linky atd.). Ideálním produktem oxidace ozonem by měl být plynný dusík  $N_2$ .

Ozonizace amoniaku byla v literatuře popsána jako obtížný proces, kdy v alkalickém prostředí (doporučená hodnota pH nad 9) za použití katalyzátoru a přebytku ozonu byly produktem dusičnany (Pitter, 2015). Novější poznatky však popisují i případy, kdy se amoniakální dusík při katalytické ozonizaci oxidoval na plynný dusík  $N_2$  a částečně na dusičnany. Poměr produktů ozonizace amoniakálního dusíku závisel na použitém katalyzátoru, kterým byly vybrané oxidy kovů (Chen a kol., 2017; Ichikawa a kol., 2014; Liu a kol., 2019; Mahardiani, 2016). Oproti autorům, kteří při svých experimentech ozonizovali vodu s obsahem  $NH_4Cl$ , se má předchozí i současná práce zabývat ozonizací vody s obsahem  $NH_4Cl$  a fenolu.

Na základě předešlých výsledků, kdy ozonizací vzorku syntetické odpadní vody ve složení  $1120 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  CHSK,  $1090 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$   $N_{amon}$  a dávkou  $0,25 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  Mn, při počáteční hodnotě pH přibližně 5,6 a při použití dávky ozonu  $34,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ , dosahovala účinnost odstranění dusíku 32 % (Kounovská, 2018).

Z dalších provedených experimentů s cílem zvýšení účinnosti procesu (delší dobou ozonizace, ozonizací s úpravou pH a následně pokračováním v ozonizaci, zvýšením koncentrace chloridů a katalyzátoru) měla účinnost odstranění dusíku 34,6 % varianta zvýšení koncentrace chloridových iontů přidávkem NaCl ( $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) při dávce ozonu  $34,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , o něco nižší účinnost (31,5 %) byla dosažena při kombinaci celkové dávky ozonu  $69 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  spolu s úpravou pH zpět do oblasti, ve které byl pozorován značný úbytek sloučenin dusíku (Kounovská, 2019).

## 2. MATERIÁL A METODY

Experimenty byly prováděny na syntetické odpadní vodě o koncentraci  $N_{\text{amon}}$  cca  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a CHSK přibližně  $500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Zdrojem amoniakálního dusíku byl chlorid amonný, který sloužil zároveň jako zdroj chloridů pro reakci, dále uhličitán amonný a síran amonný kvůli sledování vlivu přítomného aniontu na oxidaci  $N_{\text{amon}}$ . Jako organická látka byl zvolen fenol. Jednotlivé roztoky katalyzátorů o koncentraci  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  daného kovu byly připraveny z  $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (aq),  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CoCl}_2$ . Dávkováno bylo  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a  $0,25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  kovu na 1 l vzorku, v případě Mn navíc  $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a  $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  na 1 l vzorku. Počáteční pH vzorků byly v případě potřeby upraveny na hodnotu přibližně 5,6 pomocí roztoků NaOH a HCl, při experimentech s uhličitánem amonným na sledování vlivu přítomného aniontu na oxidaci  $N_{\text{amon}}$  byl místo HCl použit roztok  $\text{HNO}_3$ , aby do reakce nebyly vneseny chloridy.

### Ozonizace

Ozonizace probíhala ve skleněné koloně o vnitřním průměru 5,5 cm a výšce 80 cm, která byla naplněna 1 l vzorku. Spodní část kolony byla opatřena fritou pro rovnoměrnou distribuci  $\text{O}_3$ . Nad fritou byl kohout pro odběr vzorků. Za kolonou byla nainstalována promývačka naplněná vodou. Zdrojem ozonu byl ozonizátor LIFEPOOL 1.0/OXCW. Kyslík pro generování ozonu pocházel z kyslíkové tlakové lahve a jeho čistota byla 99,5 %. Průtok kyslíku byl ručně regulován pomocí rotametru tak, aby dosahoval hodnoty  $0,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ , koncentrace ozonu činila přibližně  $115 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ O}_3$ .

Každý experiment začínal s 1 litrem syntetické vody, ke kterému byly případně přidány výše zmíněné katalyzátory.

### Analýzy

Před ozonizací byly v připraveném roztoku syntetické vody stanoveny hodnoty pH, CHSK a  $N_{\text{amon}}$ . Po ozonizaci následovala analýza přítomných forem anorganického dusíku, pH, CHSK a u vybraných experimentů také adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX) a chloridů.

Koncentrace amoniakálního, dusitanového a dusičnanového dusíku v ozonizovaných vzorcích byly stanoveny spektrofotometricky:  $N_{\text{amon}}$  Nesslerovou metodou (Horáková a kol., 2003); dusitany reakcí s amidem kyseliny sulfanilové a N-(1-naftyl)-1,2-ethylendiamin-dihydrochloridem, modifikovanou metodou dle ČSN EN 26777; dusičnanový dusík byl stanoven reakcí s 2,6-dimethylfenolem podle ČSN 75 7455. Hodnota CHSK byla stanovena dichromanovou metodou ve zkumavkách podle normy ČSN ISO 15705.

AOX byly stanoveny podle normy ČSN EN ISO 9562 vsádkovým třepacím postupem. Obsah chloridů byl analyzován nástřikem desítek až stovek mikrolitrů vzorku přímo do cely analyzátoru AOX, následovaným mikrocoulometrickou titrací.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Jedním z cílů experimentů bylo vyzkoušet, zda je přítomnost chloridů skutečně klíčová pro oxidaci amoniakálního dusíku. V Tab. 1 jsou uvedeny naměřené koncentrace  $N_{\text{amon}}$  před a po ozonizaci vybraných amonných sloučenin (chloridu, síranu a uhličitanu amonného). Jelikož bez přídavku fenolu nedocházelo k oxidaci  $N_{\text{amon}}$ , byly provedeny analogické pokusy s fenolem a přídavkem  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Mn. Úbytek amoniakálního dusíku byl zaznamenán pouze v případě katalyzované ozonizace vzorku  $\text{NH}_4\text{Cl}$  s fenolem. Na základě získaných poznatků tak byl pro další pokusy zvolen chlorid amonný jako zdroj amoniakálního dusíku.

**Tab. 1:** Přehled koncentrací CHSK,  $N_{\text{amon}}$  a  $\text{N-NO}_3^-$  v závislosti na přítomném aniontu ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ve vzorcích syntetické odpadní vody před ozonizací a po 60 minutách ozonizace (dávka  $\text{O}_3 = 6,75 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). U vybraných vzorků byly stanoveny také koncentrace AOX a  $\text{Cl}^-$ .

vzorek	dávka Mn [mmol·l <sup>-1</sup> ]	CHSK <sub>poč</sub> [mg·l <sup>-1</sup> ]	CHSK <sub>konc</sub> [mg·l <sup>-1</sup> ]	$\rho$ ( $N_{\text{amon, poč}}$ ) [mg·l <sup>-1</sup> ]	$\rho$ ( $N_{\text{amon, konc}}$ ) [mg·l <sup>-1</sup> ]	$\rho$ ( $\text{N-NO}_3^-$ ) [mg·l <sup>-1</sup> ]	AOX [μg·l <sup>-1</sup> ]	$\text{Cl}^-$ [mg·l <sup>-1</sup> ]
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0	x	x	96	110	<1,5	x	x
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0	x	x	100	100	<1,5	x	x
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0	x	x	96	95	2,7	x	x
$\text{NH}_4\text{Cl}$ + fenol	0	410	50	97	100	3,1	<40	290
$\text{NH}_4\text{Cl}$ + fenol	0,1	410	<50	97	77	12	280	230
$\text{NH}_4\text{Cl}$ + fenol	0,25	410	<50	97	76	6,4	150	280
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + fenol	0,1	430	<50	100	100	<1,5	x	x
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + fenol	0,1	450	<50	100	100	3,3	x	x

V Tab. 2 lze porovnat vliv dávky katalyzátoru na oxidaci  $N_{\text{amon}}$ . Počáteční koncentrace amoniakálního dusíku byla  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Ze získaných hodnot lze pozorovat rozdílnost optimální dávky katalyzátoru pro syntetickou vodu s organickou látkou ( $0,25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Mn) a bez organické látky ( $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Mn). Dusíkovou bilancí počátečního a konečného stavu vychází, že větší účinnost odstranění dusíku byla dosažena v případě katalyzovaného vzorku s fenolem.

**Tab. 2:** Vliv dávky katalyzátoru na výsledné hodnoty  $N_{\text{amon}}$  a  $\text{N-NO}_3^-$  po 60 minutách ozonizace (dávka  $\text{O}_3 = 6,75 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Počáteční koncentrace CHSK u vzorku s fenolem byla  $500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a počáteční koncentrace  $N_{\text{amon}}$  u obou vzorků byla  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . U vybraných vzorků byly stanoveny také koncentrace AOX a  $\text{Cl}^-$ .

dávka Mn [mmol·l <sup>-1</sup> ]	CHSK [mg·l <sup>-1</sup> ]	$\text{NH}_4\text{Cl}$ + fenol				$\text{NH}_4\text{Cl}$	
		$\rho$ ( $N_{\text{amon}}$ ) [mg·l <sup>-1</sup> ]	$\rho$ ( $\text{N-NO}_3^-$ ) [mg·l <sup>-1</sup> ]	AOX [μg·l <sup>-1</sup> ]	$\text{Cl}^-$ [mg·l <sup>-1</sup> ]	$\rho$ ( $N_{\text{amon}}$ ) [mg·l <sup>-1</sup> ]	$\rho$ ( $\text{N-NO}_3^-$ ) [mg·l <sup>-1</sup> ]
0,05	56	100	5,4	x	x	98	<1,5
0,1	60	91	6,4	290	220	98	<1,5
0,25	<50	83	6,6	240	220	97	<1,5
0,5	<50	100	<1,5	x	x	96	<1,5
1	60	100	<1,5	x	x	92	2,0

(Vysvětlivky k Tab. 1 a 2: (x) - hodnota nebyla měřena)

Všechna měření  $\text{N-NO}_2^-$  u vzorků vycházela pod mezí stanovitelnosti ( $\rho(\text{N-NO}_2^-) < 0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), proto nebyla do tabulek přidána.

V Tab. 1 a 2 jsou u vybraných vzorků uvedeny koncentrace chloridů a v průběhu ozonizace vznikajících AOX. Chloridy jsou při ozonizaci oxidovány na chlor, který se podílí na oxidaci amoniakálního dusíku (viz Tab. 1). Zároveň však kvůli přítomnosti organických sloučenin vznikají AOX, což jsou problematické a nežádoucí látky. Snížit koncentraci AOX lze vyšší dávkou ozonu, nebo zvýšením dávky katalyzátoru, což ovšem vede k nižší účinnosti odstranění dusíku (Kounovská, 2019).

Vedle vlivu složení syntetické odpadní vody byly testovány také různé ionty kovů, které sloužily jako homogenní katalyzátory při ozonizaci. Mezi vybranými kationty byly  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  v dávkách  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a  $0,25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  kovu na 1 l vzorku. Již zmíněný  $\text{Mn}^{2+}$  byl účinný už v dřívějších pokusech ve vzorcích obsahujících  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a fenol (Kounovská, 2018; Kounovská, 2019). Žádný další zvolený kation nedokázal ve vzorku vody obsahující  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + fenol snížit koncentraci  $N_{\text{amon}}$ , naopak po ozonizaci vycházely chybně vyšší koncentrace  $N_{\text{amon}}$ . Pokud byl ve vzorku obsažen jen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bez fenolu, byl zaznamenán poměrně malý úbytek pouze při dávkování  $\text{Co}^{2+}$  (viz Tab. 3). U zbylých kationtů opět vycházely vyšší koncentrace  $N_{\text{amon}}$  než před zahájením ozonizace.

**Tab. 3:** Koncentrace  $N_{\text{amon}}$  po 60 minutách ozonizace (dávka  $\text{O}_3 = 6,75 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) vody s obsahem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , katalyzované roztokem  $\text{CoCl}_2$ .

použitý iont kovu	dávka kovu [mmol·l <sup>-1</sup> ]	$\rho$ ( $N_{\text{amon, poč}}$ ) [mg·l <sup>-1</sup> ]	$\rho$ ( $N_{\text{amon, konc}}$ ) [mg·l <sup>-1</sup> ]	$\rho$ ( $\text{N-NO}_3^-$ ) [mg·l <sup>-1</sup> ]
$\text{Co}^{2+}$	0,1	120	110	4,9
$\text{Co}^{2+}$	0,25	120	110	7,2

#### 4. ZÁVĚRY

Z dosažených výsledků je zřejmé, že přítomnost chloridů je důležitá pro proces katalytické ozonizace k odstraňování dusíku z testované synteticky připravené odpadní vody. V roztoku se však musí nacházet i organická látka, v tomto případě fenol. Analogické pokusy bez obsažených chloridů měly velmi nízkou až nulovou účinnost odstranění dusíku, podobně jako ozonizace pouhého  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Při katalytické ozonizaci bylo testováno několik různých roztoků iontů kovů, žádný z nich však zdaleka nedosahoval účinností již dříve zkoušeného roztoku  $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

#### PODĚKOVÁNÍ

Tento výstup vznikl v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. A1\_FTOP\_2020\_002.

#### SEZNAM LITERATURY

- Chen Y., Wu Y., Liu C., Guo L., Nie J., Chen Y., Qiu T. (2017) Low-temperature conversion of ammonia to nitrogen in water with ozone over composite metal oxide catalyst. *Journal of Environmental Sciences*, 66, p. 265-273.
- Horáková M., a kol. (2003) *Analytika vody*. Vyd. 2. opr. a rozš. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- Ichikawa S.-I., Mahardiani L., Kamiya Y. (2014) Catalytic oxidation of ammonium ion in water with ozone over metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 232, p. 192-197.

- Kounovská T. (2018) *Transformace anorganických sloučenin dusíku při aplikaci pokročilých oxidačních procesů*. Diplomová práce, VŠCHT Praha
- Kounovská T., Bindzar J. (2019) Oxidace amoniakálního dusíku v odpadních vodách ozonem. 13. bienální konference VODA 2019, p. 482-486, 18. - 20. září, Poděbrady
- Liu H., a kol. (2019) Ozonation of ammonia at low temperature in the absence and presence of MgO. *Journal of Hazardous Materials*, 376, p. 125-132.
- Mahardiani L. (2016) *Cobalt Oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) as an Active and Selective Catalyst for Catalytic Ozonation of Ammonia Nitrogen in Water*. Dissertation thesis, Hokkaido University
- Pitter P. (2015) *Hydrochemie*. 5. aktualizované a doplněné vydání. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.

## MODERNÍ PROJEKTY ZNOVUVYUŽITÍ ODPADNÍCH VOD V ČESKÉ REPUBLICE

Ničová E.<sup>1\*</sup>, Brabenec T.<sup>1</sup>, Munzar T.<sup>1</sup>, Hrušková P.<sup>1</sup>, Kubíčková S.<sup>1</sup>, Vilím D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ENVI-PUR, s.r.o.

\*nicova.eva@envi-pur.cz

### ABSTRAKT

Firma ENVI-PUR, s.r.o., je předním českým dodavatelem technologií pro úpravu vody a čištění odpadních vod s dlouholetými zkušenostmi. S rostoucím tlakem na snižování spotřeby vody v posledních letech přichází nové technologické možnosti, které ENVI-PUR vyvíjí a s úspěchem testuje v praxi. Tento příspěvek si klade za cíl představit některé zajímavé projekty zabývající se znovuvyužitím průmyslových a městských odpadních vod. Jedná se například o farmaceutický nebo potravinářský průmysl, kde se dá přečištěná a následně upravená odpadní voda využívat jako voda procesní. Využívanými technologiemi terciárního čištění jsou především membránové separační procesy a sorpce na aktivním uhlí, které zajišťují vysokou kvalitu vody na odtoku.

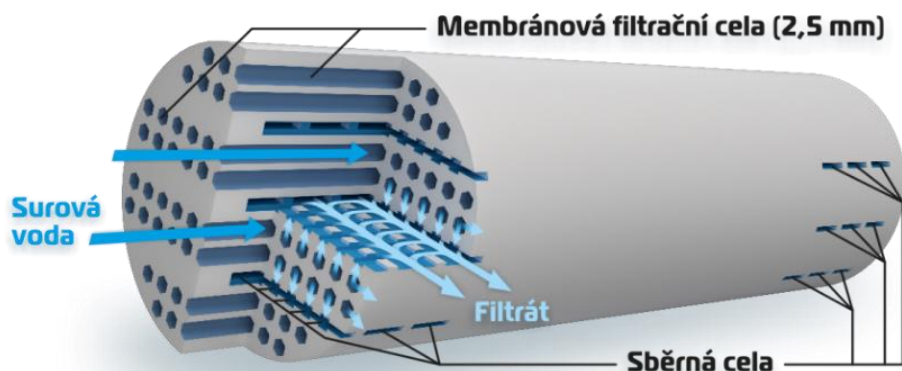
### KLÍČOVÁ SLOVA

Aktivní uhlí, čištění odpadních vod, membránové procesy, úprava vody, znovuvyužití vody,

## 1. TECHNOLOGIE

### Keramická membránová filtrace AMAYA

Filtrační jednotka AMAYA byla navržena a vyvinuta za účelem poloprovozních testů a nouzového zásobování pitnou vodou. Systém pracuje na principu přímé filtrace (dead-end filtration). Klíčovým technologickým prvkem jednotky je keramický membránový element s povrchem membrány 25 m<sup>2</sup>, nominální velikostí póru 0,1 μm, průměrem kanálku 2,5 mm a s počtem kanálek 2000. Průřez keramického elementu je zobrazen na Obr. 1.



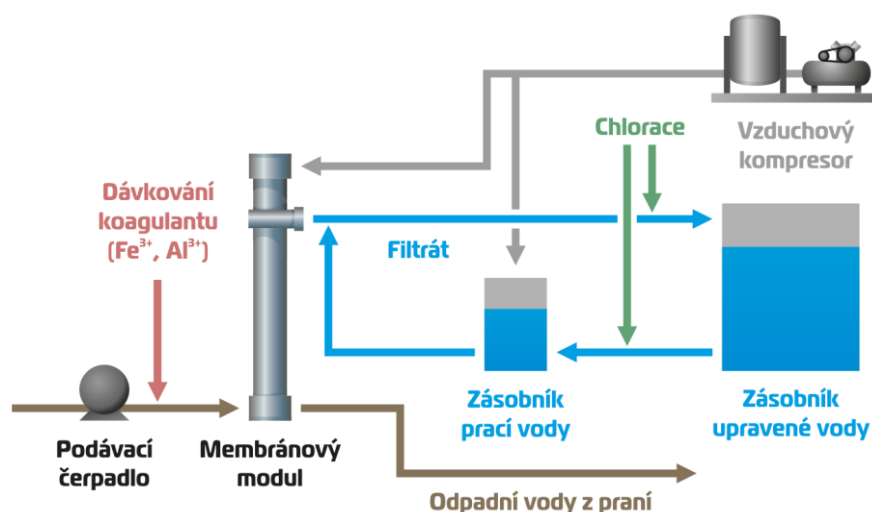
Obr. 1 Řez keramickou membránou.

Jednotka je navržena na maximální výkon 5 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, což odpovídá fluxu (výkonu membrány) 200 l·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> (200 LMH). Tlaková čidla před a za membránou zaznamenávají nárůst transmembránového tlaku – TMP a monitorují zanášení membrány vzniklou suspenzí. Po dosažení hraniční hodnoty TMP je proveden zpětný proplach filtrovanou vodou (permeátem) a tlakovým vzduchem (backwash = BW). Pokud dochází k úpravě povrchové či podzemní vody na vodu pitnou, jsou filtrační délky většinou nad 5 h. V případě použití



technologie na čistírnách (terciární stupeň čištění) jsou filtrační délky mezi 2–4 h. Dále je v daných časových intervalech nutné provádět chemické praní (chemical enhanced backwash = CEB), kyselé a oxidační. Kyselé praní je prováděno kyselinou sírovou v časových intervalech 1 x 48-72 hodin. Oxidační praní se provádí dávkováním chlornanu sodného 1-2 x týdně. Chemické praní membrány trvá přibližně 15 minut, poté následuje standardní zpětný proplach. Spotřeba vody na fyzikální a chemické praní činí 0,5 % vyrobené vody.

Surová voda natéká do nádrže surové vody, kde dochází k úpravě pH, které je optimální pro koagulaci (tzv. koagulační pH). Odtud je voda podávacím čerpadlem čerpána do samotného systému membránové filtrace. Za čerpadlem surové vody se nachází mechanické předfiltry, které odstraňují částice o velikosti  $\geq 300 \mu\text{m}$  a chrání membránu před mechanickým poškozením. Za těmito filtry dochází k dávkování koagulačního činidla [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , PAX...] a takto nadávkovaná voda teče do trubkového flokulátoru, ve kterém dochází k vytvoření potřebné suspenze, jež se následně separuje na keramické membráně. Z keramické membrány je upravená voda dopravována do akumulace permeátu, která zároveň slouží jako zásoba vody pro zpětný proplach a chemické praní. Schéma systému lze vidět na Obr. 2.



Obr. 2 Schéma filtrační jednotky.

### Sorpce na aktivním uhlí

Sorpce na aktivním uhlí je hojně využívána ve vodárenství a při znovuvyužití odpadních vod. Filtrací vody přes aktivní uhlí je zajištěna separace širokého spektra chemických látek, mj. mikropolutantů, a dále aktivní uhlí pomáhá vylepšovat sensorické ukazatele – barvu, chuť a zápach. Aktivní uhlí WG 12 je vyráběno z jediného typu černého uhlí z vybraných uhelných dolů. Černé uhlí je nejprve lisováno do válcových zrn a poté vysušeno, karbonizováno a aktivováno vodní párou. Je známé i pod názvem aglomerované nebo extrudované aktivní uhlí. Stabilní kvalita surovin a odpovídající technologie výroby zaručuje vysokou kvalitu výrobku. Vysoká mechanická pevnost a odolnost proti otěru je významnou výhodou při provozu a praní filtrů i reaktivaci a znovuvyužití aktivního uhlí. Granulované aktivní uhlí WG 12 je schváleno pro kontakt s pitnou vodou (č.j. 3151/2013).

### Reverzně-osmotická jednotka NANO-REOS

Reverzně-osmotická jednotka NANO-REOS umožňuje separaci na úrovni anorganických iontů a nízkomolekulárních látek organické povahy. Principiálně se jedná o typ filtrace cross-flow. Kapalina je přiváděna na spirálně vinutou membránu tangenciálně a tím vytváří tlakové rozdíly napříč membránou. To způsobuje, že určitý objem kapaliny prochází membránou jako permeát a zbývající pokračuje podél membrány s odfiltrovanými nečistotami (retentát). Tyto společně s proudem kapaliny čistí stěnu membrány.

V potrubí před vstupem do reverzně-osmotické jednotky je umístěna UV lampa, pro případ sekundárního oživení vody. Před membránou dále dochází k dávkování antiscalantu. Před vstupem vody na membránu je umístěný mechanický filtr s velikostí pórů 50  $\mu\text{m}$ , za účelem ochrany membrány před případnými mechanickými nečistotami.

Průtok vody přicházející na model je měřen impulzním průtokoměrem, za účelem správného dávkování antiscalantu v závislosti na proteklém množství. Čerpadlo s frekvenčním měničem umožňuje testování modulu reverzní osmózy při tlacích cca 10–14 bar.

Reverzně-osmotická jednotka je na Obr. 3, detail samotné membrány na Obr. 4.



Obr. 3 Reverzně-osmotická jednotka NANO-REOS.



Obr. 4 Detail RO membrány.

## 2. PROJEKTY ZNOVUVYUŽITÍ VODY V PRAXI

### Znovuvyužití chladicích odpadních vod ve farmaceutickém průmyslu

Na základě objednávky nejmenované farmaceutické společnosti bylo provedeno poloprovozní testování, nutné pro případné doplnění technologie na znovuvyužití chladicích odpadních vod tak, aby kvalita vody vyhovovala legislativním požadavkům na kvalitu vody. Firma ENVI-PUR, s.r.o. poskytla návrh technologického řešení a návrh poloprovozních zkoušek, které byly následně provedeny na soustavě technologií membránové filtrace AMAYA, modelového filtru s granulovaným aktivním uhlím WG12 a reverzně-osmotické jednotky NANO-REOS.

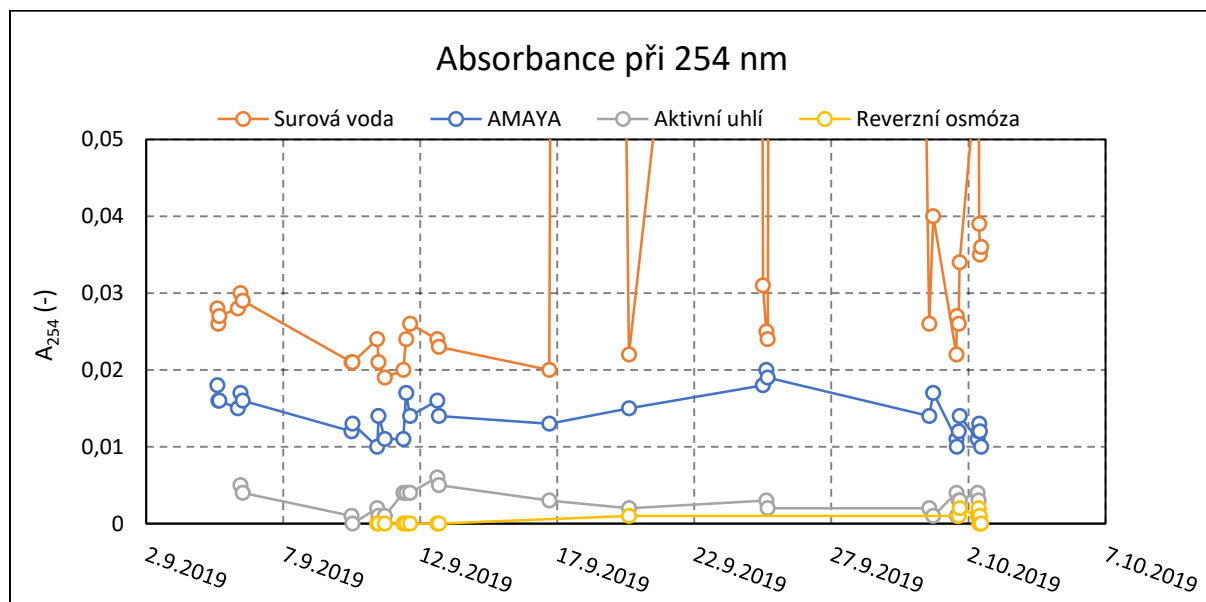
Předmětem poloprovozního testování bylo zhodnotit účinnost separačních vlastností jednotlivých technologických stupňů na odpadní vodě. V rámci testů bylo kontinuálně sledováno několik zásadních provozních parametrů odpadní vody. Odebrané vzorky byly analyzovány v mobilní laboratoři a pro srovnání byly rovněž některé vzorky analyzovány v akreditované laboratoři.

Z výsledků naměřených v rámci poloprovozního testování vyplývá vysoká účinnost navrženého systému. V rámci prvního stupně systému – keramické membránové filtrace, dochází k velmi účinnému odstranění organických látek a mikrobiologických parametrů. Zároveň keramická membrána představuje bariéru pro nárazové extrémní znečištění, které v průběhu testování často přitékalo. Ačkoli v mnoha případech keramickou membránu takovéto znečištění ucpalo, systém lze poměrně snadno vyčistit. Pokud by se takové znečištění dostalo na aktivní uhlí či reverzní osmózu, mohlo by dojít k jejich znehodnocení.

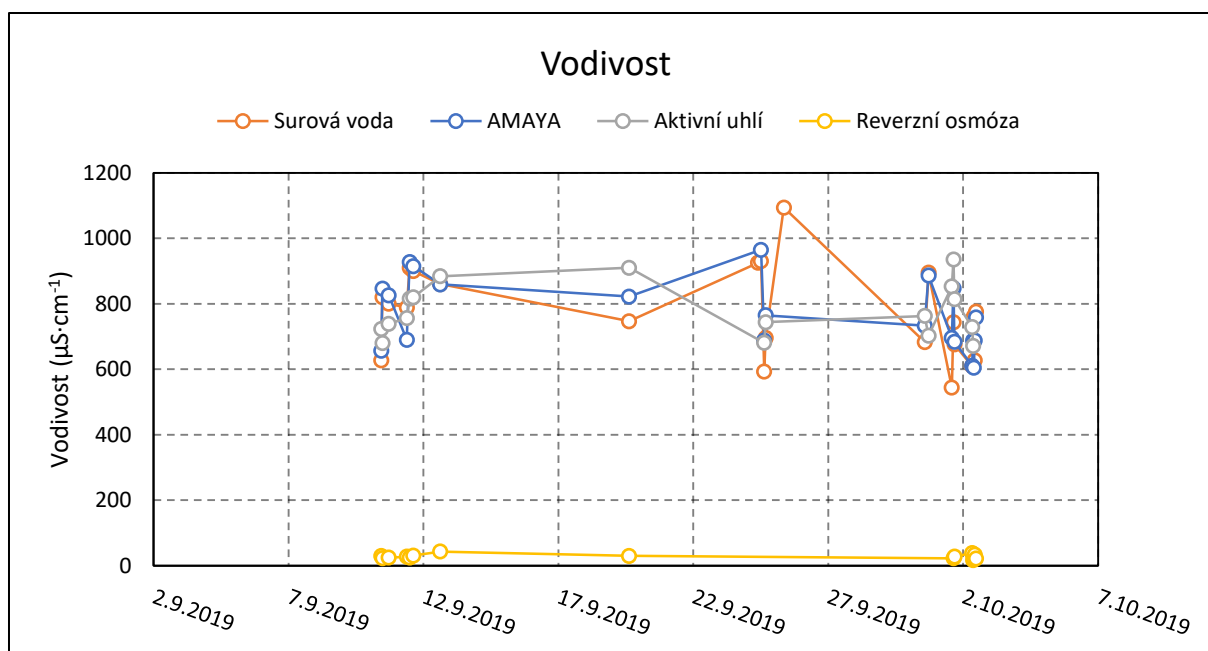
Aktivní uhlí má sorpční charakter a dokáže z vody eliminovat řadu mikropolutantů, tedy především zbývajících organických látek a pesticidů. Poslední stupeň – reverzní osmóza – vodu snadno zbaví rozpuštěných minerálů a kvalita vody dosahuje téměř kvality destilované vody.

Membránová filtrace odstraňovala organické znečištění (absorbance při 254 nm,  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , TOC) z 30-90 %. K účinné eliminaci organických látek docházelo v rámci aktivního uhlí, za kterým dosahovala koncentrace  $\text{CHSK}$  méně než  $2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Zásadním aspektem poloprovozních modelových zkoušek bylo prokázání účinnosti odstranění mikrobiologických parametrů. Účinnost jejich odstranění byla téměř 100 % i v případě vysokého množství mikrobiologických parametrů v surové vodě.

Pro stručnost uvádíme průběh hodnot absorbance při 254 nm a vodivosti na Obr. 5 a 6.



**Obr. 5** Průběh hodnot  $A_{254}$  naměřených během experimentu.



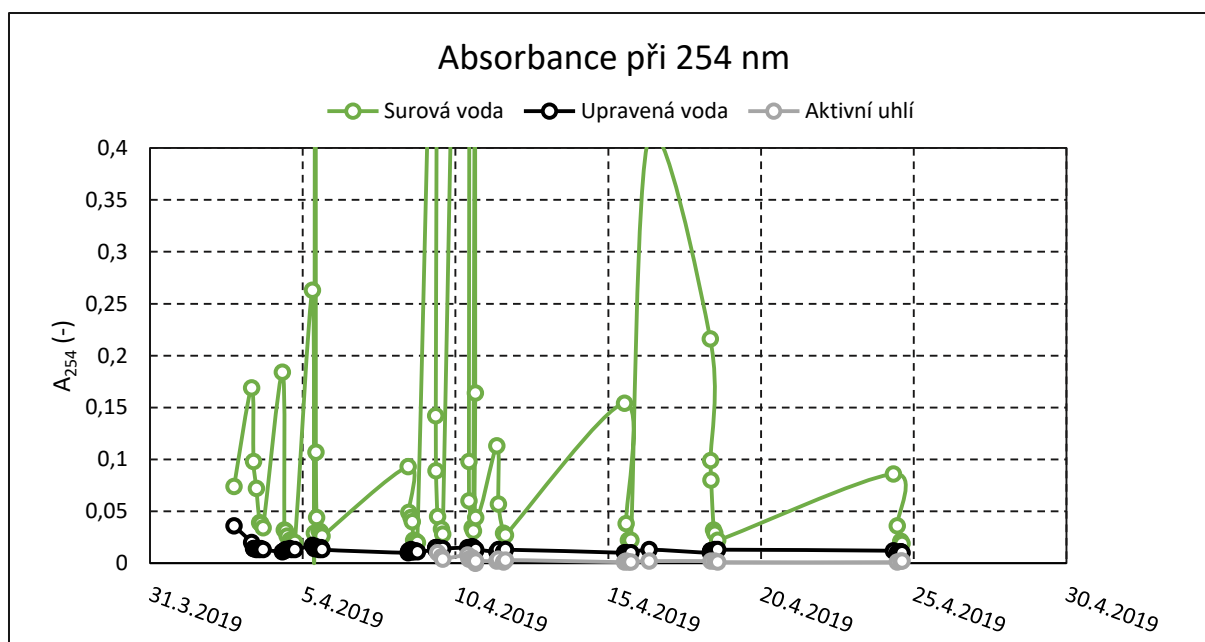
**Obr. 6** Průběh hodnot vodivosti naměřených během experimentu

Spotřeba upravené vody na praní činila pouze 1,43 %. Rovněž spotřeba elektrické energie ( $0,41 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ ) a spotřeba potřebných chemikálií byla nízká a díky tomuto jsou provozní náklady na tuto technologii minimální. Filtrační cykly dosahovaly při optimálním provozu délek 8–12 hodin (Brabenec, 2019).

### Znovuvyužití bazénové vody v Aqualand Moravia

Poloprovozní modelové testy za účelem otestování technologie vhodné pro čištění odpadní bazénové vody a její znovuvyužití, při zapojení membránové ultrafiltrační jednotky AMAYA a modelového filtru s granulovaným aktivním uhlím WG12, proběhly na jaře roku 2019. Předmětem poloprovozního testování bylo zhodnotit účinnost separačních vlastností jednotky na bazénové odpadní vodě. Při testování bylo nutné použít koagulační činidlo, které příliš neovlivňuje hodnoty pH. Bazénová odpadní voda se totiž vyznačuje hodnotami pH v rozmezí 6,2–6,8 a velmi nízkou alkalitou (okolo  $0,4 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Zvoleno bylo hlinité koagulační činidlo na bázi polyaluminiumchloridu.

V rámci testů bylo kontinuálně sledováno několik zásadních parametrů odpadní vody a několik vzorků bylo analyzováno v akreditované laboratoři. V rámci zhodnocení separační účinnosti organického znečištění, které bylo sledováno pomocí parametru absorbance při 254 nm,  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  a TOC, byla vysoká účinnost prokázána. Membránová filtrace odstraňovala tyto z 30–90 %. K účinné eliminaci organických látek docházelo v rámci aktivního uhlí, za kterým dosahovala koncentrace TOC méně než  $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Dále byla prokázána účinnost odstranění mikrobiologických parametrů téměř 100 %. Naměřené hodnoty  $A_{254}$  jsou znázorněny na Obr. 7.



Obr. 7 Průběh hodnot  $A_{254}$  během testování v AQM.

Spotřeba upravené vody na praní systému dosáhla velmi nízké hodnoty, a to 0,72 %. Rovněž spotřeba elektrické energie ( $0,36 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ ) a spotřeba potřebných chemikálií byla nízká a díky tomu jsou provozní náklady na tuto technologii minimální. Filtrační cykly dosahovaly délek 8-12 hodin (Brabenec a kol., 2019).

### Znovuvyužití odpadních vod z autoklávů v průmyslové výrobě krmiv

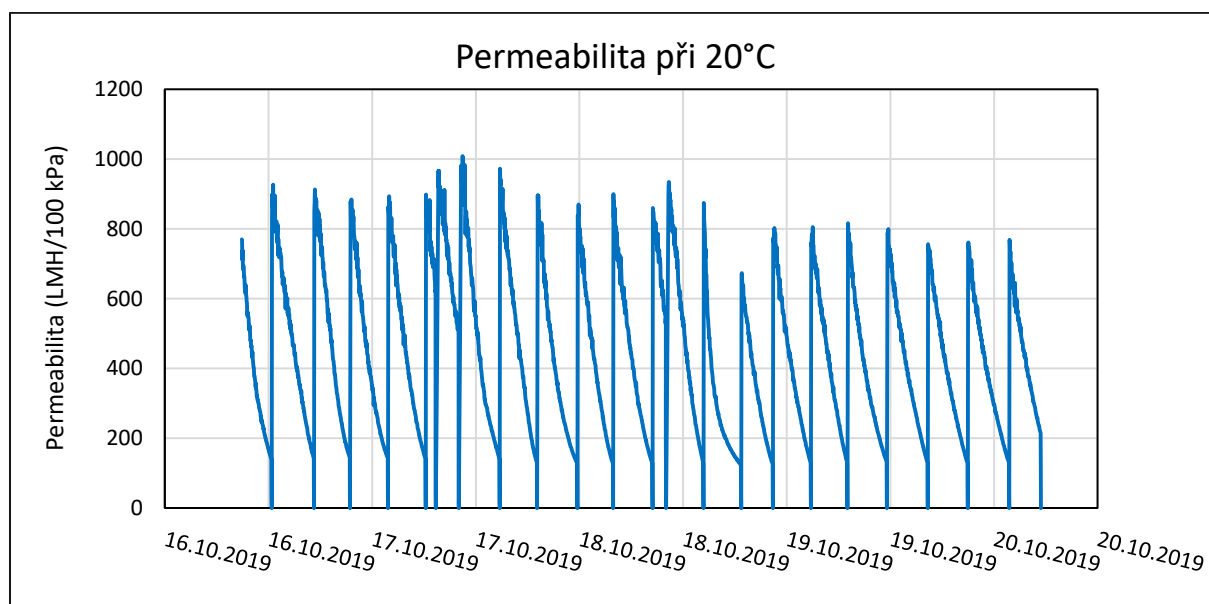
Důvodem poloprovozního testování bylo ověření možnosti recirkulace směsi vod pocházejících z autoklávů. V současném stavu totiž nelze tuto vodu bez úpravy znovu využít, jelikož obsahuje zejména mikrobiologické znečištění. Toto znečištění bylo odstraňováno pomocí membránové ultrafiltrační jednotky AMAYA.

V rámci zhodnocení separační účinnosti organického znečištění, která byla sledována pomocí ukazatele absorbance při 254 nm, byla prokázána účinnost 50-80 %. Účinnost odstranění barvy, která byla sledována pomocí ukazatele absorbance při 387 nm, byla okolo 95 %. Účinnost parametru zákal byla v celém průběhu experimentů 100 %. Dále byla organické znečištění sledováno pomocí  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  a TOC. U obou parametrů byla redukce 40 % a vyšší. Kromě organického znečištění bylo zásadní sledování účinnosti odstranění mikrobiologických ukazatelů, která byla ve všech odběrech 100 %.

Během testování byla kontinuálně zaznamenávána provozní data poskytující představu o spotřebě vody, energii a chemikálií. Spotřeba vody na praní celého systému byla pouhých 0,8 % upravené vody a spotřeba elektrické energie byla taktéž velmi nízká, a to  $0,2 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{I}^{-1}$ . celková spotřeba chemikálií byla velmi nízká, a tak jsou provozní náklady na tuto technologii minimální a činí přibližně  $3,5 \text{ Kč}/\text{m}^3$  vyrobené vody.

V grafu na Obr. 8 jsou pro ilustraci vyneseny hodnoty propustnosti (permeability) keramické membrány během experimentu. Z grafu je patrné, že permeabilita se po zpětném proplachu

vždy vrátí téměř k původním hodnotám, které jsou velmi vysoké. Délka filtračních cyklů se vzhledem k vysokému zatížení surové vody mikrobiologickým znečištěním pohybovala v rozmezí 3,5–6 hod (Munzar a kol., 2019).



**Obr. 8** Průběh hodnot permeability ultrafiltrační membrány během experimentu.

### Terciární čištění odpadních vod na ČOV Tuchoměřice

Na základě předchozích prací teoreticky či prakticky uvažujících o použití granulovaného aktivního uhlí pro odstranění organických mikropolutantů z odpadní vody byl zkonstruován provozní model, který umožňuje v provozu reálné ČOV prakticky otestovat tuto technologickou variantu dočištění vody jakožto terciární stupeň čištění. Pro umístění modelu byla vybrána provozní technologická linka ČOV Tuchoměřice (dodavatel ENVI-PUR, s.r.o.), kde bylo využito velké výhody stávajícího provozu postaveného na membránové separační technologii. Díky membránové separaci lze předpokládat, že bude eliminován negativní dopad možné přítomnosti nerozpuštěných látek v dočišťované odpadní vodě, které by mohly pronikat na aktivní uhlí a tím pravděpodobně i snižovat účinnost procesu adsorpce.

Filtrační zařízení je navrženo tak, aby bylo možné testovat vedle sebe tři různé typy GAU. V případě nutnosti je možné zařízení provozovat i v režimu sériové filtrace. To umožní například prodloužit dobu kontaktu či ověření přínosu změny režimu provozu sorpce na GAU v reálných podmínkách.

Pro experimenty byly vybrány tři typy GAU. Prvním typem je extrudované aktivní uhlí vyrobené z černého uhlí. Druhý typ je uhlí aglomerované z černého uhlí a jedná se o levnější variantu aktivního uhlí použitelného pro úpravu a čištění vody. Posledním testovaným typem je aktivní uhlí, které již bylo použito a reaktivováno.

Sledování účinnosti sorpce na jednotlivé typy uhlí je zaměřeno na léčiva s těmito účinky:

- Antibiotika
- Antihypertenziva



- Antiepileptika
- Antidepresiva
- Analgetika
- Ostatní farmaka – do této byly zařazeny buď metabolity jiných účinných látek, nebo je jejich využití specifické (specializované léky apod.), které nespádají do výše uvedených skupin.

Ověřování poloprovozního modelu filtrace přes vrstvu GAU pro malou ČOV za účelem snižování zbytkové koncentrace léčiv a produktů osobní péče pro terciární stupeň čištění odpadní vody probíhá již déle než rok. Zařazení GAU jako terciárního filtru je výhodné za membránovou filtraci (například membránový bioreaktor). Adsorpce látek typu PPCPs (pharmaceutics and personal care products) je závislá na nastavených provozních podmínkách (empty bed contact time – EBCT), typu GAU a fyzikálně-chemických vlastnostech samotných odstraňovaných sloučenin. Zatím nebyl podrobně popsán vliv možného procesu biodegradace PPCPs na terciárních filtrech s GAU. Stávající poloprovozní zařízení bude postupně doplněno o možnost aplikace AOP procesu založeného na UV záření a dávkování  $H_2O_2$ , případně  $O_3$  (Dobiáš a kol., 2019).



*Obr. 9 Model pro poloprovozní testování sorpce na GAU.*

## PODĚKOVÁNÍ

Projekt TH02030227 Technická a ekonomická optimalizace terciárních technologií pro odstraňování PPCPs z odpadních vod je řešen s finanční podporou TA ČR.

## SEZNAM LITERATURY

- Brabenec T., Hrušková P., Munzar T. (2019). Závěrečná zpráva z poloprovozních testů v Aqualandu Moravia. Interní materiály firmy ENVI-PUR.
- Brabenec T. (2019). Závěrečná zpráva z poloprovozních testů v XX. Interní materiály firmy ENVI-PUR.
- Dobiáš P., Kubíčková S., Váňa M., Kólová A., Smetanová L., Kučera J. (2019). Možnost využití granulovaného aktivního uhlí pro odstranění léčiv a produktů osobní péče z komunální odpadní vody – výsledky z poloprovozního testování. *Sborník bienální konference VODA 2019*, Poděbrady.
- Munzar T., Brabenec T., Hrušková P. (2019). Poloprovozní zkoušky v YY – závěrečná zpráva. Interní materiály firmy ENVI-PUR.

## ŠTÚDIUM DEGRADÁCIE FARBÍV V ODPADOVÝCH VODÁCH CELULÓZO – PAPIERENSKOM PRIEMYSLE

Šoltýsová N. \*, Čižmárová O. , Derco J.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

\* email: xsoltysovan@stuba.sk

### ABSTRAKT

Ak sa pozrieme kdekkoľvek okolo nás vidíme rôzne farby, či už prirodzene sa v prírode nachádzajúce alebo syntetické. V priemyselných odvetviach, ktoré používajú farbivá na farbenie materiálu sa denne do odpadovej vody dostávajú reziduálne farbivá, ktoré v procese čistenia odpadovej vody niekedy nie sú degradované. Takéto farbivá sú odvádzané do recipientu, kde majú negatívny vplyv na vodný ekosystém. V našej práci sme sa zamerali na celulózo-papierenský priemysel, v ktorom sa vyrába intenzívne sfarbený papier.

Cieľom práce bolo sledovať možnosť využitia procesu adsorpcie na odstránenie farebnosti a inhibičných vplyvov farbív v odpadových vodách. Proces adsorpcie sme sledovali na dvoch farbivách (Direct Blue 290; Direct Yellow 132) a na reálnych vzorkách odpadovej vody. Študovali sme vhodnosť adsorpčnej izotermy (Langmuirova a Freundlichova) na popis tohto procesu. Pomocou respirometrických meraní s aktivovaným kalom sa sledoval inhibičný vplyv na respiračnú rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu.

Z výsledkov vyplýva vysoká účinnosť adsorpcie na použitý adsorbent Mistron®75-6 KA pre obidve modelové roztoky farbív. Farbivo Direct Blue 290 vykazovalo okamžitú biologickú rozložiteľnosť a roztok daného farbiva nemal inhibičný vplyv na respiračnú rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu. Preukázateľná inhibícia respiračnej rýchlosti sa prejavila pri roztoku farbiva Direct Yellow 132 ako aj pri vzorke odpadovej vody PS A BS. Procesom adsorpcie bol eliminovaný inhibičný vplyv vzorky OV PS na respiračnú rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu.

### KLÚČOVÉ SLOVA

adsorpcia; celulózo-papierensky priemysel; Direct Blue 290; Direct Yellow 132; Mistron®75-6 KA; respirometrické merania

## 1. ÚVOD

Pri procese výroby intenzívne sfarbeného papiera sa na farbený materiál nenaviaže všetko použité farbivo pri farbení a zvyšné farbivo sa tak odvádza v odpadovej vode (OV) do čistiarne odpadových vôd. Niektoré farbivá sú problematické, pretože sa v procese čistenia OV neeliminujú a prečistená voda s rezistentnými farbivami je vypúšťaná do recipienta. Takáto OV s reziduálnymi farbivami môže spôsobovať problémy súvisiace s absorpciou a odrazom slnečného žiarenia vstupujúceho do vody, toxicitou jednotlivých farbív alebo s prestupom kyslíka do recipienta. Vznikajúce problémy negatívne ovplyvňujú vodnú faunu a flóru, napríklad v dôsledku absorpcie žiarenia farbivami sa znižuje fotosyntetická činnosť rias, čím sa ovplyvní celý potravinový reťazec vodného spoločenstva (Wang a kol., 2007).

Na základe kompletnej literárnej rešerše (Gáňová, 2019) vyplýva, že medzi najčastejšie používané procesy na odstránenie reziduálnych farbív patria adsorpcia, ozonizácia alebo ich kombinácia. V tejto práci sme sa venovali procesu adsorpcie s využitím adsorbentu Mistron®75-6 KA a zamerali sa na problematické farbiva ako Direct Blue 290, Direct Yellow 132, ktoré sa používajú v celulózo-papierenskom priemysle. Okrem spomenutých farbív, sme proces adsorpcie vykonali aj pre dve vzorky odpadových vôd.



Cieľom práce bolo sledovať možnosť využitia procesu adsorpcie na odstránenie farebnosti a inhibičných vplyvov farbív v odpadových vodách. V spolupráci s celulózo-papierenskou spoločnosťou, ktorá má vo svojom areáli aj čistiareň odpadových vôd, sa riešila problematika odstraňovania farebnosti a inhibičných vplyvov biologicky rezistentných farbív, ktoré v procese čistenia nie sú eliminované.

Prostredníctvom respirometrických meraní s aktivovaným kalom, sme posudzovali vplyv na respiračnú rýchlosť mikroorganizmov aktivovaného kalu a vyhodnotili tak biologickú degradovateľnosť, zjavnú toxicitu farbív.

## 2. MATERIÁL A METÓDY

### Použité vzorky

V rámci spolupráce s celulózo-papierenskou spoločnosťou, nám spoločnosť poskytla problematiku farbivá, ktoré využíva pri procese farbenia a reálne odpadové vody. Poskytnuté farbivá Direct Blue 290, Direct Yellow 132 patria medzi azofarbivá, ktoré sú najpoužívanejšími v priemysle. Z generického názvu možno vyčítať, že podľa spôsobu aplikácie ide o priame farbivá.

Na adsorpciu sa použil adsorbent Mistron®75-6 KA. Tento adsorbent sa používa v celulózo-papierenskom priemysle. Je to druh kationového mastenca, ktorý je účinný na odstraňovanie aniónového odpadu. Má vysokú afinitu k organickým látkam (Informačný list: Mistron®75-6 KA).

### Použité metódy a analytické stanovenia

Vzhľadom k tomu, že sme pracovali s farebnými vzorkami, ich koncentráciu bolo možné stanoviť spektrofotometricky. V prvom kroku sme zanalyzovali absorpčné spektrá vzoriek, z ktorých sme určili vhodnú vlnovú dĺžku pre ďalšie analýzy. Po určení vhodnej vlnovej dĺžky sme mohli prejsť na samotný proces adsorpcie.

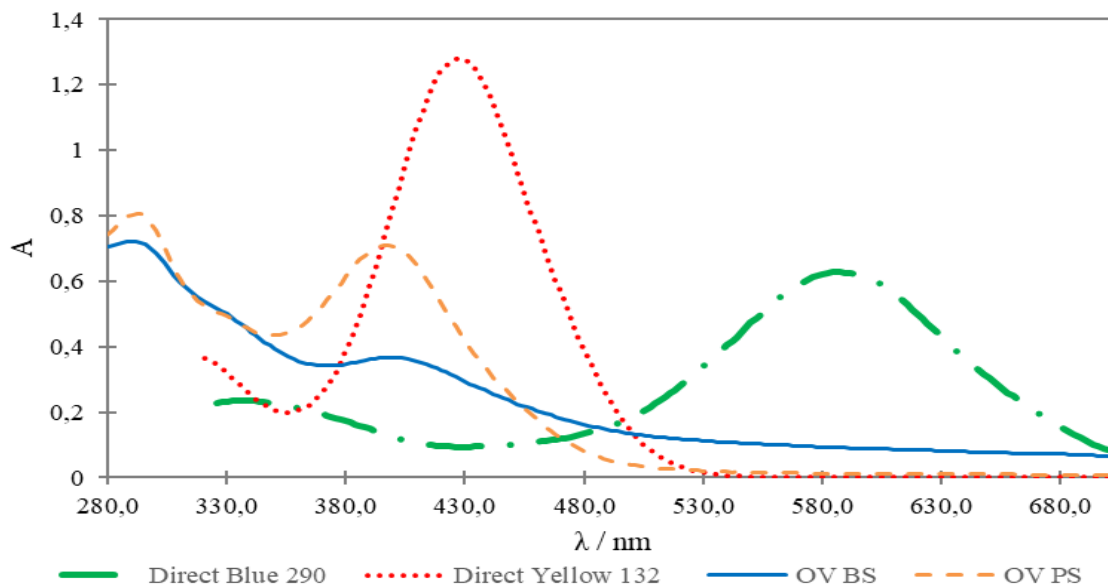
Adsorpcia prebiehala na magnetickom miešadle, kde sa obsah baniek počas adsorpcie premiešaval, aby sa dosiahla čo najvyššia účinnosť adsorpcie. Po adsorpcii sme suspenziu spracovali odstredení na 5 minút pri 2900 rpm, pričom na ďalšiu analýzu sa použil supernatant.

Pri vyhodnocovaní výsledkov adsorpcie sme pracovali s adsorpčnou mohutnosťou, ktorá vyjadruje množstvo naadsorbovanej látky na jednotku adsorbentu pri konštantnej teplote a označuje sa aj ako adsorpčná izoterma. Adsorpčné izotermy sa využívajú na popis procesu adsorpcie a pomocou nelineárnej regresie sme analyzovali Freundlichovu a Langmuirovu izotermy.

Na zhodnotenie vplyvu na respiračnú rýchlosť MO aktivovaného kalu jednotlivých vzoriek sme vykonali respirometrické merania pomocou zjednodušeného respirometra podľa postupov uvedených v prácach (Čech a kol., 1985), kde rýchlosť spotreby kyslíka sa sledovala kyslíkovou sondou. Podľa závislosti pomeru exogénnej a endogénnej respiračnej rýchlosti, sme vedeli určiť zároveň aj okamžitú biologickú rozložiteľnosť skúmaného substrátu.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z adsorpčných spektier jednotlivých vzoriek, ilustrovaných na obr.1 sme odčítali pracovnú vlnovú dĺžku. Vhodná vlnová dĺžka je tá, pri ktorej absorbancia vzorky dosahovala maximálnu hodnotu. Vlnové dĺžky jednotlivých vzoriek sú uvedené v tab.1.



**Obr.1.** Absorpčné spektra jednotlivých vzoriek

**Tab.1.** Odčítané hodnoty pracovných vlnových dĺžok pre jednotlivé vzorky

vzorka	vlnová dĺžka (nm)
Direct Blue 290	591
Direct Yellow 132	438
OV PS	292
OV BS	291

Pre vzorku OV PS sme zaznamenali maximálne absorbancie pri dvoch vlnových dĺžkach. Pracovnú vlnovú dĺžku sme zvolili 292 nm, pretože pri tejto vlnovej dĺžke bola vyššia absorbancia ako pri vlnovej dĺžke 396 nm.

Na vykonanie experimentu pre adsorpčné izotermy bolo potrebné určiť rovnovážny čas adsorpcie, ktorý sa určoval z časových závislostí adsorpčnej mohunosti jednotlivých vzoriek. Určené rovnovážne časy adsorpcie, množstvo použitého adsorbentu a účinnosť adsorpcie v rovnovážnom čase sú zaznamenané v tab.2. V uvedenej tabuľke môžeme vidieť, že účinnosť adsorpcie pre vzorky reálnych odpadových vôd sú pomerne nízke, zatiaľ čo pre roztoky farbív je účinnosť vysoká. Dôvodom nižšej účinnosti vzorky OV, môže byť obsah zvyškov celulózy, živice vo vzorkách a na použitý adsorbent sa pravdepodobne naadsorbovali najprv tieto zvyšky a neskôr reziduálne farbivo.

**Tab.2.** Účinnosť adsorpcie v rovnovážnom čase  $t_r$  pri použití určitého množstva adsorbentu  $m_{adsorbent}$ 

	$C_0$ , resp. $CHSK_0$ ( $mg \cdot l^{-1}$ )	$m_{adsorbent}$ (g)	$t_r$ (min)	účinnosť (%)
Direct Blue 290	200	1,0	17,5	97,4
Direct Yellow 132	200	0,5	20,0	90,7
OV PS	1241	0,1	30,0	17,2
OV BS	1085	1,0	25,0	23,4

Na opis procesu adsorpcie sme použili nelineárny výpočet Langmuirovej a Freundlichovej izotermy. V tab.3 sa nachádzajú konštanty Langmuirovej izotermy vypočítané nelineárnym spôsobom pre všetky vzorky. Konštantu  $a_{max}$  predstavuje maximálnu adsorpčnú mohutosť pri vytvorení monomolekulovej adsorpčnej vrstvy a  $b$  je empirická konštantu. Empirické konštanty  $k, n$  Freundlichovej izotermy sú uvedené v tab. 4. Pre obe adsorpčné izotermy sú uvedené aj koeficienty korelácie, na základe ktorých sa posúdila vhodnosť adsorpčnej izotermy.

**Tab.3.** Parametre Langmuirovej adsorpčnej izotermy

	$a_{max}$ ( $kg \cdot kg^{-1}$ )	$b$ ( $m^3 \cdot kg^{-1}$ )	Koeficient korelácie
Direct Blue 290	-	-	-
Direct Yellow 132	0,4600	3,083	0,3733
OV PS	0,1778	2,999	0,8737
OV BS	0,1052	0,1049	0,3492

**Tab.4.** Parametre Freundlichovej adsorpčnej izotermy

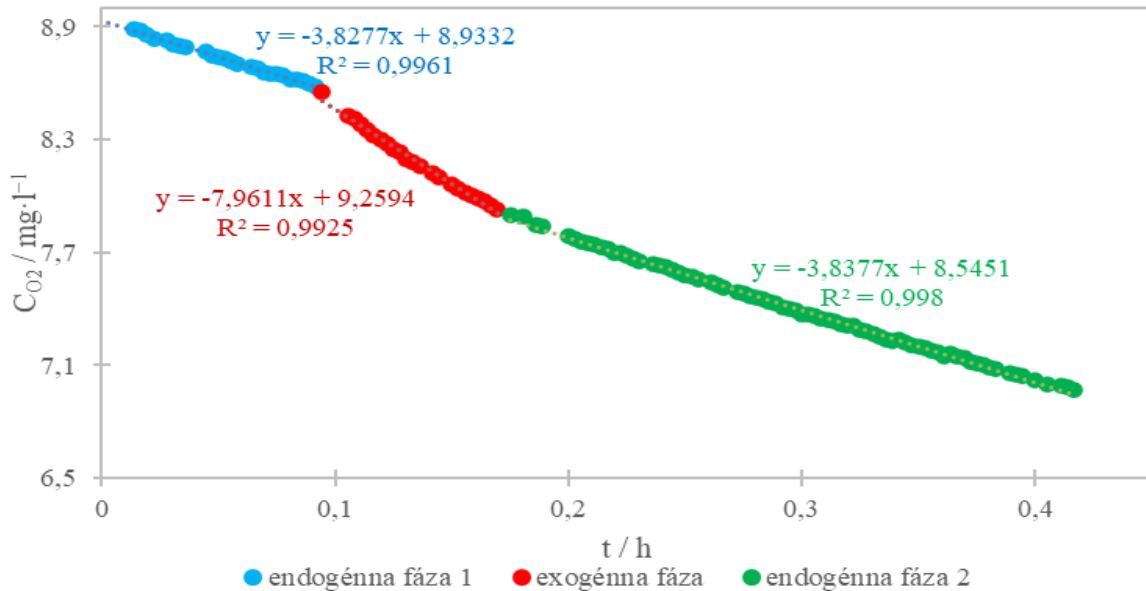
	$k$ ( $g^{1-n} \cdot kg^{-1} \cdot l^n$ )	$n$ (-)	Koeficient korelácie
Direct Blue 290	0,0203	16,99	0,9234
Direct Yellow 132	0,1600	2,891	0,9436
OV PS	0,1602	1,500	0,7370
OV BS	1,3320	0,005	0,8855

Z výsledkov koeficientu korelácie, môžeme povedať, že pre vzorky roztokov farbív a OV BS, je vhodnejšia na opis procesu adsorpcie Freundlichovej izotermy. Pre vzorku OV PS je vyššia hodnota koeficientu korelácie pri Langmuirovej izoterme, ale vzhľadom k tomu, že pre túto vzorku nie je výrazný rozdiel v koeficientoch korelácie pre obe izotermy, ako pri ostatných vzorkách, je vhodná aj Freundlichova izoterma. Pre roztok farbiva Direct Blue 290 vôbec nevyhovovala Langmuirova izoterma, pretože použitým algoritmom sme nedokázali nájsť vyhovujúce parametre tak, aby bol koeficient korelácie v rozsahu od 0 po 1. Hodnoty parametrov Freundlichovej izotermy je možné použiť pre návrh adsorpčného zariadenia.

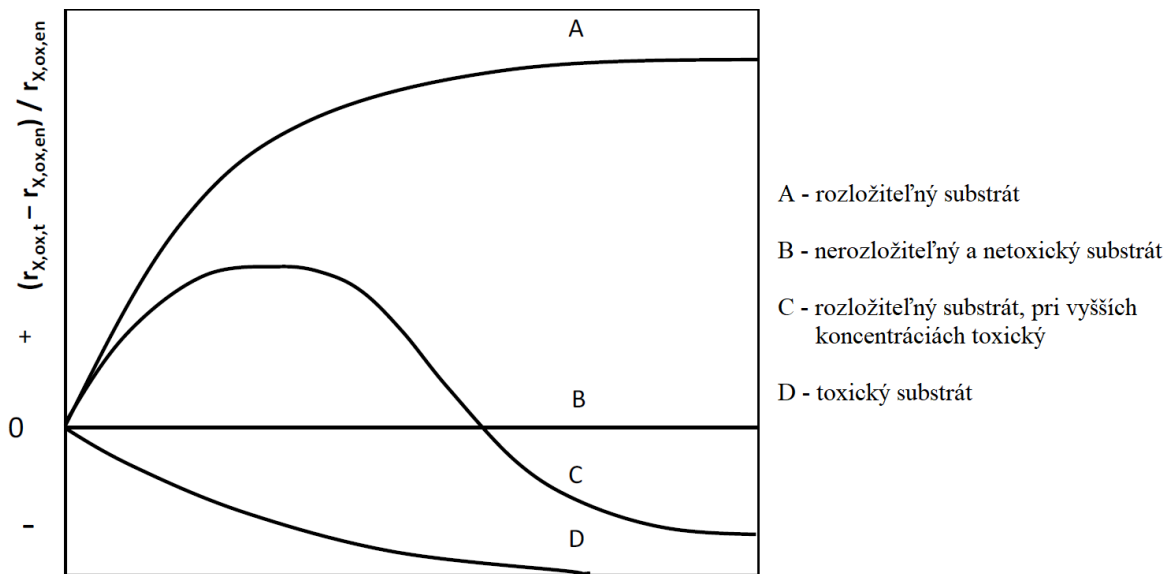
Pri spracovaní výsledkov na posúdenie biologickej rozložiteľnosti sme na základe dát z oximetra zostrojili respirogramy, ktoré predstavujú časovú závislosť koncentrácie rozpusteného kyslíka pri danej koncentrácii vzorky. Napríklad na Obr. 3 je respirogram pre vzorku OV PS pred procesom adsorpcie pri prídavku 1 ml. Vidíme, že po prídavku

exogénneho substrátu v čase 5 minút (0,08 h) respiračná rýchlosť bolo inhibovaná, klesala výraznejším trendom.

Z takýchto respirogramov sme odčítavali respiračných rýchlosti v endogénnej a exogénnej fáze, ktoré predstavovali smernice jednotlivých lineárnych úsekov. Z vypočítanej exogénnej rýchlosti sme zostrojili závislosť pomeru substrátovej rýchlosti a endogénnej rýchlosti od koncentrácie substrátu a vizuálne sme porovnali obr. 4.



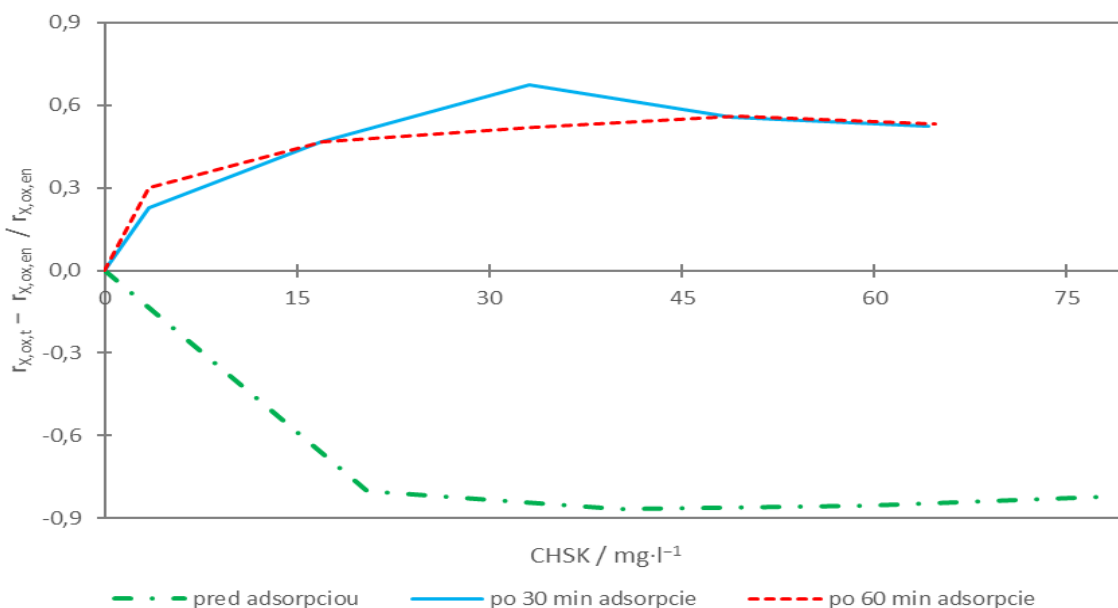
**Obr. 1:** Respirogram pre vzorku OV PS pred procesom adsorpcie pri prídavku 1 ml



**Obr.4.** Závislosť pomeru exogénnej a endogénnej respiračnej rýchlosti od koncentrácie substrátu

Napríklad na obr.5 sú znázornené závislosti pomeru substrátovej rýchlosti a endogénnej rýchlosti od koncentrácie substrátu pre vzorku OV PS pred a po procese adsorpcie. Vidíme, že krivka pred adsorpciou podobá krivke D z obr. 4, ktorá predstavuje toxický substrát, teda biologicky nerozložiteľný. Krivka pre 30 minútovú adsorpciu na obr. 5 je podobná s krivkou,

ktorá opisuje biologicky rozložiteľný substrát ale pri vyšších koncentráciách toxický. Ak trval proces adsorpcie 60 minút, tak vidíme, že toxicita sa eliminovala takmer úplne.



**Obr.5.** Závislosť pomeru substrátovej a endogénnej rýchlosti od koncentrácie substrátu pre vzorku OV PS

Zhodnotený vplyv na mikroorganizmy aktivovaného kalu ostatných vzoriek je uvedený v tab.5.

**Tab.5.** Posúdenie okamžitej biologickej rozložiteľnosti jednotlivých vzoriek pred a po procese adsorpcie v rovnovážnom čase

	pred adsorpciou	po adsorpcii
Direct Blue 290	biologicky rozložiteľný substrát	biologicky rozložiteľný substrát
Direct Yellow 132	toxický substrát	toxický substrát
OV PS	toxický substrát	rozložiteľný substrát, pri vyšších koncentráciách toxický
OV BS	rozložiteľný substrát, pri vyšších koncentráciách toxický	rozložiteľný substrát, pri vyšších koncentráciách toxický

#### 4. ZÁVERY

Z výsledkov jednotlivých experimentov vyplýva vysoká účinnosť procesu adsorpcie na adsorbent Mistron®75-6 KA pre roztoky farbív. Pri vzorkách reálnych odpadových vôd bola účinnosť nižšia a zapríčinená mohla byť práve tým, že na použitý adsorbent sa najprv naviazali zvyšky celulózy, živice a neskôr reziduálne farbivo.

Pre prípadný návrh procesu adsorpcie v praxi použitím adsorbentu Mistron®75-6 KA, sa pri výpočtoch môžu použiť parametre Freundlichovej izotermy, ktorá bola vhodnejšia na popis procesu adsorpcie.

Z respirometrických meraní bola zistená okamžitá biologická rozložiteľnosť farbiva Direct Blue 290, zatiaľ čo farbivo Direct Yellow 132 malo inhibičný vplyv na respiračnú rýchlosť na mikroorganizmy aktivovaného kalu a posúdili sme, že ide o toxický substrát, pričom adsorpciou sa inhibícia respiračnej rýchlosti neeliminuje. Podobný výsledok bol pre vzorku

OV PS, pričom adsorpciou sa toxicita znížila. Adsorpciou sa neeliminoval toxický vplyv ani vzorky OV PB.

### **ZOZNAM LITERATÚRY**

- Bodík I. a kol. (2016). Laboratórium odboru II – environmentálne technológie. Bratislava: FCHPT STU, 2016. 272 s. ISBN 978-80-89597-47-5. Kap. 2.1. Derco J. a Balážová Pijáková I., Adsorpcia
- Bodík I. a kol. (2016). Laboratórium odboru II – environmentálne technológie. Bratislava: FCHPT STU, 2016. 272 s. ISBN 978-80-89597-47-5. Kap. 3.5. Drtil M., Stanovenie biologickej rozložiteľnosti.
- Čech S., Farkáč J., Chudoba J. (1984). Jednoduchá respirometrická metóda stanovení kinetických konstant aktivovaného kalu. Vodní hospodářství 8/1984 - řada B, 215- 221.
- Gaňová P. (2019). Decolourization and detoxification of wastewater from the pulp and paper industry. Batchelour project. FCHFT SUT, Bratislava. Registration number: FCHPT- 5431-86834.
- Informačný list: Mistron75-6®KA; Imerys: Andritz Reichsstrasse 26, Graz, Rakúsko, marec 2012
- WANG X.J. – GU X.Y. – LIN D.X. – DONG F, WAN X.F. (2007). Treatment of acid rose dye containing wastewater by ozonizing-biological aerated filter. Dyes Pigments 74(3):736

# ELIMINACE MIKROPOLUTANTŮ Z ODPADNÍCH VOD – UŽITÍ KOŘENOVÝCH ČISTÍREN JAKO TECHNOLOGIE PRO ČIŠTĚNÍ ODTOKU Z ČISTÍRNY ODPADNÍCH VOD

Brunhoferová H.<sup>1\*</sup>, Venditti S.<sup>1</sup>, Hansen J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univerzita v Lucemburku, Kampus Kirchberg, 6 rue Coudenhove-Kalergi

\* email: hana.brunhoferovauni.lu

## ABSTRAKT

Mikropolutanty generované v městských aglomerátech se běžně vyskytují ve vodním prostředí, kde mohou představovat potenciální nebezpečí pro vodní organismy i pro člověka. Kořenové čistírny (KČ) jsou atraktivní alternativou pro odstranění těchto sloučenin z odpadních vod středních čistíren odpadních vod (ČOV). Za tímto účelem se projekt EmiSûre financovaný z INTERREG Greater Region snaží najít řešení ke zmírnění emisí mikropolutantů ze zařízení na čištění odpadních vod. V rámci projektu začíná tato studie pokusem o KČ s vertikálním tokem za laboratorních podmínek s cílem vybrat nejlepší substrát z hlediska eliminace mikropolutantů. Následující kroky jsou navrženy tak, aby optimalizovaly výkon KČ s vertikálním tokem, z hlediska odstraňování mikropolutantů za reálných podmínek (tj. počáteční koncentrace, sezónní změny, teplota) a zavedly první přístupy k dimenzování. Ze všech zkoumaných substrátů vykazuje aktivní biochar nejlepší výsledky při odstraňování makro- a mikropolutantů a očekává se, že bude nejvhodnějším substrátem i z dlouhodobého hlediska.

## KLÍČOVÁ SLOVA:

kořenové čistírny s vertikálním tokem; Mikropolutanty; Středně velké ČOV

## 1. ÚVOD

V posledních patnácti letech vědci zkoumali výskyt tzv. alarmujících kontaminantů, včetně farmaceutických látek v odpadních vodách (Verlicchi a Zambello, 2014). Zkušenosti ukazují, že kořenové čistírny, i když nebyly původně navrženy pro tento specifický účel, mohou odstranit mikropolutanty i s vyšší účinností než konvenční čistírny odpadních vod (Matamoros a kol. 2005 a Dotro a kol. 2017). Proto jsou KČ používány jako další krok po konvenčním zpracování odpadních vod. Mezi různými konfiguracemi KČ vykazovaly zařízení s vertikálním tokem nejvyšší účinnost odstraňování pro většinu látek (např. Diklofenak), následovaly KČ s horizontálním tokem a poté KČ s volným povrchem (Free Water Surface). V tomto projektu byly KČ s vertikálním tokem, které mohou být vhodné pro středně velké ČOV, zkoumány jako možné řešení pro čištění komunálních odpadních vod s cílem odstranit 27 mikropolutantů.

## 2. MATERIÁL A METODY

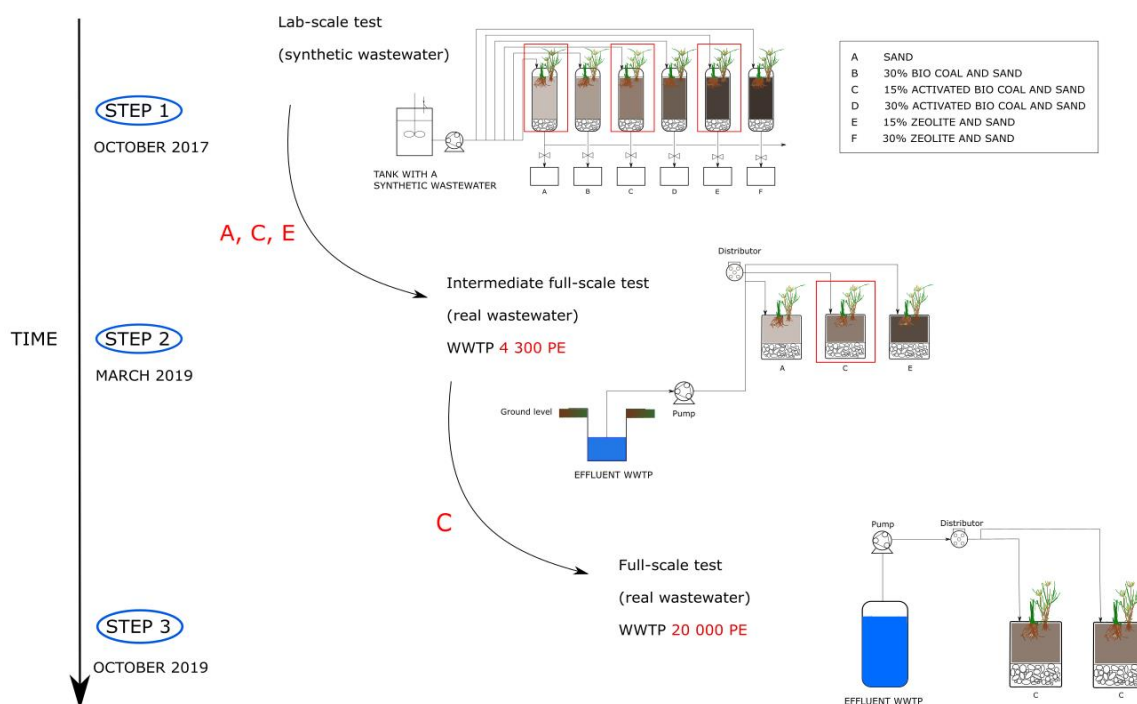
Výzkumná studie je zpracována v následujících třech krocích (viz Obr. 1):

*Krok 1: Výběr nejlepšího sorpčního materiálu v laboratorním měřítku (syntetická odpadní voda, konstantní koncentrace kontaminujících látek) - UKONČENO.* Šest identických kořenových čistíren osázených běžnými vodními rostlinami (*Phragmites australis* a *Iris pseudacorus*) je napájeno syntetickou odpadní vodou. Kolony mají následující složení substrátu: písek 100% (kolona A), biochar 30% a písek (kolona B), aktivovaný biochar 15% a písek (kolona C), aktivovaný biochar 30% a písek (kolona D), zeolit 15% a písek (kolona E) a zeolit 30% a písek (kolona F). Cílem laboratorního testu bylo vybrat nejlepší půdní materiál z hlediska odstraňování mikropolutantů ze syntetické odpadní vody.

**Krok 2: Výběr nejlepšího sorpčního materiálu v reálných podmínkách - přechodný test na vyšší úrovni, skutečná odpadní voda, kolísající vstupní koncentrace kontaminujících látek) - UKONČENO.** Tři nejúčinnější substráty z kroku 1 byly vybrány a validovány skutečnou odpadní vodou v přechodném up-scale měřítku ČOV-4300 EO za reálných podmínek. Tyto KČ jsou provozovány za podobných provozních podmínek jako KČ v laboratorním měřítku.

**Krok 3: Provoz kořenových čistíren s vertikálním tokem v reálných podmínkách (zkouška v plném rozsahu, skutečná odpadní voda, kolísající koncentrace kontaminujících látek) PROBÍHÁ.** Vybraný substrát z kroku 2 bude testován v podmínkách v plném měřítku na ČOV-20 000 EO. Dva identické kontejnery, každý se stejným substrátem, budou pracovat v alternativním režimu po dobu pozorování 9 měsíců, což umožní ověřit účinek substrátu testovaného během kroku 2, vliv teploty a povětrnostních podmínek, mění se doba relaxace mezi přítokem odpadní vody a maximální hydraulické zatížení.

K analýze obsahu makro- a mikropolutantů (testovací kytvy a HPLC-MS / MS) se pravidelně odebírají vtokové a výtokové 24 hodinové kompozitní vzorky.



Obr. 1: Projekt EmiSure.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Při pokusu o vybudování mokřadů za laboratorních podmínek bylo odstraněno 22 z 27 látek s velmi vysokou účinností (> 90%). Ze všech zkoumaných substrátů se zdá, že při odstraňování mikropolutantů je nejúčinnější směs aktivovaného biocharu a písku. Následující experimenty ukážou, jak velké množství sloučenin je odstraněno různými mechanismy odstraňování v KČ. Předpokládá se, že nejvyšší podíl na eliminaci bude mít adsorpce a biodegradace. Vzhledem k tomu, že zmíněné experimenty začaly nedávno, bude tento předpoklad později objasněn.



#### 4. ZÁVĚR

Účinnost vytvořených mokřadů z hlediska odstraňování mikropolutantů je dobře prokázána při odstraňování diklofenaku nebo karbamazepinu. Tyto sloučeniny se odstraňují s poměrně nízkou účinností z konvenčních ČOV (obě sloučeniny pod 40 %). S pomocí KČ jsou obě léčiva odstraněna s více než 95 %. Abychom zjistili, kolik mikropolutantů je odstraněno sorpcí v půdě, akumulací v rostlinách a biodegradací, jsou navrženy další experimenty.

#### PODĚKOVÁNÍ

Můj velký dík patří nejen mým vedoucím Dr. Venditti a prof. Hansenovi (spoluautoři této práce), ale rovněž strategickým partnerům projektu EmiSure (Interreg Greater Region) a syndikátům lucemburských ČOV. Jsem vděčná svým kolegům z Univerzity v Lucemburku za podporu v rámci akademických otázek a mé rodině, přátelům a partnerovi za podporu v osobním životě.

#### SEZNAM LITERATURY

- [1] Verlicchi, P. and Zambello, E (2014), How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. *Science of Total Environment*, (470-471), 1281-1306.
- [2] Dotro, G., Langergraber, G., Molle, P., Nivala, J., Puigagut, J., Stein, O., von Sperling, M. (2017), Treatment Wetlands *Biological Wastewater Treatment Series*, 7
- [3] Matamoros, V., Garcia, J., Bayona, J.M . (2005) Behavior of selected pharmaceuticals in subsurface flow constructed wetlands: a pilot-scale study. *Environ Sci Technol* (14),5449–5454.

# ANTIBIOTICKÁ CITLIVOST VYBRANÝCH PATOGENNÍCH BAKTERIÍ IZOLOVANÝCH Z NEMOCNIČNÍCH ODPADNÍCH VOD

Roulová N.<sup>1,2\*</sup>, Mořková P.<sup>2</sup>, Brožková I.<sup>2</sup>, Pejchalová M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

<sup>2</sup>Katedra biologických a biochemických věd, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

\* email: nikola.roulova@student.upce.cz

## ABSTRAKT

Cílem studie bylo zhodnotit výskyt antimikrobiální rezistence u klinicky významných patogenních bakterií v nemocničních odpadních vodách a posoudit, zda představují jejich významný zdroj. Z 52 testovaných izolátů *Pseudomonas aeruginosa* jich bylo 30,8 % hodnoceno jako multirezistentních. Z 35 vyšetřovaných izolátů *Yersinia enterocolitica* jich bylo 22,9 % hodnoceno jako multirezistentních. U vyizolovaných kmenů *Staphylococcus aureus* byla naopak zjištěna vysoká míra citlivosti a výskyt multirezistentních kmenů nebyl zaznamenán. Na základě výsledků lze nemocniční odpadní vody označit jako zdroj rezistentních bakterií, prostřednictvím něhož může docházet k jejich dalšímu šíření do prostředí.

## KLÍČOVÁ SLOVA

multirezistentní bakterie; nemocniční odpadní voda; *Pseudomonas aeruginosa*; *Staphylococcus aureus*; *Yersinia enterocolitica*

## 1. ÚVOD

V nemocničním prostředí je v důsledku intenzivního používání antibiotické terapie vyvíjen na bakteriální populaci neustálý selekční tlak (Tefaye a kol., 2019). Z tohoto důvodu jsou nemocnice považovány za významný zdroj bakterií rezistentních na antibiotika. Z nemocničních zařízení se rezistentní bakterie šíří nejenom na kolonizovaných pacientech, ale také prostřednictvím odpadní vody (Hocquet a kol., 2016). Nemocniční odpadní vody spadají do speciální kategorie odpadů, z důvodu jejich vysoké infekčnosti a toxicity a představují významné zdravotní i ekologické riziko (Lorenzo a kol., 2018). Obsahují vysoké koncentrace antimikrobiálních látek a jejich metabolitů, dezinfekčních prostředků, těžkých kovů a dalších chemikálií (Miranda a kol., 2015). Antimikrobiální látky se navíc po podání ve střevech velmi špatně vstřebávají a značná část terapeutické dávky je vyloučena močí nebo výkaly pacientů v nemetabolizované formě jako původní sloučenina (Tao a kol., 2010). I přesto jsou ale antibiotika v odpadních vodách přítomná v subinhibičních koncentracích, které výrazně ovlivňují dosud citlivé bakterie a napomáhají selekci rezistentních kmenů (Łuczkiwicz a kol., 2010).

I přes svoji specifickou povahu jsou ale nemocniční odpadní vody velmi často bez jakéhokoli ošetření přímo vypouštěny do městského kanalizačního systému a čištěny společně s komunálními odpadními vodami v městských čistírnách odpadních vod (Verlicchi a kol., 2010). V čistírnách odpadních vod dochází ke kontinuálnímu mísení bakterií rezistentních na antibiotika, genů rezistence a antibiotik a jejich reziduí. Během procesu biologického čištění odpadních vod, založeném na aktivovaném kalu, který je široce využíván v městských čistírnách odpadních vod, se vytváří ideální podmínky pro rozvoj a další šíření rezistence (Manai a kol., 2016). Přечиštěné odpadní vody vypouštěné z čistíren odpadních vod obsahují

bakterie rezistentní vůči antibiotikům, a to mnohdy ve vyšších množstvích než v původní surové odpadní vodě (Novo *et al.*, 2013).

Vzhledem k rostoucímu množství bakterií rezistentních na antibiotika je sledování a charakterizace rezistence u klinicky významných bakterií v nemocničních a městských odpadních vodách nezbytným krokem (Santoro a kol., 2015). V popředí intenzivního zájmu stojí zejména multirezistentní patogenní bakterie, neboť představují významné riziko pro veřejné zdraví (Nnadozie a kol., 2017). Jako multirezistentní jsou klasifikovány bakterie, které jsou necitlivé k nejméně jednomu antibiotiku ze tří a více antimikrobiálních skupin (Krzeminski a kol., 2019). Vysoké riziko představuje právě jejich schopnost získat rezistenci vůči širokému spektru antimikrobiálních látek, čímž se stávají prakticky neléčitelnými (Nnadozie a kol., 2017). Pro stanovení profilů mnohačetné rezistence se nejčastěji používají klasické kultivační metody, neboť umožňují fenotypovou charakterizaci bakteriálních izolátů (Manaia a kol., 2018). Získání bakteriálního kmene je neocenitelné pro schopnost odhalit expresi genů kódující mnohačetnou rezistenci, a ne pouze informovat o přítomnosti daných genů (McLain a kol., 2016).

V této studii byl hodnocen výskyt a rozmanitost antibiotické rezistence u klinicky významných patogenních bakterií izolovaných pomocí klasických kultivačních technik z nemocničních odpadních vod. Cílem bylo posoudit, zda nemocniční odpadní vody představují významný zdroj bakterií rezistentních na antibiotika, a to zejména multirezistentních. Cílovými bakteriemi byly zvoleny patogenní bakterie rodu *Salmonella* a *Campylobacter*, a dále bakterie *Yersinia enterocolitica*, *Pseudomonas aeruginosa* a *Staphylococcus aureus*.

## 2. MATERIÁL A METODY

### ODBĚR VZORKŮ

Pro mikrobiologický rozbor bylo celkem shromážděno 6 bodových vzorků nepřečištěné (surové) nemocniční odpadní vody. Vyšetřované vzorky odpadní vody byly odebírány v 5 nemocničních zařízeních odlišné velikosti. Ve čtyřech případech byla vzorkována odpadní voda v místě centrálního odtoku nemocnice. Tyto vzorky zahrnovaly odpadní vody pocházející jak ze zdravotnických, tak i technických oddělení nemocnic. Z jednoho nemocničního zařízení byly odebrány dva vzorky. První vzorek zahrnoval pouze odpadní vodu z infekčního oddělení a centrálních laboratoří nemocnice, druhý odpadní vodu z ostatních oddělení nemocnice a technických provozů. Vzorkování probíhalo v období od prosince 2019 do února 2020.

### IZOLACE A IDENTIFIKACE VYBRANÝCH PATOGENNÍCH BAKTERIÍ

Pro izolaci bakterií rodu *Salmonella* bylo 10 ml nemocniční odpadní vody inkubováno v 90 ml pufrované peptonové vody (PPV, M614 HiMedia) po dobu 18 hodin při 37 °C. Následně byl 1 ml pomnožené kultury očkovan do 10 ml média dle Mueller-Kauffmana s tetrathionátem a novobiocinem (MKTTn, CM1048B Oxoid) a médium bylo inkubováno při 37 °C po dobu 24 hodin. Současně byla pomnožená kultura z PPV očkovaná do 10 ml média dle Rappaport Vassiliadis se sójou (RVS, CM0866B Oxoid). Do dvou zkumavek bylo očkováno 0,1 ml pomnožené kultury z PPV, z nichž jedna byla inkubována při 41,5 °C a druhá při 37 °C.

Do třetí zkumavky byl očkovan 1 ml pomnožené kultury z PPV a inkubován při 37 °C. Ve všech třech případech probíhala inkubace 24 hodin. Selektivně pomnožené kultury byly vyočkovány na xylóza-lyzin-deoxycholátový agar (XLD, M031 HiMedia) a Rambach® agar (Merck KGaA) a inkubovány 24 hodin při teplotě 37 °C. Suspektní kolonie bakterií rodu *Salmonella* byly subkultivovány na masopeptonovém agaru (MSA, M1269 HiMedia) při 37 °C po dobu 24 hodin.

Pro izolaci bakterií rodu *Campylobacter* bylo 10 ml nemocniční odpadní vody inkubováno ve 100 ml bujónu dle Boltona (M1592, HiMedia) a současně ve 100 ml bujónu dle Prestona (M899, HiMedia) při teplotě 41,5 °C po dobu 48 hodin v mikroaerofilních podmínkách. Současně bylo 50 ml nemocniční odpadní vody zakoncentrováno centrifugací (4800 x g, 30 minut, 4 °C) a sediment inkubován v 10 ml bujónu dle Boltona a současně v 10 ml bujónu dle Prestona 24 hodin za jinak stejných inkubačních podmínek jako v předchozím postupu. Pomnožené kultury byly vyočkovány na modifikovaný deoxycholátový agar s aktivním uhlím a cefoperazonem (mCCDA, CM0739B Oxoid). Vedle pomnožených kultur byl na mCCDA agar přímo vyočkován i sediment po centrifugaci 50 ml vzorku (4800 x g, 30 minut, 4 °C). Inkubace mCCDA agaru probíhala při 41,5 °C po dobu 5 až 7 dnů v mikroaerofilních podmínkách. Suspektní kolonie bakterií rodu *Campylobacter* byly subkultivovány na krevním agaru Columbia (MH144 HiMedia) při stejných podmínkách jako mCCDA agar.

Pro izolaci bakterie *Yersinia enterocolitica* bylo 10 ml nemocniční odpadní vody inkubováno v 90 ml bujónu s irgasanem, tikarcilinem a chlorečnanem draselným (ITC, M1220 HiMedia) a současně v 90 ml bujónu s peptonem, sorbitolem a žlučovými solemi (PSB, M941I HiMedia) po dobu 48 hodin při 25 °C. Pomnožená kultura byla vyočkována na agar s cefsulodinem, irgasanem a novobiocinem (CIN, M843 HiMedia). Současně bylo 0,5 ml pomnožené kultury přeneseno do 4,5 ml alkalizačního roztoku KOH (0,5 g KOH ve 100 ml 0,9 % roztoku NaCl). Po 20 ± 5 sekundách alkalizace byla kultura vyočkována na CIN agar. Agary s vyočkovanou alkalizovanou i nealkalizovanou kulturou byly inkubovány při 30 °C po dobu 24 hodin. Suspektní kolonie *Yersinia enterocolitica* byly subkultivovány na trypton sójovém agaru (TSA, M290, HiMedia) při 30 °C po dobu 24 hodin.

Pro izolaci bakterie *Staphylococcus aureus* bylo 10 ml nemocniční odpadní vody inkubováno v 90 ml mozko-srdcové infuze (BHI, M210 HiMedia) s 6,5 % NaCl při 37 °C po dobu 24 hodin. Pomnožená kultura byla vyočkována na Baird-Parker agar (B-P, M043 HiMedia) a slaný agar s manitolem (MSA, CM0085 Oxoid) a inkubována při 37 °C po dobu 24 hodin. Současně bylo 100 µl nemocniční odpadní vody nebo příslušného ředění rozetřeno L-hokejkou na B-P agar a MSA a inkubováno při 37 °C po dobu 48 hodin. Na miskách bylo použito ředění 10<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-4</sup>. Suspektní kolonie bakterie *Staphylococcus aureus* byly subkultivovány na krevním agaru (KA, M834 HiMedia) při 37 °C po dobu 24 hodin.

Pro izolaci bakterie *Pseudomonas aeruginosa* bylo 100 µl nemocniční odpadní vody nebo příslušného ředění rozetřeno L-hokejkou na ceftrimidový agar (M024 HiMedia), který byl inkubován při 37 °C po dobu 48 hodin. Na miskách bylo použito ředění 10<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-4</sup>. Suspektní kolonie *Pseudomonas aeruginosa* byly subkultivovány na krevním agaru (KA, M834 HiMedia) při 37 °C po dobu 24 hodin.

Předběžná identifikace kmenů izolovaných z nemocničních odpadních vod byla provedena na základě morfologie kolonií, barvení dle Grama a dle tvorby katalázy a oxidázy. K identifikaci bakterií rodu *Salmonella* a *Yersinia enterocolitica* byl využit test na utilizaci citrátů, tvorbu indolu a hydrolýzu močoviny. Identifikace bakterií rodu *Campylobacter* proběhla na základě zkoušky růstu při 25 °C za mikroaerofilních podmínek a při 41,5 °C za aerobních podmínek. Identifikace bakterie *Staphylococcus aureus* byla provedena na základě průkazu hyaluronidázy dekapulačním testem. Identifikace *Pseudomonas aeruginosa* byla provedena dle přítomnosti pigmentu na cetrimidovém agaru a úplné hemolýzy na krevním agaru. Konečná identifikace bakteriálních izolátů byla provedena pomocí MALDI-TOF.

### RYŠETŘENÍ ANTIBIOTICKÉ CITLIVOSTI

U vybraných kmenů izolovaných z nemocničních odpadních vod bylo provedeno vyšetření citlivosti na antimikrobiální látky diskovou difúzní metodou dle standardní metodiky EUCAST (EUCAST, 2020a). Odečítání inhibičních zón bylo provedeno s pomocí šablon. Inhibiční zóny byly interpretovány podle poslední verze tabulky breakpointů (EUCAST, 2020b). Pro kontrolu kvality metody byly použity referenční kmeny *Escherichia coli* CCM 3954 (=ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* CCM 3955 (=ATCC 27853) a *Staphylococcus aureus* CCM 4223 (=ATCC 29213).

Pro vyšetření citlivosti na antimikrobiální látky bylo vybráno 52 kmenů *Pseudomonas aeruginosa*, 35 kmenů *Yersinia enterocolitica* a 14 kmenů *Staphylococcus aureus*. Pro každou patogenní bakterii byla sestavena řada 6 antimikrobiálních látek (Oxoid). Pro *Pseudomonas aeruginosa* piperacilin-tazobaktam (36 µg), ceftazidim (10 µg), meropenem (10 µg), ciprofloxacin (5 µg), gentamicin (10 µg) a amikacin (30 µg). Pro *Yersinia enterocolitica* ampicilin (10 µg), cefotaxim (5 µg), ciprofloxacin (5 µg), gentamicin (10 µg), tetracyklin (30 µg) a sulfamethoxazol-trimetoprim (25 µg). Pro *Staphylococcus aureus* cefoxitin (30 µg), ciprofloxacin (5 µg), gentamicin (10 µg), klindamycin (2 µg), erythromycin (15 µg) a tetracyklin (30 µg).

Testované izoláty byly klasifikovány do kategorií vyšetření citlivosti dle EUCAST jako C – „citlivý, standardní expozice“, I – „citlivý, zvýšená expozice“ a R – „rezistentní“ (EUCAST, 2019a).

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Z 6 vyšetřovaných vzorků nemocničních odpadních vod bylo celkem získáno 213 kmenů. Nejčastěji byla izolována *Pseudomonas aeruginosa* (88 kmenů). Dále bylo získáno 68 kmenů *Yersinia enterocolitica* a 57 kmenů *Staphylococcus aureus*. Bakterie *Pseudomonas aeruginosa* a *Yersinia enterocolitica* byly prokázány v 5 vyšetřovaných vzorcích. Zatímco bakterie *Staphylococcus aureus* byla prokázána pouze ve 2 vyšetřovaných vzorcích. Bakterie rodu *Salmonella* a *Campylobacter* nebyly izolovány z žádného vyšetřovaného vzorku.

Z celkem 88 získaných kmenů *Pseudomonas aeruginosa* jich bylo 52 vybráno k vyšetření antibiotické citlivosti. Vůči všem 6 testovaným antibiotikům byla v naší studii zjištěna rezistence. Nejvyšší míra rezistence byla zaznamenána vůči flurochinolonu ciprofloxacinu,

a to u 18 izolátů (34,6 %). Toto zjištění je mírně překvapující, neboť flourochinolony jsou obecně účinné při léčbě infekcí způsobených *Pseudomonas aeruginosa* a ciprofloxacin je považován za vůbec nejefektivnější (Łuczkiwicz a kol., 2015). Druhá nejvyšší četnost rezistence byla zaznamenána pro aminoglykosid gentamicin, a to u 17 izolátů (32,7 %). Zjištěná rezistence vůči gentamicinu koreluje s faktem, že EUCAST zrušil breakpointy u *Pseudomonas* spp. pro gentamicin, a k použití aminoglykosidů uvedl, že při léčbě systémových infekcí musí být doplněny dalším účinným antibiotikem (EUCAST, 2020b). Vzhledem k tomu, že naše studie probíhala od prosince 2019, byly inhibiční zóny pro gentamicin u *Pseudomonas aeruginosa* odečítány dle tabulek breakpointů EUCAST v. 9.0 (EUCAST, 2019b). Také ve studii Magalhães a kol. (2016) byla u 9 izolátů z nemocniční odpadní vody zaznamenána vysoká míra rezistence vůči ciprofloxacinu (78 %) a gentamicinu (78 %). Nicméně v dalších studiích nebyla u kmenů *Pseudomonas aeruginosa* izolovaných z nemocničních odpadních vod vysoká četnost rezistence vůči ciprofloxacinu a gentamicinu zaznamenána. V některých studiích byla zjištěna rezistence vůči ceftazidimu, meropenemu a amikacinu (Moges a kol., 2014; Miranda a kol., 2015; Santoro a kol., 2015; Falodun a kol., 2019). Třetí nejvyšší míra rezistence byla v naší studii zjištěna vůči karbapenemu meropenemu, a to u 16 izolátů (30,8 %), což potvrzuje celosvětový nárůst rezistence vůči karbapenemům u kmenů *Pseudomonas aeruginosa*. Tento zvyšující se trend je nesmírně znepokojující, neboť karbapenemy patří mezi nejefektivnější antibiotika při léčbě závažných infekcí způsobených *Pseudomonas aeruginosa*, a to včetně těch, způsobených multirezistentními kmeny (Rostami a kol., 2018). Vůči piperacilin-tazobaktamu, ceftazidimu a amikacinu bylo shodně rezistentních 7 kmenů (13,5 %), nejednalo se však o stejné kmeny.

U 17 kmenů *Pseudomonas aeruginosa* (32,7 %) byla zjištěna rezistence vůči 3 nebo více testovaným antibiotikům. Jako multirezistentních bylo vyhodnoceno 16 kmenů (30,8 %), z nichž 4 (7,7 %) byly rezistentní vůči všem testovaným antibiotikům, 2 kmeny (3,8 %) vůči 5 testovaným antibiotikům a 1 kmen (1,9 %) vůči 4 testovaným antibiotikům. Nejčastěji byla zaznamenána rezistence vůči 3 testovaným antibiotikům, a to u 10 izolátů (19,2 %). Výskyt multirezistentních kmenů *Pseudomonas aeruginosa* je hlášen i z dalších studií, liší se ale četností jejich výskytu. Ve studii Falodun a kol. (2019) bylo 93,2 % vyšetřovaných izolátů z nemocničních odpadních vod klasifikováno jako multirezistentních. Podobně vysoký výskyt multirezistentních kmenů (82,9 %) byl zaznamenán i v nemocniční odpadní vodě ve studii Miranda a kol. (2015). Ve studii Santoro a kol. (2015) bylo 22 % izolátů z 27 vyšetřovaných klasifikováno jako multirezistentních.

Z celkem 68 získaných izolátů *Yersinia enterocolitica* jich bylo 35 vybráno k vyšetření antibiotické citlivosti. Rezistence byla zjištěna vůči všem 6 testovaným antibiotikům. Testování antimikrobiální citlivosti kmenů *Yersinia enterocolitica* z odpadních vod nestojí v popředí zájmu, a prakticky neexistují studie, které se danou tematikou zabývají. Pro odpadní vody jsou preferovány jiné bakterie z čeledi *Enterobacteriaceae*, a to zejména *Escherichia coli*. Naproti tomu, u bakterie *Yersinia enterocolitica* je často sledován výskyt rezistence u izolátů pocházejících ze vzorků potravin, zejména pak vepřového masa.

Nejvyšší míra rezistence byla u izolátů *Yersinia enterocolitica* zaznamenána vůči ampicilinu, kdy bylo rezistentních 32 kmenů (91,4 %). Rezistence vůči  $\beta$ -laktamovým antibiotikům,

jakými jsou ampicilin nebo cefalotin, je u *Yersinia enterocolitica* velmi dobře známá (Gkouletsos a kol., 2019). Dle EUCAST je rezistence vůči ampicilinu u *Yersinia enterocolitica* přirozená (EUCAST, 2020c). Druhá nejvyšší četnost rezistence byla zjištěna pro sulfamethoxazol-trimetoprim, vůči němuž bylo rezistentních 11 kmenů (31,4 %). Dále byla zaznamenána rezistence vůči tetracyklinu (6 izolátů, 17,1 %) a ciprofloxacinu (5 izolátů, 14,3 %). Vysoká citlivost byla zjištěna vůči cefalosporinu 3. generace cefotaximu a aminoglykosidu gentamicinu, kdy byla vůči každému z antibiotik zaznamenána rezistence pouze u 2 izolátů (5,7 %).

Výsledky získané v naší studii se až na vyšší míru rezistence vůči sulfamethoxazol-trimetoprimu shodují s výskytem rezistence u kmenů *Yersinia enterocolitica* pocházejících z jiného prostředí než z odpadních vod. Kmeny *Yersinia enterocolitica* obecně vykazují vysokou míru rezistence vůči ampicilinu, a naopak vysokou citlivost ke gentamicinu, cefotaximu, ciprofloxacinu, tetracyklinu a ve většině případů i vůči sulfamethoxazol-trimetoprimu (Bonardi a kol., 2013; Fois a kol., 2018; Peng a kol., 2018; Gkouletsos a kol., 2019). Nicméně v některých studiích byl zaznamenán významný výskyt rezistence vůči sulfamethoxazol-trimetoprimu. Ve studii Ye a kol. (2015) bylo 74,3 % ze 70 kmenů izolovaných z mrazených potravin rezistentních vůči sulfamethoxazol-trimetoprimu. Izolované kmeny současně vykazovaly vysokou rezistenci vůči ampicilinu (98,6 %) a naopak vysokou citlivost k tetracyklinu, cefotaximu, gentamicinu a ciprofloxacinu. Ve studii Bonardi a kol. (2016) byla rezistence vůči sulfamethoxazol-trimetoprimu zjištěna u 25,4 % z celkem 55 vyšetřovaných kmenů vyzolovaných z vepřových mandlí. Téměř shodná míra rezistence byla zjištěna i vůči tetracyklinu (20,2 %) a ciprofloxacinu (18,2 %). Naopak vysokou citlivost vykazovaly kmeny vůči cefotaximu a gentamicinu. Rezistence vůči ampicilinu byla zjištěna u všech kmenů *Yersinia enterocolitica*.

U 8 kmenů *Yersinia enterocolitica* (22,9 %) byla v naší studii zjištěna rezistence vůči 3 a více testovaným antibiotikům, všechny tyto kmeny byly hodnoceny jako multirezistentní. U 1 kmene (2,9 %) byla zjištěna rezistence vůči všem testovaným antibiotikům a u 1 kmene (2,9 %) vůči 5 testovaným antibiotikům. Zbývajících 6 kmenů (17,1 %) bylo rezistentních vůči 3 testovaným antibiotikům. Podobně ve studii Younis a kol. (2019) bylo 23,3 % z 30 izolátů *Yersinia enterocolitica* ze syrového masa a masných výrobků klasifikováno jako multirezistentních. Současně izoláty vykazovaly vysokou citlivost na ciprofloxacin, gentamicin a cefotaxim. Výskyt rezistence vůči 3 a více antimikrobiálním látkám byl ve vysoké míře zaznamenán i v dalších studiích, nicméně v nich bylo testováno širší spektrum antibiotik (Bonardi a kol., 2013; Bonardi a kol., 2016; Peng a kol., 2018).

Z celkem 57 získaných kmenů *Staphylococcus aureus* jich bylo 14 vybráno k vyšetření antibiotické citlivosti. Rezistence byla zaznamenána pouze vůči aminoglykosidu gentamicinu, a to u 2 izolátů (14,3 %). Zbývajících 12 kmenů (85,7 %) bylo citlivých ke všem testovaným antibiotikům. Vysoká míra citlivosti u izolátů *Staphylococcus aureus* zjištěná v naší studii je poměrně překvapující. V nemocniční odpadní vodě se předpokládá přítomnost rezistentních kmenů *Staphylococcus aureus*, a to zejména tzv. meticilin-rezistentních (MRSA), jejichž výskyt je úzce spojen s nemocničním prostředím. Kromě rezistence vůči všem  $\beta$ -laktamovým antibiotikům, je u MRSA kmenů hlášena i rezistence vůči aminoglykosidům,

linkosamidům, tetracyklinům a makrolidům (Börjesson a kol., 2010; Ramessar a Olaniran, 2019). Ve studii Thompson a kol. (2013) byl na základě rezistence k cefoxitinu zjištěn vysoký výskyt MRSA kmenů v odpadních vodách ze dvou různých nemocničních zařízení (59 % a 78 %). Současně byla u izolátů zjištěna vysoká míra rezistence vůči gentamicinu, a to 62 % resp. 76 %. Vysoký výskyt MRSA kmenů byl však hlášen i v městských odpadních vodách (Börjesson a kol., 2010; Ramessar a Olaniran, 2019).

#### 4. ZÁVĚRY

Výsledky získané v této studii jenom potvrdily, jak obtížným úkolem je izolace citlivých patogenních bakterií ze silně selektivního a pro bakterie nepříznivého prostředí odpadních vod. Nicméně klasické kultivační metody nelze podceňovat, neboť jsou klíčem ke studiu fenotypu a stanovení profilů mnohačetné rezistence bakteriálních izolátů.

Výsledky této studie odhalily v nemocničních odpadních vodách přítomnost multirezistentních kmenů *Pseudomonas aeruginosa* a *Yersinia enterocolitica*. Tyto závěry jenom zdůrazňují důležitost stanovovat profily rezistence u klinicky významných patogenních bakterií, jejichž sledování je ve vodním prostředí často opomíjeno. Sledování antibiotické rezistence u kmenů izolovaných z odpadních vod je zásadní pro odhalení a porozumění rizik, které tyto organismy reálně představují pro veřejné zdraví.

Odpadní vody vypouštěné z nemocničních zařízení lze považovat za důležitý činitel, který napomáhá k šíření rezistentních bakterií do životní prostředí. Významně tomu napomáhá také skutečnost, že vypouštěné odpadní vody ve většině případů nepodléhají žádné kontrole a jejich přečištění před vypuštěním do veřejné kanalizační sítě není věnována zasloužená pozornost.

#### PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy jako účelová podpora na specifický vysokoškolský výzkum (SGS\_2020\_005).

#### SEZNAM LITERATURY

- Börjesson S., Matussek A., Melin S., Löfgren S., Lindgren P. E. (2010). Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) in municipal wastewater: an uncharted threat? *Journal of Applied Microbiology*, 108(4), p. 1244-1251.
- Bonardi S., Bassi L., Brindani F., D'Incau M., Barco L., Carra E., Pongolini S. (2013). Prevalence, characterization and antimicrobial susceptibility of *Salmonella enterica* and *Yersinia enterocolitica* in pigs at slaughter in Italy. *International Journal of Food Microbiology*, 163(2-3), p. 248-257.
- Bonardi S., Bruini I., D'Incau M., Van Damme I., Carniel E., Brémont S., Cavallini P., Tagliabue S., Brindani F. (2016). Detection, seroprevalence and antimicrobial resistance of *Yersinia enterocolitica* and *Yersinia pseudotuberculosis* in pig tonsils in Northern Italy. *International Journal of Food Microbiology*, 235, p. 125-132.
- EUCAST (2019a) Redefining susceptibility testing categories S, I and R.
- EUCAST (2019b) Breakpoint tables for interpretation of MICs and zone diameters Version 9.0.
- EUCAST (2020a) Disk diffusion method for antimicrobial susceptibility testing Version 8.0.
- EUCAST (2020b) Breakpoint tables for interpretation of MICs and zone diameters Version 10.0.
- EUCAST (2020c) Intrinsic Resistance and Unusual Phenotypes Version 3.2.
- Falodun O. I., Akinbamiro T. F., Rabiou A., G. (2019). Hospital wastewater: reservoir of antibiotic resistant *Pseudomonas* strains in Ibadan, Nigeria. *Emergent Life Science Research*, 5(1), p. 1-7.



- Fois F., Pirasa F., Torpdahl M., Mazza R., Ladu D., Consolati S. G., Spanu C., Scarano C., De Santisa E. P. L. (2018). Prevalence, bioserotyping and antibiotic resistance of pathogenic *Yersinia enterocolitica* detected in pigs at slaughter in Sardinia. *International Journal of Food Microbiology*, 283, p. 1-6.
- Gkouletsos T., Patas K., Lambrinidis G., Neubauer H., Sprague L. D., Ioannidis A., Chatzipanagiotou S. (2019) Antimicrobial resistance of *Yersinia enterocolitica* and presence of plasmid pYV virulence genes in human and animal isolates. *New Microbes and New Infection*, 32.
- Hocquet D., Muller A., Bertrand X. (2016). What happens in hospitals does not stay in hospitals: antibiotic-resistant bacteria in hospital wastewater systems. *Journal of Hospital Infection*, 93(4), p. 395-402.
- Krzeminski P., Tomei M. C., Karaolia P., Langenhoff A., Almeida C. M. R., Felis E., Gritten F., Andersen R. H., Fernandes T., Manaia C. M., Rizzo L., Fatta-Kassinos D. (2019). Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. *Science of the Total Environment*, 648, p. 1052-1081.
- Lorenzo P., Adriana A., Jessica S., Carles B., Marinella F., Marta L., Luis B. J., Servais P. (2018). Antibiotic resistance in urban and hospital wastewaters and their impact on a receiving freshwater ecosystem. *Chemosphere*, 206, p. 70-82.
- Łuczkiwicz A., Jankowska K., Fudala-Książek S., Olańczuk-Neyman K. (2010). Antimicrobial resistance of fecal indicators in municipal wastewater treatment plant. *Water Research*, 44(17), p. 5089-5097.
- Łuczkiwicz A., Kotlarska E., Artichowicz W., Tarasewicz K., Fudala-Książek S. (2015). Antimicrobial resistance of *Pseudomonas* spp. isolated from wastewater and wastewater-impacted marine coastal zone. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(24), p. 19823-19834.
- Magalhães M. J. T. L., Pontes G., Serra P. T., Balieiro A., Castro D., Pieri F. A., Crainey J. L., Nogueira P. A., Orlandi P. P. (2016). Multidrug resistant *Pseudomonas aeruginosa* survey in a stream receiving effluents from ineffective wastewater hospital plants. *BMC Microbiology*, 16(1).
- Manaia C. M., Macedo G., Fatta-Kassinos, D., Nunes, O. C. (2016). Antibiotic resistance in urban aquatic environments: can it be controlled? *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100(4), p. 1543-1557.
- Manaia C. M., Rocha J., Scaccia N., Marano R., Radu E., Biancullo F., Cerqueira F., Fortunato G., Iakovidesi I. C., Zammit I., Kampourisk I., Vaz-Moreira I., Nunes O. C. (2018). Antibiotic resistance in wastewater treatment plants: Tackling the black box. *Environment International*, 115, p. 312-324.
- McLain J. E., Cytryn E., Durso L. M., Young S. (2016). Culture-based Methods for Detection of Antibiotic Resistance in Agroecosystems: Advantages, Challenges, and Gaps in Knowledge. *Journal of Environmental Quality*, 45(2), p. 432-440.
- Miranda C. C., de Filippis I., Pinto L. H., Coelho-Souza T., Bianco K., Cacci L. C., Picão R. C., Clementino M. M. (2015). Genotypic characteristics of multidrug-resistant *Pseudomonas aeruginosa* from hospital wastewater treatment plant in Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Applied Microbiology*, 118(6), p. 1276-1286.
- Moges F., Endris M., Belyhun Y., Worku W. (2014). Isolation and characterization of multiple drug resistance bacterial pathogens from waste water in hospital and non-hospital environments, Northwest Ethiopia. *BMC Research Notes*, 7(1).
- Nnadozie C. F., Kumari S., Bux F. (2017). Status of pathogens, antibiotic resistance genes and antibiotic residues in wastewater treatment systems. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 16(3), p. 491-515.
- Novo A., Andre S., Viana P., Nunes O. C., Manaia C. M. (2013). Antibiotic resistance, antimicrobial residues and bacterial community composition in urban wastewater. *Water Research*, 47(5), p. 1875-1887.
- Peng Z., Zou M., Li M., Liu D., Guan W., Hao Q., Xu J., Zhang S., Jing H., Li Y., Liu X., Yu D., Yan S., Wang W., Li F. (2018). Prevalence, antimicrobial resistance and phylogenetic characterization of *Yersinia enterocolitica* in retail poultry meat and swine feces in parts of China. *Food Control*, 93, p. 121-128.
- Ramessar K., Olaniran A. O. (2019). Antibigram and molecular characterization of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* recovered from treated wastewater effluent and receiving surface water in Durban, South Africa. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 35(9).
- Rostami S., Farajzadeh Sheikh A., Shoja S., Farahani A., Tabatabaiefar M. A., Jolodar A., Sheikhi R. (2018). Investigating of four main carbapenem-resistance mechanisms in high-level carbapenem resistant *Pseudomonas aeruginosa* isolated from burn patients. *Journal of the Chinese Medical Association*, 81(2), p. 127-132.

- Santoro D. O., Cardoso A. M., Coutinho F. H., Pinto R. P., Vieira R. P., Albano R. M., Clementino M. M. (2015). Diversity and antibiotic resistance profiles of Pseudomonads from a hospital wastewater treatment plant. *Journal of Applied Microbiology*, 119(6), p. 1527-1540.
- Tao R., Ying G. G., Su H. C., Zhou H. W., Sidhu J. P. S. (2010). Detection of antibiotic resistance and tetracycline resistance genes in *Enterobacteriaceae* isolated from the Pearl rivers in South China. *Environmental Pollution*, 158(6), p. 2101-2109.
- Tesfaye H., Alemayehu H., Desta A., Eguale T. (2019). Antimicrobial susceptibility profile of selected *Enterobacteriaceae* in wastewater samples from health facilities, abattoir, downstream rivers and a WWTP in Addis Ababa, Ethiopia. *Antimicrobial Resistance and Infection Control*, 8(1).
- Thompson J. M., Gündoğdu A., Stratton H. M., Katouli M. (2013). Antibiotic resistant *Staphylococcus aureus* in hospital wastewaters and sewage treatment plants with special reference to methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA). *Journal of Applied Microbiology*, 114(1), p. 44-54.
- Verlicchi P., Galletti A., Petrovic M., Barceló D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389(3-4), p. 416-428.
- Ye Q., Wu Q., Hu H., Zhang J., Huang H. (2015). Prevalence, antimicrobial resistance and genetic diversity of *Yersinia enterocolitica* isolated from retail frozen foods in China. *FEMS Microbiology Letters*, 362(24).
- Younis G., Mady M., Awad A. (2019). *Yersinia enterocolitica*: Prevalence, virulence, and antimicrobial resistance from retail and processed meat in Egypt. *Veterinary World*, 12(7), p. 1078-1084.

## VPLYV PRACÍCH PROCESOV NA VÝSKYT MIKROPLASTOV V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ

Belišová N.<sup>1\*</sup>, Kučera J.<sup>1</sup>, Staňová L.<sup>1</sup>, Púček O.<sup>2</sup>, Mackuľak T.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37, Bratislava*

<sup>2</sup>*Bratislavská vodárenská spoločnosť a.s. Prešovská 48, Bratislava, 826 64, Slovenská Republika*

\*email: noemi.belisova@gmail.com

### ABSTRAKT

Mikrovlákna ako aj mikroplasty patria medzi najčastejšie diskutovanú tematiku v environmentálnych odboroch. Ich vznik a výskyt v životnom prostredí je často neoddeliteľnou súčasťou nielen priemyslu, ale aj bežných domácností. Nezanedbateľné množstvo uvoľňujúcich sa mikrovlákien pochádza z textilného priemyslu, práčovni ako aj z bežných domových pračiek. Ich vznik je podmienený mechanickou degradáciou, teplotou prania, ako aj dobou prania. Nakoľko bežná čistiareň nie je schopná zachytiť uvoľňujúce sa mikrovlákna na odtoku, tak v životnom prostredí narastá ich koncentrácia. V danej problematike sa práve zaoberáme prestupom mikrovlákien z procesov prania do životného prostredia. Medzi hlavné ciele patrí analýza odpadovej vody, odchádzajúcej z pračiek používaných v domácnosti, ako aj z konkrétnej práčovne v Bratislave, ktorá denne vyprodukuje 35-40 m<sup>3</sup> odpadovej vody, ako aj analýza filtrov, ktoré sa používajú na zachytenie práve týchto mikroplastov na odtoku zo zariadení. Výsledky analýzy odpadových vôd, filtrov ako aj konkrétneho zariadenia sú potrebné na získanie údajov o koncentráciách vnikajúcich mikroplastov a mikrovlákien do životného prostredia. Taktiež je potrebné získať informácie o účinnosti daných filtrov, ktoré sú zabudované v zariadení sušičky, nakoľko vysoká teplota sušenia podnecuje vznik väčšieho množstva uvoľňujúcich sa mikrovlákien do prostredia.

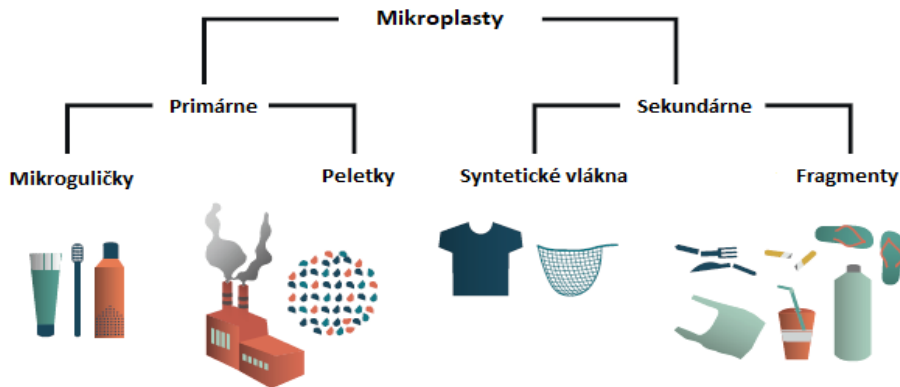
### KLÍČOVÁ SLOVA:

domácnosť; mikroplasty; mikrovlákna; pracie procesy; textilný priemysel; životné prostredie

### 1. ÚVOD

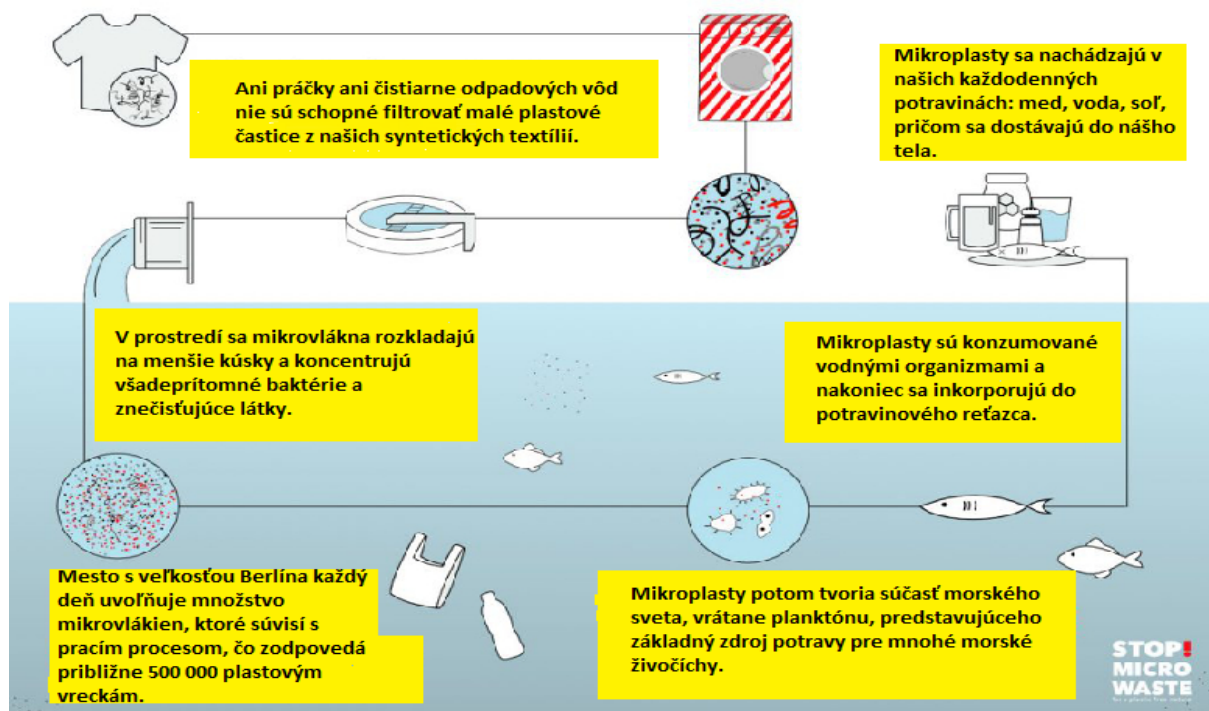
Výskyt mikroplastov a mikrovlákien v životnom prostredí sa monitoruje už od 70-tych rokov minulého storočia, kde prvý krát bol objavený mikroplast v morskom prostredí (Gasperi a kol., 2018). Prestup plastov do vodného prostredia závisí od rôznych zdrojov a ciest, kde značný vplyv má aj hustota osídlenia. Existuje niekoľko možných spôsobov uvoľňovania mikroplastov do životného prostredia, akými sú napr. čistiarene odpadových vôd (ČOV), a to mikroplasty či už z produktov osobnej starostlivosti alebo vlákien, ktoré boli uvoľnené počas procesov prania; aplikácia biomasy z ČOV na poľnohospodársku pôdu; prívaly dažďovej vody, opotrebované pneumatiky počas jazdy, uvoľňovanie rôznych druhov plastov počas priemyselnej výroby či atmosférické usadzovanie rôznych druhov vlákien (Fahrenfeld a kol., 2019). Ročne sa odhaduje 0,8 - 2,5 milióna ton mikroplastov, ktoré sa počas týchto procesov uvoľnia do životného prostredia (Wagner a kol., 2018). V poslednej dobe dochádza k vývoju nových aplikácií v oblasti technológií, pridávaním prvkov založených na nanotechnológiách, a to produkciou plastových nanokompozitov. Inováciami v technológiách plastového priemyslu, sa produkujú plasty, ktoré sú čím ďalej tým viac odolnejšie voči externým vplyvom a následnej degradácii (da Costa, 2018). Mikroplasty sú definované ako častice ktorých dlhší priemer je pod 5 mm (Mendoza, 2018). Mikrovlákna patria taktiež do tejto kategórie, avšak

ich vláknitá štruktúra hrúbka vlákna je po celej dĺžke rovnaká (Cesa a kol., 2017). Prvé syntetické vlákna boli vyrobené z polyméru prírodného pôvodu (celulózy). Celulóza je najrozšírenejším polymérom na našej planéte. Začiatok priemyselnej výroby syntetických vlákien siaha do roku 1890, kedy francúzsky gróf Hilaire de Chardonnet spustil svoj závod na výrobu „Hodvábú Chardonnet“ (Black a kol., 1968).



Obr. 2 Rozdelenie mikroplastov podľa ich pôvodu (Germanov a kol., 2018)

Narastajúca produkcia práve textilných materiálov, ktoré sú prídavkami rôznych syntetických látok zdrojom týchto mikrovlákien, (Belišová a kol., 2019; Begum a kol., 2018) predstavuje závažné riziko kontaminácie životného prostredia. Chemické látky, pridávané do textilných materiálov sú za rôznym účelom ako je zmena farby, odolnosť, pružnosť, pozmenená štruktúra samotného materiálu. Využitie textilných materiálov, či už syntetického charakteru alebo s pridaním len určitého percenta syntetickej zložky, má uplatnenie najmä pri športových odevoch, ale aj v poľnohospodárskych a zdravotníckych ochranných odevoch (Cesa a kol., 2017).



Obr. 2 Transport mikrovlákien od zdroja až životného prostredia (Hartline a kol. 2016).

Kontakt chemickej zlúčeniny uvoľňujúcej sa z plastových materiáloch spôsobuje závažné toxikologické zmeny v živých organizmoch či už v morskom alebo inom prostredí. Pracie či sušiacie procesy či už v domácnosti, alebo v práčovniach prispievajú v najväčšej miere k primárnym mikroplastom. Takýto druh mikroplastov či mikrovlákien bol analyzovaný v kale, kalových produktoch či odpadovej vode na čistiarni odpadových vôd (De Falco a kol., 2019; N. Belišová a kol., 2019). Výskyt mikrovlákien z pracích procesov je ovplyvnený rôznymi parametrami či už nastavenia zariadenia (použitá teplota prania, čas prania, počet otáčok pracieho cyklu) alebo samotného textilu (typ vlákna, štruktúra materiálu, druh vlákna) a použitých chemikálií na pranie (Hernandez a kol., 2017). Nezanedbateľným parametrom uvoľňovania mikrovlákien z praných textílií môžu byť strižné sily vlákien a zapuzdrenie samotných vlákien do jedného celku. Nakoľko mechanickým opotrebovaním dochádza k ich narušeniu, tak po určitom čase sa uvoľňuje čoraz väčšie množstvo mikrovlákien do odpadovej vody počas prania (Hernandez a kol., 2017). V zahraničí sa v poslednej dobe čoraz častejšie monitorujú odpadové vody z pracích procesov alebo práčovní či samotnej výroby textilných materiálov (De Falco a kol., 2017).

## **2. MATERIÁL A METÓDY**

Ako skúmaný objekt sme použili textil, v podobe športových dresov, so zložením 100 % polyester. Prací proces prebiehal pri teplote 40 °C, objem pracej vody bol 6 l. Odev bol praný v dvoch pracích programoch, a to v 45-minútovom a 30-minútovom bez použitia pracieho prášku. Zachytávanie odpadovej vody z pracieho cyklu bolo na filtroch s veľkosťami 1, 25 a 100 µm. Opakovanie jednotlivých programov, resp. zachytávanie na jednotlivých filtroch bolo vykonávané v 3 identických experimentoch. Každý filter, ktorý sme neskôr použili počas experimentu, bol v prvom rade odvážený na analytických váhach. Spustili sme prací program (35/45 min). Po ukončení pracieho procesu sme nádobu spolu s daným filtrom napojili na odtok, odev bol presunutý do pravej časti práčky, kde došlo k následnému vyžmýkaniu a vypúšťaniu vody do zbernej nádoby cez filter. Na filtri sa zachytával „odpad“ v podobe textilných vlákien. Filtre sa neskôr uložili do kadičiek a nechali sušiť zakryté pri laborátornej teplote 48 hodín a následne boli dosušené v sušiarňi (2 hodiny při teplote 60 °C). Zvážené boli na analytických váhach. Následne odpadová prefiltrovaná voda, bola dodatočne prefiltrovaná pomocou vákuovej filtrácie, s veľkosťou filtra 0,22 µm (MCE Membrane – Nitrocellulose membrane). Filtre po vákuovej filtrácii boli sušené 2 hodiny pri 105°C v sušiarňi a následné zvážené. Rozdiel hmotnosti filtra pred a po praní resp. pred a po vákuovej filtrácii sme ďalej uviedli pri výpočte koncentrácie mikrovlákien (mg/l). Experiment bol vykonávaný taktiež v 3 opakovaniach. Vzorka vody po vákuovej filtrácii s filtrom 0,22 µm ako aj po filtrácii s veľkosťami filtrov 1, 25 a 100 µm, bola mikroskopovaná pomocou fluorescenčného mikroskopu Nikon Eclipse Ci-L s LED zdrojom žiarenia a Nikon Plan Fluor 10x0.30 OFN25 DIC L/N1 objektívom. Obrázky boli spracované pomocou programov IC measure a IC capture. Použité bolo štyridsať násobné zväčšenie. Dominantne bola použitá modrá fluorescenčná kocka.



**Obr. 3** Zariadenie, využívané na pracie procesy (vľavo práčka (wash program) so žmýkacím programom (dry program), vľavo filtre využívané na zachytenie mikrovlákien po pracom programe.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Problém s výskytom mikroplastov v životnom prostredí sa dostáva rapídny tempom do vedeckej pozornosti. Svedčí o tom aj počet vedeckých publikácií, ktorých rast je vo vedeckých databázach exponenciálny. Viaceré odborné štúdie už dokázali, že práčky na bielizeň sú jedným zo zdrojov mikroplastov a mikrovlákien vo vodnom prostredí. V danom príspevku sme sa zaoberali uvoľňovaním vlákien zo syntetického textilu počas pracích procesov.

**Tab. 1** Namerané hodnoty počas pracích procesov športového textilu po dobu 45 a 30 minút.

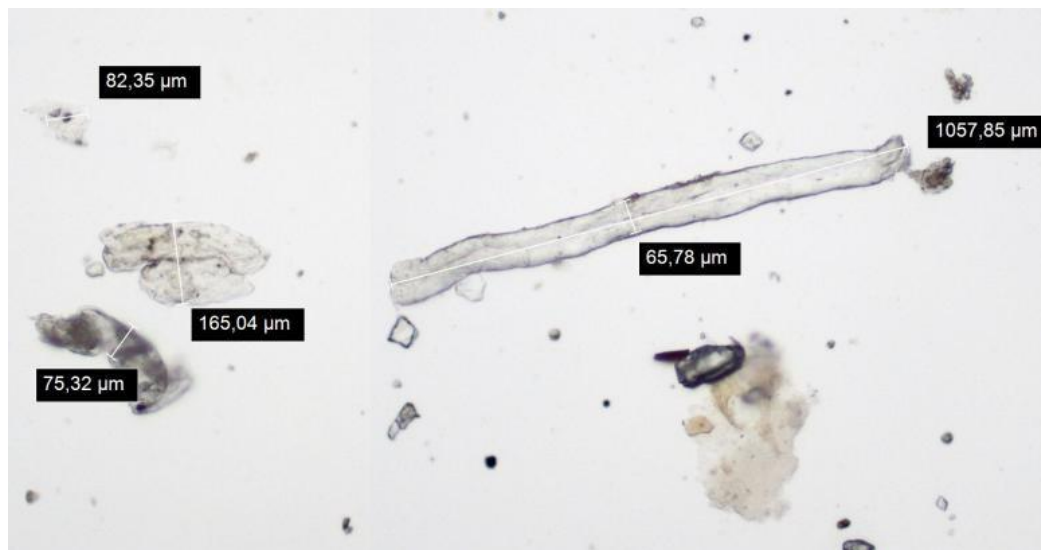
Prací cyklus 45 min		
Veľkosť filtra [ $\mu\text{m}$ ]	Rozdiel hmotností filtra pred/po praní [g]	Koncentrácia vlákien [mg/l]
1	0,0470	7,83
25	0,0255	4,25
100	0,0047	0,78
Prací cyklus 30 min		
Veľkosť filtra [ $\mu\text{m}$ ]	Rozdiel hmotností filtra pred/po praní [g]	Koncentrácia vlákien [mg/l]
1	0,0781 0,0697	13,02
25	0,0170	11,61
100		2,82

Tab. 1 znázorňuje výsledky experimentu v podmienkach prania (45 a 30 minút), ako je rozdiel hmotnosti filtrov pred a po praní a danú koncentráciu zachytených mikrovlákien pre daný typ filtra. Pozorujeme stúpajúci trend koncentrácie mikrovlákien zmeňujúcimi sa veľkosťami ôk na filtri pri dĺžke prania 45 minút. Nakoľko experiment prebiehal bez použitia pracích

prostriedkov, zachytený filtrát na filtri pozostával najmä z mikrovlákien. Toto pozorovanie bolo taktiež potvrdené pomocou mikroskopie, kde boli viditeľné jednotlivé vlákna. Pri dĺžke prania 30 minút je koncentrácia vlákien vyššia, čo však nie je podľa predpokladu, čím dlhšie pranie, tým viac uvoľnených vlákien, nakoľko pri 45 minútovom praní boli koncentrácie nižšie. Vyššie koncentrácie však mohli vzniknúť opotrebovaním textílií, nakoľko experiment prebiehal stále s rovnakými dresmi, a začal pri dĺžke prania 45 minút. Pri mechanickom trení počas prácich procesov, dochádza k uvoľňovaniu a opotrebovávaniu vlákien. Vákuová filtrácia prebiehala v experimente po 30 minútovom pracovnom procese, kde v Tab. č 2 môžeme vidieť, že koncentrácia zachytených vlákien bola pozorovaná len po filtri 100  $\mu\text{m}$ . Na Obr. 4 vidíme vlákna zachytené vo vzorke po 30 minútovom praní po filtri 100  $\mu\text{m}$ . Dĺžka vlákna je väčšia ako oko filtra, avšak vlákno je užšie ako 100  $\mu\text{m}$ , z tohto môžeme vidieť, že vlákna prechádzajú filtrami aj kolmo.

**Tab. 2** Namerané hodnoty po vákuovej filtrácii v 100 ml vzorky odpadovej vody z pracího procesu

Vákuová filtrácia - 0,22 $\mu\text{m}$ MCE Membrane – Nitrocellulose membrane		
Pracia voda po filtroch s veľkosťou [ $\mu\text{m}$ ]	Rozdiel hmotností filtra pred/po vákuovej filtrácii	Koncentrácia vlákien [mg/l]
1	0	0
25	0	0
100	0,0004	4



**Obr. 4** Mikroskopické vlákna v pravej vode po použití filtra 100  $\mu\text{m}$  a dĺžke pracího procesu 30 minút.

#### 4. ZÁVERY

Výsledky, ktoré sme v rámci tejto práce získali, vyjadrujú viacero skutočností, ktoré môžu napomôcť k lepšej stratégii boja s mikroplastami v životnom prostredí. Experiment naznačuje, že použitie filtrov za pracím procesom môže byť jeden z možných spôsobov ako z časti eliminovať prienik mikrovlákien do kanalizačného systému. Do budúca je tiež potrebné prehodnotiť, aký druh textílií je prospešnejší pre životné prostredie, nakoľko

textil na báze přírodných materiálů, nemá taký dopad ako textilie zložené zo syntetických materiálů, ako napr. uvádzané športové dresy so zložením 100 % polyesteru.

## PODĚKOVÁNÍ

Publikácia bola vytvorená v rámci projektu grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave „Monitoring a odstraňovanie fragmentov RNA vírusu SARS-CoV-2 v odpadových vodách pomocou železanov“, „Mikroplasty vo vodách Slovenska monitoring a možnosti použitia inovatívnych postupov na ich odstránenie“, a s podporu grantu mladých výskumníkov „Domácnosti ako potenciálny zdroj mikrovlákien pre životné prostredie“ a s podporou projektu APVV-19-0250.

## SEZNAM LITERATURY

- J. Gasperi, R. Wright, Dris, S. a kol.: Microplastics in air: Are we breathing it in?, *Environmental Science and Health*, 2018, s. 1-5
- L. M. Rios Mendoza, H. Karapanagioti a N. R. Álvarez: Micro(nanoplastics) in the marine environment: Current knowledge and gaps, *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2018, 1, s: 47-51
- Flavia Salvador Cesa, Alexander Turra, Julia Baruque-Ramos: Synthetic fibers as microplastics in the marine environment: A review from textile perspective with a focus on domestic washings, *Science of the Total Environment*, 2017, 598, 1116-1129
- Francesca De Falco , Emilia Di Pace, Mariacristina Cocca a Maurizio Avella: The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution, *Science Reports*, 9, 2019, 6633
- Zareena Begum a K.S. Kavi Kumar: Global Environmental Requirements—Textile Industry, Springer, 978-981-10-6295-7, 2018, 61-72
- Edgar Hernandez, Bernd Nowack and Denise M. Mitrano: Polyester Textiles as a Source of Microplastics from Households: A Mechanistic Study to Understand Microfiber Release During Washing, *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 12, 7036-7046
- Francesca De Falco, Maria Pia Gullo, Gennaro Gentile, Emilia Di Pace, Mariacristina Cocca, Laura Gelabert, Marolda Brouta-Agn\_esa, Angels Rovira, Rosa Escudero, Raquel Villalba, Raffaella Mossotti, Alessio Montarsolo, Sara Gavignano, Claudio Tonin, Maurizio Avella: Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics, *Environmental Pollution*, 236, 2017, 916-925
- João Pinto da Costa: Micro- and nanoplastics in the environment: Research and policymaking, *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2018, 1,12 -16
- N. Belišová, B. Kožárová, J. Kučera, A. Vojs-Staňová, R. Grabic, T. Mackuľak: Vplyv mikroplastov na výskyt liečiv a drog v odpadových vodách. In *Voda 2019 [elektronický zdroj] : zborník prednášiek a posterových sdělení z 13. bienální konference CzWA. Poděbrady, ČR, 18. - 20. září 2019.* 1. vyd. Brno : CzWA service, 2019, 232-240
- W.B. Black a J. Preston, *Man-Made fibers*, 1968, 2, 297
- Kyung Eun Lee, *Environmental Sustainability in the Textile Industry*, 2017, *Textile Science and Clothing Technology*, 978-981-10-2639-3
- Hua Deng, Ren Wei, Wenya Luo, Lingling Hu, Bowen Li, Ya'nian Di, Huahong Shi, Microplastic pollution in water and sediment in a textile industrial area, *Environmental Pollution*, 2019, 258,
- N.L. Fahrenfeld, Georgia Arbuckle-Keil, Nasrin Naderi Beni, Shannon L. Bartelt-Hunt: Source tracking microplastics in the freshwater environment, *Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 112, 248-254
- M. Wagner, S. Lambert: Freshwater Microplastics, Emerging Environmental Contaminants?, 2018, 3-8, ISBN 978-3-319-61614-8
- N. Belišová, J. Kučera, N. Bachratá, T. Mackuľak: Occurrence of Microplastics during Washing Processes. In *11th Eastern European Young Water Professionals Conference, 1.-5.10.2019, Praha: Book of Abstracts.* 1. vyd. Praha University of Chemistry and Technology, 2019, 1-2
- HARTLINE, N. L. et al. 2016. Microfiber Masses Recovered from Conventional Machine Washing of New or Aged Garments. In *Environmental Science & Technology*. ISSN 0013-936X, vol. 50, no. 21, p. 11532-11538.
- GERMANOV, E. S. et al. 2018. Microplastics: No Small Problem for Filter-Feeding Megafauna. In *Trends in Ecology & Evolution*. ISSN 0169-5347, vol.33, no.4, p. 227-232.



## PRÍPAD ALACHLOR – ÚČEL, TOXICITA, ODSTRAŇOVANIE

Čižmárová O.\* , Kollárová K., Derco J.

*Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, Bratislava 81243*

*\*email: oli.cizmarova@gmail.com*

### ABSTRAKT

Predkladaná práca sa v teoretickej časti zameriava na problematiku toxicity pesticídu alachlóru, jeho vplyvu na vodné a suchozemské ekosystémy, necieľové organizmy, na človeka a stručne sa venuje legislatíve pesticídov na úrovni EU a SR. V experimentálnej časti bol študovaný pesticíd alachlór degradovaný rôznymi oxidačnými procesmi. Toxicita pôvodnej látky a jej degradačných produktov bola vyhodnotená testami na horčici bielej a cibuli kuchynskej. Za účelom posúdenia vplyvu na MO aktivovaného kalu boli vykonané respirometrické merania. Z výsledkov je možné vyhodnotiť, že degradácia alachlóru procesom  $O_3/pH = 10$  viedla k produkcii menej toxických látok, v porovnaní s pôvodným pesticídom.

### KLÚČOVÉ SLOVÁ

alachlór, ekotoxicita, ozón, pesticídy

### 1. ÚVOD

“Water and air, the two essential fluids on which all life depends, have become global garbage cans.”

Jacques-Yves Cousteau

Od polovice 50. rokov 20. storočia používanie pesticídov každý rok nepretržite stúpa, takže celkové množstvo používaných účinných zložiek pesticídov sa teraz pohybuje na hodnote okolo 2,5 milióna kilogramov ročne. Pesticídy spolu s hnojivami zohrávajú v poľnohospodárstve dôležitú úlohu a prispievajú k zvyšovaniu celosvetovej výroby potravín, majú však aj výrazne negatívny vplyv na životné prostredie. Pesticídy spôsobujú vážne poškodenia vodných ekosystémov. Viac ako 98 % aplikovaných insekticídov a 95 % herbicídov nezasiahne cieľového škodcu ale prechádza ďalej a poškodzuje prostredie, vodné ekosystémy, vzduch, pôdu a necieľové organizmy často opel'ovače, užitočné vtáky, pôdne organizmy a pod. Hoci EÚ má limity pre rezíduá pesticídov v potravinách a vode, pri ich definovaní sa doteraz nezohľadňujú dôležité skutočnosti: dlhodobý vplyv a kombinačný efekt viacerých chemikálií a stresových faktorov, ktoré sú bežné v súčasných potravinách a každodennom živote (Sousa et al., 2018).

Alachlór (2-chloro-N-(2,6-dietylfenyl)-N-(metoxymetyl)acetamid), ktorý patrí medzi chlóracetanilidové herbicídy sa používa pri kontrole tráv a buriny v kukurici, arašidoch, sóji a iných plodinách. Alachlór patril k najčastejšie používaným herbicídom v USA. V roku 1990 bolo použitých vyše 22 000 ton tohto pesticídu. Herbicídne účinky alachlóru sa prejavujú dvoma mechanizmami: alachlór obmedzuje schopnosť rastliny produkovať rastové proteíny, a tiež narúša nárast dĺžky koreňov (Xu et al., 2001). Alachlór patrí do Zoznamu nebezpečných látok relevantných pre SR, ktorý bol vypracovaný v rámci Programu znižovania znečistenia vôd škodlivými a obzvlášť škodlivými látkami, a tiež patrí k pozorovaným látkam uvedením v smernici 2015/495/EU a prioritným látkam uvedeným v smernici 2013/39/EU. V roku 2017 bol „Státním zdravotným ústavom cíleného šetření pitných vod“ uskutočnený monitoring

zameraný na vybraný okruh 21 pesticídnych látok a ich metabolitov v reprezentatívnej vzorke viac než 170 vodovodov vo všetkých krajoch ČR. Limitné hodnoty boli prekročené v 18 prípadoch (jar) a v 13 prípadoch (jeseň), pričom limitná koncentrácia alachlóru ( $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) bola pri väčšine odberov niekoľkonásobne prekročená (Kotal et al., 2017). V roku 2002 spotreba alachlóru v SR predstavovala 80 297 kg. Alachlór je potenciálny ľudský karcinogén. Aj keď presné účinky alachlóru nie sú známe, potvrdené sú jeho účinky ako karcinogénu u zvierat. Početné štúdie na laboratórnych zvieratách preukázali, že po konzumácii alachlóru sa objavili žalúdočné a nosné nádory a nádory štítnej žľazy. Priamy kontakt s alachlórom sa u ľudí prejavil alergickou kožnou reakciou, ktorá prerástla do senzibilizácie kože. Alachlór je taktiež preukázateľne toxický pre ryby a môže zanechávať dlhodobé zmeny vo vodných ekosystémoch, a okrem toho sa kumuluje vo vegetatívnych častiach rastlín (Tsaboula et al., 2016).

Ozón reaguje s anorganickými a organickými zložkami rôznymi mechanizmami: priamou ozonizáciou molekulárneho ozónu alebo nepriamo, produkciou radikálových intermediátov. Hydroxylový radikál ( $\text{HO}^\bullet$ ) má vyšší redoxný potenciál (2,8 V) než ozón (2,07 V), a so znečistením reaguje neselektívne, za vysokých reakčných rýchlostí. Okrem hydroxylového radikálu sú produkované aj iné reaktívne kyslíkové intermediáty: superoxidové radikálové anióny  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , hydroperoxylové radikály  $\text{HOO}^\bullet$  a organické peroxylové radikály  $\text{ROO}^\bullet$ , ktoré sa tiež podieľajú na nepriamych reakciách pri ozonizácii a AOPs procesoch na báze ozónu (Beltrán, 2003).

Úlohou testov toxicity je zistenie alebo odhad možného toxického vplyvu testovaných látok na živé organizmy. Ekotoxikologické testy sú nešpecifické, čo znamená, že zachytávajú celkové toxické účinky všetkých látok prítomných v testovaných vzorkách bez bližších informáciách o ich zložení alebo chemickej štruktúre.

## 2. MATERIÁL A METÓDY

Proces ozonizácie ( $\text{O}_3$ ), ozonizácie pri zvýšenom pH ( $\text{O}_3/\text{pH}=10$ ) a modifikovanej ozonizácie ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ) prebiehal v ozonizačnom reaktore s vonkajšou recirkuláciou reakčnej zmesi s objemom 3,5 l a výškou 1 m, s recirkuláciou  $150 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ . Použitý generátor ozónu bol značky LifeTech, s maximálnou produkciou ozónu  $5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ , nastavený na 50 % maximálnej produkcie. Prietok kyslíka na produkciu ozónu bol  $40 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ , laboratórna teplota bola  $20^\circ\text{C}$ . Čas ozonizácie bol 180 a min. Sledovaným parametrom, ktorý indikoval účinnosť procesu ozonizácie bola koncentrácia chloridov a účinnosť využitia ozónu v reaktore. Koncentrácia chloridov bola stanovená argentometrickou titráciou.

Testy sub-akútnej toxicity na horčici bielej (*Sinapis alba*) boli vykonané podľa metódy, ktorá je popísaná v OECD Guidelines 208: „*Terrestrial plants, Growth tests*“ (OECD 208, 2003). Testy boli realizované v plastových Petriho miskách s priemerom 10 cm v troch paralelách. Do Petriho misky sme pipetovali 5 ml roztoku riediacej vody a pozorovanej látky v pomere 1 : 1, ktorý bol upravený na  $\text{pH} = 7$ . Následne sme vložili filtračný papier, na ktorý sme poukladali 30 semien horčice bielej. Po 72 hodinách sme odmerali dĺžku korenkov každej rastliny.

Na test toxicity na cibuli bielej (*Allium cepa*) sme pre každú vzorku použili 6 skúmaviek, kde sme umiestnili cibulky s naklíčenými korenkami tak, aby boli ponorené v skúmanom roztoku. Cibulky sme nechali klíčiť 7 dní na svetlom mieste pri laboratórnej teplote. Po skončení experimentu sme zmerali dĺžky narastených korenkov s presnosťou na 1 mm a úbytok biomasy sušenej pri teplote 105 °C.

Za účelom vyhodnotenia reakčnej kinetiky vykonaných experimentov sme experimentálne údaje spracovali pomocou rovníc nultého(1), prvého (2) a druhého (3) poriadku:

$$S_t = S_0 - k_0 t \quad (1)$$

$$S_t = S_0 \exp(-k_1 t) \quad (2)$$

$$S_t = \frac{S_0}{(1+S_0 k_2 t)} \quad (3)$$

kde :

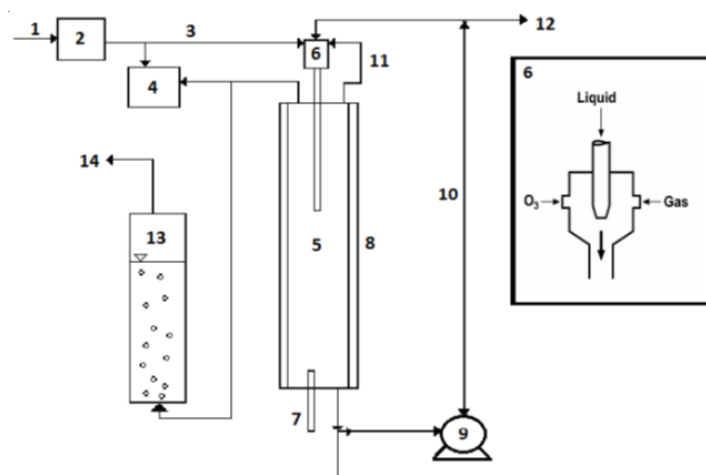
$S_t$  ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) – hodnota koncentrácie sledovanej zlúčeniny v čase  $t$ ,

$S_0$  ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) – hodnota koncentrácie sledovanej zlúčeniny v čase 0,

$k_0$  ( $\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ );  $k_1$  ( $1/\text{h}$ );  $k_2$  ( $1/\text{g} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{h}$ ) sú rýchlostné konštanty pre kinetiku nultého, prvého a druhého rádu.

Na respirometrické meranie bola použitá kyslíková banka tzv. "kyslíkovka" s objemom 300 ml, ktorá bola naplnená aktivovaným kalom ( $X_c = 1 \text{ g/L}$ ;  $\theta_x = 10 \text{ d}$ ), premiešavaná a prevzdušňovaná. Keď koncentrácia kyslíka stúpila na hodnotu približne 8 mg/L bola do kyslíkovej banky vložená sonda a pomocou oximetra (Multi 3510 IDS – WTW) bol sledovaný pokles koncentrácie kyslíka približne 5 minút (endogénna fáza), následne bola do systému vstreknutá pozorovaná látka (exogénna fáza) a pokles koncentrácie kyslíka bol pozorovaný ďalších 30 min.

$$\text{inhibícia MO} = 1 - \frac{r_{X,ox,t}}{r_{X,ox,en}} * 100 \% \quad (4)$$

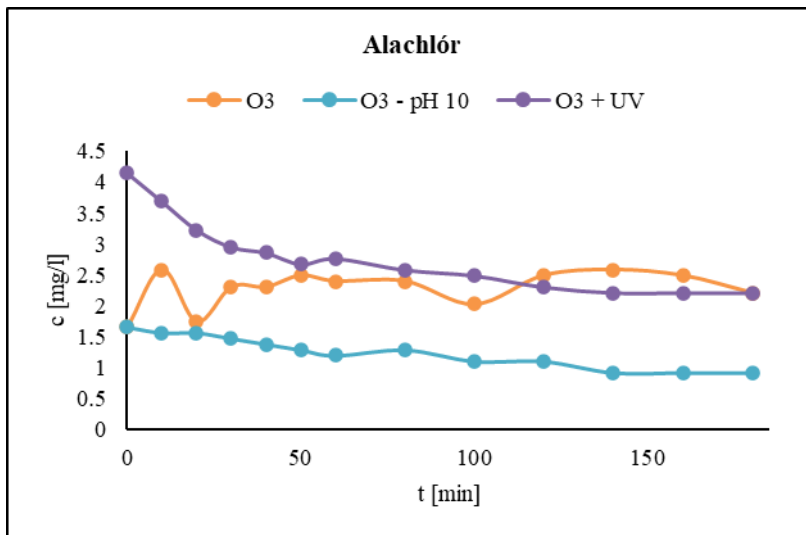


**Obr. 1:** Schéma ozonizačného reaktora s vonkajšou recirkuláciou reakčnej zmesi. 1 – prívod kyslíka, 2 – generátor ozónu, 3 – zmes kyslíka a ozónu, 4 – detektor koncentrácie ozónu v plynnej fáze, možnosť merania vstupu, alebo výstupu z reaktora, 5 – ozonizačný reaktor, 6 – Venturiho ejektor, na pravej strane detailný

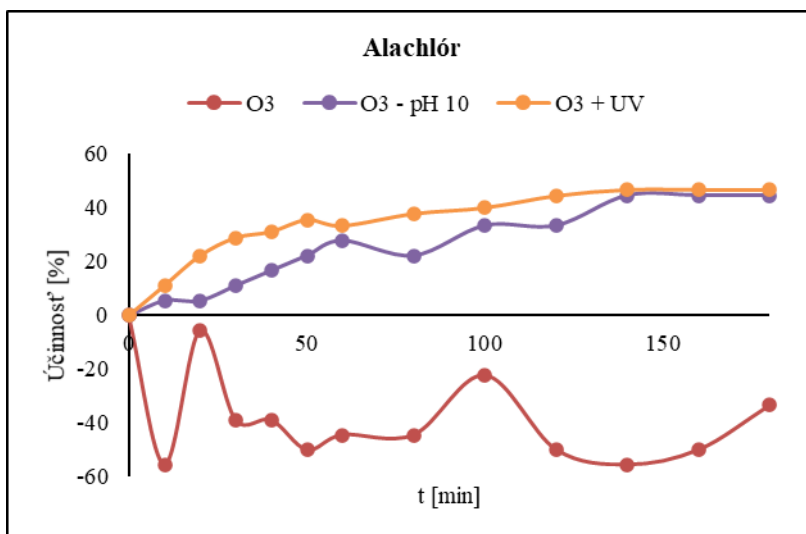
pohľad, 7 - UV lampa, 8 – temperovací plášť, 9 – čerpadlo, 10 – vonkajšia recirkulácia reakčnej zmesi, 11 – recirkulácia plynu z hlavy reaktora, 12 – vzorkovanie, 13 – kolóna na deštrukciu nezreagovaného ozónu naplnená roztokom KI, 14 – výstup plynnej zmesi

### 3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z výsledkov vyplýva, že pri degradácii alachlóru bola, spomedzi sledovaných, najúčinnnejším procesom ozonizácia pri pH = 10 (Obr. 2 a 3), kde bol predpokladaný mechanizmus degradácie alachlóru nepriamou ozonizáciou, t.j. za produkcie radikálových intermediátov. Degradácia alachlóru systémom O<sub>3</sub>/(pH = 10) prebiehala podľa druhého poriadku reakčnej kinetiky (Tab. 1). Druhým najúčinnnejším procesom bola ozonizácia kombinovaná s UV žiarením. V prípade ozonizácie nebol pozorovaný pokles koncentrácie chloridov počas 180 minút reakcie, a tiež nebolo možné vyhodnotiť reakčnú kinetiku tohto procesu. Predpokladom je, že alachlór nebol procesom ozonizácie degradovaný, fluktuácia koncentrácie chloridov mohla byť spôsobená obmedzenou rozpustnosťou alachlóru vo vode.

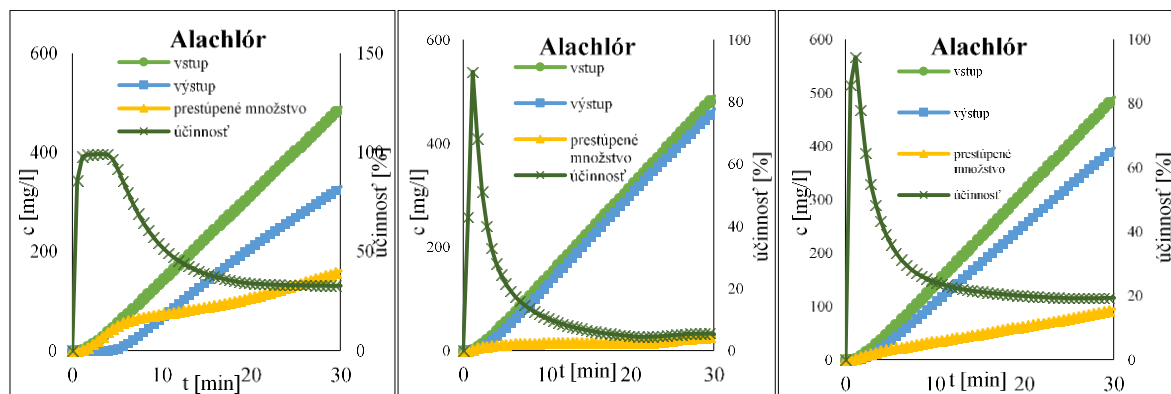


**Obr. 2:** Stanovené koncentrácie chloridov pri degradácii alachlóru procesmi ozonizácie (O<sub>3</sub>), ozonizácie pri zvýšenom pH (O<sub>3</sub>/pH=10) a modifikovanej ozonizácie (O<sub>3</sub>/UV).



**Obr. 3:** Účinnosť odstraňovania chloridov pri degradácii alachlóru procesmi ozonizácie (O<sub>3</sub>), ozonizácie pri zvýšenom pH (O<sub>3</sub>/pH=10) a modifikovanej ozonizácie (O<sub>3</sub>/UV)

Účinnosť procesov, použitých pre degradáciu alachlóru, bola vyhodnotená aj z hľadiska využitia dodaného ozónu (Obr. 4). Najvyššiu účinnosť využitia dodaného ozónu (33%) sme pozorovali pri procese ozonizácie ( $O_3$ ), čo však nekoreluje s účinnosťou procesu, stanovenou nepriamo cez koncentráciu chloridov. Účinnosť využitia ozónu pri procese ( $O_3/pH=10$ ) bola len 5% a pri procese  $O_3/UV$  20%. Pozorované nízke účinnosti využitia ozónu súvisia aj s nízkou koncentráciou (1 mmol/L) degradovaného alachlóru v roztoku.

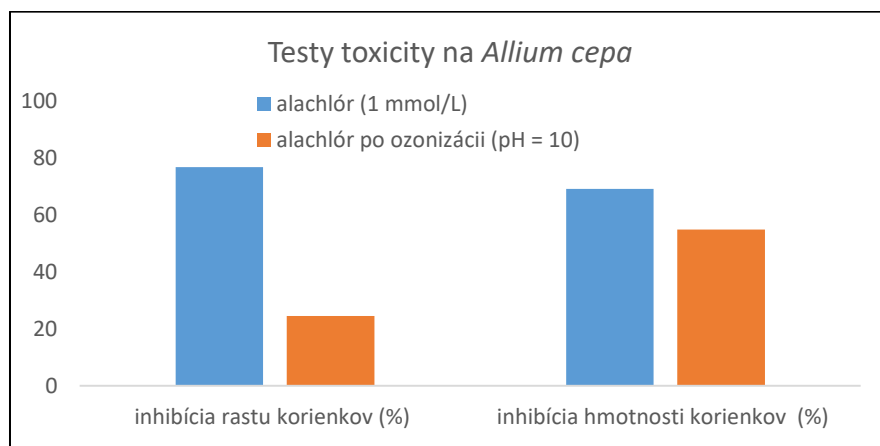


**Obr. 4:** Vstupné a výstupné hodnoty koncentrácie ozónu, prestúpené množstvo ozónu a účinnosť využitia ozónu pri degradácii alachlóru procesmi  $O_3$ ;  $O_3/pH=10$  a  $O_3/UV$ .

**Tab.1:** Hodnoty koeficientov korelácie a kinetických konštánt pri degradácii alachlóru procesmi ozonizácie pri zvýšenom pH ( $O_3/pH=10$ ) a modifikovanej ozonizácii ( $O_3/UV$ ).

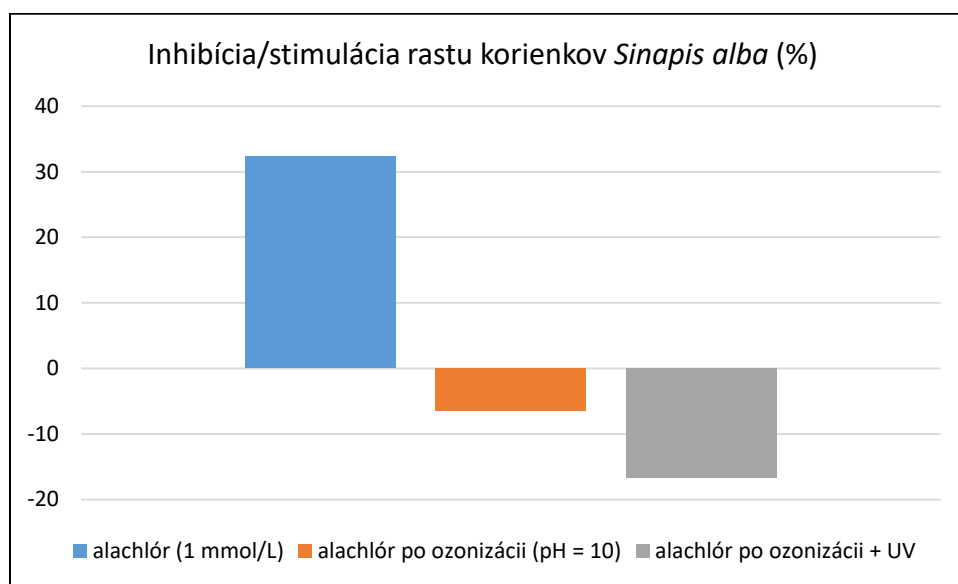
	$k_0$ ( $g/m^3 \cdot h$ )	$R_{yx}$	$k_1$ (1/h)	$R_{yx}$	$k_2$ ( $1/g \cdot m^3 \cdot h$ )	$R_{yx}$
ozonizácia (pH = 10)	0,291	0,964	0,228	0,976	<b>0,175</b>	<b>0,982</b>
ozonizácia/UV	0,873	0,870	0,309	0,915	<b>0,107</b>	<b>0,949</b>

Ekotoxicitu herbicídu alachlóru a získaných degradačných produktov sme vyhodnotili testami na horčici bielej a cibuli kuchynskej. Test toxicity na cibuli kuchynskej (*Allium cepa*) je založený na pozorovaní inhibície rastu koreňkov po 7dňovej expozícii cibuliek skúmanou látkou v porovnaní s kontrolou (bez prítomnosti toxikantu). Získané výsledky (Obr. 5) indikujú, že toxicita degradačných produktov procesu ozonizácie pri pH 10 (inhibícia rastu koreňkov 24%; úbytok biomasy 54%) je nižšia než toxicita pôvodnej látky (inhibícia rastu koreňkov 77%; úbytok biomasy 69%).



**Obr. 5.** Inhibícia rastu koreňkov cibule kuchynskej (%) a úbytok biomasy (%), pozorované pri testoch toxicity roztokov alachlóru (1 mmol/L) a produktov degradácie alachlóru procesom  $O_3/pH = 10$ .

Test toxicity na horčici bielej (*Sinapis alba*) je založený na pozorovaní inhibície klíčivosti semien, resp. rastu koreňkov po 3 dňovej expozícii semien horčice skúmanou látkou v porovnaní s kontrolou (bez prítomnosti toxikantu). Získané výsledky (Obr. 6) ukazujú, že pôvodný pesticíd alachlór má inhibičný vplyv (32%) na klíčivosť semien a rast koreňkov a degradačné produkty nepriamej ozonizácie alachlóru majú stimulačný efekt na rast koreňkov a klíčivosť semien horčice bielej. Produkty procesu  $O_3/pH = 10$  vykazujú 6% stimuláciu a produkty procesu  $O_3/UV$  17% stimuláciu klíčivosti semien a rastu koreňkov horčice bielej v porovnaní s kontrolou.



**Obr. 6.** Inhibícia resp. stimulácia rastu koreňkov horčice bielej (%) pozorovaná pri testoch toxicity roztokov alachlóru (1 mmol/L) a produktov degradácie alachlóru procesmi  $O_3/pH = 10$  a  $O_3/UV$ .

Pre posúdenie vplyvu alachlóru na proces aktivácie boli vykonané respirometrické merania s mikroorganizmami (MO) aktivovaného kalu. V Tab. 2 sú zhrnuté parametre, vypočítané zo získaných respirogramov, kde V je objem nástreku; S koncentrácia substrátu;  $r_{V,ox,en}$  objemová endogénna respiračná rýchlosť;  $r_{X,ox,en}$  špecifická endogénna respiračná rýchlosť;  $r_{X,ox,t}$  celková respiračná rýchlosť;  $r_{X,ox}$  exogénna respiračná rýchlosť a inhibícia MO (%) je vypočítaná podľa rovnice (4). Z výsledkov (Tab. 2) je možné vyhodnotiť, že degradácia alachlóru systémom  $O_3/pH = 10$  viedla k produkcii takých látok, ktoré mali väčší inhibičný vplyv na MO aktivovaného kalu (23%) než pôvodná pesticídna látka (10%).

**Tab. 2.** Namerané a vypočítané údaje získané z respirometrických meraní s aktivovaným kalom a exogénnymi substrátmi alachlórom (1 mmol/L) a produktami degradácie alachlóru systémom  $O_3/pH = 10$ .

	V (mL)	S (mg <sub>CHSK</sub> /L)	$r_{V,ox,en}$ (mg <sub>O<sub>2</sub></sub> /L·h)	$r_{X,ox,en}$ (mg <sub>O<sub>2</sub></sub> /g·h)	$r_{X,ox,t}$ (mg <sub>O<sub>2</sub></sub> /g·h)	$r_{X,ox}$ (mg <sub>O<sub>2</sub></sub> /g·h)	inhibícia MO (%)
alachlór (1mmol/L)	20	2,12	7,24	5,88	5,30	-0,58	9,89
alachlór po ozonizácii (pH = 10)	20	2,94	9,96	8,74	6,70	-2,04	23,33

#### 4. ZÁVER

V predkladanej práci bola študovaná toxicita herbicídu alachlóru, a jeho degradácia procesmi ozonizácie, ozonizácie pri pH 10 a kombinovaným procesom ozonizácie s UV žiarením. Toxicita alachlóru a jeho degradačných produktov bola vyhodnotená testami na horčici bielej a cibuli kuchynskej, a ich vplyv na MO aktivovaného kalu bol vyhodnotený z meraní respirometrickej aktivity. Zo získaných výsledkov vyplýva, že produkty oxidačnej degradácie alachlóru systémami  $O_3/pH = 10$  a  $O_3/UV$  majú síce preukázateľne nižší inhibičný vplyv na rast korieňov nižších suchozemských rastlín, ale inhibujú MO aktivovaného kalu vo väčšej miere než alachlór. Proces ozonizácie pri pH = 7 nebol pri degradácii alachlóru účinný.

#### POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0656-12 a grantom STU „Program pre podporu mladých výskumníkov“ s názvom Odstraňovanie vybraných mikropolutantov kombinovanými procesmi č.1611.

#### ZOZNAM LITERATÚRY

- BELTRÁN F.J. (2003) Ozone Reactions Kinetics for WAter and Waste water Systems. Vydal: Lewis Publishers, Boca Raton, FL. ISBN 978-15-66706-29-2
- KOTAL, F.; VAVROUŠ, A.; MOULISOVÁ, A. A KOL. (2017) Výsledky první etapy národního monitorování pesticidů a jejich metabolitů v pitné vodě v České republice. In: Sýkora, V. a Kujalová, H. (eds.) Sborník 7. konference HYDROANALYTIKA (Hradec Králové, 12.–13. 9. 2017). Vydal CSLab s.r.o., Praha 2017. Str. 69–76.
- SOUSA J.C.G., RIBEIRO A.R., BARBOSA M.O., PEREIRA M.F.R., SILVA A.M.T. (2018) A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. Journal of Hazardous Materials 344: 146–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>
- TSABOULA A., PAPADAKIS E.N., VRYZAS Z., KOTOPOULOU A., KINTZIKOGLU K., PAPADOPOULOU-MOURKIDOU E. (2016) Environmental and human risk hierarchy of pesticides: a prioritization method, based on monitoring, hazard assessment and environmental fate. Environ. Int. 91: 78–93.
- XU J., STUCKI J.W., WU J., KOSTKA J., SIMS G.K. (2001) Fate of atrazine and alachlor in redox-treated ferruginous smectite. Envi. Tox. & Chem. 20: 2717–2724.

## TRBLIETKY – ZABUDNUTÉ MIKROPLASTY

Grencíková A<sup>1\*</sup>, Belišová N<sup>1</sup>, Mackuľák T<sup>1</sup>

Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU v Bratislave

\* email: a.nic.grencik@gmail.com

### ABSTRAKT

Dostupná literatúra popisuje mikroplasty ako miktoguľočky, mikrovlákná či mikroúlomky nachádzané v zložkách životného prostredia, vrátane vôd. Je tu však ďalšia skupina mikroplastov environmentálnymi štúdiami zväčša prehliadaná. Touto skupinou sú trblietky, hojne využívané napríklad v súčasnej kozmetike či umení. Trblietky sú prehliadané i v zákonných nariadeniach o regulácii mikroplastov užívaných v kozmetickom priemysle, napriek tomu, že jednoznačne spadajú pod definíciu primárnych mikroplastov. Cieľom našej štúdie je bližšie charakterizovať trblietky ako mikroplasty kompozitného zloženia, jednoducho vstupujúce do vodného cyklu, kde môžu prispievať k nárastu organického a kovového znečistenia.

### KLÍČOVÁ SLOVA

hliník; mikroplasty; organické znečistenie; trblietky; voda

## 1. ÚVOD

### Aplikácie, zloženie a veľkosti trblietok

Trblietky sa nachádzajú v širokom rade kozmetických produktov od farieb a krémov na telo po laky na nechty či rúže. Predávané sú i samotné za účelom aplikácie na tvár, dekolt či ruky. Svoje tradičné miesto nachádzajú i v umeleckých potrebách a taktiež v textilnom priemysle (Guerranti a kol., 2019).

Kvôli trblietavému efektu je zloženie trblietok častokrát pripisované rôznym kovom alebo minerálom. Avšak kovová zložka (Al, Ti, Fe alebo Bi), zodpovedná za lesk, tvorí len minoritnú časť trblietky a v niektorých prípadoch nemusí byť vôbec prítomná (Blackledge a kol., 2007). Podstatu tvorí zväčša polymérna vrstva alebo niekoľko vrstiev zložených prevažne z PET (môže byť vo forme BoPET – biaxiálne-orientovaný polyetyléntereftalát). Dostupné sú však i trblietky, ktorých základ tvorí PMMA (polymetylmetakrylát), PVC (polyvinyl chlorid), zmes epoxidových alebo fenolformaldehydových živíc (Yurtsever, 2019a). V kompozitnom zložení trblietok môžu byť prítomné i rôzne farbivá (Tagg a kol., 2019; Yurtsever, 2019b). Trblietky sú vyrábané v širokej škále veľkostí (napríklad v rozmedzí 50 – 6250 µm) či tvarov (mnohouholníky, kruhy, hviezdy, polmesiace, srdiečka,...) strihaním kompozitnej alebo čisto polymérnej fólie. Pričom zväčša platí, čím špecifickejší tvar tým väčšia veľkosť trblietky, aby bol tvar jasne rozoznateľný. Najčastejšie používané trblietky majú hexagonálny tvar a veľkosť okolo 200 µm (Blackledge a kol., 2007).

Na spotrebiteľskom trhu sú dostupné i trblietky, ktorých nosnou zložkou sú materiály z obnoviteľných zdrojov ako je napríklad regenerovaná celulóza, ktorej pôvodom je prevažne drevina Eucalyptus. Existujú i takzvané jedlé varianty trblietok, ktorých základ tvorí arabská guma, kukuričný škrob alebo cukrárenské dekorácie. Momentálne sa však jedná skôr o marginálnu skupinu trblietok, limitovanú možnosťou farbenia i finálnymi tvarmi (Yurtsever, 2019a).



### **Cesta trblietok do životného prostredia**

Malá veľkosť trblietok, dermálne oleje alebo rovnomerné elektrostatické sily spôsobujú, že sa trblietky ľahko prilepia na ľudskú pokožku a ich odstránenie si vyžaduje niekoľkonásobné opláchnutie miesta vodou. Takto jednoducho vstupujú trblietky do vodného prostredia, ktorým môže byť povrchová i odpadová voda. Trblietky môžu, podobne ako syntetické mikrovlná, do odpadovej vody vstupovať procesom prania či sušenia textílií ktoré sú trblietkami zdobené (Tagg a kol., 2019). Štúdia Tagg a kol. (2019) polemizuje o účinnosti odstránenia trblietok na čistiarňach odpadových vôd. Vzhľadom na ich chemickú kompozíciu uvádza predpoklad, že sa môžu správať podobne ako konvenčné mikroplasty, ktorých zloženie je prevažne PET (polyester/polyetyléntereftalát). Taktiež nevyklučuje koncentrovanie trblietok v kale a ich možný vstup a rozptyl v iných zložkách životného prostredia. Trblietky môžu do životného prostredia vstupovať i prostredníctvom komunálneho odpadu, kde môžu byť zachytené napríklad na odličovacích tampónoch. Taktiež môžu kontaminovať akékoľvek prostredie v ktorom sa s nimi manipuluje. Vo forenznej vede sú v špecifických prípadoch využívané ako dôkazový materiál, pretože sa môžu ľahko prenášať z jednej osoby na druhú a kontaminovať fyzické dôkazy. Forezná veda pritom prihliada na jasné zloženie, farbu a tvar trblietok (Aardahl a kol., 2005; Zellner a kol., 2009).

Použitie trblietok sa dá vo všeobecnosti označiť ako veľmi nepravidelné a v niektorých aplikáciách až sezónne, prihliadajúc na karnevaly či festivaly. Miesta konania takýchto akcií tak môžu vystupovať ako významné bodové zdroje znečistenia životného prostredia trblietkami. Avšak rovnako ako i v iných skupinách mikroplastov je potrebné možným vstupom trblietok do životného prostredia venovať väčšiu pozornosť aj z dôvodu, že ich rôzne aplikácie na spotrebiteľskom trhu sú tak rozmanité a zasahujú široké spektrum kupujúcich bez ohľadu na vek či pohlavie.

### **Možná toxicita trblietok**

Všeobecne je známe, že malý rozmer mikro až nanoplastov je zodpovedný za ich prístupnosť širokej škále živých organizmov (Grenčíková a kol., 2019). Potenciálny negatívny efekt závisí tak od ich veľkosti ako i tvaru, podobne ako je to extenzívne dokazované v prípade nanomateriálov (Sukhanova a kol., 2018). Časť literatúry zaoberajúcej sa toxicitou mikroplastov popisuje dopad sférických mikročastíc, ktoré sú dostupné i ako analytické štandardy (de Sá a kol., 2018). Trblietky sa vyznačujú tvarovou rôznorodosťou zahŕňajúcou ostré hrany, podobne ako je to u mikrofragmentov – sekundárnych mikroplastov. V dostupnej literatúre sa môžeme stretnúť s vyjadrením, že práve ostré hrany a nepravidelný tvar prispieva k vyššej toxicite (najmä z pohľadu mechanického poškodenia) sekundárnych mikroplastov pred tými primárnymi (Mak 2019). Z tohto dôvodu je možné predpokladať i výrazne negatívny dopad trblietok, ktoré svojimi ostrými hranami môžu prispievať k mechanickému poškodeniu napríklad tráviaceho traktu organizmov.

Literatúra taktiež poukazuje na lúhovanie rôznych prídavných látok z mikroplastov, ktoré môžu mať toxický efekt. Príkladom môžu byť retardéry horenia či farbivá pridávané do plastov pri ich spracovávaní. Naopak niektoré mikroplasty majú schopnosť na svojom povrchu zakoncentrovať polutanty z okolia a následne ich desorbovať vo vnútornom prostredí organizmu (Verla a kol., 2019).

V prípade trblietok a ich interakcie s polutantami prítomnými v životnom prostredí (napr. perzistentné organické) doteraz neboli vykonávané žiadne štúdie popisujúce možné uvoľňovanie aditív či sorbovanie látok z prostredia. V prípade trblietok ako kompozitných materiálov je možné predpokladať lúhovanie nie len organických látok ale i toxických kovov, ktorým môže byť napríklad hliník. V našej štúdii sa ako prví zameriavame práve na kvantifikovanie schopnosti trblietok lúhovať organické i anorganické znečistenie v prostredí deionizovanej i modelovej odpadovej vody (výluh z cigariet).

## 2. MATERIÁL A METÓDY

### Študované znečisťujúce látky a použité analytické metódy

Ako modelový polutant boli použité komerčné trblietky dostupné v bežnom papierníctve (CRAFTY CAPERS, CV/GL-28429, 6 farieb, bez bližšie uvedených údajov o zložení od výrobcu). Priemerná veľkosť trblietok bola stanovená pomocou optického mikroskopu Nikon Eclipse Ci-L s LED zdrojom žiarenia a Nikon Plan Fluor 10x0.30 OFN25 DIC L/N1 objektívom. Obraz bol premietaný z mikroskopu do počítača, kde bol spracovaný pomocou programov IC measure a IC capture. Bližšie morfológické črty boli pozorované pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu SEM JEOL 7500F. Úprava trblietok, v zmysle degradácie ich povrchu, bola vykonaná pomocou UV - C lampy (UVP 34-0007-01, 254 nm).

Ako referenčné prostredia na sledovanie lúhovania organických a kovových polutantov z trblietok boli použité demineralizovaná voda a výluh z cigaretových ohorkov a filtrov značky CAMEL v demineralizovanej vode. Cigaretové ohorky neboli bližšie charakterizované.

Parametre CHSK, hliník a fenoly vo výluhoch i referenčných prostrediach boli stanovované kvetovými testami od spoločnosti HACH LANGE za pomoci spektrofotometra HACH DR 6000.

### Pracovný postup a podmienky experimentu

#### *Degradácia trblietok germicídny UV - C žiarením*

Navážené množstvo trblietok 1g bolo rovnomerne rozmiestené na povrch sklenenej petriho misky, tak aby sa trblietky navzájom neprikryvali. Následne boli ožarované UV - C žiarením (256 nm) nepretržite 72 h. Po uplynutí tejto doby boli hneď použité v testoch sledovania možnosti lúhovania vybraných polutantov z trblietok.

#### *Príprava výluhu z cigaretových ohorkov a filtrov*

Na každý výluh boli použité 4 cigaretové ohorky respektíve cigaretové filtre (ohorky očistené od papiera a zvyšku tabaku) s priemernou hmotnosťou 0,364 g respektíve 0,163 g. Tieto ohorky boli vložené do erlenmayerových baniek a zaliate 450 ml demineralizovanej vody. Banky boli zvrchu uzavreté alobalom a ponechané bez miešania pri laboratórnej teplote 72 h. Následne bola zmes prefiltrovaná cez papierový skladaný filter a filtrát bol hneď použitý v testoch sledovania možnosti lúhovania vybraných polutantov z trblietok.

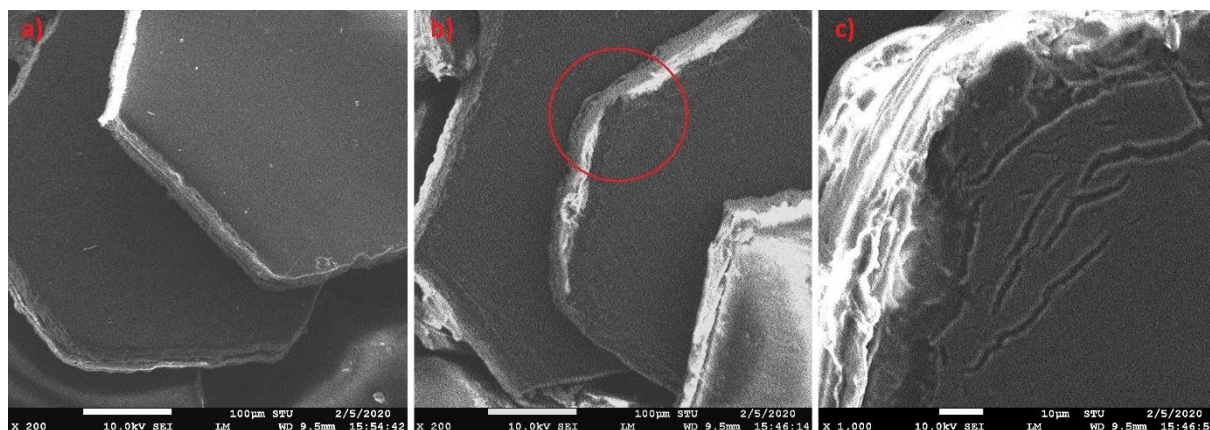
#### *Lúhovanie vybraných polutantov z trblietok*

Testy lúhovania vybraných polutantov z trblietok boli prevádzané v niekoľkých variantách. K dispozícii boli dve varianty trblietok (nedegradované a degradované UV-C žiarením) a 3

varianty prostředí (demineralizovaná voda, výluh z cigaretových ohorkov, výluh z použitých cigaretových filtrov). Pri každom pokuse bolo navážených 0,250 g zvolených trblietok pridaných do 90 ml zvoleného referenčného prostredia. Takáto zmes sa nechala stáť bez miešania alebo bola miešaná (200 otáčok/minúta) na magnetickom miešadle 72 h. Po uplynutí stanovenej doby bola zmes prefiltrovaná cez papierový skladaný filter. Vo filtrátoch boli stanovené parametre CHSK, fenoly a Al. Po filtrácii boli trblietky vysušené na vzduchu pri laboratórnej teplote a uskladnené na ďalšie plánované analýzy, rovnako ako zvyšok nepoužitých filtrátov.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

V prípade našej štúdie boli ako modelový materiál zvolené sýto ružové trblietky, bežne dostupné v papierníctve. Balenie obsahuje 150 g trblietok v šiestich farbách a môže byť využívané ako alternatíva drahších kozmetických trblietok, kde balenie obsahuje približne 2 g trblietok jednej farby. Priemerná veľkosť hexagonálnych trblietok bola určená na 1157  $\mu\text{m}$ . Bližšie pozorovania povrchu trblietok pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu naznačujú, že germicídne UV - C žiarenie môže prispievať k morfológickým zmenám, vzniku mikroskopických trhlín, na povrchu trblietok (Obr. 1c). Uvedené zistenia môže prispievať k produkcii sekundárnych mikroplastov (Andrarry, 2017). Dôkladne je však potrebné overiť materiálové zloženie trblietok a jeho prípadné chemické zmeny pomocou spektroskopických analytických metód.



**Obr. 1.** Snímky povrchu nedegradovaných (a) a degradovaných (b, c - detail) trblietok.

Naša štúdia bola stavaná na otázkach, akým spôsobom a do akej miery môžu trblietky prispievať k organickému znečisteniu referenčného prostredia, ktorými boli demineralizovaná voda, voda znečistená cigaretovými ohorkami a filtraami získanými z týchto ohorkov. Sledované parametre referenčných prostredí zobrazuje tabuľka 1. Toto zostavenie experimentu malo za cieľ do určitej miery modelovať situáciu hudobných festivalov, kde môže vznikáť takýto druh odpadových vôd (Mackuľak, 2015). Zároveň môžu byť tieto vody ľahko kontaminované trblietkami, ktorých výskyt na festivaloch nie je výnimočný.

**Tab. 1.** Vybrané analytické parameter referenčných prostredí

referenčné prostredie	pH	vodivosť (μS/cm)	CHSK (mg/l)	fenoly (mg/l)	Al (mg/l)
demineralizovaná voda	6,7	16,2	<5 (≈ 0,3)	0	0
výluh (filtre)	6,4	61,1	75	0,856	0,057
výluh (ohorky)	6,9	291,0	141	0,565	0,190

V priebehu experimentov bol sledovaný i efekt intenzívneho miešania modelových vôd s trblietkami. Pri tomto miešaní, sú trblietky mechanicky namáhané a je možné predpokladať, že vznikajúce mechanické poškodenia môžu prispievať k lúhovanému znečisteniu. Táto hypotéza prvotnými meraniami však potvrdená nebola. Ako je vidieť v tabuľke 2, namerané hodnoty vybraných analytických parametrov sa medzi vzorkami, ktoré boli a neboli miešané výrazne nelíšia. Naše zistenia však potvrdzuje predpoklad, že trblietky dokážu prispievať k navýšeniu organického znečistenia (skupinový parameter CHSK) vo vodách i bez toho, aby bol styk oboch entít (voda – trblietka) zintenzifikovaný miešaním. Už z ružového sfarbenia demineralizovanej vody po experimente je možné predpokladať nárast hodnoty CHSK (Obr.2). Je tiež možné predpokladať aj to, že k navýšeniu organického znečistenia lúhovaného z trblietok do vôd, preto prispievajú najmä farbivá inkorporované do trblietok. Uvoľňovanie farieb do prostredia môže mať viacero negatívnych efektov. Jedným z často skúmaných je fototoxický a fotodynamický efekt. Týmto spôsobom sa generujú rôzne reaktívne kyslíkové formy (ROS).

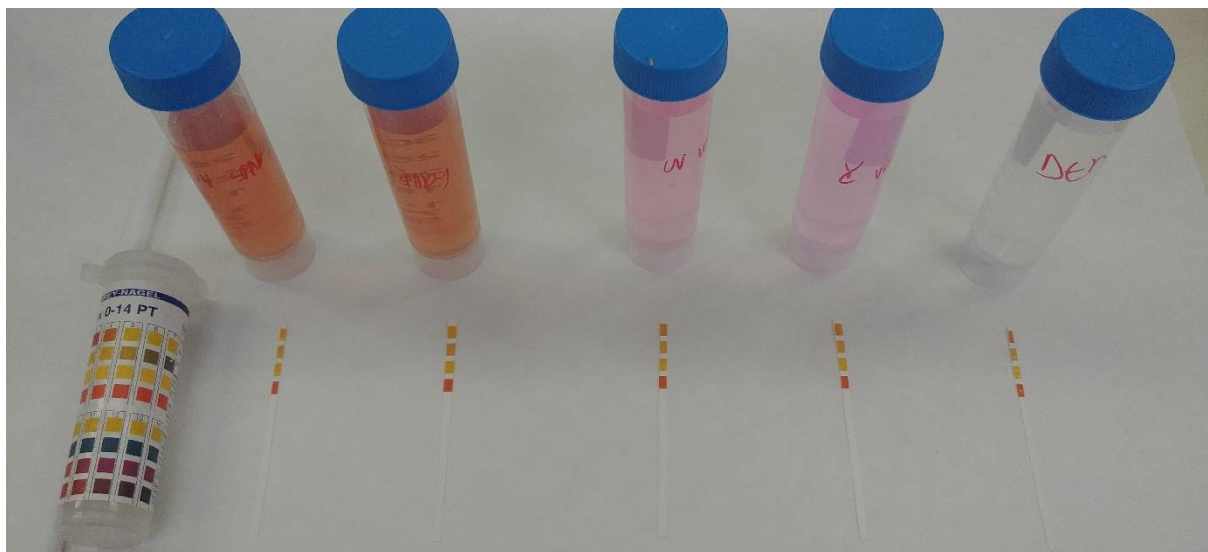
V prípade hliníka je možné sledovať iné mechanizmy (Obr. 3). Hliník bol vo vyšších množstvách stanovený práve v miešaných vzorkách a dá sa teda predpokladať, že mechanické namáhanie trblietok prispieva k jeho rýchlejšiemu uvoľňovaniu do prostredia demineralizovanej vody i výluhu z cigaretočných ohorkov.

**Tab. 2.** Namerané hodnoty vybraných znečisťujúcich látok (CHSK, fenoly, hliník), vo výluhoch trblietok v zvolených referenčných prostrediach

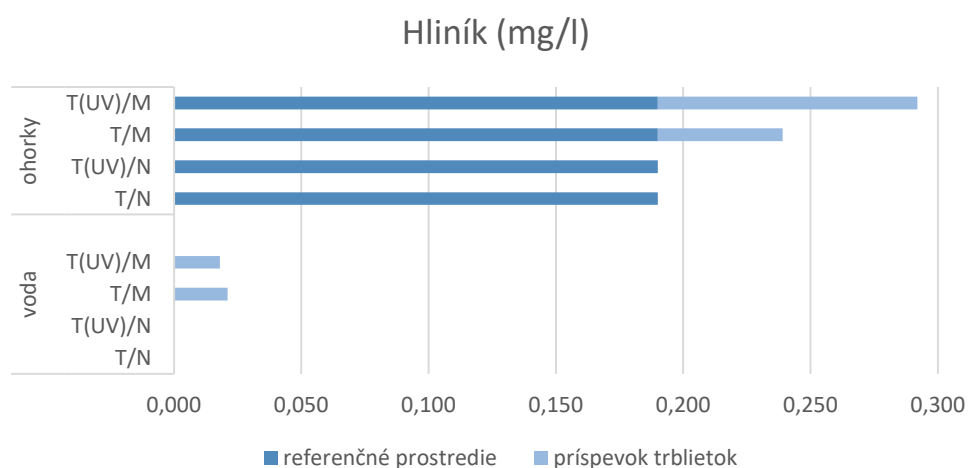
vzorka		CHSK (mg/l)	fenoly (mg/l)	Al (mg/l)
voda				
trblietky	nemiešané	41	0,074	0
trblietky (UV)		47	0,171	0
trblietky	miešané	45	0,072	0,021
trblietky (UV)		37	0,161	0,018
výluh (filtre)				
trblietky	nemiešané	164	0,912	-
trblietky (UV)		175	0,907	-
trblietky	miešané	170	0,812	-
trblietky (UV)		153	0,806	-
výluh (ohorky)				
trblietky	nemiešané	735	-	0
trblietky (UV)		717	-	0
trblietky	miešané	597	-	0,239
trblietky (UV)		620	-	0,292

V prípade sledovania vplyvu predúpravy trblietok UV-C žiarením, ktoré v laboratórnych podmienkach simuluje zrýchlené starnutie plastov v životnom prostredí účinkom slnečného

žiarenia, je možné konštatovať, že trblietky vystavené UV žiareniu ako i tie nevystavené prispievajú k navýšeniu znečistenia vo vodách približne rovnako.



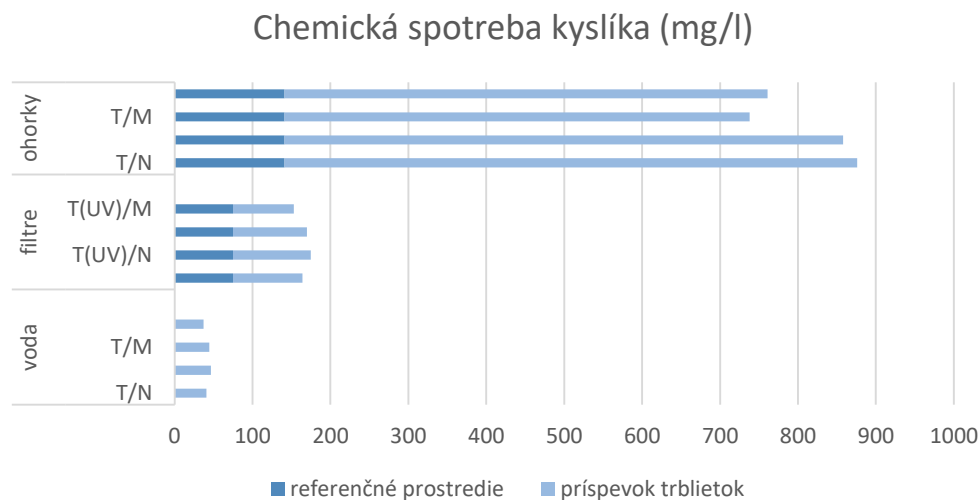
**Obr. 2.** Výluhy po nemiešaných variáciách experimentu. Z ľava: výluh z ohorkov (T(UV), T), výluh v demineralizovanej vode (T(UV), T) a referenčná vzorka demineralizovanej vody



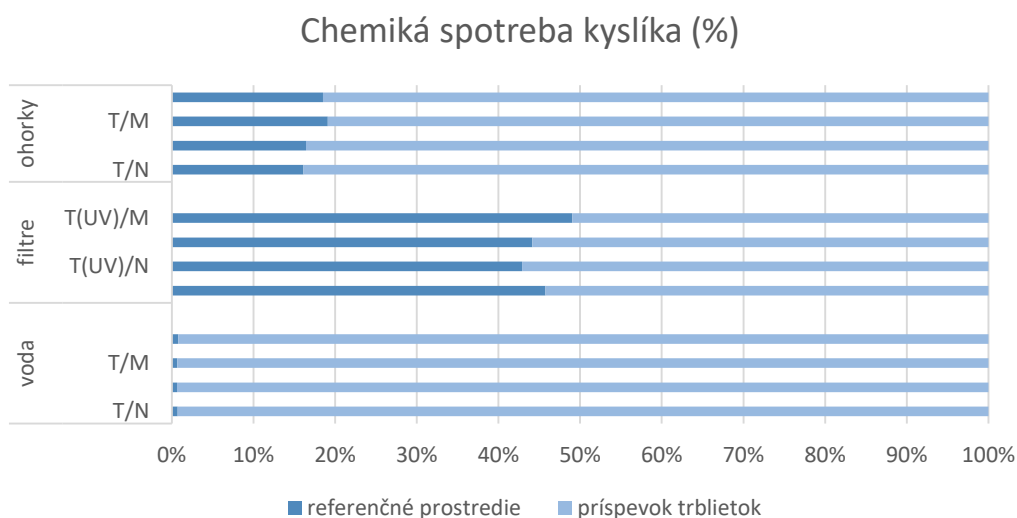
**Obr. 3.** Koncentrácia hliníka v mg/l skladaná z príspevku referenčného prostredia a príspevku miešaných (M) i nemiešaných (N) trblietok (T/T(UV))

Všeobecne je možné uviesť, že medzi konkrétnymi meranými parametrami vyniká organické znečistenie, ktoré bolo navýšené vo všetkých troch referenčných prostrediach (Obr. 4). Lúhovaný príspevok organického znečistenia trblietok bol najvýraznejší vo výluhu z cigaretových ohorkov (+ 500 mg/l). Najväčší percentuálny príspevok organického znečistenia vylúhovaného z trblietok k celkovému nameranému organickému znečisteniu vo vzorke po lúhovaní je možné sledovať v prípade demineralizovanej vody (Obr. 5). Priemerná nameraná CHSK ( $\approx 42$  mg/l) sa oproti pôvodnej CHSK referenčnej vzorky ( $\approx 0,3$  mg/l) navýšila o približne 13 000%. V prípade výluhov z cigaretových ohorkov a použitých filtrov je možné uviesť, že príspevok 0,250 g trblietok do celkovej hodnoty CHSK je porovnateľný

s príspevkom 4 ohorkov/filtrov do celkového meraného organického znečistenia. Aj z tohto dôvodu je možné považovať trblietky za významný zdroj znečistenia vôd.



**Obr. 4.** Koncentrácia CHSK v mg/l skladaná z príspevku referenčného prostredia a príspevku miešaných (M) i nemiešaných (N) trblietok (T/T(UV))



**Obr. 5.** Koncentrácia CHSK v % skladaná z príspevku referenčného prostredia a príspevku miešaných (M) i nemiešaných (N) trblietok (T/T(UV))

#### 4. ZÁVER

Naša štúdia sa ako prvá zaoberá bližším výskumom trblietok ako podskupiny sekundárnych mikroplastov. S tručne zhŕňa teoretické vedomosti o tejto skupine polutantov a následne experimentálne overuje možnosť lúhovania organického i kovového znečistenia z trblietok do rôznych vodných prostredí. Závety našej štúdie sú nasledovné:

- Trblietky sú schopné lúhovať zo svojej štruktúry organické znečistenie a to v stave pokojovom i stave kedy sú v prostredí miešané

- Príspevok tohto znečistenia v modelových odpadových vodách (výluh z cigaretových filtrov a ohorkov) je porovnateľný (rovnaký až niekoľkonásobne vyšší) s príspevkom 4 cigaretových filtrov/ohorkov
- K výraznému navýšeniu organického znečistenia dochádza i v prostredí demineralizovanej vody
- Trblietky môžu prispievať k navýšeniu koncentrácie fenolov v referenčných prostrediach
- Trblietky môžu prispievať i k navýšeniu kovového znečistenia (hliník) v týchto prostrediach

Na základe uvedeného si dovoľujeme poukázať na trblietky, ako na významný polutant zo skupiny primárnych mikroplastov, ktorému by podľa našich výsledkov mala byť venovaná zvýšená pozornosť vedúca k zavedeniu právnych opatrení podobných, aké je možno sledovať u iných primárnych mikroplastov používaných v kozmetike.

## POĎAKOVANIE

Publikácia bola vytvorená v rámci projektu grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave „Mikroplasty vo vodách Slovenska - monitoring a možnosti použitia inovatívnych postupov na ich odstránenie“ v rámci projektu grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave „Domácnosti ako potenciálny zdroj mikrovlákien pre životné prostredie“ a APVV 19-0250.

## ZOZNAM LITERATÚRY

- Aardahl K., Kirkowski S., Blackledge R.D. (2005) A target glitter study. *Science & Justice*, 45(1), p. 7-12.
- Andrady A. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 119, p. 12-22.
- Blackledge R. (2007). *Forensic Analysis on the Cutting Edge: New Methods for Trace Evidence Analysis*. Wiley, USA.
- de Sá L.C., Oliveira M., Ribeiro F., Rocha T.L., Futter M. N. (2018). Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? *Science of The Total Environment*, 645, p. 1029-1039.
- Grenčíková A., Škulcová A., Bondarev D., Ryba J., Mackuľák T. (2019) *Mikroplasty?! Od výroby po náš tanier*, Spektrum, Bratislava.
- Guerranti C., Martellini T., Perra G., Scopetani C., Cincinelli A. (2019). Microplastics in cosmetics: Environmental issues and needs for global bans. *Environmental toxicology and pharmacology*, 68, p. 75-79.
- Mackuľák, T., Grabic R., Gál M., Gál. M., Birošová L., Bodík I. (2015). Evaluation of different smoking habits during music festivals through wastewater analysis. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40(3), p. 1015-1020.
- Mak C-W., Yeung K., Chan K. (2019). Acute toxic effects of polyethylene microplastic on adult zebrafish. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 182, p. 109442.
- Sukhanova A., Bozrova S., Sokolov P., Berestovoy M., Karaulov A., Nabiev I. (2018). Dependence of Nanoparticle Toxicity on Their Physical and Chemical Properties. *Nanoscale Research Letters*, 13, p. 44.
- Tagg A., Ivar do Sul J. (2019). Is this your glitter? An overlooked but potentially environmentally-valuable microplastic. *Marine Pollution Bulletin*, 146, p. 50-53.
- Yurtsever M. (2019a). Glitters as a Source of Primary Microplastics: An Approach to Environmental Responsibility and Ethics. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 32(3), p. 459-478.
- Yurtsever M. (2019b). Tiny, shiny, and colorful microplastics: Are regular glitters a significant source of microplastics? *Marine Pollution Bulletin*, 146, p. 678-682.
- Zellner M., Quarino L. (2009). Differentiation of Twenty-One Glitter Lip-Glosses by Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectroscopy. *Journal of Forensic Sciences*, 54(5), p. 1022-1028.

## PRŮBĚH TLAKOVÝCH ZTRÁT NA FILTRAČNÍM LOŽI VODÁRENSKÝCH FILTRŮ ŘÍZENÝCH V REŽIMU DECLINING RATE

Hegar J.\*

Sweco Hydroprojekt, a.s., Táborská 940/31, Praha 4, 140 00

\*autor pro korespondenci, email: Jan.hegar@sweco.cz

### ABSTRAKT

Cílem příspěvku je zjistit a popsat, jak probíhá nárůst ztrátové výšky na vodárenských filtrech, řízených v režimu declining rate (filtrace se snižující se filtrační rychlostí), v čase za různých podmínek a do jaké míry se liší teoretická počáteční ztráta od reálně naměřené, např. za účelem optimálního výškového umístění technologických objektů při rekonstrukci úpraven vody. Řešení spočívá v porovnání empirických vzorců s daty, která byla reálně naměřena v konkrétní úpravě vody, určené k rekonstrukci a doplnění technologie. Data byla pořízena za různých mocností, zrnitostí filtračních médií a různých průtoků stejnou filtrační plochou. Příspěvek poukazuje na to, jaké parametry (proměnné) mají největší vliv na výsledný průběh tlakových ztrát na filtračním loži a vysvětluje, proč není využití empirických vzorců v této problematice relevantní.

### KLÍČOVÁ SLOVA

declining rate; filtrační lože; tlaková ztráta; vodárenské filtry

### 1. ÚVOD

Ve vodárenství se stále více rozvíjí trend odstraňování mikropolutantů (pesticidy, antibiotika, hormony, aj.), což v praxi vypadá tak, že jsou stávající technologické linky úpraven vod doplňovány o další technologie. V mnoha případech je nutné novou technologii umístit do prostor stávajících úpraven vody, které jsou omezeny jak z hlediska plochy, tak i výšky.

Druhé jmenované (problematika s výškovým umístěním) se týká zejména umístění filtrů s granulovaným aktivním uhlím (dále GAU) za stávající vodárenské rychlofiltry, které jsou u nás běžně využívány [1,2]. V prvotních návrzích úpraven vod v ČR se technologické stupně následující po pískové filtraci umísťovaly tak, aby byla jejich hladina umístěna výškově pod dna filtrů. Dnes, kdy probíhá daleko více rekonstrukcí stávajících úpraven než výstaveb nových, se musí projektant rozhodovat, zda dá přednost čerpání na filtry s GAU nebo gravitačnímu propojení technologických stupňů, které může být mnohdy rizikové.

Jedním z nejdůležitějších parametrů návrhu je v tomto případě tlaková ztráta na filtračním loži. Znat ztrátovou výšku na filtračním loži je důležité zejména u pískových filtrů (na filtry s GAU natéká už čistá voda a nános vloček je podstatně menší). Ztrátová výška na filtračním médiu značně ovlivňuje konečné výškové umístění filtrů s GAU. Jde však o parametr, který je proměnný v průběhu celého filtračního cyklu filtru (filtrační médium se postupně zanáší, což způsobuje zvyšující se tlakovou ztrátu na něm). Rozhodující je maximální tlaková ztráta na filtračním loži těsně před vypráním filtru [3,10].

Při návrhu úpravy vody musí být zajištěna dostatečná výška pro tlakovou ztrátu jak ve vypraném loži (počáteční), tak i v průběhu zanášení. Jsou dvě možnosti, jak postupovat, pokud chceme zjistit ztrátovou výšku (hydraulický spád) při průtoku vody filtračním médiem. Na začátku filtračního cyklu, kdy je filtr vypraný a nezanesený, můžeme využít některý ze známých empirických vzorců k výpočtu počáteční ztráty (s velmi omezenou přesností). Pokud



chceme získat průběh ztrátové výšky na filtračním médiu v čase, není jiná možnost, než provést měření na konkrétním filtru. Proč je obtížné zobecňovat průběh ztrátové výšky na filtračním loži vodárenských filtrů, je vysvětleno níže [3,10]:

## 2. MATERIÁL A METODY

V případě průtoku kapaliny přes čisté filtrační médium (na začátku filtračního cyklu) můžeme vypočítat ztrátovou výšku za využití známých vzorců. Průtok čistým filtrem o normální velikosti zrna (0,5 – 1,0 mm) při běžných filtračních rychlostech (5-12 m/h) by se dal při laminárním proudění vyjádřit např. vzorcem Koženého (1968), který slouží v této práci k porovnání vypočítaných tlakových ztrát na počátku filtračního cyklu [3]:

$$\frac{h}{L} = \frac{k\mu}{\rho g} \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon} \left(\frac{a}{v}\right)^2 V$$

kde  $h$  vyjadřuje ztrátovou výšku na filtračním loži o mocnosti  $L$ ,  $g$  gravitační zrychlení,  $a/v$  vliv tvaru zrna filtračního lože (poměr povrchu zrna ku jeho objemu),  $\mu$  je dynamická viskozita kapaliny,  $k$  bezrozměrná Koženého konstanta (běžně uvažována 5 za většiny filtračních podmínek),  $\rho$  hustota kapaliny,  $\varepsilon$  pórovitost filtračního média. Výpočet se provádí dle zrnitostní charakteristiky filtračního média, tj. po vrstvách dle specifických velikostí zrn (po doprání filtrů se předpokládá uložení zrn tak, že nejmenší částice se nacházejí v nejvyšších vrstvách lože a naopak) [3].

Existují i další vzorce pro filtrační média větších velikostí, pro vyšší rychlosti filtrace nebo jiné režimy proudění, avšak pro účely této práce nejsou podstatné [1,3,4,5].

Jak filtrace postupuje a shluky pevných částic zaplňují volný prostor mezi zrny filtračního média (zejména ve svrchní vrstvě lože), porozita filtračního lože se snižuje, což způsobuje značný nárůst celkové ztrátové výšky na něm. Ztrátová výška v průběhu zanášení je většinou odhadována na základě dřívějších zkušeností pro podobné jakosti vody a úpravárenské procesy<sup>1</sup>. Základní teorie nebo modely pro výpočet ztrátové výšky pro zanášející se filtrační lože jsou vždy naprosto individuální [3,4,10].

Velmi zobecněný vzorec pro tuto problematiku by mohl mít následující podobu:

$$h(t, z) = h_0 + f_n[\sigma(t, z)]$$

kde  $h(t, z)$  je celková ztrátová výška proměnná v čase  $t$  a poloze filtru  $z$ ,  $h_0$  je ztrátová výška v čistém loži (počáteční) a  $f_n$  nárůst ztrátové výšky v průběhu samotné filtrace v konkrétním časovém okamžiku. Ten je závislý na množství zachycených částic v konkrétním čase a hloubce filtru. Nesmíme zapomenout ani na vlastnosti zachycených částic (tvary, objemy zrn, ...) a další fyzikální proměnné. Vzhledem k variabilitě surové vody, různým technologickým postupům úpravy, odlišnostem v řízení procesů apod. je jasné, že i základní modelování této problematiky je velice komplikované [3].

Výsledky z laboratoří i úpraven vod někdy ukazují lineární vývoj ztrátové výšky v čase při konstantním hydraulickém zatížení filtru (filtry řízené v režimu constant rate) [3,4]. V těchto

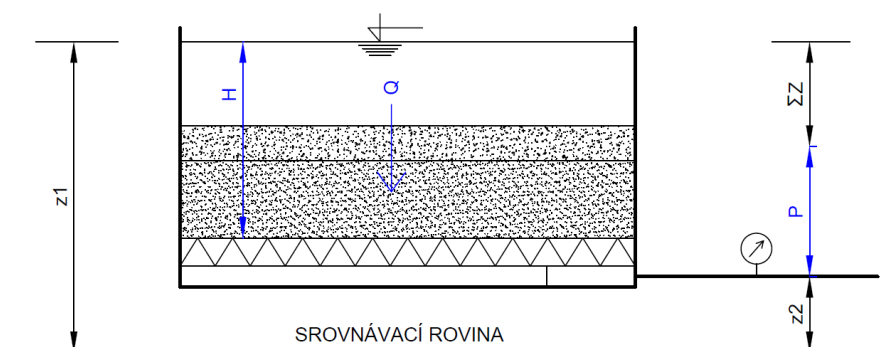
<sup>1</sup> Někteří projektanti pro své výpočty např. uvažují návrhovou ztrátovou výšku na filtračním loži rovnou jeho výšce.

případech se dá výše uvedená funkce vyjádřit jako konstantní nárůst ztrátové výšky v čase (vyjádřený např. v cm/hod). Studie poukazují na to, že hodnota této konstanty se mění na základě různých faktorů (jakost surové vody, druh a dávkování koagulantů, předešlé stupně úpravy, provozní proměnné...) [3].

Cílem této práce je z naměřených dat zjistit průběh ztrátových tlakových výšek v čase na filtračním loži vodárenských filtrů a porovnat, do jaké míry se výsledky získané použitím výše popsaných empirických vzorců liší od skutečnosti. Byla porovnávána počáteční tlaková ztráta na loži čerstvě vypraného filtru vypočítaná ze vzorce Koženého (viz výše) a reálně naměřených hodnot. Dále bylo zjišťováno, zda roste ztrátová výška v průběhu filtrace lineárně i v jiném režimu řízení filtrů, než je constant rate.

Článek vychází z dat, která byla naměřena na vodárenských rychlofiltrech v konkrétní úpravě vody v České republice. Systém řízení filtrů je v úpravě navržen jako declining-rate, tj. se snižující se filtrační rychlostí. Průtok a rychlost filtrace se v průběhu zanášení filtru tedy postupně snižuje. Průběh tlakových ztrát na filtrech řízených v módu constant rate může mít odlišný průběh [3,6,7,8,9,11,12,13].

Bylo provedeno několik různých měření (o více filtračních cyklech) v letech 2015 a 2020 na filtrech stejného technologického stupně. První proběhlo v říjnu roku 2015, kdy byla náplň filtrů složena následovně: 1,1 m filtrační písek FP2 (1,0 – 1,6 mm) a 0,2 m granulované aktivní uhlí (frakce 1,0 – 3,0 mm na jednom filtru, 3,0 – 5,0 mm na druhém). Druhé měření bylo provedeno v lednu 2020 za této skladby filtračního lože: 1,1 m filtrační písek FP2 (1,0 – 1,6 mm) a 0,5 m granulované aktivní uhlí (3,0 – 5,0 mm). Třetí měření z května 2020 proběhlo na filtru, který byl pro účely rekonstrukce dočasně opatřen původním filtračním ložem: 1,16 m filtrační písek FP2 (1,0 – 1,6 mm) a 0,44 m antracitu (3,5– 7,0 mm)<sup>2</sup>.



**Obr.1.** Schéma průtoku filtrem v průběhu měření

Pro výpočet tlakových ztrát na filtračním loži byla měřena výška hladiny ve filtru  $H$ , průtok filtrem  $Q$  a tlak v potrubí filtrátu umístěném za filtrem  $P$  (měřený manometrem). To vše bylo

<sup>2</sup> V minulosti fungovaly filtry jako dvouvrstvé s filtračním ložem složeným z 1,1 m filtračního písku FP2 a 0,6 m antracitu. Vzhledem k nárůstu množství mikropolutantů v surové vodě byla vrchní vrstva (antracit) sejmuta a dočasně nahrazena vrstvou granulovaného aktivního uhlí (jehož mocnost byla postupně navýšena). Nově navržené filtry s GAU v budoucnu umožní, aby mohla být předřazená filtrace využívána opět s původní náplní, tj. FP2 a antracit o původních mocnostech.

měřeno ve dvouhodinových intervalech v průběhu celého filtračního cyklu, tj. od počátku nátoky vody na čerstvě vypraný filtr, v průběhu jeho postupného zanášení až do okamžiku, kdy bylo nutno filtr vyprat. Na obrázku č.1 je schéma průtoku filtrem. Měřené veličiny v čase jsou vyznačeny modře.

Výpočet ztrátové výšky na filtr. loži v čase vyplývá z Bernoulliovy rovnice v následujícím tvaru:

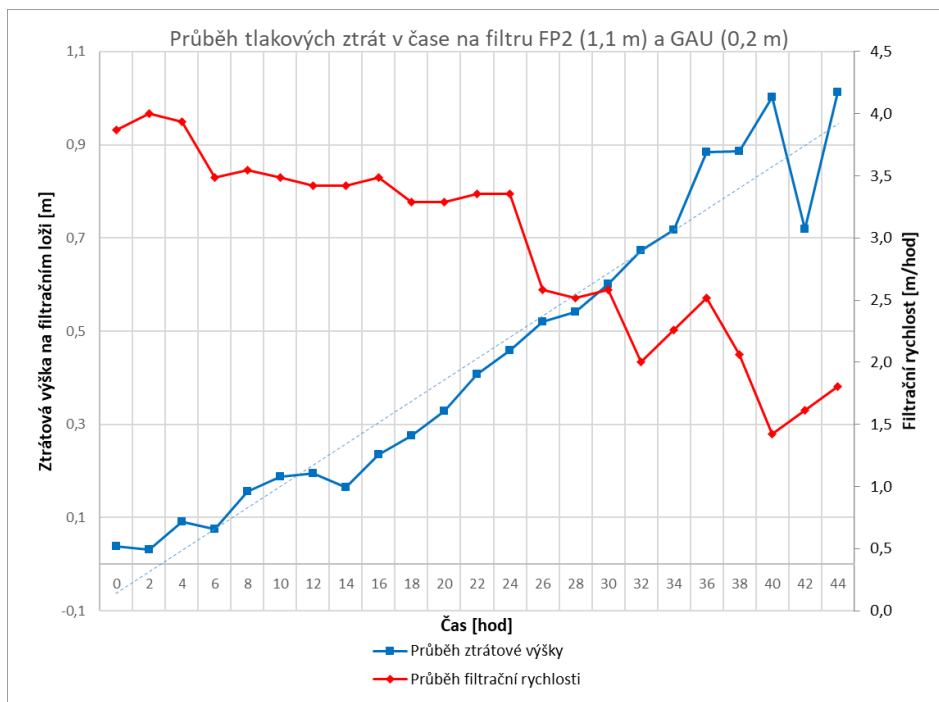
$$z_1 + \frac{p_{atm}}{\rho g} + \frac{\alpha v_1^2}{2g} = z_2 + \frac{p_2}{\rho g} + \frac{\alpha v_2^2}{2g} + Z_t + Z_m + Z_d + Z_{fl}$$

$$Z_{fl} = z_1 - z_2 + \frac{p_{atm}}{\rho g} - \frac{p_2}{\rho g} - \frac{\alpha v_2^2}{2g} - Z_t - Z_m - Z_d$$

kde  $z_1$  je výška hladiny vody ve filtru vztažená ke srovnávací rovině,  $z_2$  výška umístění manometru vztažená ke srovnávací rovině,  $p_{atm}$  atmosférický tlak působící na hladinu vody ve filtru,  $p_2$  tlak v potrubí změřený manometrem,  $v_1$  rychlost ve filtru (zanedbatelná),  $v_2$  rychlost proudění vody v potrubí,  $Z_t$  ztráta třením na potrubí,  $Z_m$  místní ztráty na potrubí,  $Z_d$  ztráta na drenážním systému a  $Z_{fl}$  tlaková ztráta na filtračním loži [1,2,5].

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

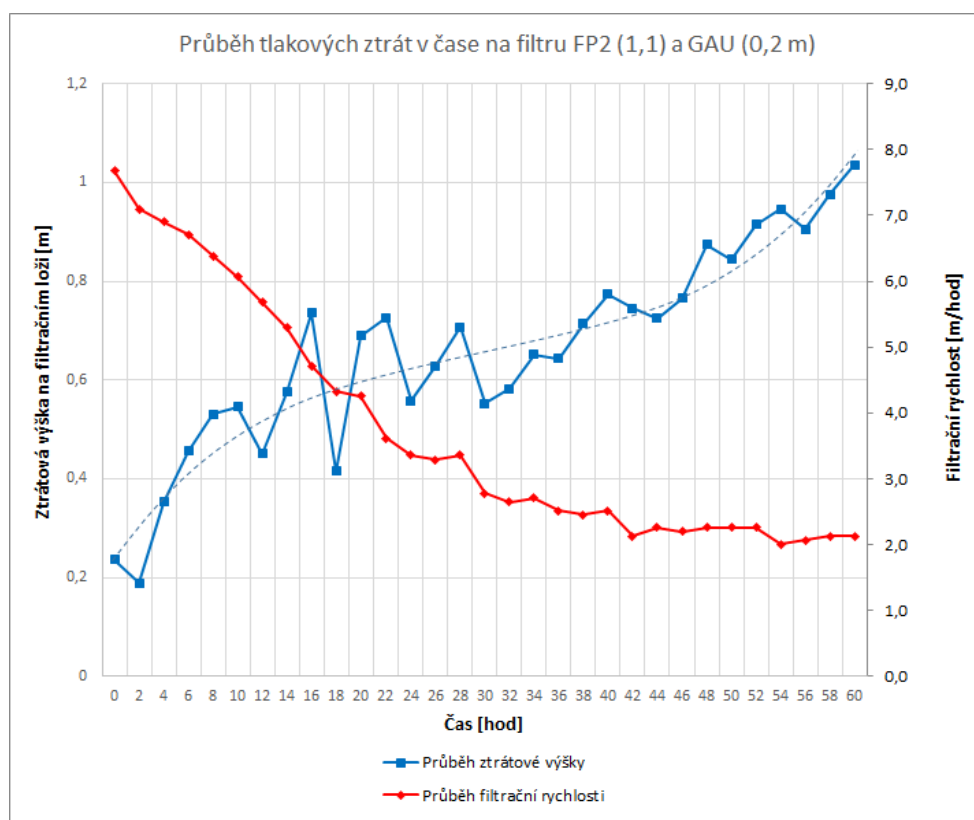
První měření proběhlo v říjnu roku 2015. Byla měřena tlaková ztráta na filtru č.1 s následujícím složením filtračního média: spodní vrstva filtrační písek FP2 (frakce 1,0 mm – 1,6 mm) o mocnosti 1,1 m a vrchní vrstva granulované aktivní uhlí (frakce 1,0 mm – 3,0 mm) o mocnosti 0,2 m. V průběhu 44 hodin, kdy byl filtr v provozu, postupně klesal průtok z 60 l/s až na 28 l/s (filtrační rychlost 4,0 – 1,4 m/hod). Průběh ztrátové výšky na filtračním loži a filtračních rychlostí v čase je zaznamenán v grafu č. 1.:



Graf 1. Průběh tlakových ztrát v čase na filtru FP2 (1,1m) a GAU (0,2m)

V tomto případě by se dal průběh tlakových ztrát na filtračním loži proložit lineárně (viz spojnice trendu v grafu). Reálná počáteční ztráta na filtračním loži 0,04 m se od ztráty vypočítané dle vzorce Koženého 0,16 m liší, což by se dalo přisuzovat nižším filtračním rychlostem, ale i větším rozměrům zrn filtračního média. Praní filtru započalo poté, co se ztrátová výška na loži rovnala 78 % výšky náplně.

V říjnu 2015 byla současně měřena i ztrátová výška na filtru č.5 o tomto složení filtračního lože: spodní vrstva filtrační písek FP2 (frakce 1,0 mm – 1,6 mm) o mocnosti 1,1 m a vrchní vrstva granulované aktivní uhlí (frakce 3,0 mm – 5,0 mm) o mocnosti 0,2 m. V průběhu 60 hodin<sup>3</sup>, kdy byl filtr v provozu, postupně klesal průtok z téměř 120 l/s až na 33 l/s (filtrační rychlost 7,7 – 2,0 m/hod). Průběh ztrátové výšky na filtračním loži a filtračních rychlostí v čase je zaznamenán v grafu č.2:



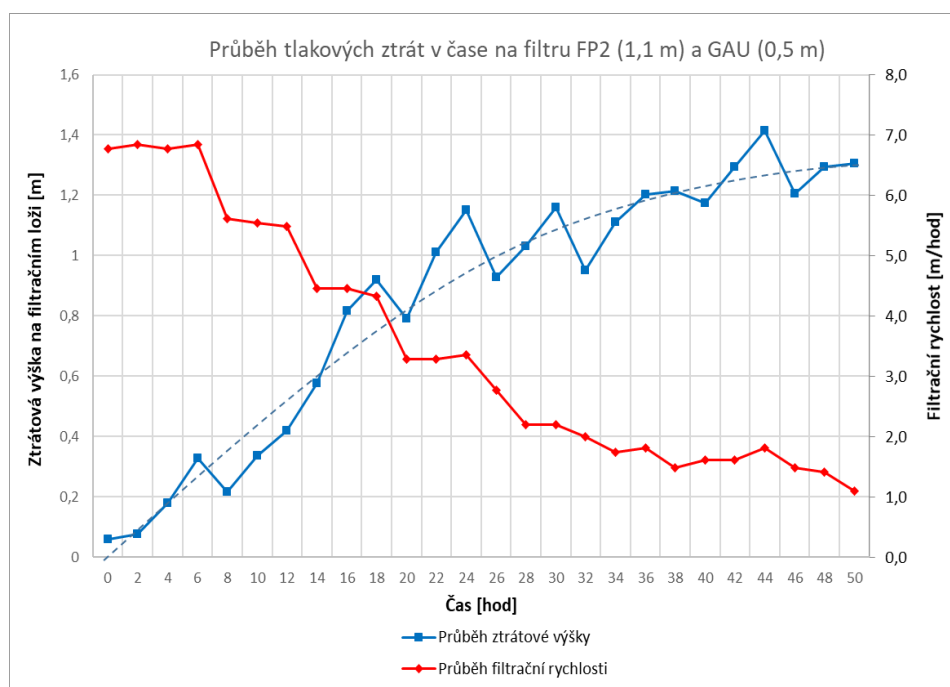
**Graf 2.** Průběh tlakových ztrát v čase na filtru FP2 (1,1m) a GAU (0,2m)

Tímto filtrem byl převeden až dvojnásobný průtok (za zachování stejné filtrační plochy) než u filtru předchozího, což se projevilo i dvojnásobnou filtrační rychlostí. Ztráty na filtračním loži se vlivem zvýšení filtrační rychlosti na začátku cyklu již nedají popsat lineárně. Nejvýstižnější popis trendu je za využití polynomu třetího stupně. V prvních 15 hodinách narůstala ztráta na filtru strměji než ve zbylých 45 hodinách filtrace. Této skutečnosti by se dalo využít definováním průběhu ztrátové výšky dvěma lineárními funkcemi. Počáteční ztrátová výška na filtru 0,24 m se v tomto případě od výšky vypočítané dle vzorce Koženého 0,3 m příliš neliší

<sup>3</sup> Cyklus byl prodloužen vlivem dvou faktorů. Byla zvýšena filtrační rychlost (usazované částice se mohly dostat do nižších vrstev filtračního lože) a byla zvýšena pórovitost vrstvy GAU výměnou za frakci o větších zrnech.

(filtrační rychlosti již odpovídají rozmezí, nicméně byla stále uvažována větší zrna filtračního lože). Praní filtru bylo zahájeno poté, co ztrátová výška na loži dosáhla 79 % výšky náplně.

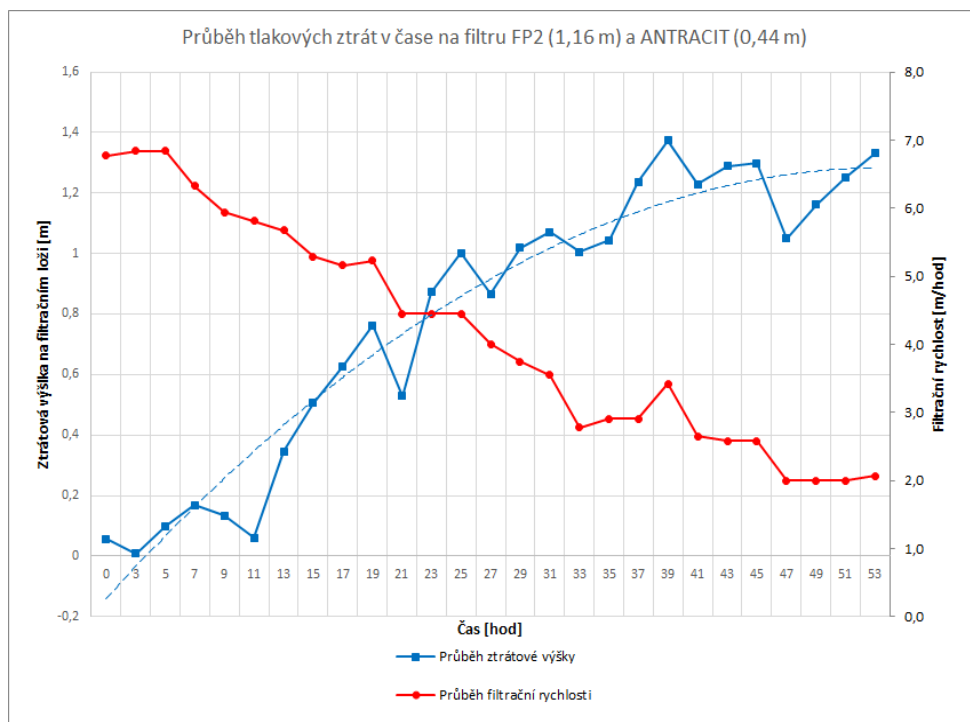
Druhé měření proběhlo v lednu 2020 na filtru o následujícím složení filtračního lože: spodní vrstva filtrační písek FP2 (frakce 1,0 mm – 1,6 mm) o mocnosti 1,1 m a vrchní vrstva granulované aktivní uhlí (frakce 3,0 mm – 5,0 mm) o mocnosti 0,5 m. V průběhu 50 hodin, kdy byl filtr v provozu, se snížil průtok z počátečních 105 l/s až na 17 l/s (filtrační rychlost 6,8 – 1,1 m/hod). Průběh ztrátové výšky na filtračním loži a filtračních rychlostí v čase je zaznamenán v grafu č.3.:



**Graf 3.** Průběh tlakových ztrát v čase na filtru FP2 (1,1m) a GAU (0,5m)

U filtru č.3 byla oproti předchozímu měření zvýšena vrstva GAU o 0,3 m a snížen počáteční průtok cca o 20 l/s. V tomto případě nejlépe vystihuje průběh ztrátové výšky na filtru polynomická funkce druhého stupně (snížení o stupeň vlivem nižšího průtoku). Zde opět platí největší nárůst ztráty v prvních 15 hodinách filtrace, ve zbylém čase filtrace už je nárůst mírnější. Počáteční ztrátová výška na filtru 0,07 m je v tomto případě zcela neodpovídající výpočtu ze vzorce Koženého 0,26 m. Filtr byl vyprán hned poté, co dosáhla ztrátová výška na loži 81% výšky lože.

Poslední měření bylo provedeno v květnu 2020 na filtru, který byl dočasně opatřen původně využívanými vrstvami filtračního lože, tj. spodní vrstva filtrační písek FP2 (frakce 1,0 mm – 1,6 mm) o mocnosti 1,16 m a vrchní vrstva antracit (frakce 3,5 mm – 7,0 mm) o mocnosti 0,44 m. Během 53 hodin provozu filtru byl snížen průtok z počátečních 105 l/s na 37 l/s (filtrační rychlost 6,8 – 2,0 m/hod). Průběh ztrátové výšky na filtračním loži a filtračních rychlostí v čase je zaznamenán v grafu č.4.:



**Graf 4.** Průběh tlakových ztrát v čase na filtru FP2 (1,16m) a ANTRACIT (0,44m)

Průběh ztrátové výšky v čase se dá v tomto případě nejlépe proložit polynomem druhého stupně, stejně jako v předchozím případě. Ztráta narůstá opět nejrychleji v prvních hodinách cyklu (zde v prvních 15 hodinách). S postupně se snižující filtrační rychlostí je zpomalován i nárůst ztrátové výšky. Počáteční ztrátová výška na filtru 0,06 m je o 33 cm menší, než bylo spočítáno ze vzorce Koženého; využitelnost vzorce se tedy opět nepotvrdila. Filtr byl vyprán hned poté, co dosáhla ztrátová výška 83% výšky lože. Filtrační cyklus filtru s antracitem byl o několik hodin delší než cyklus filtru s vrstvou GAU o téměř stejné mocnosti. Ztrátová výška na loži s GAU měla rychlejší nárůst pravděpodobně vlivem menší zrnitosti materiálu. Bylo by zajímavé zjistit, jak se projevila změna vrstvy filtračního lože na kvalitě filtrované vody.

#### 4. ZÁVĚR

Vodárenské filtry řízené v režimu declining rate jsou specifické tím, že množství vody, které jimi protéká, se postupně snižuje v závislosti na postupně se zanášejícím filtračním médiu. To se projevuje i v časovém průběhu ztrátové výšky na filtračním loži. Při nižších rychlostech filtrace (v tomto případě cca 2-3 m/hod) může být nárůst ztrátové výšky na filtru lineární. Se zvyšující se rychlostí filtrace (na běžné hodnoty užívané v praxi) nabývá křivka polynomického tvaru, přičemž stupeň polynomu také souvisí s nárůstem průtočného množství, a tedy i rychlostí filtrace. V těchto případech se dá rozdělit průběh filtrace zhruba na první čtvrtinu, kdy je nárůst ztrátové výšky na filtračním loži největší a na zbylé tři čtvrtiny, během kterých ztrátová výška sice narůstá nadále, ale už s menší intenzitou.

Měření na filtrech potvrdila, že každý filtrační cyklus je natolik individuální proces, že skutečně nelze zobecnit průběh ztrátové výšky empirickými vzorci. V případech, kdy se projektant snaží využít stávajícího spádu zahrnujícího pískové rychlofiltry za účelem rozšíření

technologie o nový níže položený stupeň, je téměř nezbytné získat data od provozovatele (např. jaká ztrátová výška již značí potřebu praní filtrů) nebo provést taková měření, ze kterých se dají tato potřebná data vyhodnotit. Doporučovány jsou modelové testy za využití kolon, na kterých se dají modelovat procesy za různých režimů filtrace i filtračních materiálů. Touto cestou mohou být ušetřeny nemalé finanční prostředky.

Bylo prokázáno, že využití konkrétního empirického vzorce Koženého pro výpočet počáteční ztrátové výšky na filtračním médiu není v tomto případě relevantní. Je to z toho důvodu, že proměnné využití ve vzorci (filtrační rychlost, pórovitost média, vliv tvaru zrn ...) nejsou dostačující. Není zde zahrnuta účinnost praní filtru ani vliv režimu řízení filtrů (filtry v režimu declining rate nejsou od sebe hydraulicky odděleny). Samotné měření hodnot pro výpočet z Bernoulliovy rovnice samozřejmě vykazují také jistou chybovost (hladinové čidlo, manometr na potrubí). Pro čisté filtrační médium (určité velikosti zrn), kterým protéká čistá voda (určitou rychlostí), může být Koženého vzorec účinný, pro potřeby návrhu vodárenských rychlofiltrů však nikoliv.

## PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek vznikl za podpory společnosti Sweco Hydroprojekt, a.s.. Poděkování patří zejména Ing. Drbohlavovi, Ing. Miškovskému, Ing. Středovi a MUDr. Ing. Šestákovi.

## SEZNAM LITERATURY

- [1] Roth J., Kroupa P., Sukovitý A., Višňovský P. a kolektiv (1970). Vodárenství I., SNTL, Praha
- [2] Roth J., Kroupa P., Sukovitý A., Višňovský P. a kolektiv (1971). Vodárenství II., SNTL, Praha
- [3] American Water Works Association (2011). Water Quality & Treatment. A Handbook on Drinking Water. Sixth Edition. McGraw Hill
- [4] American Water Works Association and American Society of Civil Engineers (2012). Water Treatment Plant Design. Fifth Edition. McGraw Hill
- [5] Patočka C., Bém J., Kolář V. (1983). Hydraulika, SNTL, Praha
- [6] Dolejš P., Kalousková N. (1996). Effects of Declining and Constant Rate Direct Filtration on Treatment of Soft Humic Waters. In: Influence of Natural organic matter characteristics on drinking water treatment and quality, Workshop Proceedings. Université de Poitiers
- [7] Gabriel P., Mařocha M., Drbohlav J., Drda M. (2006). ÚV Hradiště – Rekonstrukce Pískových Filtrů Systémem Leopold, Zkušenosti z Výstavby a Provozu. Sborník konference „Voda Zlín 2006“, str. 103 – 108. Zlín.
- [8] Drbohlav J., Dolejš P., Kuchař M. (2001) – Rekonstrukce Úpravny Vody Hradiště. Sborník konference „Voda Zlín 2001“. Zlín.
- [9] Pallwitz S., St. Germain D. (2016) – 4 Types of Operational Control Systems for Gravity Filtration – Pros and Cons. Online článek dostupný z: <http://www.westech-inc.com/blog-municipal-water/author/scott-pallwitz-pe-and-darin-st-germain-pe>
- [10] Hereit F. (1973). Filtrace vody ve vodárenství. Metodická příručka č.6, MLVH ČSR. Praha
- [11] Dolejš P., Dobiáš P. (2006). První výsledky z rekonstruované filtrace na ÚV Hradiště. Sborník konference „Pitná voda 2006“, s. 183-188. W&ET Team, Č.Budějovice
- [12] Dolejš P. (1998). Výzkum a inovační aplikace technologických stupňů šitých na míru konkrétní úpravě vody – příklad realizace unikátních filtrů se snižující se filtrační rychlostí. Sborník konference Rekonstrukce úpraven vody, s. 31-38. W&ET Team. Č.Budějovice
- [13] Dolejš P., Pácalt F. Kuchař M. (1998). Filtry se snižující se filtrační rychlostí – uvedení do chodu a provozní výsledky na ÚV Meziboří. Sborník konference Rekonstrukce úpraven vody, s. 65-72. W&ET Team. Č.Budějovice

## REGENERACE VODÁRENSKÝCH VRTŮ – DIAGNOSTIKA A CÍLENÁ REGENERACE

Nosek J.<sup>1,2,\*</sup>, Šupíková I.<sup>1</sup>, Lacinová L.<sup>2</sup>, Procházka M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>AQUATEST a.s., Geologická 4, 15200 Praha 5 – Hlubočepy

<sup>2</sup>Technická univerzita v Liberci, Ústav pro nanomateriály a pokročilé technologie a inovace CxI, Bendlova 7, Liberec 1, 46001

\* email: nosek@aquatest.cz

### ABSTRAKT

Dlouhodobé používání vodárenských vrtů vede ke zhoršování jejich stavu. Příčinou špatného technického stavu vrtů je vznik minerálních inkrustací, mechanické zanášení a materiálová koroze pažnic vrtu, akumulace biomasy na pažnicích. Vybudování nových vrtů je finančně nákladné, je tedy vhodnější provést regeneraci stávajících vrtů a tím prodloužit jejich životnost. Často se regenerace provádí bez správné diagnostiky a identifikace příčin problému což může způsobit řadu obtíží od neefektivní regenerací až po významné zhoršení technického stavu vrtu.

### KLÍČOVÁ SLOVA

kvalita vody; pitná voda; regenerace; vodárenské vrty; vodárenství a ochrana vody

### 1. ÚVOD

U vodárenských vrtů dochází během provozování ke zhoršování jejich stavu. To se projevuje snižováním jejich vydatnosti a změnou kvality jímané vody. Stárnutí vrtu je výsledkem přirozených fyzikálních, chemických a biologických procesů ve vrtu a jeho bezprostředním okolí. Nejčastěji příčinou zhoršení stavu vrtů je vznik minerálních inkrustací, mechanické zanášení materiálová koroze částí vrtu, akumulace biomasy. Příčiny zhoršení stavu vrtu jsou závislé na geologických a hydrogeologických podmínkách na lokalitě, na konstrukci vrtu a na režimu jeho provozování.

Tvorba inkrustací je způsobena změnou fyzikálně-chemických podmínek v podzemní vodě a typ inkrustace závisí na hydrochemických podmínkách ve zvodni. Podle chemického složení rozlišujeme inkrustace okrové (amorfní případně krystalizované oxidy železa, oxidy železa obohacené sírou, oxidy manganu), uhličitanové (uhličitan vápníku a hořčíku) a hydroxidy hliníku. Na tvorbě chemické inkrustace se mohou podílet také procesy mikroorganismů (např. *Gallionellasp.* podporuje vznik železitých inkrustací)

Na základě dlouholetých pozorování a měření vydatnosti vodárenských vrtů společnost SČVK a.s. nejprve zajistila provedení diagnostiky vrtu a karotáže včetně vyhodnocení. Porovnání aktuálních dat z diagnostiky s historickými daty se ukázalo, že kolmatace výstroje a za-pažnicového prostoru vodárenského vrtu je pravděpodobnou příčinou snížení vydatnosti vrtu. Po dohodě s vodárenskou společností SČVK, byl zpracován projekt pro chemickou regeneraci vodárenského vrtu. Projekt byl vypracován na základě poznatků z diagnostiky a karotáže vrtu a na základě výsledků laboratorních zkoušek rozpouštění inkrustů. Metodika regenerace vrtu vycházela také z výsledků zonálních odběrů a chemismu vod a mikrobiologických vzorků zonálních odběrů seškrabů z vrtu.



## **2. MATERIÁLY A METODY**

Projekt byl vypracován na základě poznatků z diagnostiky a karotáže vrtu a na základě výsledků laboratorních zkoušek rozpouštění inkrustů. Metodika regenerace vrtu vycházela také z výsledků zonálních odběrů a chemismu vod a mikrobiologických vzorků zonálních odběrů seškrabů z vrtu. Dle výsledků měření široké škály parametrů a po provedení řady zkoušek rozpustnosti inkrustů byl navržen postup regenerace, který zohledňuje zjištěné skutečnosti a jehož cílem je zvýšení a udržení dostatečné vydatnosti vodárenského vrtu.

Cílem regenerace vrtu bylo odstranit kolmataci perforace vrtu, minimalizovat mikrobiální oživení ve vrtu, které podporují degradaci železné pažnice.

Samotná regenerace se skládala z několika fází:

1. Přípravná fáze a demontáž stávajícího čerpadla a potrubí
2. Mechanická regenerace ocelovými kartáči (odstranění inkrustů)
3. Chemická regenerace
4. Mechanická regenerace ocelovými kartáči (odstranění zbylých inkrustů)
5. Čištění vrtu čerpání vody do splnění parametrů pitné vody

Samotné technické práce byly započaty nejprve ověřením stávající vydatnosti vrtu pomocí čerpací zkoušky v délce 2 hodin. Následně došlo k vytěžení čerpadla a všech dalších částí technologie (potrubí a kabely), které by bránily provedení regenerace vrtu. Následně bylo provedeno první mechanické čištění ocelovými kartáči za účelem odstranění produktů koroze ocelové pažnice vrtu. Díky snížení vrstvy nečistot na pažnici se zvyšuje účinnost chemické regenerace vrtu. Železné kartáče byly postupně zapouštěny do vrtu. Po mechanickém čištění pažnice vrtu v celé délce byla odčerpána voda z vrtu s obsahem velkého množství mechanických nečistot a inkrustů do cisterny (Obr. 1). Po vyčištění vodního sloupce od železitých usazenin byla aplikována chemická směs pro chemickou a biologickou regeneraci. Po dispergaci chemického přípravku ve vrtu byl přípravek ponechán po dobu 12 hodin ve vrtu, tak aby byla zajištěna dostatečná reakční doba na desinfekci vrtu a chemické rozrušení inkrustovaného materiálu a nánosů. Chemický přípravek ve vrtu působí jak na vnitřní, tak na vnější stěně vrtu, na perforaci, v obsypu.



**Obr. 1.** Regenerace vodárenského vrtu

V návaznosti na klidovou fázi působení chemického přípravku bylo provedeno odčerpání chemického regeneračního roztoku z vrtu. Vyčerpaná směs regenerační směsi a vody s kalem byla odvezena a likvidována na externí čistírně. Délka čerpání vody z vrtu byla stanovena na základě in-situ měření pH čerpané vody, a to do ustálení tohoto parametru na hodnotách před regenerací.

Dále následovala druhá fáze mechanické regenerace vrtu pomocí kartáčů, kdy po krátkých úsecích byla pažnice vrtu mechanicky čištěna stejně jako před chemickou regenerací. Mechanicky uvolněný i akumulovaný sediment na dně vrtu byl z vrtu odčerpán pomocí čerpadla. Z obavy před poškozením starých ocelových pažnic (stáří 60 let) v důsledku křehnutí oceli nebyla prováděna hydraulická regenerace pomocí airliftu a pomocí hydraulického rázování.

Po provedení regenerace vrtu a ustálení vody v regenerovaném vrtu a před zapuštěním čerpací technologie byla provedena opětovná komplexní kontrola provedené regenerace pomocí karotážního měření včetně zonálních odběrů ze stejných hloubek jako před regenerací, tak aby mohly být výsledky analýz porovnány se vzorky před regenerací. Kontrola účinnosti regenerace vrtu byla monitorována pomocí následujících měření:

1. TV prohlídka stavu výstroje vrtu
2. Karotážní měření
3. Zonální odběry vzorků podzemní vody pro stanovení chemismu vod a molekulárně-genetické analýzy.
4. Po ukončení karotáže a odběrů zonálních vzorků byl vrt osazen čerpací technologií a následně byla provedena orientační čerpací zkouška po dobu 24 hodin.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledky úspěšnosti regenerace vrtu byly nejprve sledovány pomocí TV prohlídky pažnice vrtu. TV prohlídka pažnice ukázala, že k určitým změnám v průběhu regenerace došlo, nebyly však nijak zásadní. V důsledku regenerace byly odhaleny jizvy po nárůstech, byl částečně odstraněn sediment ze stěn, byly otevřeny některé perforační otvory. Kolmatace perforačních otvorů však nebyla zásadní příčinou snížené vydatnosti vrtu před regenerací. Naopak, vzhledem ke stáří vrtu zůstávalo i před ní vysoké procento perforačních otvorů otevřených. Perforace nikdy nepředstavovala překážku pro vtok vody do vrtu

Z výsledků karotážního měření vyplynulo, že místa přítoků vody do vrtu před regenerací a po ní zůstaly až na dvě výjimky téměř beze změn. Po regeneraci se objevily dva nové přítoky a zejména se změnila především poměrná i absolutní vydatnost přítoků. Došlo k významnému posílení především přítoků v hloubce 22,0-24,9 m. Přítok v hloubce 18,7 m zůstal téměř beze změn, ale objevily se dva, nikoliv bezvýznamné, přítoky v hloubkách 20,3 m a 21,2 m.

Oba přítoky ve spodní polovině vrtu (28,9 m a 33,2 m) zůstaly téměř beze změn. Propustné polohy v hloubkách 37 m, 43,3 m a 45 m, jež se projevují jako místa, kde dochází k odtoku přirozené proudící vody, jsou z hlediska vydatnosti nevýznamné, během čerpání se vůbec neprojevily.

Z výsledků karotážního měření lze konstatovat, že díky provedené chemické regeneraci vrtu se významně zvýšila jeho vydatnost. Došlo k oživení přítoků ve střední části vrtu, objevily se dokonce dva nové přítoky, které byly původně zcela kolmatovány. Vlastní výstroj ve vrtu od počátku sledování nepředstavovala hlavní problém snížené vydatnosti. Ten tkvěl v kolmataci obsypu a horniny v bezprostředním okolí vrtu. Samotná tradiční mechanická regenerace provedená v roce 2014 logicky nepřinesla kýžený úspěch, ten se dostavil až po použití metod s větším hloubkovým dosahem do zaplášťového prostoru.

Pro posouzení vlivu regeneračního zásahu na vrtu byla realizovaná čerpací zkoušky před a po realizaci regenerace. Na základě vyhodnocení čerpací zkoušky byly vyhodnoceny hydraulické parametry na vrtu před a po realizaci regenerace.

Závěrem vyhodnocení obou čerpacích zkoušek bylo při vyhodnocení všech změn hydraulický parametrů před a po realizaci regenerace konstatováno, že hydraulické parametry zjištěné po regeneraci jsou v průměru 3× vyšší než před realizací regenerace, tzn. že vydatnost vrtu vzrostla zhruba na trojnásobek.

Z porovnání chemismu vody ze zonálních odběrů ze tří různých hloubek před a po regeneraci vrtu byly patrné mírné změny chemismu. Z pohledu kvality vody došlo k mírnému snížení koncentrací draslíku, sodíku a fluoridů a k mírnému navýšení koncentrací vápníku, hořčíku a křemičitanů. Naopak u koncentrací manganu, železa chloridů a síranů došlo k mírnému zvýšení koncentrací, které ovšem vyhovovaly limitům pro pitné vody.

#### 4. ZÁVĚRY

Závěrem lze konstatovat, že realizovaná regenerace vodárenského vrtu proběhla úspěšně. Z kontrolních měření sledujících účinnost regenerace vyplynuly následující závěry:

- Z TV prohlídky a revize železné pažnice vrtu nebyly zjištěny žádné významné změny ve vzhledu pažnice před a po regeneraci.
- Z karotážního měření vyplynulo, že po regeneraci se objevily dva nové přítoky
- Z čerpacích zkoušek vyplynulo, že hydraulické parametry zjištěné po regeneraci jsou v průměru 3× vyšší než před realizací regenerace, tzn. že vydatnost vrtu vzrostla zhruba na trojnásobek.
- Z porovnání chemismu vody ze zonálních odběrů ze tří různých hloubek před a po regeneraci vrtu byly patrné mírné změny chemismu. Z pohledu kvality vody došlo k mírnému snížení koncentrací draslíku, sodíku a fluoridů a k mírnému navýšení koncentrací vápníku, hořčíku a křemičitanů.

#### PODĚKOVÁNÍ

Podklady pro tento příspěvek byly získány za významné podpory projektu TAČR TH02031034 „Regenerace vrtů – nové postupy cílené regenerace, monitoringu regenerace a preventivních systémů diagnózy stavu vrtů“. Zároveň bychom rádi poděkovali společnosti SČVK a.s. za spolupráci při regeneracích vodárenských vrtů.

#### SEZNAM LITERATURY

- Nosek J. (2017): Regenerace vrtů – nové postupy cílené regenerace, monitoringu regenerace a preventivních systémů diagnózy stavu vrtů. Průběžná zpráva za rok 2017 pro projekt TH02031034. – TUL
- Olmer M., Herrmann Z., Kadlecová R. - Prchalová H. a kol. (2006): Hydrogeologická rajonizace České republiky. – Sbor. geol. Věd, Hydrogeol. inž. Geol., 23, 5–32
- Procházka Martin (2018): Regenerace 2. Diagnostika vrtů Sb-p1 a Sb-p2. – MS AQUATEST a.s., Praha, leden 2018
- Prouzová L., Žitný L. (1991): Zhodnocení výsledků poloprovozní čerpací zkoušky v Sebužíně. - Vodní zdroje Praha, a.s. (GF P076972)

## ÚČINNOST VODÁRENSKÝCH TECHNOLOGIÍ PŘI ÚPRAVĚ VYČIŠTĚNÉ ODPADNÍ VODY PRO JEJÍ ZNOVUVYUŽITÍ

Vobecká E.<sup>1,2\*</sup>, Pečenka M.<sup>2</sup>, Hrubý T.<sup>1</sup>, Nováková Z.<sup>1</sup>, Wanner J.<sup>2</sup>, Baumruková L.<sup>2</sup>, Srb M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>PVK, a. s., Ke Kablu 971/1, Hostivař, 102 00, Praha 10, IČ: 2565663

<sup>2</sup>Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28, Praha 6

\*email: eliska.vobecka@pvk.cz

### ABSTRAKT

Vyčištěná odpadní voda představuje jeden z významných zdrojů vody využitelných v období sucha. Cílem příspěvku je shrnout výstupy testování vybraných vodárenských technologií, které byly v laboratorních podmínkách vyzkoušeny v různých kombinacích. Na základě zjištěných výsledků byla navržena poloprovozní jednotka. Během testování v poloprovozních podmínkách probíhala optimalizace jednotlivých technologických stupňů. Dosavadní výsledky z poloprovozního zařízení umístěného na městské čistírně odpadních vod jsou vyhodnocené především z pohledu mikrobiologických parametrů a účinnosti jednotlivých technologií na odstranění tohoto znečištění.

### KLÍČOVÁ SLOVA

Poloprovozní jednotka; recyklace odpadní vody; terciární čištění; mikrobiologické ukazatele

### 1. ÚVOD

Nastalé klimatické změny, které se projevují především nerovnoměrností srážek v průběhu roku, dlouhými obdobími bez srážek a nadprůměrnými teplotami, mají za následek pokles hladin podzemních vod a nedostatek vod povrchových. Celosvětově je tak diskutováno téma sucha, se kterým souvisí nutnost hledání dalších zdrojů vody. Vzhledem k tomu, že významný podíl celkové spotřeby pitné vody je používán zejména pro nepitné účely (např. zalévání městské zeleně, zavlažování sportovních hřišť, mytí silnic atd.), nabízí se jako jeden z možných zdrojů vyčištěná odpadní voda. Ta je ve významném množství produkována ve všech zalidněných oblastech, ale po vyčištění je převážně bez dalšího využití vypouštěna do recipientu. Důležité je proto najít takovou technologii, která bude schopna upravovat vodu na požadovanou kvalitu pro konkrétní využití, a to za přijatelných ekonomických nákladů. Reálné možnosti opětovného využívání vyčištěných komunálních odpadních vod však závisejí na vývoji evropské a národní legislativy. V České republice není recyklace vyčištěné odpadní vody zatím právně ošetřena. Norma ČSN 75 7143 Jakost vody pro závlahu, která je v platnosti od roku 1992, se blíže věnuje pouze jednomu možnému využití odpadních vod a nebyla od svého vydání na základě nových poznatků aktualizována. Nařízení vlády 401/2015 Sb. v platném znění naopak upravuje pouze vypouštění odpadních vod do vod povrchových a náležitosti vypouštění z hlediska chemických ukazatelů. (Gross, 2016), (Beránková a kol, 2017)

V celosvětovém měřítku je již v některých státech vyčištěná odpadní voda opětovně využívána i pro pitné účely. Například v Izraeli se recykluje až 90 % odpadní vody, a to především v zemědělství, pro obohacení říčních toků a podzemních vod (voda je zasakována, po cca šesti a více měsících zdržení v podloží je čerpána a využívána zejména pro zemědělské závlahy). Cca 5 % vyčištěné odpadní vody je vypouštěno do moře a cca 25 % je využito pro výrobu vody pitné. Také v Singapuru je cca 25 % recyklované odpadní vody využito pro výrobu pitné vody. Technologiemi zajišťujícími její úpravu jsou mikrofiltrace, reverzní osmóza a finální dezinfekce UV zářením. Další část recyklované odpadní vody je po smíchání s dešťovou vodou používána v průmyslu a v zemědělství. Další zemí, kde je využíváno téměř 25

% vyčištěné odpadní vody pro pitné účely, je Španělsko. Recyklaci odpadní vody využívá rovněž jedna z nejušších zemí v Africe - Namibie. V hlavním městě Windhoek je už téměř 50 let řešeno zásobování pitnou vodou výrobou z vody odpadní. Po předchozím vyčištění odpadní vody následuje ozonizace, ultrafiltrační membránová separace a hygienické zabezpečení chlorací. (Alcade-Sanz, 2017), (Gross, 2016), (Hazony, 2015), (Fluence, 2017)

Příspěvek shrnuje první výsledky projektu, jehož cílem je navrhnout vhodnou kombinaci běžně využívaných vodárenských technologií, které umožňují odpadní vodu opětovně využívat.

## 2. LABORATORNÍ TESTOVÁNÍ

V laboratorním měřítku bylo testováno třináct různých technologických variant (byla testována koagulace, písková a membránová filtrace, sorpce na granulovaném aktivním uhlí) včetně dezinfekce a vlivu 90 minutové akumulace. Dezinfekce probíhala chlorací, UV zářením či kombinací obou metod. Jako zdroj vody pro terciární úpravu byl zvolen odtok z městské biologické čistírny odpadních vod. Výsledky získané laboratorními modely byly využity pro návrh poloprovozní jednotky, jejíž technologické uspořádání a první výsledky jsou shrnuty níže. Sledovány byly fyzikálně-chemické parametry ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ,  $\text{N}_{\text{amon}}$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$ ,  $\text{P}_c$ , pH, Fe, NL, zákal a AOX) a mikrobiologické parametry, jímž byla věnována zvýšená pozornost (počty kolonií při 22 °C a 36 °C, koliformní bakterie, *Escherichia coli*, intestinální enterokoky a *Clostridium perfringens*). Tyto konkrétní ukazatele byly zvoleny na základě požadavků evropských standardů pro opětovné využívání vody ISO 16075-2 a ISO/FDIS 20761. Cílem laboratorního testování bylo nalézt vhodnou kombinaci běžně používaných vodárenských a čistírenských technologií, které jsou schopné dočistit odtok z městské čistírny odpadních vod na požadovanou kvalitu (ISO/FDIS 20761, 2018), (ISO 16075-2, 2015).

## 3. POLOPROVOZNÍ MODEL

Poloprovozní jednotka sloužící k úpravě reálné odpadní vody z komunální čistírny odpadních vod je provozována od září roku 2019. V tabulce 1 jsou definovány parametry dílčích technologií, které je možné provozovat v různých kombinacích. Do surové vody je možné dávkovat koagulační činidlo, polymerní organický flokulant či chlornan sodný pro předchloraci vody. Následuje lamelová nádrž, ve které dochází k odstranění sraženin vzniklých během procesu koagulace. Po filtraci vody, v úplném uspořádání se jedná o pískovou filtraci, membránovou filtraci (ultrafiltraci) a filtraci přes granulované aktivní uhlí (GAU), je zařazeno hygienické zabezpečení UV lampou a chlornanem sodným. Takto upravená voda je jímána v akumulární nádrži. Na vstupu a výstupu ze zařízení je průtok vody sledován kontinuálními průtokoměry. Z pohledu kvality je na vstupu a výstupu kontinuálně měřen zákal, hodnota pH a teplota vody. Za každým technologickým stupněm jsou umístěna odběrová místa pro pravidelné vzorkování upravované vody. Díky on-line přenosu dat je možné vzdáleně sledovat hladinu vody v akumulární nádrži a v lamelové usazovací nádrži, dále zákal surové a upravené vody, pH surové a upravené vody, teplotu surové vody, průtok za akumulární nádrži i na vstupu do poloprovozní jednotky a tlaky na výstupu ze všech tří technologických modulů. Dochází také k archivaci dat pro jejich další využití při celkovém hodnocení provozu jednotky.

Tab.1. Charakterizace dílčích technologií poloprovozního zařízení

Technologie	Parametr	Hodnota
Písková filtrace	zrnitost podložní vrstvy	1,6 - 4 mm
	zrnitost náplně	1 - 2 mm
	max. průtočná rychlost	1 m <sup>3</sup> /h
	filtrační cyklus	16 hodin
	max. tlaková ztráta	6,2 bar
	výška filtrační náplně	1 m
Membránová filtrace	velikost vláken	0,8 - 1,2 mm
	velikost pórů	0,08 μm
	režim	out-in
	max. průtočná rychlost	1 m <sup>3</sup> /h
	filtrační cyklus	15 min
	typ filtrace	ultrafiltrace
	max. transmembránový tlak	2,2 bar
GAU filtrace	typ uhlí	Filtrisorb F300
	velikost částic	8x30 mesh
	koef. stejnozrnnosti	1,9
	jodové číslo	min. 950 mg/g
	BET	950 m <sup>2</sup> /g
	výška filtrační náplně	1 m

#### 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Po každém technologickém stupni jsou v průběhu optimalizace procesu periodicky odebírány vzorky vody a jejich kvalita je laboratorně analyzována a hodnocena v parametrech uvedených výše. Odběr vzorků pro mikrobiologické analýzy probíhá jedenkrát týdně a pro stanovení fyzikálně-chemických parametrů dvakrát do týdne. Terénně je na vstupu a výstupu z jednotky měřen zákal a po desinfekci vody a akumulaci je měřen volný chlor. V tabulce 2 a 3 jsou shrnuty vybrané průměrné výsledky fyzikálně-chemických a mikrobiologických parametrů za období od listopadu 2019 do března 2020. Během testování nebyl zatím dávkován koagulant, ani pomocný organický flokulant a nebyl do technologie zařazen sorpční stupeň. Dezinfekce probíhala dávkováním chlornanu sodného v dávce 5 mg/l a pomocí UV lampy. Chemické parametry nepředstavují významné riziko při případném využívání vody pro nepitné účely, protože jsou již velmi dobře odstraňovány v technologii městské čistírny odpadních vod. Navržené technologie se zaměřují především na odstranění mikrobiálního znečištění. Z výsledků v tabulce 3 je patrný nepatrný nárůst parametru *Clostridium perfringens* jako indikátoru staršího fekálního znečištění. To může značit zahnívání vody v lamelové usazovací nádrži. Toto znečištění je však v následujících stupních odstraněno a po stupni hygienizace je eliminováno téměř ze 100 %. Kultivovatelné organismy při 22 a 36 °C indikují obecné mikrobiální znečištění, které se pohybuje v surové vodě v průměrných hodnotách cca 200 000 KTJ/ml, resp. 130 000 KTJ/ml. Po desinfekci a akumulaci je odstraňováno s téměř 100 % účinností a nepředstavuje riziko při opětovném

využívání vody, případně při její akumulaci. Ukazatelům fekálního znečištění (koliformní bakterie, *Escherichia coli*) je věnována větší pozornost z důvodu jejich zdravotního rizika. Proto jsou dále uvedeny grafy, které znázorňují nejen jejich průměrné hodnoty, ale také hodnoty minima, maxima a mediánu (viz dále). Ze všech sledovaných ukazatelů mikrobiálního znečištění vyčištěné odpadní vody dosahovaly koliformní bakterie nejvyšších hodnot, a to cca 3x více v porovnání s výskytem *Clostridium perfringens* a 13x více v porovnání s intestinálními enterokoky. Ty indikují čerstvé fekální znečištění a jsou také odolnější vůči chloru než koliformní bakterie. Proto mohou dále poukazovat na nedostatečnou chloraci vody.

**Tab. 2.** Fyzikálně – chemické parametry

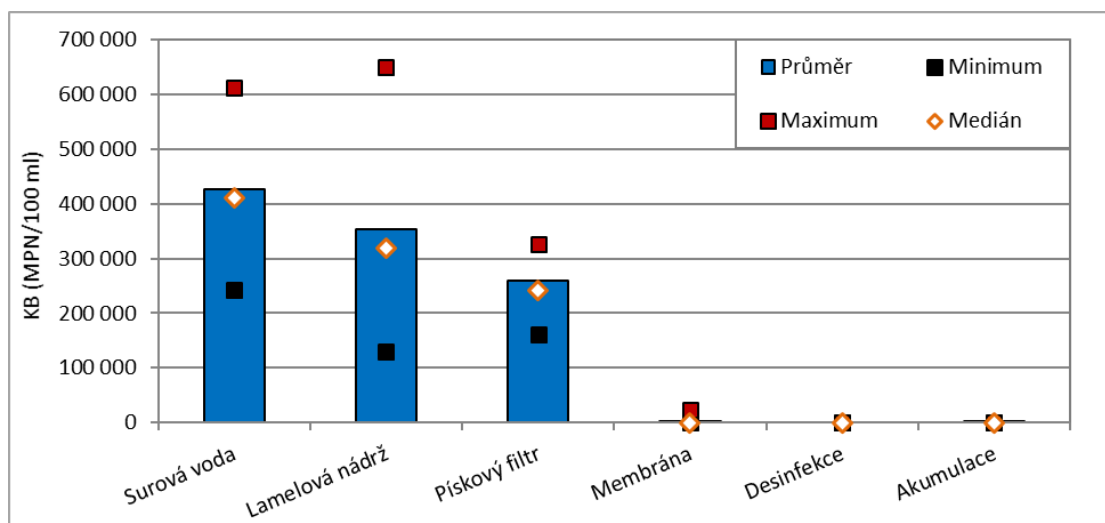
Vzorek	CHSK <sub>Mn</sub> mg/l	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mg/l	P <sub>celk</sub> mg/l	N <sub>amon</sub> mg/l	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	zákal NTU	Cl <sub>2</sub> (volný) mg/l
Surová voda	8,48	1,02	1,42	5,22	14,71	5,25	-
Lamelová nádrž	8,58	0,91	1,15	4,77	18,82	-	-
Písková filtrace	8,77	0,76	1,05	3,36	17,98	-	-
Membrána	7,18	0,74	0,84	3,22	15,79	-	-
Desinfekce	7,17	0,76	0,85	3,45	17,31	-	0,18
Akumulace	7,56	0,73	0,89	3,00	17,78	0,85	0,05

**Tab. 3.** Mikrobiologické parametry

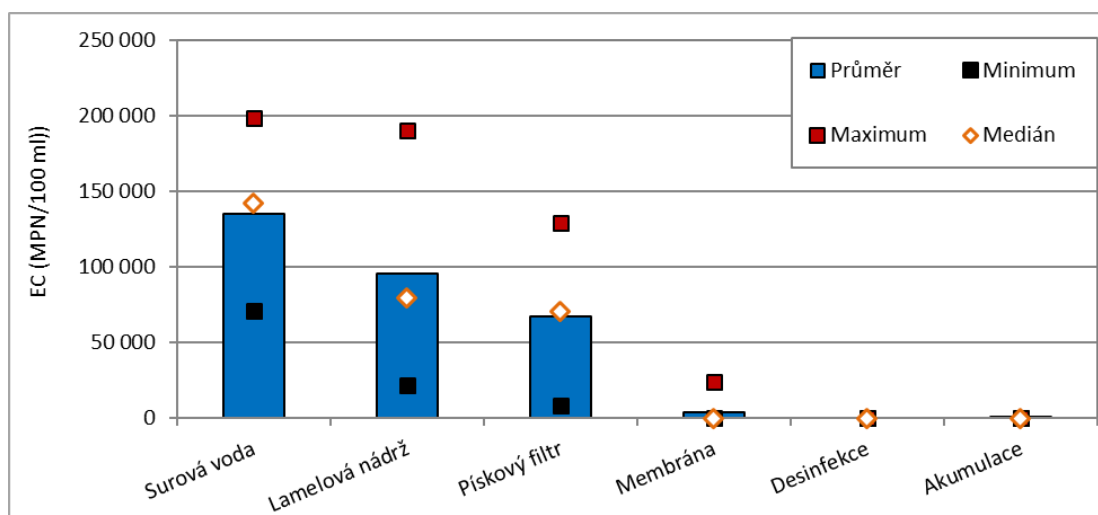
Vzorek	KUMI22 °C (KTJ/ml)	KUMI36 °C (KTJ/ml)	Koliformní bakterie (MPN/100 ml)	<i>E. coli</i> (MPN/100 ml)	Intestinální enterokoky (KTJ/100 ml)	<i>Clostridium perfringens</i> (KTJ/100 ml)
Surová voda	198 500	130 714	425 709	135 104	32 443	134 316
Lamelová nádrž	119 100	74 700	352 777	95 327	21 283	140 293
Písková filtrace	91 900	34 886	260 203	67 235	24 711	93 339
Membrána	9 659	4 636	3 581	3 460	2 831	520
Desinfekce	296	51	0	0	1	4
Akumulace	89	79	9	0	2	31

Na obrázcích 1 a 2 jsou uvedeny hodnoty mikrobiologických ukazatelů koliformní bakterie a *Escherichia coli* ve všech technologických mezistupních. Grafické zpracování znázorňuje nejen jejich průměrné hodnoty, ale také hodnoty minima, maxima a mediánu. V surové vodě se znečištění charakterizované koliformními bakteriemi pohybuje přibližně od 230 000 do 600 000 MPN/100 ml. U ukazatele *Escherichia coli* se rozpětí pohybuje cca od 70 000 do 200 000 MPN/100 ml. Z grafického zpracování je patrné, že cca jedna třetina koliformních bakterií jsou *Escherichia coli*. Již po lamelové separaci je patrné odstranění znečištění, po pískovém filtru dochází ke snížení o cca 30 % oproti surové vstupní vodě. Po membránové filtraci je znečištění eliminováno téměř ze 100 %. Zbytkové mikrobiální znečištění je odstraněno po stupni desinfekce vody. Ani během akumulace nedocházelo k většímu zhoršení kvality upravované vody.





**Obr. 1.** Průměrné hodnoty koliformních bakterií doplněné o hodnoty maxima, minima a mediánu



**Obr. 2.** Průměrné hodnoty *Escherichia coli* doplněné o hodnoty maxima, minima a mediánu

Z tabulárního i grafického zpracování je patrné, že již po pískové filtraci dochází k odstranění mikrobiálního znečištění, ale významnější úlohu má membránová filtrace. Provozování membránové filtrace bylo ale velmi citlivé na zanášení organickými a anorganickými látkami, čímž docházelo k častým výpadkům poloprovozu. Snahou je dosáhnout co nejdelšího filtračního cyklu, tzn. co nejnižších provozních nákladů. Po každém filtračním cyklu proběhl prací cyklus, tzv. „air scour“, tj. odstranění znečištění zachyceného na membráně pomocí vzduchu. Po určitém počtu filtračních cyklů bylo prováděno kyselé a alkalické praní. V rámci testování bude nadále optimalizován počet cyklů, po kterých je třeba membránu prát tak, aby nedocházelo ke zvyšování transmembránového tlaku, který může způsobit úplné odstavení jednotky z provozu.

## 5. ZÁVĚR

Cílem tohoto příspěvku bylo shrnout základní poznatky provozování jednotky na městské čistírně odpadních vod. Byly testovány technologie běžně využívané pro vodárenské účely či jako terciární stupeň při čištění odpadních vod. Jednalo se o koagulaci, pískovou filtraci, membránovou filtraci, hygienické zabezpečení UV lampou a chlorací a následnou akumulaci. V takovémto technologickém uspořádání bylo prokázáno, že bylo dosaženo odstranění mikrobiálního znečištění téměř ze 100 %.

Bylo zjištěno, že již po prosté pískové filtraci docházelo k průměrnému snížení mikrobiálního znečištění o cca 30 %. Membránová filtrace měla významný vliv na odstranění mikrobiálního znečištění (průměrná účinnost ve všech sledovaných parametrech cca 98 %). Provozování membránové filtrace se však ukázalo jako velmi citlivé na zanášení membránového modulu organickými a anorganickými látkami a tím docházelo k častým výpadkům poloprovozu. Sorpci na granulovaném aktivním uhlí bude teprve věnována pozornost a kromě mikrobiologických a chemických ukazatelů budou hodnoceny i v poslední době velmi diskutované mikropolutanty. Na aktivním uhlí by měly být sorbovány také vznikající organické látky, které by mohly po chloraci tvořit halogenované sloučeniny a způsobovat tak zdravotní problémy při využívání upravené vody.

## PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla v rámci řešení projektu Technické agentury České republiky „Recyklace odpadních vod pro využití ve vodním hospodářství měst budoucnosti“ (TA ČR TA 03030080).

## SEZNAM LITERATURY

- Alcade-Sanz, L. Minimum quality requirements for water reuse in agricultural irrigation and aquifer recharge. In; Gawlik, B. M., Ed.; Publications Office of the European Union: Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017
- Beránková M., Vološinová D., Stejskalová L., Čejková E. (12. 6 2017). Vodohospodářské technicko-ekonomické informace. Načteno z <https://www.vtei.cz/2017/06/vypustit-nebo-znovu-vyuzit/>
- Gross, D. (15. 12 2016). PRI.org. Načteno z <https://www.pri.org/stories/2016-12-15/recycling-sewage-drinking-water-no-big-deal-theyve-been-doing-it-namibia-50-years>
- Hazon, D. (30. 9 2015). The Tower. Načteno z <http://www.thetower.org/article/how-israel-is-solving-the-global-water-crisis/>
- ISO/FDIS 20761. Water reuse in urban areas- Guidelines for water reuse safety evaluation- Assessment parameters and methods. Switzerland, 2018. 22 p.
- ISO 16075-2. Guidelines for treated wastewater use for irrigation projects -- Part 2: Development of the project. Switzerland, 2015. 24 p.
- Israel Leads World in Water Recycling, 2017. fluence. <https://www.fluencecorp.com/israel-leads-world-in-water-recycling/>.
- Israel Recycles 90% of Its Wastewater, Four Times More Than Any Other Country, 2016. The Tower. <http://www.thetower.org/4305oc-israel-recycles-90-of-its-wastewater-four-times-more-than-any-other-country/>

## PŘÍPRAVA DOPLNĚNÍ DALŠÍHO SEPARAČNÍHO STUPNĚ ÚV MILENCE ZA ÚČELEM ELIMINACE BIOLOGICKÉHO OŽIVENÍ SUROVÉ VODY

Sochor J.\*

Katedra jaderné chemie, FJFI ČVUT v Praze, Břehová 7, Praha 1 - Staré Město, 115 19, Česká republika

\* e-mail : jakub.sochor@fffi.cvut.cz

### ABSTRAKT

Vzhledem ke zhoršení biologické jakosti surové vody ve vodárenské nádrži Nýrsko vyvstala v posledních letech na ÚV Milence potřeba přípravy doplnění dalšího separačního stupně úpravy vody. V roce 2016 byla vytipována jako vhodná technologie flotace, se kterou proběhly na podzim 2016 poloprovozní testy pro ověření vhodnosti jejího zařazení do procesu úpravy. V letech 2017 a 2018 byl za stejným účelem realizován poloprovoz membránové technologie ultrafiltrace jako polishing stupně. U obou zkoumaných technologií byl sledován přínos pro zlepšení parametrů upravené vody. Předkládaný příspěvek shrnuje výsledky poloprovozů obou technologií a porovnává je z hlediska vlivu na jakost upravené vody.

### KLÍČOVÁ SLOVA

biologické oživení vody; flotace; pikosinice; ultrafiltrace; úprava vody

### 1. ÚVOD

Jednostupňové úpravny vody produkují v ČR cca 50 % veškeré vyrobené pitné vody, v případě povrchových zdrojů se jedná dokonce o více než 70 %, přičemž nejpoužívanější technologií je koagulační filtrace. Velkou část této skupiny tvoří stavby ze 70. – 80. let minulého století, při jejichž návrhu a výstavbě se vycházelo z tehdejší jakosti surové vody, z tehdejších norem na pitnou vodu a také ze znalostí, technologie a standardů daného období; přičemž ve všech těchto vyjmenovaných oblastech došlo vzhledem k současnosti k významným posunům. Na určitou část nových skutečností bylo možné během času reagovat změnou způsobu provozování, ale pro komplexní splnění aktuálních požadavků je nevyhnutelná rekonstrukce zařízení včetně eventuálního doplnění technologie (Sochor, 2017).

Hlavním důvodem nedostatečnosti stávajících jednostupňových technologií je soustavné zhoršování jakosti surové vody – dopady této skutečnosti je možné vidět podél celé technologické linky. Pokles jakosti surové vody vyvolává zvyšování dávek chemikálií, což přetěžuje separační stupeň právě především u jednostupňových úpraven; ty jsou poté prakticky na hranici svých možností, čímž se snižuje jejich účinnost a ve většině případů se zhoršuje kvalita upravené vody; zvyšuje se spotřeba technologické vody a vyvstávají vyšší nároky na kalové hospodářství. V případě, že jsou vyčerpány možnosti, jak maximalizovat separační účinnost a kapacitu jednostupňové úpravy, je třeba hledat řešení v doplnění dalšího separačního stupně.

### 2. VÝCHOZÍ STAV

Zdrojem surové vody pro ÚV Milence je vodárenská nádrž Nýrsko v okrese Klatovy, jejíž sypaná kamenitá hráz byla postavena v letech 1964–1969 na říčním kilometru 93,69 řeky Úhlavy. Objem nádrže je 20 750 000 m<sup>3</sup>, zatopená plocha je 148 hektarů a celá se nachází ve III. zóně CHKO Šumava. Původním účelem stavby byla akumulace vody, kterou by bylo možno intervenčně zlepšovat průtok v Úhlavě pro plzeňskou ÚV. Záměr postavit novou ÚV

blízko stávající přehrady byl schválen v roce 1973 a stavba probíhala až v období 1980–1986 (Sochor, 2017).

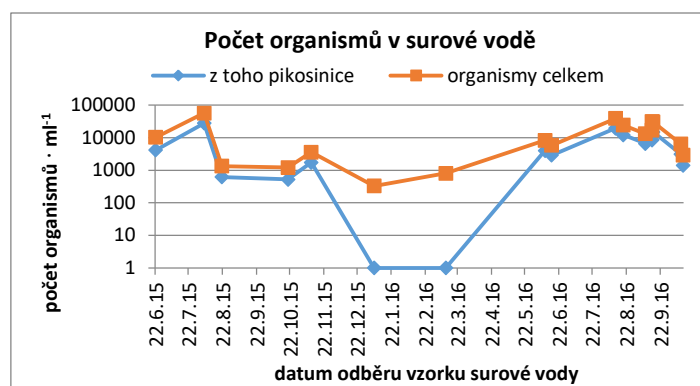
### Jakost surové vody

Jakost surové vody (v chemických ukazatelích kategorie A1 dle vyhlášky MZe č. 428/2001 Sb.) vychází z hustě zalesněného povodí vodní nádrže o ploše 80,9 km<sup>2</sup> s nadmořskou výškou v rozmezí 530 až 1300 m n. m. Obecně se jedná o velmi málo mineralizovanou vodu s mírně kyselou reakcí, minimální alkalitou, nízkou tvrdostí, s obsahem organických látek huminového charakteru (s převahou frakce fulvokyselin) a s minimálním specifickým anorganickým i organickým znečištěním. Chemická jakost surové vody, kterou reprezentují hodnoty v Tab. 1, je dlouhodobě stabilní s minimálními výkyvy od průměrných hodnot, které mohou být eventuálně způsobeny mimořádnými klimatickými vlivy (přívalové srážky, povodně), případně výraznými přirozenými pochody v nádrži (cirkulace vrstev vody) (Sochor, 2017).

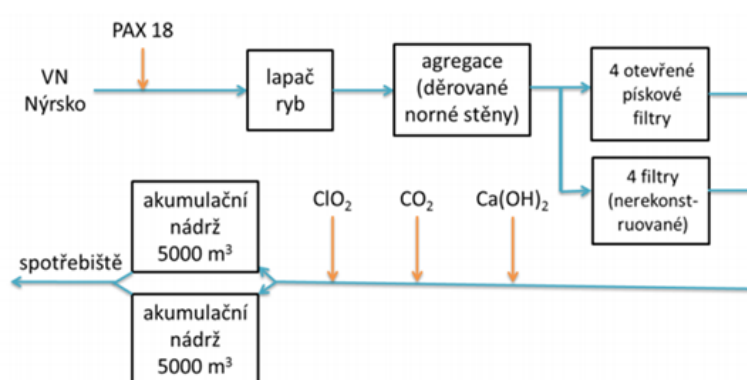
**Tab. 1.** Jakost surové vody na ÚV Milence ve vybraných ukazatelích v roce 2017 (Sochor, 2018)

Sledovaný parametr	Jednotka	Hodnota za sledované období		
		minimum	průměr	maximum
pH		6,74		7,29
KNK <sub>4,5</sub>	mmol/l	0,20	0,21	0,25
dusitany NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,015	0,022	0,041
dusičnany NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	1,0	2,59	3,5
CHSK <sub>Mn</sub>	mg/l	1,44	1,76	2,24
tvrdost Ca + Mg	mmol/l	0,09	0,12	0,14
železo Fe	mg/l	0,04	0,07	0,10
mangan Mn	mg/l	0,011	0,038	0,065
zákal	ZF	0,7	1,28	2,2
barva	mg/l	9,1	15,2	22,7
koduktivita $\chi$	mS/m	3,7	4,1	4,4
hliník Al	mg/l	0,01	0,027	0,051
humínové látky	mg/l	0,476	1,143	2,240

Hydrobiologická jakost surové vody byla po celou dobu provozu úpravny, tj. od 1986 do 2014, bezproblémová. V létě 2014 byly však po provozních problémech zjištěny v surové vodě vysoké nálezy pikoplanktonních sinic, které byly později zaříděny jako *Synechococcus* sp. Množství organismů ve vodě kolísá v závislosti na ročním období, nejvyšší nálezy se objevují v létě, zatím maximální nález byl ve vzorku z 5. 8. 2015, a to v množství 27 600 org./ml (viz Obr. 1). Monitoringem bylo také potvrzeno, že počet organismů v surové vodě se mění během dne – vlivem slunečního svitu a ohřívání vody pikosinice migrují během dne směrem k hladině. Vývoj biologického oživení během roku určuje především aktuální počasí v daném období.



Obr. 1. Graf zobrazující počet organismů v surové vodě



Obr. 2. Schéma současné technologie úpravy vody Milence

### Výchozí stav technologie

Principem technologie úpravy (schematicky rozkreslené na Obr. 2) je na ÚV Milence jednostupňová koagulační filtrace. Koagulace je prováděna předpolymerovaným koagulantem PAX 18 bez předúpravy pH. Po agregaci v nádrži s děrovanými stěnami je suspenze filtrována na 4 pískových filtrech s drenážním systémem Leopold a náplní vodárenským pískem FP2. Do filtrátu je dávkován nasycený roztok  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $\text{CO}_2$  pro stabilizaci vody do vápenatouhličité rovnováhy a následně  $\text{ClO}_2$  pro její hygienizaci. Po zdržení v akumulaci je voda čerpána do spotřebiště ve směru Domažlice a gravitačně odváděna do spotřebiště ve směru Klatovy. Tato technologie zvyšuje pH na hodnotu nad 8, snižuje  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  a barvu zhruba na třetinu a prakticky odstraňuje huminové látky; naopak  $\text{KNK}_{4,5}$  je zvýšeno na hodnoty okolo 2,2 mmol/l.

Technologie pracuje v ustáleném stavu a je dimenzována na 230 l/s (původně projektovaná na 440 l/s, reálná výroba se pohybuje okolo 98 l/s), přičemž provozní voda tvoří necelých 5 l/s. Tímto výkonem výroba pitné vody ÚV zásobuje několik desítek tisíc obyvatel okresů Klatovy a Domažlice.

### Cíl výzkumného úkolu

Cílem výzkumného úkolu popsaného v tomto příspěvku bylo ověřit vhodnost flotace a ultrafiltrace jako separačního stupně pro eliminaci specifického biologického oživení v upravované vodě na ÚV Milence. Výsledky pak mohou být použity pro vypracování investiční předprojektové přípravy v rámci rekonstrukce technologie ÚV.

### 3. FLOTACE

Při daných možnostech a složení současné technologické linky úpravy vody na ÚV Milence bylo prvním návrhem zařazení flotace rozpuštěným vzduchem jako prvního separačního stupně. Poloprovozní zkoušky této technologie proběhly v období září až listopad roku 2016 firmou W&ET Team České Budějovice, která pro tuto experimentální kampaň zapůjčila i poloprovozní flotační jednotku, kterou zobrazuje Obr. 3.

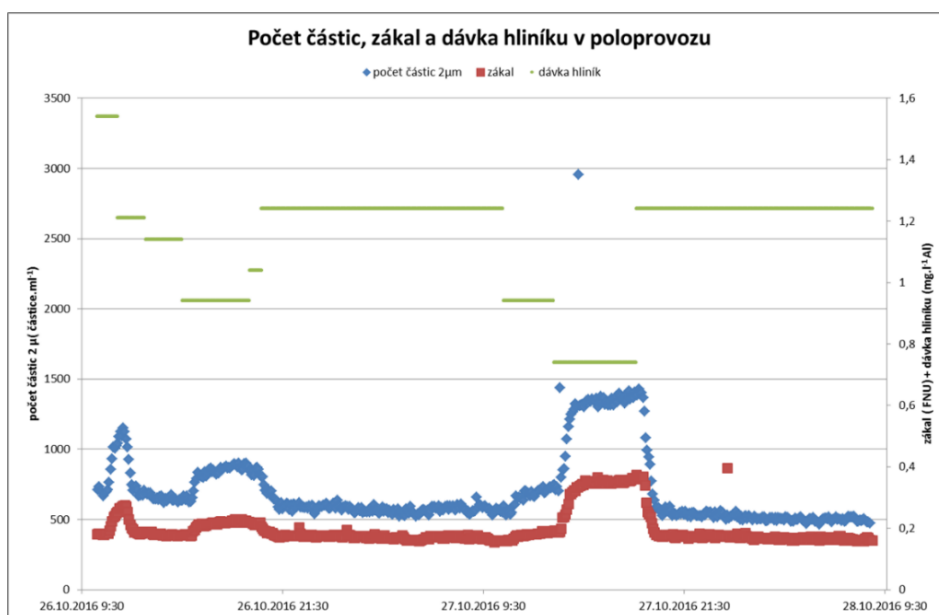


**Obr. 3.** Poloprovozní jednotka DAF

Základem přípravy před samotným spuštěním poloprovozu bylo provedení sklenicových koagulačních JAR testů. Efektivita úpravy byla hodnocena pomocí parametrů absorpance při 254 nm a 387 nm a barvy, přičemž měněnými vstupními parametry byla dávka koagulantu (respektive dávka hliníku; od 0,97 do 1,54 mg·l<sup>-1</sup> Al) a doba reakce (5 až 40 minut). Po testech bylo konstatováno, že vhodná doba reakce je 20 minut a optimální dávka koagulantu je kolem 1 mg·l<sup>-1</sup> Al (37 μmol·l<sup>-1</sup> Al).

Vhodné parametry bylo však nutné ověřit na poloprovozním zařízení, které bylo umístěno v místnosti úpravy vody Milence, kde je situován přívod surové vody přes lapač ryb a dávkování koagulantu do místní turbulence vody. Surová voda pro poloprovoz byla odebírána ze stejného potrubí, které slouží jako zdroj pro celou úpravnu vody ještě před dávkováním koagulantu.

V případě těchto experimentů přímo na poloprovozu bylo využito doby zdržení 20 minut a měněným parametrem byla pouze dávka koagulantu. Výsledky poloprovozních testů v podobě grafu zobrazujícího počet částic o velikosti 2 mikrometry, zákal a dávku hliníku reprezentuje Obr. 4, ze kterého lze vyčíst, že optimální dávka koagulantu se pohybuje v hodnotách mírně nad 1,2 mg·l<sup>-1</sup> Al.



**Obr. 4.** Počet částic, hodnota zákalu a dávka hliníku během poloprovozního testování

Pomocí počtu 2µm částic na výstupu z flotačního modelu bylo možné usuzovat na efektivitu technologie flotace v provozním měřítku s úkolem eliminace biologického oživení pikosinicemi. V závislosti na podmínkách přípravy suspenze a nastavení provozních podmínek na flotaci bylo dosaženo minimální účinnosti 82 % z hlediska odstranění sinic. Maximálně bylo dosaženo 97% odstranění sinic. Byla postížena velmi úzká korelace dávky hliníku se snížením počtu částic diskutované velikosti, stejná závislost s analogickými trendy existuje i u ukazatele zákal, který byl také měřen kontinuálně. Maximální snížení obsahu organismů ve vodě odpovídá optimální dávce hliníku stanovené koagulačními testy.

Současně byla ověřena vysoká separační účinnost flotace i při odstranění dalšího znečištění, které bylo charakterizováno ukazateli barva,  $CHSK_{Mn}$  a zbytkový koagulant. Flotací bylo dosaženo snížení barvy vody až o 95 % při dávce koagulantu  $1,34 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Al}$ . U snížení obsahu organických látek vyjádřených jako  $CHSK_{Mn}$  se separace flotací dařila ze 64 % prakticky bez odchylek u jednotlivých dávek. Zbytkové koncentrace hliníku na výstupu z flotace byly ve všech případech pod limitem pro pitnou vodu, který je  $0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ .

#### 4. ULTRAFILTRACE

Jako alternativa flotace byla uvažována technologie ultrafiltrace, která by byla v technologii zařazena na konec jako tzv. polishing stupeň. Poloprovozní jednotku, instalaci, technickou a technologickou podporu pro její provoz zajistila firma Prominent Dosiertechnik CS spol. s r.o. Zařízení bylo umístěno v čerpací stanici úpravní a napojeno na přívod filtrátu z pískových filtrů (tj. upravené vody před dezinfekcí a dávkováním chemikálií pro stabilizaci). Poloprovozní jednotka ultrafiltrace použitá pro testy na ÚV Milence se skládala z jedné membránové trubice, která byla provozována principem dead-end.

Poloprovoz byl osazen řídicím systémem, který na dotykové obrazovce dovoľoval obsluhu měnit jednotlivá provozní nastavení a současně ukládal všechna měřená data na SD kartu tak, aby bylo možné jejich další využití a vyhodnocení. Záznam probíhal v intervalu 3 min.

Vlastní ultrafiltrační membrána byla výrobek firmy INGE, a to typ Multibore 0,9. Materiálem membrány je modifikovaný polyethersulfon (PESM) a její filtrační plocha je 6 m<sup>2</sup>. MWCO (*Molecular Weight Cut Off*), hodnota udávající nejmenší molekulovou hmotnost testovacího polymeru, který je z 90 % zadržen na membráně, je udávána na hodnotě 100 000 – 150 000 Daltonů.

Membrána kombinuje 7 jednotlivých kapilár ve vysoce robustním vláknu. Kapiláry mají vnitřní průměr 0,9 mm, vnější 4 mm. Filtrovaná voda je přiváděna přes kapiláry a rozptyluje se bočně přes póry membrány (systém in-out), které mají průměr 20 nanometrů. Suspenze pevných látek, viry a bakterie jsou zadržovány uvnitř kapilár. Membrána má toleranci rozsahu pH filtrovaného média 1 – 13.

Poloprovozní zařízení (zobrazené na Obr. 5) bylo na úpravně vody instalováno ve dvou etapách, první (letní) v rozmezí srpen – polovina října 2017, druhá (zimní) leden – polovina února 2018.



Obr. 5. Fotografie ultrafiltračního poloprovozního zařízení

Projektované zatížení UF membrány (flux) bylo 87 l/m<sup>2</sup>h a plánovaná výtěžnost systému (recovery) 97 %. Během testu byl s rezervou testován flux cca 90 l/m<sup>2</sup>h. V jednom filtračním cyklu trvajícím 60 minut bylo přefiltrováno 0,540 m<sup>3</sup> vody, průtok vody poloprovozním zařízením byl tak 0,15 l/s. Aplikované tlaky se pohybují na UF obvykle v rozmezí 1 – 4 bar, s maximem 5 bar. Uspořádání poloprovozu s napojením na vstupní vodu (výstup z AT stanice pro ředící vodu na vápenné hospodářství) poskytoval tlak v rozmezí 2 – 5 bar.

Fyzikální praní bylo v základním nastavení prováděno akumulovanou vodou po UF v četnosti 1x za hodinu, a to po dobu 30 s. Jednotlivá praní pravidelně střídají směr toku prací vody (platí i pro CEB). Chemické praní (CEB) bylo nastaveno v základním režimu na frekvenci 1x za 36 nebo 25 (léto), eventuálně 72 (zima) hodinách provozu, což jsou pro danou charakteristiku jakosti vstupní vody obvyklé hodnoty. K chemickému čištění byl používán 37% roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 2) a 20% roztok NaOH (pH 12) s přídávkem NaClO (20 ppm Cl<sub>2</sub>).

Provozní parametry ultrafiltrace byly zkoumány v závislosti na nastavení jednotky a také na teplotě filtrovaného média. Shrnutí získaných nejdůležitějších výsledků provozních charakteristik je uvedeno v Tab. 2.



**Tab. 2.** Hlavní provozní parametry UF při jednotlivých testovaných nastaveních

Charakteristika režimu provozu	minimum – průměr – maximum		
	Pn při 20°C (l/m <sup>2</sup> h bar)	TMP (bar)	flux (l/m <sup>2</sup> h)
Letní etapa, fyzikální praní po 1 hod	644-718-785	0,14	94
Letní etapa, fyzikální praní po 5 hod	325-640-908	0,16	93
Letní etapa, s koagulací	496-685-955	0,14	90
Zimní etapa, fyzikální praní po 1 hod	460-556-656	0,26	96

Trend poklesu permeability při standardním nastavení (fyzikální praní po 60 min a CEB po 36 hodinách) byl malý, výraznější pokles byl zaznamenán při prodlouženém fyzikálním praní a při dávkování koagulantu. Důležitá je ale skutečnost, že po proběhnutí chemického praní se membrána svou permeabilitou vrací zcela na výchozí pozici a k poklesu výchozí permeability nedochází. To svědčí o velmi dobré kondici membrány vzhledem k filtraci vody daného složení.

Experimenty bylo dokázáno, že ultrafiltrační membrána o dané velikosti pórů je totální bariérou proti průniku pikoplaktonních sinic do upravené vody a že tedy technologie ultrafiltrace při jejím zařazení jako polishing stupeň řeší problém s průnikem biologického oživení ze surové vody úpravárenskou linkou.

Jako vedlejší efekt technologie UF byl zjištěn pozitivní vliv na chemické parametry vody, a to v různé efektivitě podle typu jakostního ukazatele vody. Procenta separace pro jednotlivé sledované ukazatele za celou dobu testování UF jsou uvedena v Tab. 3.

**Tab. 3.** Kvantifikace separační účinnosti UF pro jednotlivé sledované chemické ukazatele

Sledovaný ukazatel	Separace účinnost
	%
CHSK <sub>Mn</sub>	19
humínové látky	15
železo Fe	28
mangan Mn	30
hliník Al	49

Účinnost separace je závislá na formě daného kontaminantu, ve které je v upravované vodě přítomen. Rozpuštěná forma ultrafiltrací prochází a míra zadržení je u forem suspendovaných dána poměrem partikulí a pórů membrány. Nejlepší efekt UF se projevuje na snížení obsahu hliníku v upravované vodě, což souvisí se zadržením mikrovloček koagulantu, které běžně pískovou filtrací prochází.

Vliv ultrafiltrace na mikrobiologické parametry vody byl sledován na ukazateli kultivovatelné bakterie při 22 °C a byl zjištěn 89% úbytek tohoto znečištění.

## 5. ZÁVĚR

Vzhledem k tomu, že se v surové vodě pro úpravnu Milence v posledních letech projevila trend nadměrného biologického oživení pikosiniciemi, který je dlouhodobě v aktuální technologické skladbě úpravy vody neřešitelný, je nutné uvažovat o doplnění technologie.

Jako vhodné separační metody byly vytipovány flotace rozpuštěným vzduchem a ultrafiltrace a obě technologie byly odzkoušeny poloprovozními zkouškami.

Obě technická řešení separace pikosiníc se projevila jako účinná. Technologie flotace ale neposkytuje na rozdíl od membránové metody stoprocentní účinnost odstranění reziduálního výskytu pikosiníc v upravené vodě.

Vzhledem k tomu, že ultrafiltrace zabezpečuje konstantní kvalitu výstupního filtrátu bez ohledu na jakost vstupní vody, je UF i pojistkou pro havarijní situace. Zařazením ultrafiltrace do technologické linky by byl splněn současný základní požadavek na proces úpravy, a to je jeho multibariérovost vůči široké škále možných kontaminantů.

### **Současný stav**

S použitím výsledků poloprovozních testů flotace a ultrafiltrace a dalších podkladů byla v roce 2018 provedena technicko-ekonomická studie, která variantně rozpracovala jednotlivé možnosti doplnění technologické linky na úpravně vody. Vlastník úpravně vody se na jejím základě rozhodl jít cestou doplnění ultrafiltrace jako polishing stupně. V současné době je připravováno výběrové řízení pro zhotovení projektu.

### **PODĚKOVÁNÍ**

Poděkování patří Ing. Vítu Sovovi, Ph.D. (Prominent Dosiertechnik CS spol. s r.o.), Ing. Mikuláši Krescankovi (Prominent Slovensko, s.r.o.) za pomoc s částí o ultrafiltraci a doc. Ing. Petru Dolejšovi, CSc. a Ing. Pavlu Dobiášovi (W&ET Team) za pomoc s částí o flotaci. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat celému kolektivu úpravně vody Milence v čele s vedoucím Janem Turečkem.

### **SEZNAM LITERATURY**

- SOCHOR, Jakub. *Flotace – stanovení optimální dávky koagulantu a její ověření poloprovozními testy na ÚV Milence*. Blovice - Hradiště: nákladem vlastním, 2017, 70 s. Středoškolská odborná činnost. Gymnázium Blovice. Vedoucí práce doc. Ing. Petr Dolejš, CSc. a Ing. Pavel Dobiáš.
- SOCHOR, Jakub. *Ultrafiltrace – poloprovozní testy membránové technologie pro eliminaci biologického oživení surové vody na ÚV Milence*. Blovice - Hradiště: nákladem vlastním, 2018, 62 s. Středoškolská odborná činnost. Gymnázium Blovice. Vedoucí práce Ing. Vít Sova, Ph.D.

## VYUŽITÍ TECHNIKY DIFÚZNÍHO GRADIENTU V TENKÉM FILMU PRO HODNOCENÍ ARSENU VE VODNÍCH EKOSYSTÉMECH

Smolíková V<sup>1,2\*</sup>, Pelcová P<sup>1</sup>, Ridošková A<sup>1</sup>, Leermakers M<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ústav chemie a biochemie, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00, Brno, Česká republika

<sup>2</sup>Analytical, Environmental and Geo-Chemistry Department (AMGC), Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2, 1050, Brusel, Belgie

\*email: vendula.smolikova@mendelu.cz

### ABSTRAKT

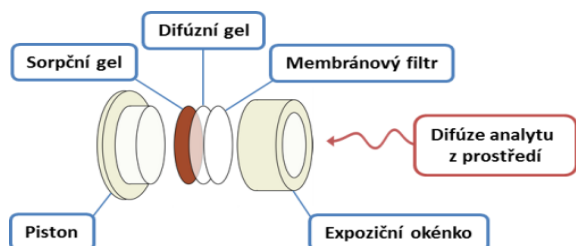
V rámci předkládaného příspěvku je představeno využití techniky difúzního gradientu v tenkém filmu (DGT) pro hodnocení arsenu ve vodních ekosystémech. Tato pasivní vzorkovací technika využívající sorpční gel s obsahem ionexu Lewatit FO 36, byla pro účely dlouhodobého monitoringu kontaminace arsenem aplikována *in-situ* ve vodní nádrži Záskařská (Brdy, Česká republika) a dále byla využita pro hodnocení biologické dostupnosti arsenu ve vzorcích vod minerálních pramenů Hronovka a Regnerka. Shoda mezi koncentrací arsenu stanovenou ve vodě metodou AAS a pomocí techniky DGT byla 91,1% i po 49 dnech aplikace. Arsen přirozeně obsažený v obou vzorcích minerálních vod byl plně dostupný pro techniku difúzního gradientu v tenkém filmu a lze jej tedy považovat za biologicky dostupný.

### KLÍČOVÁ SLOVA

Arsen; pasivní vzorkovací technika; technika difúzního gradientu v tenkém filmu; vodní ekosystémy

## 1. ÚVOD

Technika difúzního gradientu v tenkém filmu (DGT) je pasivní vzorkovací metodou umožňující dlouhodobý monitoring úrovně kontaminace životního prostředí stopovými prvky nebo organickými sloučeninami (antibiotika, bisfenoly, pesticidy). Technika je rovněž schopna simulovat proces prostupu analytů z vnějšího prostředí do živých organismů, a předvídat tak jejich akumulaci v biotě. Díky tomu je možné získat cenné informace o biologické dostupnosti kontaminantů, které mají velký přínos pro ekotoxikologické studie. Technika je založena na použití dvou typů hydrogelů – difúzního, který selektivně propouští mobilní a labilní formy analytu, a sorpčního, který má ve své struktuře sorbent s funkčními skupinami pro vazbu analytu (Davison, 2016). Mezi nejčastěji využívané sorbenty se řadí komerčně dostupné pryskyřice, které jsou běžně využívány pro průmyslové účely jako ionexy, či syntetizované mikro-/nanočástice. Sorbenty rovněž mohou být kombinovány pro dosažení lepších sorpčních vlastností gelů nebo pro účely multiprvkové analýzy (Li a kol., 2018). Sorpční i difúzní gel jsou následně spolu s membránovým filtrem uzavřeny do vzorkovací jednotky pomocí víčka s expozičním okénkem (Obr. 1), skrze které dochází k difúzi analytu z vnějšího prostředí a jeho následné akumulaci v sorpčním gelu. Analyt je poté ze sorpčního gelu extrahován pomocí elučního činidla a jeho koncentrace v extraktu je analyticky stanovena.



Obr. 1. Schéma vzorkovací jednotky DGT.

Pro stanovení arsenu jsou nejčastěji využívány sorpční gely s obsahem syntetizovaných sorbentů jako je ferrihydrit, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý nebo oxid ceričitý. Mezi komerčně dostupné pryskyřice využívané pro stanovení arsenu se pak řadí Metsorb, Amberlite IRA 910 a silikagel modifikovaný 3-merkaptopropylem. Nano-/ mikro sorbenty se vyznačují vysokou sorpční kapacitou, která je klíčovou vlastností pro dlouhodobé *in-situ* aplikace techniky DGT. Jejich nevýhodou je však obtížné zajištění konzistentní kvality každé várky syntetizovaných částic. Komerčně dostupné sorbenty mají naopak zpravidla stabilní kvalitu, výroba sorpčních gelů je při jejich využití jednodušší a méně časově náročná, ale výsledné sorpční gely mají často nízkou sorpční kapacitu. Z toho důvodu byl v naší laboratoři optimalizován proces výroby a využití sorpčních gelů s obsahem komerčně dostupného ionexu Lewatit FO 36, jehož funkčními skupinami je oxid-hydroxid železitý (Smolíková a kol., 2020). Sorpční gely s obsahem této pryskyřice se vyznačují vysokou homogenitou, časovou a finanční nenáročností přípravy, výbornou opakovatelností a vysokou sorpční kapacitou, která je srovnatelná nebo vyšší s běžně používanými mikro-/nanomateriály.

Toxickým účinkům arsenu je lidská populace vystavena zejména prostřednictvím kontaminované vody. Z toho důvodu jsou v rámci příspěvku představeny dva typy aplikace techniky DGT ve vodách. Pro účely dlouhodobého monitoringu kontaminace arsenem, byly jednotky DGT aplikovány *in-situ* ve vodní nádrži Zásalská, která se nachází v blízkosti bývalého rumělkového dolu na úpatí Jedové hory (Brdy, Česká republika). Pro účely hodnocení biologické dostupnosti arsenu pak byla technika DGT aplikována v laboratorních podmínkách do vzorků vod minerálních pramenů Hronovka a Regnerka. Oba prameny se nacházejí v obci Hronov a jsou charakteristické přirozeně vyšším obsahem arsenu. Vzhledem k tomu, že mobilita a labilita arsenu je silně ovlivněna přítomností železa v roztoku (Farrell & Chaudhary, 2013), byl během každého experimentu rovněž stanoven obsah tohoto prvku ve vodách.

## 2. MATERIÁL A METODY

### Chemikálie

Veškeré použité chemikálie byly p.a. čistoty nebo vyšší. Palladium  $10 \text{ g.l}^{-1}$  (Analytika, Česká republika) bylo použito jako modifikátor matrice při analýze arsenu pomocí atomového absorpčního spektrometru s elektrotermickou atomizací (ET-AAS), přístroj byl kalibrován pomocí standardního roztoku  $\text{As}^{\text{III}}$  o koncentraci  $1000 \text{ mg.l}^{-1}$  v 2% (v/v)  $\text{HNO}_3$  (Sigma-Aldrich, Německo), pro povrchovou úpravu grafitové kyvety byl použit dihydrát wolframianu sodného (Sigma-Aldrich, Německo). Analýza obsahu železa byla rovněž provedena pomocí ET-AAS dle metodiky doporučené výrobcem a s použitím standardního roztoku Fe o koncentraci  $10 \text{ g.l}^{-1}$  v 3% (v/v)  $\text{HNO}_3$  (Sigma-Aldrich, Německo). Veškeré roztoky byly připraveny za použití Milli-Q vody produkované stanicí Millipore Milli Q (Millipore, Bedford, MA, USA), 65% kyselina dusičná (VWR, Česká republika) byla destilována pomocí zařízení typu BSB-939IR (Berghof, Německo).

Akrylamid 40% (hm./obj.) (Merck, Německo), peroxosíran amonný (Honeywell Fluka, Německo), N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin (TEMED) (Sigma-Aldrich, Německo), agarózový DGT cross-linker (2%) (DGT Research Ltd., Velká Británie) a pryskyřice Lewatit FO 36 (Lanxess, Německo) byly použity pro přípravu difúzních a sorpčních gelů.

Chlorid sodný a hydroxid sodný (Penta, Česká republika) byly použity pro přípravu elučního činidla pro extrakci arsenu ze sorpčních gelů.

### **Přístroje a vybavení**

Analýza arsenu byla provedena pomocí atomového absorpčního spektrometru 280Z AA (Agilent Technologies, USA) s elektrotermickou atomizací v grafitové kyvetě a Zeemanovou korekcí pozadí. Vzhledem ke skutečnosti, že eluční činidlo využívané pro extrakci arsenu ze sorpčních gelů způsobuje kvůli vysokému obsahu chloridů interference při ET-AAS analýze, byla pro stanovení arsenu optimalizována metodika kombinující použití modifikátoru palladia (1% (v/v)), povrchovou modifikaci grafitové kyvety karbidy wolframu a teplotní program s krokem poklesu teploty (130 °C) mezi kroky pyrolýzy a atomizace. Parametry teplotního programu, proces modifikace kyvety a vlastního stanovení arsenu je detailně popsán v dříve publikovaném článku Smolíková a kol. (2020).

Pro experimenty byly použity DGT vzorkovací jednotky pístového tvaru (tzv. pistony) s expozičním okénkem velikosti 3,14 cm<sup>2</sup> (DGT Research Ltd., UK) a polyethersulfonové membránové filtry s velikostí pórů 0,45 μm a tloušťkou 0,013 cm (Pall Corporation, USA).

### **Příprava a zpracování gelů**

Difúzní gely byly připraveny z 10 ml gelového roztoku (stávajícího z 15 % akrylamidu, 0,3 % cross-linkeru a Milli-Q vody), 70 μl 10% peroxosíranu amonného a 25 μl TEMED podle protokolu uvedeného v publikaci Zhang & Davison (1999). Gely obsahující pryskyřici byly připraveny obdobným způsobem za přídavku pryskyřice Lewatit FO 36 dle protokolu uvedeného v publikaci Smolíková a kol. (2020).

Pro extrakci arsenu akumulovaného v sorpčních gelech během experimentů byl jako eluční činidlo použit roztok chloridu sodného (10 g.l<sup>-1</sup>) a hydroxidu sodného (10 g.l<sup>-1</sup>). Extrakce byla provedena mikrovlnnou extrakcí pomocí přístroje MW ETHOS ONE (Milestone Itálie) při teplotě 130 °C po dobu 16 minut.

### **Rámec experimentu**

*Využití techniky DGT pro dlouhodobý monitoring.* Technika DGT byla aplikována *in-situ* ve vodní nádrži Záskská (49°47'28,4"N; 13°52'42,0"E) v červnu 2019. Vzorkovací jednotky byly vždy odebrány v pěti opakováních, a to v časových intervalech 7,14 a 49 dní od aplikace. Vzorkovací jednotky byly opláchnuty Milli-Q vodou, vloženy do plastických sáčků a přepraveny do laboratoře v chladicích boxech. Současně byl při každém odběru odebrán vzorek vody, ve kterém byl po prekoncentraci (odparem pod proudem dusíku a následným rozpuštěním v 5% kyselině dusičné) stanoven obsah arsenu pomocí ET-AAS za teplotního programu doporučeného výrobcem.

*Využití techniky DGT pro hodnocení biologické dostupnosti.* Vzorky vod minerálních pramenů Hronovka a Regnerka (50°28'56,9"N; 16°10'49,2"E) byly odebrány v červenci 2019. Vzorkovací jednotky DGT byly následně v laboratorních podmínkách aplikovány do 3 l vzorku, kde byly za stálého míchání ponechány po dobu 6 hodin. V každém časovém intervalu bylo odebráno 5 vzorkovacích jednotek, které byly opláchnuty Milli-Q vodou a následně byla provedena extrakce arsenu ze sorpčních gelů dle protokolu

(Smolíková a kol., 2020). Přímé stanovení obsahu arsenu ve vzorcích minerálních vod, bylo vzhledem k přirozeně vysokému obsahu chloridů provedeno pomocí teplotního programu využívaného ke stanovení obsahu arsenu v extraktech sorpčních gelů.

### Kalkulace výpočtů

Koncentrace arsenu v extraktu sorpčního gelu stanovená pomocí ET-AAS reprezentuje množství arsenu vázaného v sorpčním gelu po dobu expozice ( $M$ , ng). Tato hodnota je využita k výpočtu koncentrace arsenu v roztoku stanovené technikou DGT ( $c_{DGT}$ ,  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) pomocí rovnice (1), kde  $\Delta g$  je tloušťka difúzní vrstvy daná tloušťkou difúzního gelu a membránového filtru (0,093 cm),  $D$  je difúzní koeficient analytu ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $A$  je plocha expozice odpovídající velikosti expozičního okénka vzorkovací jednotky ( $3,14 \text{ cm}^2$ ) a  $t$  je doba expozice (s) (Zhang & Davison, 1995).

$$c_{DGT} = \frac{M \Delta g}{D A t} \quad (1)$$

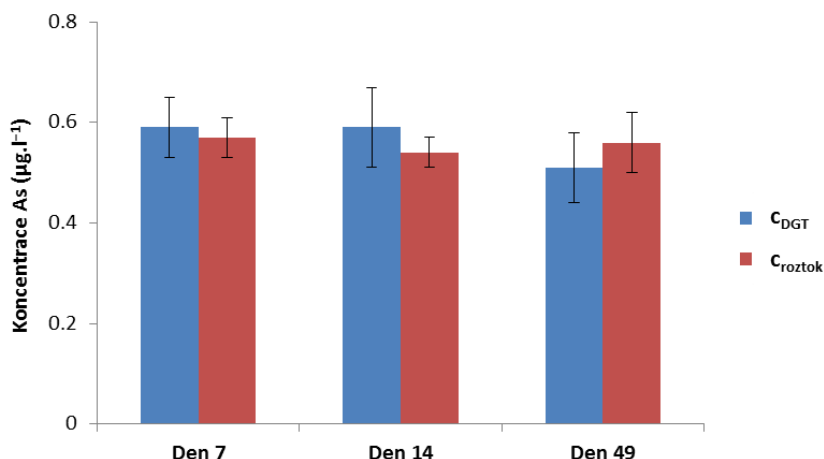
Vzhledem k tomu, že nebyla provedena speciální analýza arsenu ve vzorcích vod, byl pro výpočet koncentrace arsenu v minerálních vodách použit průměrný difúzní koeficient čtyř specií arsenu ( $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ , monomethylarseničná a dimethylarseničná kyselina) ( $D = 6.41 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ), pro jejichž stanovení je sorpční gel s obsahem pryskyřice Lewatit FO 36 využíván. Pro výpočet koncentrace arsenu ve vodní nádrži Zásalská byl vzhledem ke stagnujícímu charakteru vody v nádrži použit průměrný difúzní koeficient jmenovaných čtyř specií arsenu stanovený v nemíchaných roztocích ( $D = 2.20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) (Smolíková a kol., 2020).

Vyhodnocení výsledků bylo následně provedeno porovnáním koncentrace stanovené pomocí techniky DGT ( $c_{DGT}$ ) a koncentrace stanovené přímo ve vzorcích vod pomocí ET-AAS ( $c_{roztok}$ ). Stanovení poměru  $c_{DGT}/c_{roztok}$  pak bylo použito k hodnocení biologické dostupnosti, kdy hodnoty blíží se 1,0 značí, že analyt obsažený v roztoku je zcela dostupný pro techniku DGT.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

#### Dlouhodobý monitoring arsenu ve vodní nádrži Zásalská

Akumulace arsenu v sorpčních gelech obsahujících pryskyřici Lewatit FO 36 byla lineární v průběhu celého experimentu, což je základním předpokladem pro získání kvantitativních výsledků při použití techniky DGT. Technika poskytovala výborné výsledky i po 49 dnech od aplikace s pouze mírným poklesem akumulovaného arsenu (6,1 %) oproti předpokládaným hodnotám na konci experimentu vycházejícím z linearity sorpce As. Obsah železa ve vodě byl pouze  $0,09 \text{ mg.l}^{-1}$ . Pokles akumulace arsenu na konci experimentu byl přisuzován tvorbě biofilmu na povrchu vzorkovacích jednotek. Přesto však koncentrace arsenu stanovená pomocí techniky DGT na konci experimentu odpovídala koncentraci arsenu stanovené přímo ve vzorku vody z nádrže pomocí ET-AAS z 91,1% (Obr. 2). Výsledky ukazují, že technika může být využita ke sledování kontaminace arsenem ve vodním ekosystému po velmi dlouhou dobu, čímž lze snížit frekvenci odběru vzorků, a tak usnadnit proces monitoringu *in-situ*. Použití techniky DGT navíc umožňuje získat tzv. časově vážený průměr koncentrace daného polutantu ve vodním prostředí.

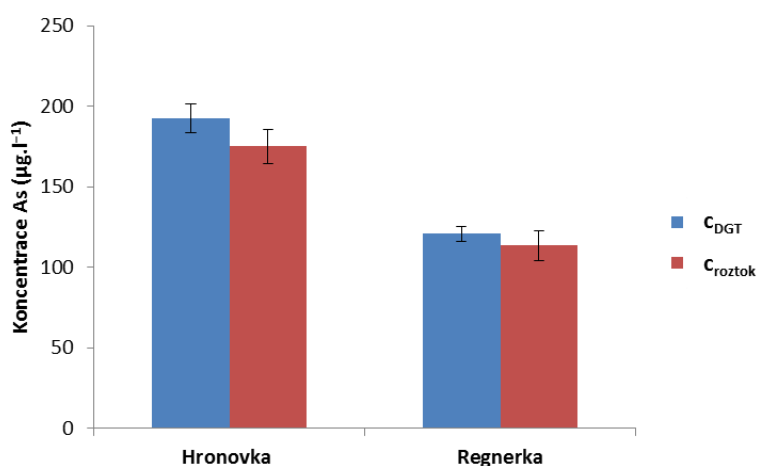


**Obr. 2.** Srovnání koncentrace arsenu stanovené v ve vodní nádrži Zászkalská pomocí techniky DGT ( $c_{DGT}$ ) a ET-AAS ( $c_{roztok}$ ).

### Biologická dostupnost arsenu v minerálních vodách

Ve vzorcích obou minerálních vod byl stanoven vysoký obsah železa ( $8,61 \text{ mg.l}^{-1}$  v prameni Hronovka a  $14,22 \text{ mg.l}^{-1}$  v prameni Regnerka). Dříve publikované výsledky ukázaly, že i velmi nízká koncentrace železa ( $1 \text{ mg.l}^{-1}$ ) může vést k poklesu akumulace arsenu v sorpčních gelech Lewatit FO 36 o  $\sim 22 \%$  (Smolíková a kol., 2020). Z toho důvodu bylo předpokládáno, že přítomnost železa v minerálních vodách bude mít negativní vliv na mobilitu arsenu, a tedy i jeho biologickou dostupnost.

Výsledné vypočtené koncentrace arsenu stanovené pomocí techniky DGT ( $c_{DGT}$ ) a koncentrace arsenu stanovené v minerálních vodách přímo pomocí ET-AAS ( $c_{roztok}$ ) byly následně porovnány (Obr. 3) a stanovením poměru  $c_{DGT}/c_{roztok}$  byla hodnocena biologická dostupnost arsenu. Výsledné poměry byly 1,09 pro pramen Hronovka a 1,06 pro pramen Regnerka, z čehož vyplývá, že veškerý arsen obsažený v minerálních vodách je zcela dostupný pro sorpční gely a lze jej tedy považovat za biologicky dostupný.



**Obr. 3.** Srovnání koncentrace arsenu stanovené v minerálních pramenech Hronovka a Regnerka pomocí techniky DGT ( $c_{DGT}$ ) a ET-AAS ( $c_{roztok}$ ).

Původní předpoklad, že přítomnost železa bude mít vliv na sorpci arsenu tak nebyl potvrzen a bylo prokázáno, že technika DGT může poskytovat cenné informace ohledně biologické dostupnosti kontaminantů ve vodních ekosystémech. Předpokládáme, že mobilita arsenu byla ovlivněna přítomností dalších složek charakteristických pro složení minerálních vod, jako jsou např. sulfidy, fosfáty nebo chloridy. Z toho důvodu se v současnosti blíže věnujeme problematice vlivu železa na mobilitu arsenu za přítomnosti dalších složek typických pro složení minerálních vod.

#### 4. ZÁVĚRY

V rámci příspěvku byl představen potenciál techniky difúzního gradientu v tenkém filmu pro hodnocení kontaminace vodních ekosystémů arsenem. Dlouhodobý monitoring arsenu ve vodní nádrži Záskauská ukázal, že technika využívající sorbent Lewatit FO 36 poskytuje spolehlivé výsledky i po 49 dnech aplikace. Tato skutečnost, činí z techniky DGT vhodný nástroj pro dlouhodobé monitorovací programy umožňující snížení frekvence odběru vzorků a poskytující časově vážený průměr koncentrace daného polutantu ve vodním prostředí. Navzdory očekávaným výsledkům vycházejícím z obecně známého vlivu přítomnosti železa na mobilitu arsenu bylo zjištěno, že veškerý arsen obsažený v testovaných minerálních vodách je dostupný pro techniku DGT, a je tedy považován za dostupný pro živé organismy. Technika DGT proto umožňuje získávání důležitých informací, které by nebyly zjištěny při použití pouhého přímého stanovení obsahu analytu ve vodách.

#### PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl za podpory CEITEC 2020 (LQ1601) a projektu PROFISH CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000869, který je podpořený z Evropského fondu pro regionální rozvoj v rámci operačního programu VVV MŠMT. Rovněž děkujeme společnosti Lanxess CEE s.r.o. a RADKA spol. s.r.o. Pardubice za poskytnutí ionexu Lewatit FO 36.

#### SEZNAM LITERATURY

- Davison W. (2016). *Diffusive gradients in thin-films for environmental measurements*. Cambridge University Press.
- Farrell J. & Chaudhary B.K. (2013). Understanding arsenate reaction kinetics with ferric hydroxides. *Environmental Science Technology*, 47(15), p. 8342-8347.
- Li C., Ding S., Yang L., Wang Y., Ren M., Chen M., Fan X. & Lichtfouse E. (2018). Diffusive gradients in thin films: devices, materials and applications. *Environmental Chemistry Letters*, p. 1-31.
- Smolíková V., Pelcová P., Ridošková A., Hedbávný J. & Grmela J. (2020). Development and evaluation of the iron oxide-hydroxide based resin gel for the diffusive gradient in thin films technique. *Analytica Chimica Acta*, 1102, p. 36-45.
- Zhang H. & Davison W. (1995). Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical chemistry*, 67(19), p. 3391-3400.
- Zhang H. & Davison W. (1999). Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta*, 398, p. 329-340.



## ŠTÚDIUM MOŽNOSTÍ ZLEPŠENIA KVALITY BANSKÝCH VÔD NA ÚSTÍ ŠTÔLNE

Zakhar R.<sup>1\*</sup>, Bienská Z.<sup>1</sup>, Drtil M.<sup>1</sup>, Béreš M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

<sup>2</sup>*PROGROUPE sediments removal a.s., Dunajská 14, 811 08 Bratislava, Slovenská republika*

\* email: ronald.zakhar@stuba.sk

### ABSTRAKT

Voznická dedičná štôlna predstavuje obavy z možného náhleho úniku banských sedimentov do rieky Hron a s tým súvisiacim havarijným znečistením tejto rieky. Preto predkladaný príspevok je zameraný na štúdium možností zlepšenia kvality banských vôd na ústí štôlne, ktorými sa majú eliminovať riziká havárie spôsobenej únikom banských sedimentov. Za účelom dosiahnutia optimálnej separácie vody od banského sedimentu boli v laboratórnych podmienkach uskutočnené flokulačné a sedimentačné testy. Na vyhodnotenie odvodňovacích vlastností banských sedimentov boli využité CST testy. Laboratórne stanovenia boli vykonané s piatimi riedeniami banských sedimentov a s piatimi dávkami flokulačného činidla PREASTOL 835 BS. Na základe vykonaných testov bola stanovená optimálna dávka flokulačného činidla na 1 g flokulantu na 1 kg celkových látok banského sedimentu. Rovnako bola skúmaná aj možnosť odvodnenia usadených banských sedimentov pomocou centrifúgy. Dosiahnuté výsledky bude možné využiť pre návrh technologického spracovania týchto banských vôd resp. sedimentov.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** banský sediment, banské vody, CST test, flokulácia, sedimentácia

### 1. ÚVOD

Voznická dedičná štôlna nachádzajúca sa v okrese Žarnovica v Banskobystrickom kraji je svetovým unikátom. Tiahne sa popod celú Hodrušskú dolinu a prepojuje Vyhnianske, Belianske, Štiavnické a Piargske bane. So svojou dĺžkou 16 310 m bola v 18. a 19. storočí najdlhším a najväčším banským dielom na svete. Začiatkom 20. storočia však došlo k zanedbaniu jej údržby a v 70. rokoch bol jej stav označený za havarijný. Táto štôlna ústi do rieky Hron, pričom jej portál je od brehu rieky vzdialený asi 120 m. Najvyšší prietok banských vôd bol zaznamenaný v roku 1977, kedy bolo zo štôlne odvedených nárazovo 500 l/s. V súčasnosti sa prietok banských vôd na ústí pohybuje okolo 200 l/s (ENVIGEO, 2018). V baníckej terminológii sa pod banskými vodami rozumie voda, ktorá vniká priepustnými podzemnými vrstvami alebo podzemnými trhlinami do banských priestorov, alebo z nich vyteká na povrch, až kým sa nespojí s verejným tokom. Sú to vody voľne vytekajúce alebo čerpané z hlbinných a povrchových baní (Banský zákon, 1988; Hudáček a kol., 2005). Z analýz realizovaných v roku 2018 je možné konštatovať, že banský sediment obsiahnutý v týchto banských vodách obsahuje ťažké kovy, ako olovo, meď, zinok, arzén a kadmium v koncentráciách prekračujúcich kritéria Smernice MŽP č. 1/2015–7, a teda s vysokou pravdepodobnosťou môže ohroziť životné prostredie a aj ľudské zdravie. Z tohto dôvodu je odporúčané jeho odstránenie, čo by pravdepodobne taktiež znížilo koncentrácie spomínaných ťažkých kovov aj vo vode na ústí štôlne (ENVIGEO, 2018). Pre tento účel sme v rámci predkladaného príspevku vykonali niekoľko laboratórnych stanovení zameraných na zhodnotenie vlastností banských sedimentov a možností ich spracovania. Laboratórne stanovenia sa týkali určenia optimálnej dávky zvoleného flokulačného činidla pre dosiahnutie jednak čo najlepších sedimentačných vlastností banských sedimentov, ako aj splnenia vládnych nariadení týkajúcich sa požiadaviek na upravenú banskú vodu vypúšťanú do povrchových vôd.

## 2. MATERIÁL A METODIKA

### Použité analytické metódy a stanovenia

Hodnoty pH sme merali pH–metrom typu Jenway 3510 (Cole–Parmer, Veľká Británia). Meranie vodivosti v jednotlivých vzorkách sme vykonali pomocou vodivostnej sondy typu HQ14D (HACH, USA). Koncentrácie celkových látok a nerozpustených látok v banských sedimentoch sme stanovili gravimetricky (Horáková a kol., 2007). Na stanovenie koncentrácie celkového železa sme používali kvetový HACH test LCK320 (0,2 – 6,0 mg/l Fe) a na stanovenie koncentrácie celkového zinku sme používali kvetový HACH test LCK360 (0,2 – 6,0 mg/l Zn). Následne ich koncentrácie v analyzovanej vzorke sme stanovili spektrofotometrom typu Jenway 7305 (Cole–Parmer, Veľká Británia).

### Stanovenie dávky flokulantu

Pri laboratórnych stanoveniach sme používali komerčne dostupný flokulant PRAESTOL 835 BS, ktorý je na báze akrylamidu a akrylátu sodného. Zásobný roztok flokulantu, s ktorým sme vykonávali laboratórne stanovenia, bol o koncentrácii 1 g/l. Pri každej koncentrácii nariadeného zásobného banského sedimentu sme testovali päť dávok flokulantu, a to dávky 0 g/kg (gramy flokulantu na kilogram celkových látok banského sedimentu), 0,2 g/kg, 0,6 g/kg, 1 g/kg a 1,5 g/kg. Pre každú dávku flokulantu sme pozorovali jej vplyv na sedimentačné vlastnosti sedimentu, koncentráciu celkových a nerozpustených látok v usadenom sedimente a supernatante, možnosti odvodnenia usadeného sedimentu a tiež konduktivitu a koncentráciu železa a zinku v supernatante.

### Statický zahusťovací test a CST test

Zásobnú vzorku banského sedimentu sme riedili 10–krát, 5–krát, 3,3–krát, 2,5–krát a 2–krát. Pre každé z týchto riedení sme ďalej testovali vplyv rôznych dávok flokulantu. Počas experimentu sme používali päť odmerných valcov s celkovým objemom 500 ml. Statické zahusťovacie testy (Obr. 1) sme uskutočňovali vždy s jednou koncentráciou riedeného zásobného banského sedimentu. Pred začiatkom experimentu sme v každej sledovanej vzorke (zmesi) odmerali teplotu a tiež počiatočnú hodnotu pH. Zmes vo valci sme dôkladne premiešali a do každého valca sme pridali príslušnú dávku flokulantu. Niekoľko desiatok sekúnd sme zmes intenzívne premiešali magnetickým miešadlom a následne sme s každou z nich vykonali CST test (FIMA Brno, Česká republika). Po CST testoch sme zmesi opäť dôkladne premiešali a začali sme statický zahusťovací test. Pri tomto teste sme v určitých časových intervaloch odčítavali výšku fázového rozhrania, aby sme z týchto hodnôt následne mohli vytvoriť zahusťovaciu krivku a z nej určiť sedimentačnú rýchlosť  $u_s$  (m/h) podľa rovnice (1):

$$u_s = \frac{h_1 - h_2}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

kde  $h_1$  a  $h_2$  (m) sú jednotlivé výšky fázového rozhrania v daných časoch  $t_1$  a  $t_2$  (h). Pohyb fázového rozhrania sme pri každej dávke flokulantu zaznamenávali po dobu 45 minút. Po statickom zahusťovacom teste sme v každej vzorke (zmesi) odmerali hodnotu pH. Tiež sme gravimetricky stanovili koncentráciu celkových látok v usadenom sedimente a koncentráciu celkových a nerozpustených látok v supernatante. V odobratom supernatante sme následne určili hodnotu konduktivity a tiež stanovili koncentráciu železa a zinku.



**Obr. 1.** Použitá aparatura pri flokulačných a sedimentačných testoch

### Odvodnenie usadeného sedimentu

V odobratých vzorkách usadených bankských sedimentov sme testovali možnosť ich odvodnenia pomocou centrifúgy LMC 3000 (bioSan, Litva). Vzorky sme odvodňovali pri 1 000 otáčkach za sekundu po dobu 10 minút. V odstredenom sedimente sme gravimetricky stanovili obsah celkových látok.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

V Tab. 1 sú uvedené koncentrácie celkových látok v nariadených bankských sedimentoch, na základe ktorých sme určili potrebné množstvo flokulančného činidla PRAESTOL 835 BS.

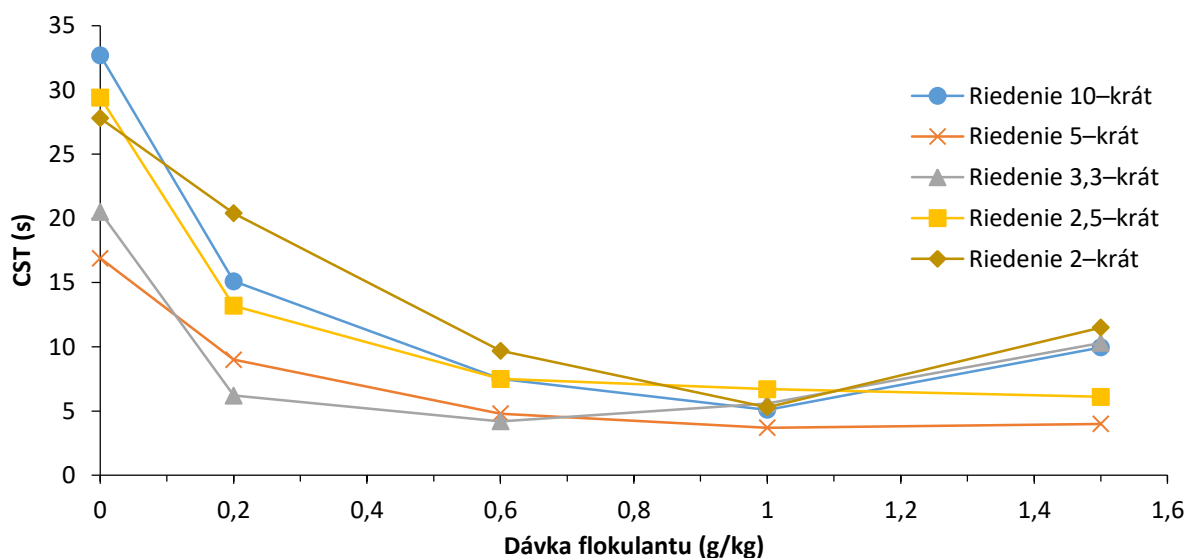
**Tab. 1.** Koncentrácie celkových látok vo vzorkách nariadeného bankského sedimentu

Riedenie	10-krát	5-krát	3,3-krát	2,5-krát	2-krát
Celkové látky (g/l)	12,79	25,26	41,06	46,23	60,0

Počiatková teplota vzoriek bankských sedimentov bola v rozmedzí od 21,5 do 22,5 °C a počiatková hodnota pH v rozsahu od 7,2 do 7,65. Z porovnania hodnôt pH pred a po statickom zahusťovacom teste je možné konštatovať, že hodnota pH sa po pridaní flokulačného činidla PRAESTOL 835 BS nezmenila, resp. len minimálne klesla. Všetky namerané hodnoty pH spĺňali limit stanovený NR SR č. 269/2010 Z.z., príloha č. 6, bod 3.2 ťažba a spracovanie rúd.

Hodnoty CST sú zobrazené na Obr. 2., z ktorého je evidentné, že namerané hodnoty sa pohybujú v rozsahu 3,7 až 32,7 sekúnd a pri prvých dávkach flokulantu najskôr klesali. Pri riedení bankského sedimentu 10-krát, 5-krát a 2-krát bola najnižšia hodnota CST pri dávke flokulantu 1 g/kg. Pri riedení bankského sedimentu 3,3-krát bola najnižšia hodnota CST pri dávke flokulantu 0,6 g/kg a pri riedení bankského sedimentu 2,5-krát bola najnižšia hodnota CST pri dávke flokulantu 1,5 g/kg. Z dosiahnutých výsledkov je možné konštatovať, že najlepšie odvodniteľné vlastnosti mal bankský sediment pri dávke flokulantu 1 g/kg.

Pri statických zahusťovacích testoch sme výšku fázového rozhrania zaznamenávali po dobu 45 minút. Časové intervaly zaznamenávania výšky fázového rozhrania sme určili jednotlivo pre každú sledovanú vzorku banského sedimentu podľa rýchlosti klesania fázového rozhrania. Z častí kriviek, kde výška fázového rozhrania klesala rovnomerne sme určili sedimentačnú rýchlosť podľa rovnice (1). Z vypočítaných sedimentačných rýchlostí vyplýva, že čím bola dávka flokulačného činidla vyššia, tým bola vyššia aj sedimentačná rýchlosť, a teda aj hmotnostný tok častíc. Najvyššia sedimentačná rýchlosť vyšla pri riedení banského

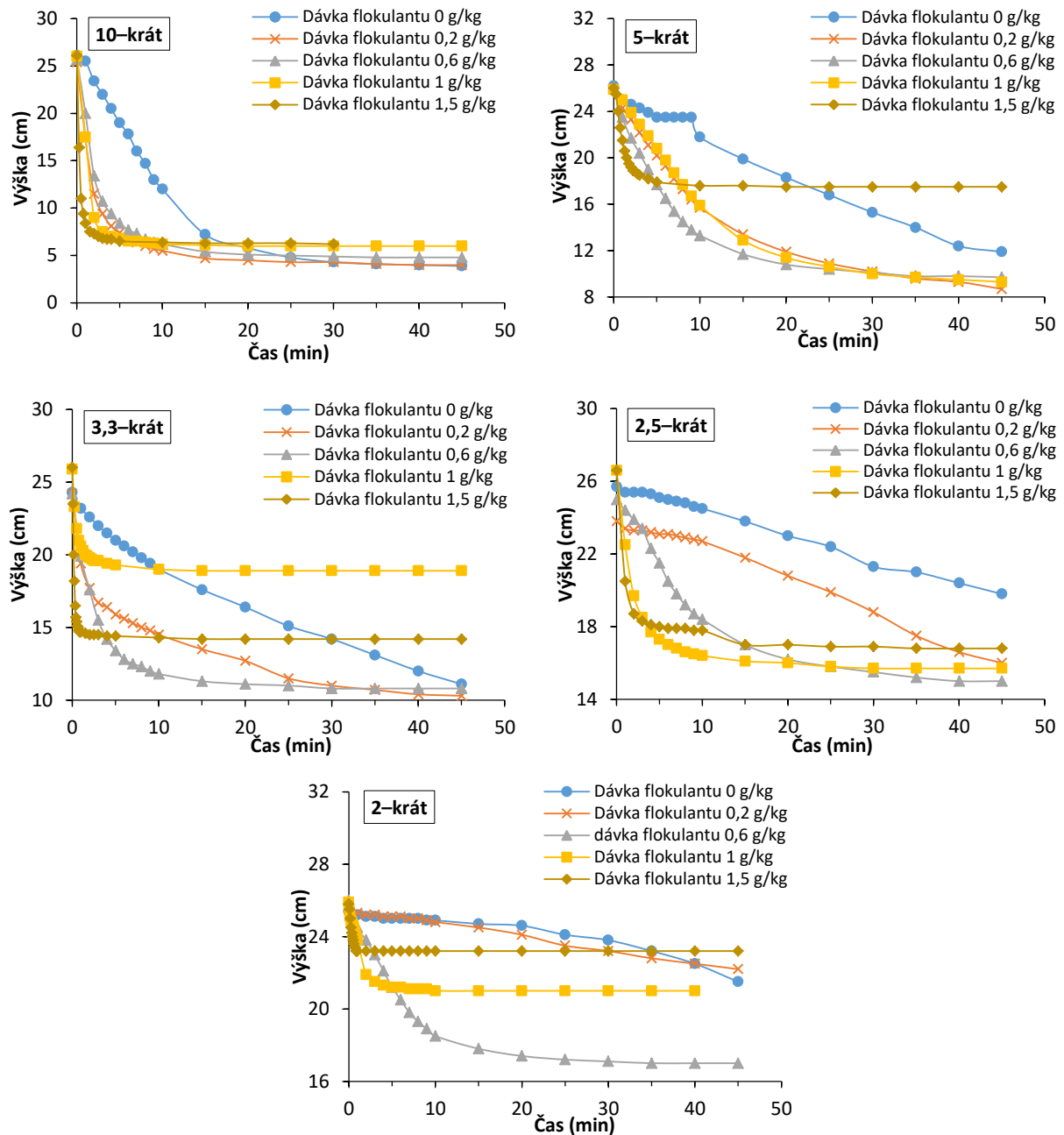


sedimentu 3,3–krát a to 17,2 m/h.

**Obr. 2.** Závislosť CST od dávky flokulantu pre jednotlivé riedenia banského sedimentu

Grafické zobrazenie statických zahusťovacích testov je znázornené na Obr. 3 a stanovené sedimentačné rýchlosti sú zosumarizované v Tab. 2. Pri riedení banského sedimentu 10–krát je možné konštatovať, že k prudšiemu poklesu fázového rozhrania došlo pri všetkých dávkach flokulačného činidla do 10 minút. Pri riedení banského sedimentu 5–krát k prudšiemu poklesu fázového rozhrania došlo pri dávke flokulačného činidla 1,5 g/kg do 3 minút. Pri dávkach flokulačného činidla 0,2 g/kg, 0,6 g/kg a 1 g/kg bol prudší pokles približne do 15 minút. Pri dávke flokulačného činidla 0 g/kg bol pokles fázového rozhrania rovnomerný až po dobu 40 minút. Pri riedení banského sedimentu 3,3–krát k prudšiemu poklesu fázového rozhrania došlo pri nižších dávkach flokulačného činidla do 10 minút a pri vyšších dávkach flokulačného činidla do 2 minút. Opäť ako v prípade riedenia banského sedimentu 5–krát bol pokles fázového rozhrania pri dávke 0 g/kg viac–menej rovnomerný po celú dobu experimentu. Pri riedení banského sedimentu 2,5–krát k prudšiemu poklesu fázového rozhrania došlo pri dávke flokulantu 1,5 g/kg do 2 minút experimentu. Pri dávke flokulantu 1 g/kg a 0,6 g/kg bol prudší pokles fázového rozhrania do 10 minút. Pri dávkach flokulantu 0 g/kg a 0,2 g/kg bol pokles fázového rozhrania viac–menej rovnomerný počas celej doby merania, teda takmer celých 45 minút. Pri riedení banského sedimentu 2–krát k prudšiemu poklesu fázového rozhrania došlo pri vyšších dávkach flokulačného činidla do 2 minút, pri dávke flokulačného činidla 0,6 g/kg do 15 minút. Opäť pri dávkach flokulantu 0 g/kg a 0,2 g/kg bol pokles fázového rozhrania viac–menej rovnomerný počas celej doby

experimentu. Vo všetkých prípadoch platilo, že so zvyšujúcou sa dávkou flokulačného činidla bol pokles fázového rozhrania rýchlejší, a teda narastala aj sedimentačná rýchlosť.

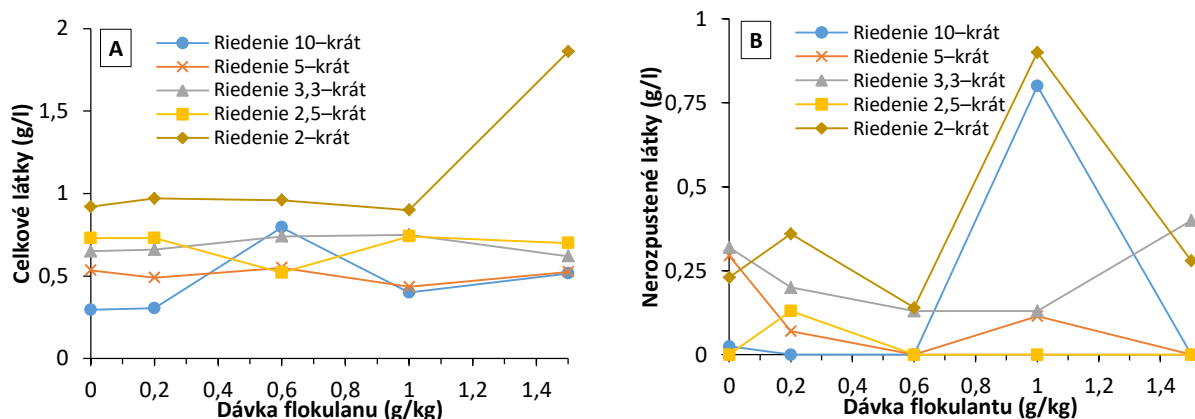


**Obr. 3.** Závislosť výšky fázového rozhrania od času pri statickom zahusťovacom teste pre jednotlivé dávky flokulantu pri jednotlivých riedeniach banského sedimentu

**Tab. 2.** Vypočítané sedimentačné rýchlosti pre jednotlivé riedenia banského sedimentu a jednotlivé zvolené dávky flokulačného činidla

Dávka flokulantu (g/kg)	Sedimentačná rýchlosť pri danom riedení banského sedimentu (m/h)				
	10-krát	5-krát	3,3-krát	2,5-krát	2-krát
0	0,873	0,190	0,240	0,083	0,064
0,2	4,170	0,610	1,950	0,120	0,051
0,6	3,000	0,680	1,980	0,580	0,400
1	5,100	0,623	4,920	1,620	1,047
1,5	13,360	3,480	17,169	3,660	1,872

Na Obr. 4 je zobrazená závislosť koncentrácie celkových látok (A) a nerozpustených látok (B) v supernatante po statickom zahusťovacom teste od dávky flokulačného činidla pre jednotlivé riedenia banského sedimentu. Z obrázka je evidentné, že koncentrácia celkových látok v supernatante po statickom zahusťovaní je v rozmedzí 0,3 až 1,9 g/l. Koncentrácia nerozpustených látok u väčšiny stanovených hodnôt sa pohybovala v rozmedzí 0 g/l až približne 0,4 g/l. Len pri dvoch stanovených hodnotách nerozpustené látky vykazovali hodnotu vyššiu ako 0,4 g/l, a to 0,8 g/l a 0,9 g/l. Podľa NR SR č. 269/2010 Z.z., príloha č. 6, bod 3.2 ťažba a spracovanie rúd nemá koncentrácia nerozpustených látok v banských vodách prekročiť limit 40 mg/l.



**Obr. 4.** Závislosť koncentrácie celkových látok (A) a nerozpustených látok (B) v supernatante od dávky flokulantu pre jednotlivé riedenia banského sedimentu

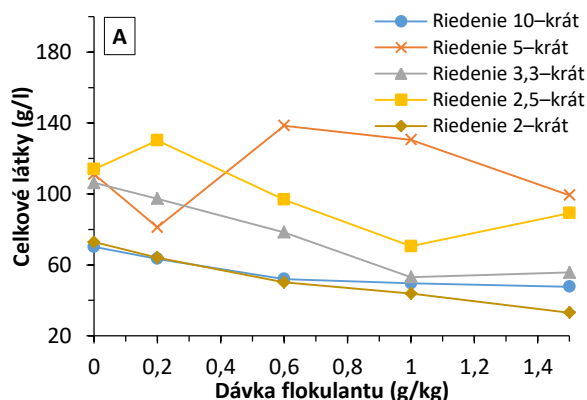
Po statickom zahusťovacom teste sme v odobratých vzorkách supernatantu stanovili aj hodnotu konduktivity. Z dosiahnutých výsledkov je možné konštatovať, že dávka flokulantu nemá vplyv na hodnotu konduktivity v supernatante a jej hodnota ostáva pri všetkých dávkach flokulantu relatívne rovnaká. Hodnota konduktivity bola v rozmedzí 350 až 650  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Koncentráciu železa a zinku sme stanovili v odobratých vzorkách supernatantu pre všetky riedenia banského sedimentu a pre dávky flokulantu 0 g/kg a 1 g/kg. Výsledné stanovené hodnoty koncentrácie týchto prvkoch sú uvedené v Tab. 3. Z koncentračných hodnôt železa je zrejmé, že prídavkom flokulantu sa jeho koncentrácia v supernatante znížila. Pokles koncentrácie železa pri dávke flokulantu 1 g/kg oproti dávke flokulantu 0 g/kg bol v priemere 45 %. Najvyšší pokles je pri najvyššom riedení banského sedimentu, a to až o vyše 98 %. Naopak, najnižší pokles je pri najnižšom riedení banského sedimentu, a to len o niečo vyše 6 %. Pri koncentračných hodnotách zinku sme evidovali pri štyroch z piatich stanovení nárast jeho koncentrácie pri dávke flokulantu 1 g/kg. Podľa NR SR č. 269/2010 Z.z., príloha č. 6, bod 3.2 ťažba a spracovanie rúd nemá koncentrácia zinku v banských vodách prekročiť hodnotu 2 mg/l, a teda hoci koncentrácia zinku s dávkou flokulantu narastala, požadovaný limit bol prekročený len u jedného stanovenia, a to pri riedení banského sedimentu 5-krát. Nárast koncentrácie zinku bol v priemere o takmer 40 %.

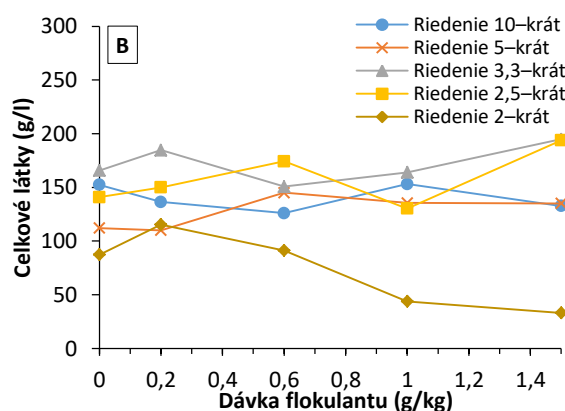
Tab. 3. Koncentrácie železa a zinku vo vzorkách supernatantu po statickom zahutnení

Riedenie banského sedimentu	Koncentrácia železa (mg/l)		Koncentrácia zinku (mg/l)	
	Flokulant	Flokulant	Flokulant	Flokulant
	0 g/kg	1 g/kg	0 g/kg	1 g/kg
10–krát	0,412	0,006	0,209	0,310
5–krát	0,228	0,078	2,300	3,530
3,3–krát	0,135	0,068	1,070	1,300
2,5–krát	0,078	0,072	1,890	0,700
2–krát	0,180	0,169	0,644	0,878

Na Obr. 5 (časť A) je zobrazená závislosť koncentrácie celkových látok v usadenom banskom sedimente po statickom zahutnení od dávky flokulantu pre jednotlivé riedenia sedimentu. S narastajúcou dávkou flokulantu klesá koncentrácia celkových látok v usadenom banskom sedimente po statickom zahutnení. Najvyššia koncentrácia celkových látok v usadenom banskom sedimente bola zaznamenaná pri dávke flokulantu 0,6 g/kg a riedení banského sedimentu 5–krát, a to 138,47 g/l. Koncentrácia celkových látok v usadenom banskom sedimente narástla oproti ich pôvodnej koncentrácii v zásobnom banskom sedimente v priemere trojnásobne. Vyšší nárast bol evidovaný pri nižšom riedení zásobného banského sedimentu, kde bol tento nárast štvornásobný až šesťnásobný. Na Obr. 5 (časť B) je zobrazená závislosť koncentrácie celkových látok v odvodnenom banskom sedimente po jeho odvodnení v centrifúge od dávky flokulantu. Maximálnu koncentráciu celkových látok v odvodnenom banskom sedimente sme zaznamenali pri dávke flokulantu 1,5 g/kg a riedení banského okru 3,3–krát a 2,5–krát. Táto hodnota bola 194 g/l. Túto hodnotu zároveň považujeme za maximálne možné odvodnenie tohto typu banského sedimentu. Koncentrácia celkových látok v odvodnenom banskom sedimente narástol oproti ich koncentrácii v usadenom banskom sedimente v priemere o 80 %. Najvyšší nárast, v priemere 150 %, je pri riedení banského sedimentu 10–krát. Najnižší nárast koncentrácie celkových látok po odvodnení bol evidovaný pri riedení banského sedimentu 5–krát, a to len v priemere o 15 %.



Obr. 5. Závislosť koncentrácie celkových látok (A) v usadenom banskom sedimente a v odvodnenom banskom sedimente (B) od dávky flokulantu pre jednotlivé riedenia banského sedimentu



#### 4. ZÁVERY

Na základe uskutočnených laboratórnych stanovení bolo možné zhodnotiť kvalitatívne vlastnosti skúmaných banských sedimentov resp. banskej vody z lokality Voznickej dedičnej štôlne, a tiež bude možné navrhnúť vhodnú technológiu na ich spracovanie. Vykonali sme statické zahusťovacie testy s piatimi riedeniami zásobných banských sedimentov a s piatimi rôznymi dávkami flokulačného činidla PREASTOL 835 BS. Okrem týchto testov sme tiež vykonali CST testy a zároveň sme gravimetricky stanovili hmotnostné koncentrácie celkových a nerozpustených látok v usadenom banskom sedimente a v supernatante. Zároveň sme študovali aj možnosť odvodnenia usadeného banského sedimentu pomocou centrifúgy. V supernatante sme zmerali hodnotu pH a konduktivity a stanovili sme koncentrácie prvkov železa a zinku. Za optimálne množstvo flokulačného činidla PREASTOL 835 BS považujeme dávku 1 g flokulantu na 1 kg celkových látok banských sedimentov.

#### POĎAKOVANIE

Článok vznikol s podporou projektu: Program na podporu mladých výskumníkov STU v Bratislave.

#### ZOZNAM LITERATÚRY

- Banský zákon (1988). Zákon č. 44/1988 Zb. o ochrane a využití nerastného bohatstva v znení neskorších predpisov.
- ENVIGEO, a.s. (2018). *Voznická dedičná štôlna – zhodnotenie možností zlepšenia kvality banských vôd na ústí štôlne*. Banská Bystrica.
- Horáková M. a kol. (2007). *Analytika vody*. VŠCHT, Praha. 335 s.
- Hudáček, M., Kubičková, J. (2005). Kvantita a kvalita banských vôd Stredoslovenských neovulkanitov podľa aktuálnej legislatívy. *Podzemná voda*, XI(1), s. 113–123.
- Nariadenie vlády č. 269/2010 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. Príloha č. 6, bod 3.2. Ťažba a spracovanie rúd.
- Smernica MŽP SR č. 1/2015–7 z 28. januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia.



# REOLOGICKÉ MODELY NENEWTONSKÝCH SUSPENZÍ ČISTÍRENSKÝCH KALŮ A JEJICH VLIV NA VÝPOČET ZTRÁT TŘENÍM V POTRUBÍ

**Svitavská K.,**

ČVUT v Praze, Fakulta stavební

Sweco Hydroprojekt a.s.

\*email: kristyna.svitavska@sweco.cz

## ABSTRAKT

Příspěvek se zabývá tokovými vlastnostmi čistírenských kalů a jejich vlivem na určování hydraulických parametrů trubní dopravy. V příspěvku jsou prezentovány odchylky výpočtu ztrát třením mezi různými reologickými modely a výpočtovými modely jak v laminárním režimu proudění, tak v turbulentní oblasti proudění. Pro výpočty byla využita databáze složená z výsledků měření různých čistírenských kalů. Nejistoty při volbě vhodného reologického modelu jsou vyjádřeny statistickými parametry.

## KLÍČOVÁ SLOVA

čistírenské kaly; nenevtonské suspenze; proudění kapalin; reologické vlastnosti čistírenských kalů; ztráty třením

## 1. ÚVOD

Hydraulická trubní doprava čistírenských kalů jejich čerpáním je neodmyslitelnou součástí provozu čistíren odpadních vod. Pro výpočty hydraulické dopravy kalů je ale nezbytné znát jejich reologické parametry. Je známo, že hodnoty reologických parametrů se mění se zvyšující se koncentrací sušiny, avšak pro popis tohoto trendu neexistuje univerzální vztah.

Čistírenské kaly patří mezi časově nezávislé nenevtonské kapaliny viskoplastického typu, nechovají se tudíž podle Newtonova zákona viskozity. Na tento důležitý fakt je nutné pamatovat při výběru reologického modelu a predikčních modelů jejich dopravy v potrubí. Nepřesnosti, které nastávají při nevhodně zvoleném reologickém modelu a které se promítnou do výpočtu ztrát třením, mohou mít za následek chybný návrh v systému čerpadlo-potrubí.

## 2. REOLOGICKÉ MODELY

V tomto příspěvku byly použity naměřené hodnoty 4 vzorků čistírenských kalů. Na základě tokových charakteristik ve formě závislosti tečného napětí  $\tau$  (Pa) na gradientu rychlosti  $[du/dy \text{ (s}^{-1}\text{)}]$  byly kaly proloženy dvěma reologickými modely. Prvním, kterým byl proložený kal 1 a kal 2, je mocninový dvouparametrický Ostwald-de Waelův model, rov. (1), kde veličina  $K \text{ (Pa}\cdot\text{s}^n)$  označuje součinitel konzistence a  $n$  je tzv. tokový index. Druhým, kterým byl proložený kal 3 a kal 4, je mocninový tříparametrický model Herschel-Bulkleyův, rov. (2), ve kterém veličina  $\tau_y \text{ (Pa)}$  označuje počáteční tečné napětí.

Všechny vzorky byly pro porovnání proloženy rovněž Newtonovým reologickým modelem, rov. (3), ve kterém veličina  $\mu \text{ (Pa}\cdot\text{s)}$  označuje dynamickou viskozitu. Typickou Newtonskou kapalinou, se kterou se při výpočtu hydraulické dopravy kaly zaměňují, je čistá voda. Základní reologické parametry a vstupní fyzikální parametry ukazuje Tab. 1, kde  $\rho_m \text{ (kg/m}^3)$  značí objemovou hmotnost,  $He$  (-) Hedstromovo číslo a  $V_{kr} \text{ (m/s)}$  kritickou rychlost pro konec laminárního režimu proudění.

$$\tau = K \left( \frac{du}{dy} \right)^n \quad (1)$$

$$\tau = \tau_y + K \left( \frac{du}{dy} \right)^n \quad (2)$$

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (3)$$

Tab. 1 Tabulka představuje vzorky kalů a jejich reologické parametry

číslo kalu	Hmotnostní koncentrace	$\tau_y$	K	n	$\rho_m$	He	$V_{kr}$
	cm (%)	(Pa)	(Pa.s <sup>n</sup> )	(-)	(kg/m <sup>3</sup> )	(-)	(m/s)
1	3,5	0	0,032	0,701	1017	0	0,18
2	4,6	0	0,077	0,599	1017	0	0,31
3	6,1	0,52	0,222	0,525	1024	3150	0,74
4	7,1	0,81	0,260	0,520	1024	6249	0,85

### 3. VÝPOČTY ZTRÁT TŘENÍM

Ztráty třením v laminárním proudění neneutonských suspenzí jsou popsány obecným analyticky odvozeným vztahem (viz. např. Govier a Aziz, 1972, Havlík, 2017, Matoušek, 2018). V příspěvku je použita Chilton-Stainsbyho úprava obecného vztahu, viz rov. (3) až (5) (Chilton a Stainsby, 1998).

Konec laminárního proudění byl vypočten metodou (Hanks, 1978), kvůli nedostatku místa se zde neuvádí vzorce, ale v Tab. 1 je uvedena hodnota Hedstromova čísla, které uvádí poměr mezi objemovou hmotností, průměrem potrubí a reologickými vlastnostmi kalu, a kritická rychlost.

V rov. (3) až (5) pro laminární proudění jsou použity následující symboly a parametry: gradient tlaku  $dP/L$  (Pa/m), průřezová rychlost v potrubí  $v_m$  (m/s), poměr počátečního tečného napětí a tečného napětí u stěny potrubí  $\zeta = \tau_y/\tau_0$ , vnitřní průměr potrubí  $D$ .

$$\frac{dP}{L} \frac{D}{4} = K \left( \frac{3n+1}{4n} \frac{8v_m}{D} \right)^n \frac{1}{1-\zeta} \left( \frac{1}{1-a\zeta-b\zeta^2-c\zeta^3} \right)^n \quad (3)$$

$$\zeta = \frac{\tau_y}{\tau_0}, \quad a = \frac{1}{2n+1}, \quad b = \frac{2n}{(n+1)(2n+1)}, \quad c = \frac{2n^2}{(n+1)(2n+1)} \quad (4)$$

$$\tau_0 = \tau_y + K \left( \frac{3n+1}{4n} \frac{8v_m}{D} \right)^n \left( \frac{1}{1-a\zeta-b\zeta^2-c\zeta^3} \right)^n \quad (5)$$

K porovnání predikcí ztráty třením v turbulentním proudění byly využity dva modely, první je model autorů Chilton a Stainsby, viz. rov. (6) až (9) (Chilton a Stainsby, 1998), druhý model zpracovali Wilson a Thomas (Wilson a Thomas, 1985, Thomas a Wilson, 1987).

Pro turbulentní proudění v rov. (6) až (9) platí: viskozita u stěny potrubí  $\mu_{wall,HB}$ , zobecněné Reynoldsovo číslo  $Re_{HB,turb}$ , hustota suspenze  $\rho_m$  (kg/m<sup>3</sup>), součinitel tření  $\lambda_{newton}$ .

$$\mu_{wall,HB} = \tau_0^{1-1/n} \left( \frac{K}{1-\zeta} \right)^{1/n} \quad (6)$$

$$Re_{HB,turb} = \frac{\frac{\rho_m v_m D}{\mu_{wall,HB}} \frac{4n}{3n+1} (1-a\zeta-b\zeta^2-c\zeta^3)}{n^2(1-\zeta)^4} \quad (7)$$

$$\lambda_{newton}(Re_{HB,turb}) = \frac{8 \tau_0}{\rho_m v_m^2} \quad (8)$$

$$\lambda_{newton}(Re_{HB,turb}) = 0,316(Re_{HB,turb})^{-0,25} \quad (9)$$

V turbulentním modelu Wilson-Thomas (rov. 10 až 13) platí: průřezová rychlost nenewtonské kapaliny  $v_{nN}$ , průřezová rychlost ekvivalentní newtonské kapaliny  $v_N$ , třecí rychlost  $u_{*0}$ , která značí odmocninu z poměru tečného napětí u stěny a objemové hmotnosti směsi, modelové parametry  $\alpha$ ,  $\Omega$ .

$$\frac{v_N}{u_{*0}} = 2,5 \ln \left( \frac{u_{*0} D \rho_m}{\mu_N} \right) \quad (10)$$

$$v_N = \left[ \frac{\tau_0}{\left( \frac{\tau_0 - \tau_y}{K} \right)^{\frac{1}{n}}} \right], \quad \alpha = 2 \left[ 1 - \frac{n}{n+1} (1 - \zeta) \right] = 2 \left( \frac{1+\zeta n}{1+n} \right) \quad (11)$$

$$\Omega = -2,5 \ln(1 - \zeta) - 2,5 \zeta (1 + 0,5 \zeta) \quad (12)$$

$$\frac{v_{nN}}{u_{*0}} = \frac{v_N}{u_{*0}} + 11,6 (\alpha - 1) - 2,5 \ln(\alpha) - \Omega \quad (13)$$

Pro Newtonům reologický model byla pro výpočet ztrát třením použita Darcy-Weisbachova rovnice (14) kde  $\lambda$  (-) značí součinitel tření,  $L$  (m) délku úseku,  $D$  (m) průměr potrubí,  $v$  (m/s) rychlost a  $g$  (m/s<sup>2</sup>) tíhové zrychlení. Součinitel tření  $\lambda$  byl vypočítán dle Blasiusa (15),  $Re$  (-) značí Reynoldsovo číslo,  $\Delta$  (m) hydraulickou drsnost.

$$Z_t = \lambda \frac{L}{D} \frac{v^2}{2g} \quad (14)$$

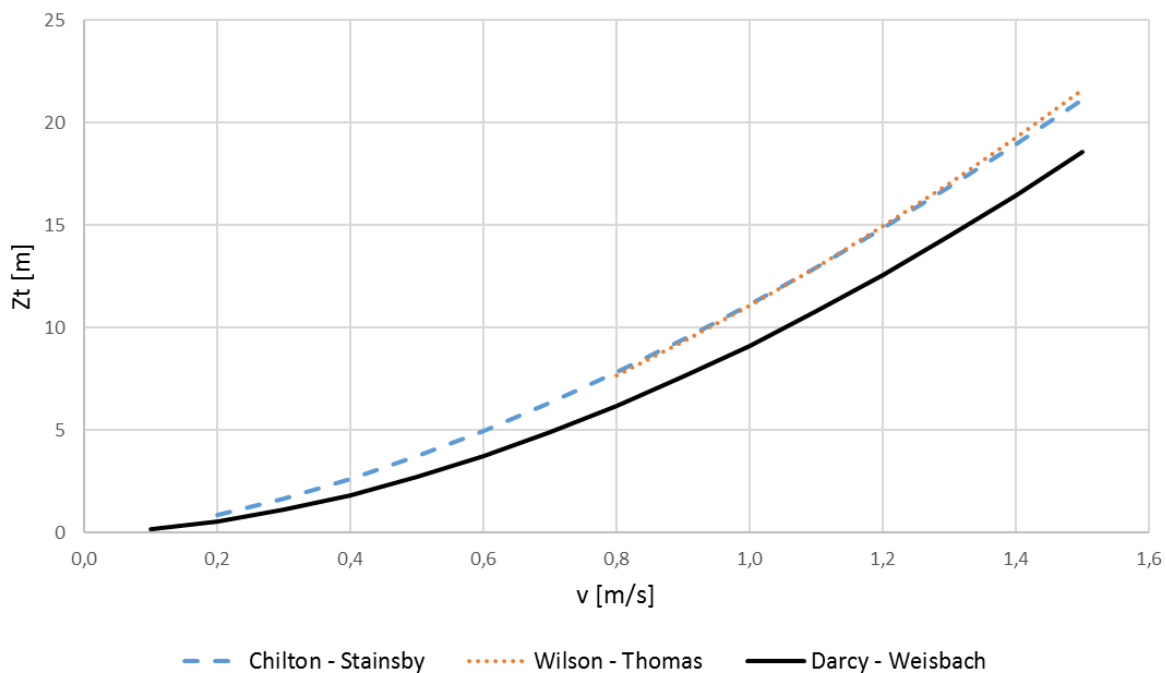
$$\lambda = \frac{0,3164}{Re^{0,25}} \quad (15)$$

Při výpočtu ztráty třením se uvažovalo nové nerezové potrubí vnitřního průměru  $D = 250$  mm, délky 3 km. Závislost ztrát třením ( $Z_t$ ) na průřezové rychlosti ukazují Obr. 1 až Obr. 4. Na obrázcích jsou vykresleny tři křivky, které značí výpočet ztrát podle Chilton - Stainsbyho, Wilson - Thomase (pouze v turbulentním proudění) a Darcy - Weisbacha (pro proudění vody).

Ve všech vybraných vzorcích pozorujeme trend, kdy hodnota ztrát třením pro nenewtonské suspenze je vyšší než pro vodu. V nízkých rychlostech laminárního proudění jsou rozdíly mezi reologickými modely pro nenewtonské suspenze a pro vodu vyšší, se vzrůstající rychlostí se rozdíly hodnoty zmenšují.

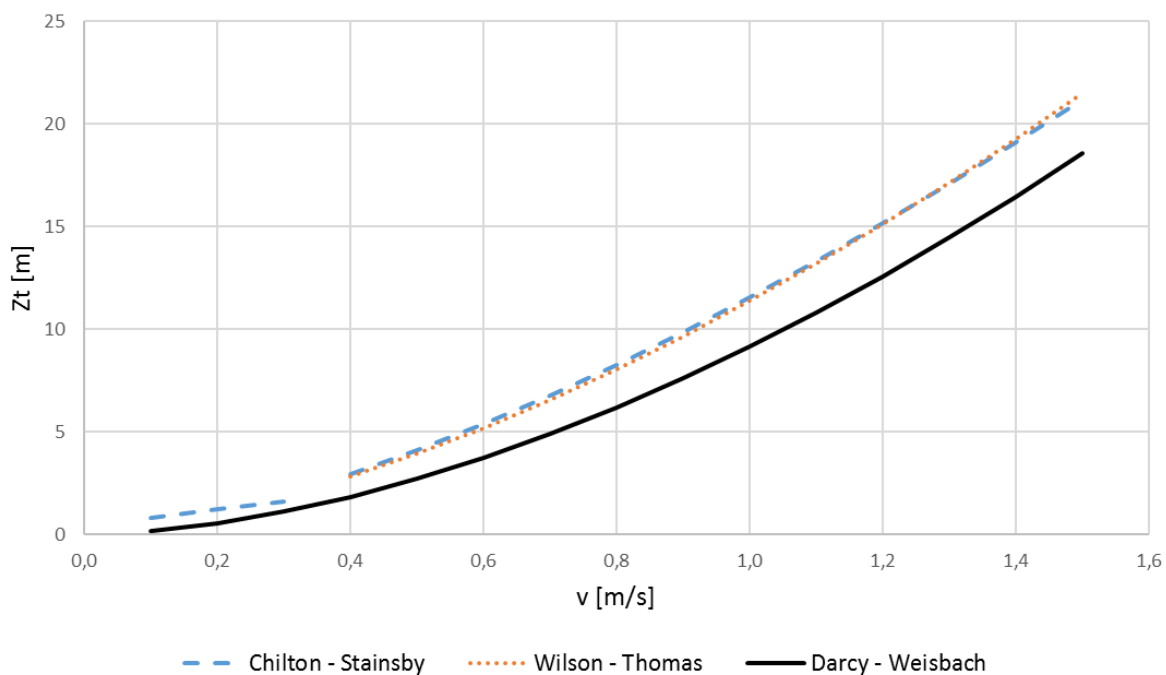
V turbulentní oblasti proudění je tento trend opačný.

### Ztráty třením - kal 1



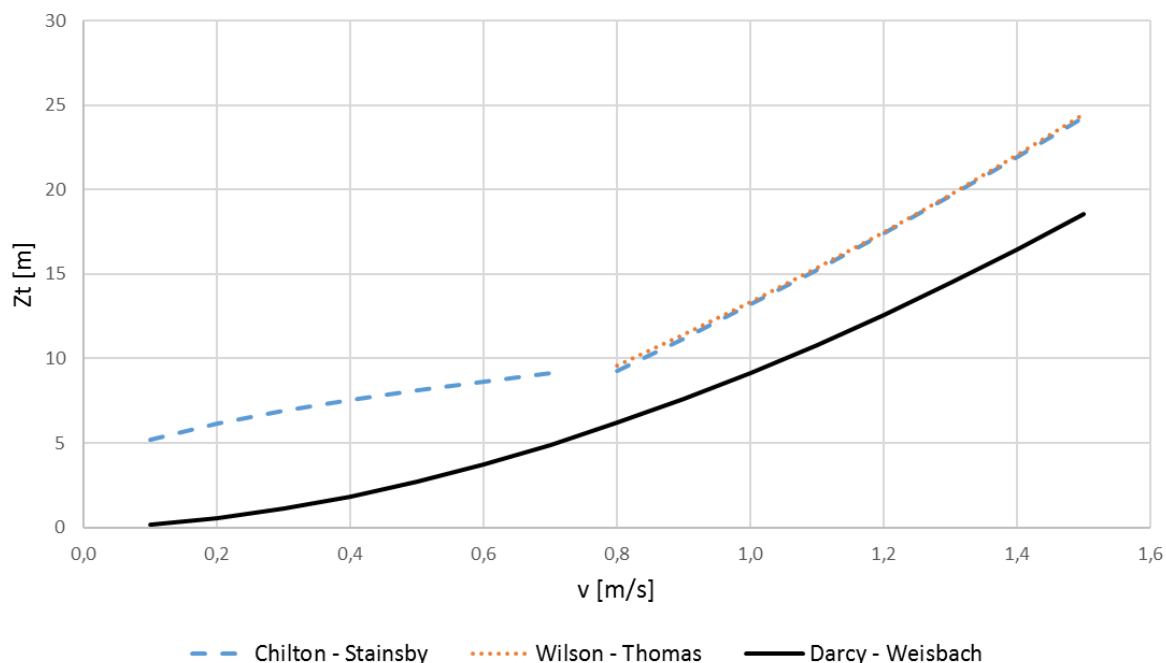
Obr. 3. Výpočet ztrát v laminární a turbulentní oblasti proudění - kal 1

### Ztráty třením - kal 2



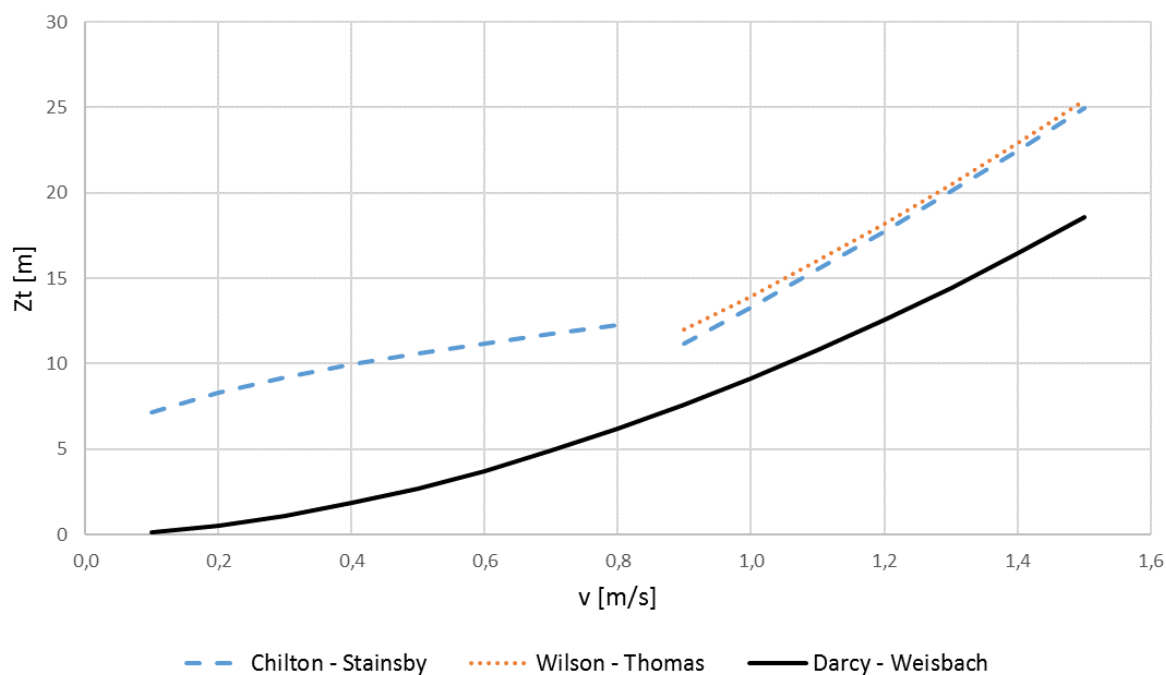
Obr. 4. Výpočet ztrát v laminární a turbulentní oblasti proudění - kal 2

## Ztráty třením - kal 3



Obr. 5. Výpočet ztrát v laminární a turbulentní oblasti proudění - kal 3

## Ztráty třením - kal 4



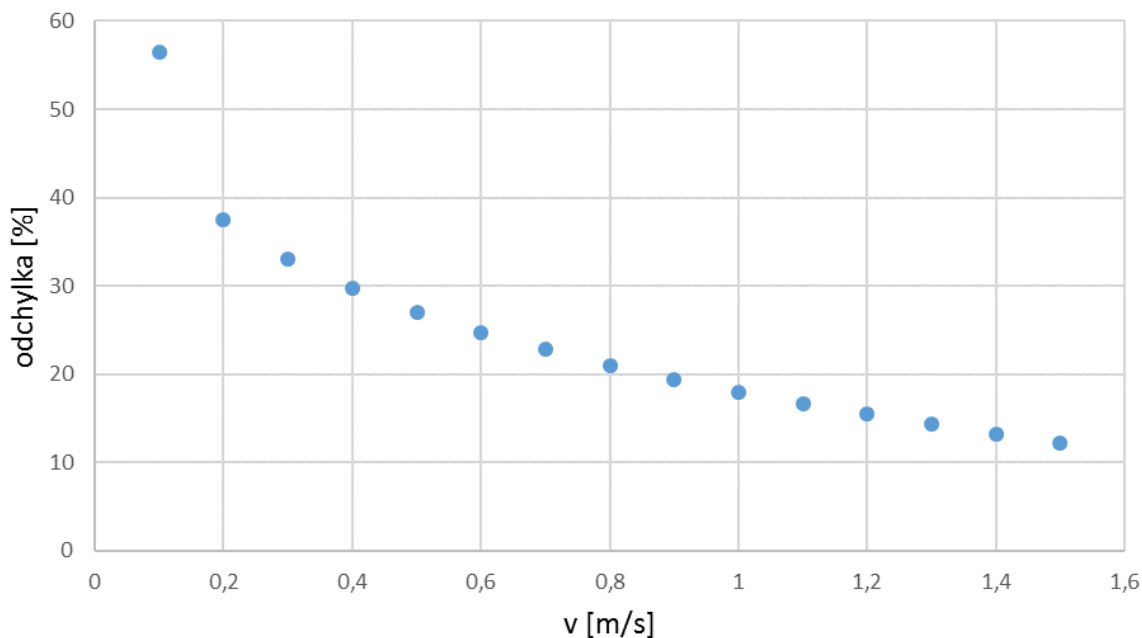
Obr. 6. Výpočet ztrát v laminární a turbulentní oblasti proudění - kal 4

## 4. DISKUSE VÝSLEDKŮ

Výpočty v turbulentní oblasti pro neneutonské reologické modely byly počítány podle dvou modelů. V tomto případě se ukázalo, že rozdíly mezi modely Chilton – Stainsbyho a Wilson - Thomase dosahuje odchylky pouze 3-4%. Z tohoto důvodu jsou níže uvedené odchylky při

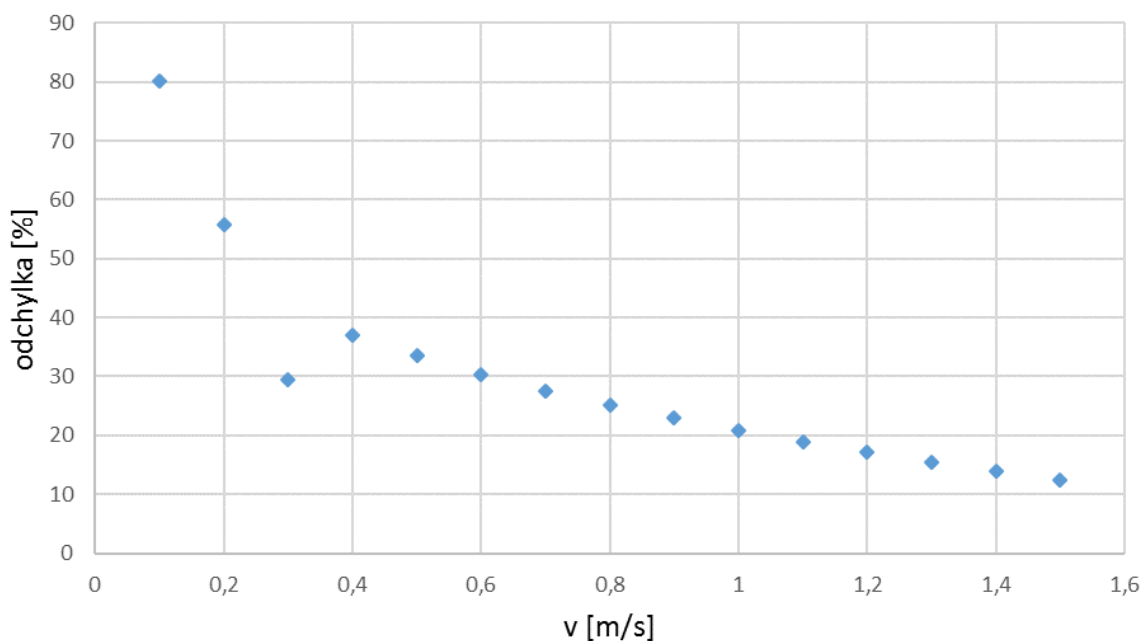
výpočtech ztrát třením uváděny pouze pro model Chilton-Stainsby, a to od Darcy - Weisbachovy rovnice. Rozdíly vypočtených hodnot ztrát třením  $Z_t$  (m) pro stejné průřezové rychlosti, resp. jejich vyjádření jako procentuální odchylka (%) v absolutní hodnotě vztažené k hodnotám výpočtu podle Chilton – Stainsby, ukazují Obr. 5 až Obr. 8.

### Odchylky výpočtu ztrát třením - kal 1



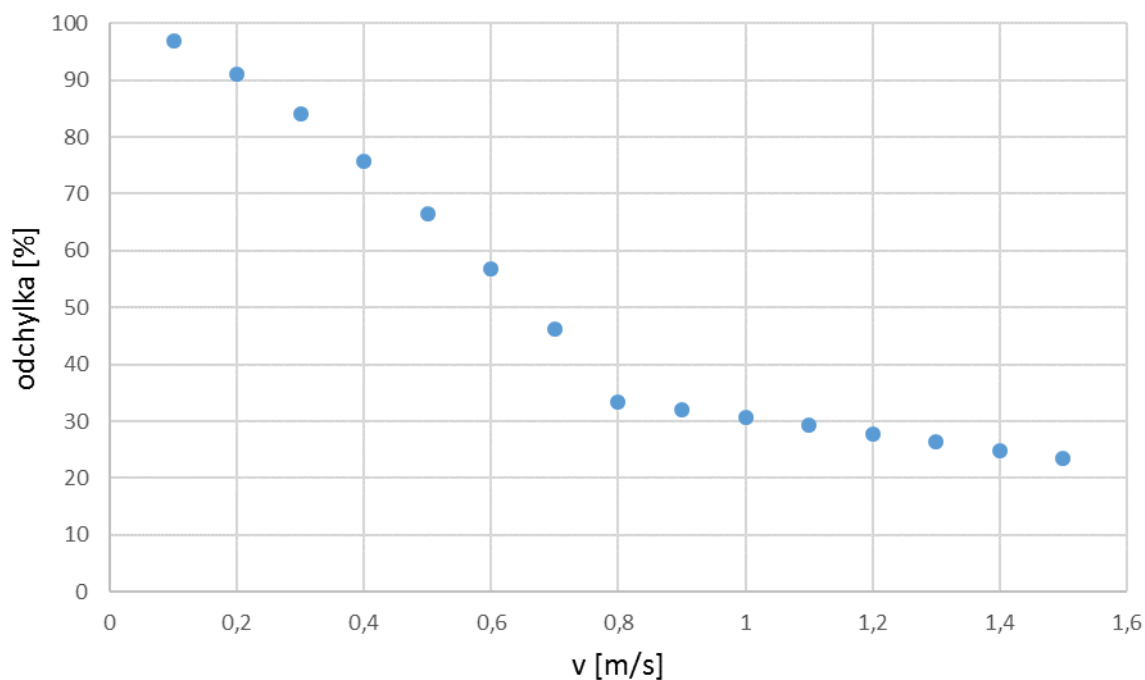
Obr. 7. Rozdíly vypočtených hodnot  $Z_t$ , resp. procentuální odchylky pro kal 1

### Odchylky výpočtu ztrát třením - kal 2



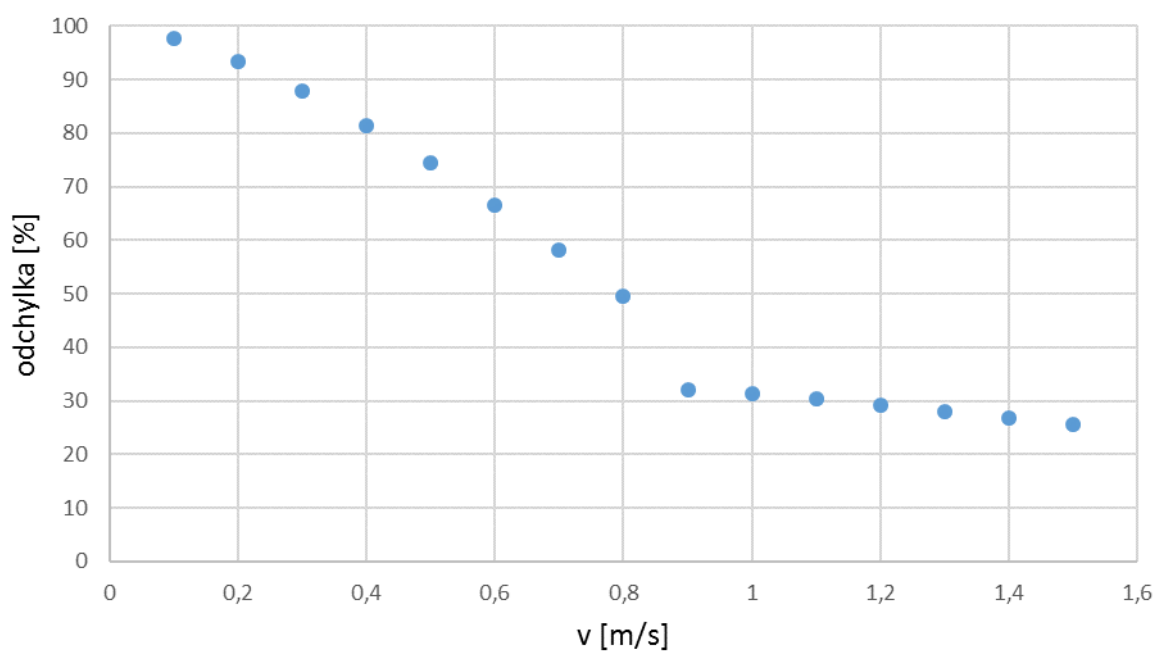
Obr. 8. Rozdíly vypočtených hodnot  $Z_t$ , resp. procentuální odchylky pro kal 2

### Odchyly výpočtu ztrát třením - kal 3



Obr. 9. Rozdíly vypočtených hodnot  $Z_t$ , resp. procentuální odchyly pro kal 3

### Odchyly výpočtu ztrát třením - kal 4



Obr. 10. Rozdíly vypočtených hodnot  $Z_t$ , resp. procentuální odchyly pro kal 4

## 5. ZÁVĚR

Cílem příspěvku bylo poukázat na složitost problematiky čerpání čistírenských kalů potrubím. Pro výpočty byl použit ilustrativní příklad čerpání vyhnílého kalu na kalová pole ve vzdálenosti 3 km.

Na čtyřech vybraných vzorcích čistírenského kalu byl proveden výpočet ztrát třením v laminární a turbulentní oblasti proudění pomocí modelu Chilton - Stainsby, modelu Wilson - Thomas (pouze turbulentní oblast) a Darcy - Weisbachovy rovnice v případě, že bychom kal brali jako newtonskou suspenzi a použili Newtonův reologický model.

Z výsledků je patrný určitý trend. V laminární oblasti proudění rozdíly mezi vypočtenými hodnotami  $Z_t$  (m) s rostoucí průřezovou rychlostí v potrubí klesají, tento trend pozorujeme i v oblasti turbulentní. Relativně nízké odchylky způsobené chybnou volbou reologického modelu nacházíme v oblasti přechodu mezi koncem laminárního a plně vyvinutým turbulentním prouděním, nicméně tato oblast není z hlediska stability proudění v potrubí a provozu pro praktický návrh vhodná. Navíc se konec laminárního režimu proudění poměrně značně mění s typem kalu a s jeho reologickými parametry. Relativně nízké odchylky dosáhneme také ve vyšších rychlostech turbulentního proudění, dopouštíme se zde chyby „pouze“ 12%, nicméně vysoké rychlosti proudění nejsou pro praktický návrh vhodné.

Výsledky výpočtů na zvolených příkladech čerpání vyhnílého kalu prokázaly, že by nemělo docházet k zaměňování neneutronského reologického modelu za newtonský. Záměna modelu může mít za následek chybný návrh hydraulické dopravy v systému čerpadlo-potrubí. V laminárním režimu proudění dosahovaly odchylky rozmezí 30-90%. V turbulentním režimu proudění byly odchylky v rozmezí 12-50%.

## PODĚKOVÁNÍ

Autorka děkuje doc. Vladimíru Havlíkovi a prof. Václavu Matouškovi za konzultaci a jejich cenné rady.

## SEZNAM LITERATURY

- Govier, G.W., Aziz, K., 1972. The Flow of Complex Mixtures in Pipes, van Nostrand-Reinhold.
- Hanks, R.W., 1978. Low Reynolds number turbulent pipeline flow of pseudo-homogeneous slurries. Proc. Hydrotransport 5, Hannover, paper C2, 23-34.
- Havlik, V., 2017. Engineering design of non-Newtonian homogeneous slurries – theory and practice. Proc. 18th Int. Conf. On Transport and Sedimentation of Solid Particles, Prague, pp. 97-104.
- Havlik, V., 1991. Friction factor for turbulent flow of homogeneous non-Newtonian suspensions in pipes. XXIV IAHR Congress, Madrid, C011-C020.
- Houdková, L., 2012. Laboratory determination of selected properties of activated and return activated sludge. ECSM 2012 – 3rd European Conference on Sludge Management Leon, Spain.
- Chilton, R.A., Stainsby, R., 1998. Pressure loss equations for laminar and turbulent non-Newtonian pipe flow. Journal of Hydraulic Engineering, May 1998, pp. 522-529.
- Matoušek, V., 2019. Základy proudění neneutronských kapalin. Přednášky předmětu Hydraulika III (HY3V), FSV, ČVUT v Praze.
- Thomas, A.D., Wilson, K.C., 1987. New Analysis of Non-Newtonian Turbulent Flow - Yield-Power-Law Fluids. Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol.67, pp 335 -338, April 1987.
- Wilson, K.C., Thomas, A.D., 1985. A new Analysis of the Turbulent Flow of Non-Newtonian Fluids, Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol. 63, pp 539 - 546, Aug. 1985.



## MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ MIKROAERACE V SEMI-KONTINUÁLNÍM FERMENTORU

Andreides M.<sup>\*</sup>, Pokorná-Krayzelová L., Bartáček J.

ÚTVP VŠCHT v Praze, Technická 5, Praha 6, 166 28

\* email: Marketa.andreides@vscht.cz

### ABSTRAKT

Přestože je mikroaerace v provozech běžně užívanou technologií k odsíření bioplynu, ve fermentorech s nepravidelným mícháním dochází k výkyvům koncentrací sulfanu v bioplynu. Z tohoto důvodu je nutné jasné pochopení mikroaerace, aby bylo možné vyvinout prediktivní řídicí systém dávkování vzduchu/O<sub>2</sub>. Tento projekt se zabýval provozem dvou laboratorních fermentorů a evaluací klíčových parametrů ovlivňujících mikroaeraci. Experimentální data byla porovnána s nově vyvinutým matematickým modelem, který vykázal shodu >90%. Z výsledků senzitivní analýzy bylo zjištěno, že při odsíření mikroaerací hraje vedle biologické oxidace zásadní roli plocha biofilmu a přestup hmoty kapalina-plyn, plyn-biofilm.

### KLÍČOVÁ SLOVA

Matematické modelování; Mikroaerace; Odsíření bioplynu; Sulfan

### 1. ÚVOD

Při anaerobním zpracování substrátů s obsahem síry je pomocí sulfát-redukujících bakterií (SRB) produkován sulfan, který je nežádoucí složkou výsledného bioplynu. Mimo to, že působí toxicky na methanogeny již v nízkých koncentracích (Hulshoff Pol et al., 1998), jeho přítomnost v kogenerační jednotce značně navyšuje náklady na provoz.

Mikroaerace je jednoduchou a šetrnou metodou pro odstranění sulfanu z bioplynu. Cílem je dávkování malého množství vzduchu/kyslíku do anaerobního fermentoru, čímž se podpoří růst sulfidy-oxidujících bakterií (SOB) (Krayzelova et al., 2015). SOB jsou schopné oxidovat sulfan na elementární síru s využitím kyslíku jako elektronového akceptoru (Pokorna & Zabranska, 2015). I přesto, že je mikroaerace úspěšně realizována na mnoha provozech (Jenicek et al., 2010; Jeníček et al., 2017), dochází v případě přerušovaného míchání k výkyvům v koncentraci sulfanu, na které není možné pohotově reagovat a není tedy možné udržet konstantně nízkou koncentraci sulfanu ve výstupním bioplynu. Navíc, při dávkování vzduchu může docházet k naředění bioplynu dusíkem, který s sebou nese riziko emisí NO<sub>x</sub> při spalování v kogenerační jednotce.

Z těchto důvodů je nutné vyvinout spolehlivou metodu pro řízení mikroaerace, která bude předpovídat koncentraci sulfanu v bioplynu na základě složení substrátu a na základě těchto dat bude volit vhodnou dávku vzduchu/kyslíku. Pro vývoj této metody je nezbytně nutné vyhodnotit klíčové parametry ovlivňující mikroaeraci a biochemické procesy sírných bakterií.

Cílem této práce byl provoz dvou semi-kontinuálních laboratorních fermentorů (SBR) - testovaného mikroaerobního a kontrolního anaerobního - pro získání dat o průběhu mikroaerace. Dílčím úkolem bylo vytvoření matematického modelu, který byl nakalibrován

pomocí experimentálních dat, a vyhodnocení klíčových parametrů ovlivňujících koncentraci sulfanu v systému na základě senzitivní analýzy.

## 2. MATERIÁLY A METODY

### Experimentální část

Pro zjištění chování sulfanu v mikroaerobních podmínkách byly postaveny a provozovány dva shodné laboratorní modely fermentoru – testovaný mikroaerobní a kontrolní anaerobní. Objem reaktorů byl 20 l – kapalná fáze 13 l a plynná fáze 7 l. Oba reaktory byly provozovány v semi-kontinuálním režimu (dávkování substrátu/odčerpání supernatantu, reakce, sedimentace). Do reaktorů byla dávkována uměle připravená odpadní voda ( $0,15 \text{ g g}^{-1} \text{ d}$ ) – směs syrovátky a  $\text{K}_2\text{SO}_4$  s celkovou koncentrací síranu  $\sim 120 \text{ mg l}^{-1}$ .

Reaktory byly provozovány nejprve souběžně v anaerobním režimu po dobu 270 dní. Poté bylo zahájeno dávkování vzduchu do testovaného reaktoru, což ve výsledcích odpovídá dni 1. Dávka vzduchu byla dvojnásobná oproti stechiometrii, tedy  $\text{S/O}_2 \sim 1$ .

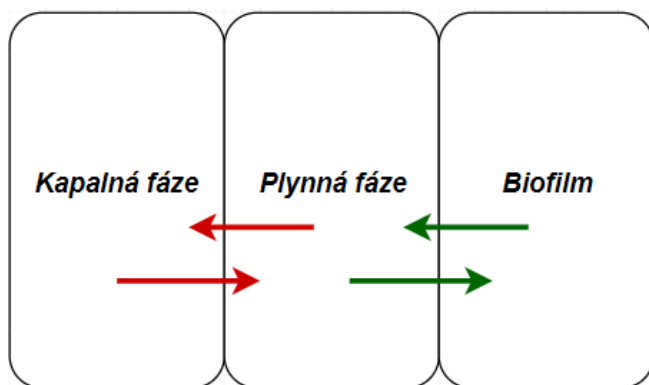
Koncentrace sulfanu v bioplynovém prostoru byla nejprve měřena manuálně pomocí tyčinek Honeywell (USA). Po 140 dnech byla metoda optimalizována a koncentrace sulfanu se začala měřit online (LabVIEW software, National Instruments Compact\_RIO system). Změna měření byla zásadní pro správné navržení modelu. Zredukovali se tlakové změny v reaktoru vzniklé manuálním měřením, čímž došlo k minimalizaci chyby měření.

### Matematický model

Byl vyvinut zjednodušený matematický model popisující kinetiku sulfanu v mikroaerobních podmínkách. V modelu byly uvažovány tři základní složky – kapalná fáze, plynná fáze, biofilm (Obr. 1). Rovnováha mezi jednotlivými složkami byla vyjádřena Henryho zákonem. V modelu bylo uvažováno šest procesů ovlivňujících koncentraci sulfanu ve výsledném bioplynu:

- 1) Biochemická redukce síranů na sulfidy pomocí SRB (kapalná fáze)
- 2) Rozklad SRB (kapalná fáze)
- 3) Chemická oxidace sulfidů (plynná fáze)
- 4) Biochemická oxidace sulfanu na elementární síru pomocí SOB (biofilm)
- 5) Biochemická oxidace elementární síry na sírany (biofilm)
- 6) Rozklad SOB (biofilm)

Rychlosti biochemických reakcí byly popsány rovnicemi monodovského typu a celý model vycházel z rozšířeného modelu anaerobního rozkladu ADM1-S/O (Pokorna-Krayzelova et al., 2017). Pro modelování byl použit software AquaSIM (Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology, Dübendorf, Switzerland).



Obr. 1 - Schéma přestupu hmoty mezi jednotlivými fázemi

Po kalibraci modelu experimentálními daty byla provedena parametrická senzitivní analýza pro všechny modelované složky (kapalná fáze, plynná fáze, biofilm). Pro srovnání vlivu jednotlivých parametrů na koncentraci sulfanu v bioplynu byla zvolena bezrozměrná „relativně-relativní“ senzitivní funkce. Analyzovanými parametry byly: plocha biofilmu ( $A_{BF}$ ), koeficient přestupu hmoty kapalná-plynná fáze ( $k_{La}$ ), koeficient přestupu hmoty plynná fáze-biofilm ( $k_{La-BF}$ ), biologická oxidace sulfanu ( $k_{m,SOB}$ ), biologická redukce síranů ( $k_{m,SRB}$ ) a chemická oxidace sulfanu ( $k_{H_2S,chemox}$ ).

Index sensitivity SI byl definován dle rovnice R1:

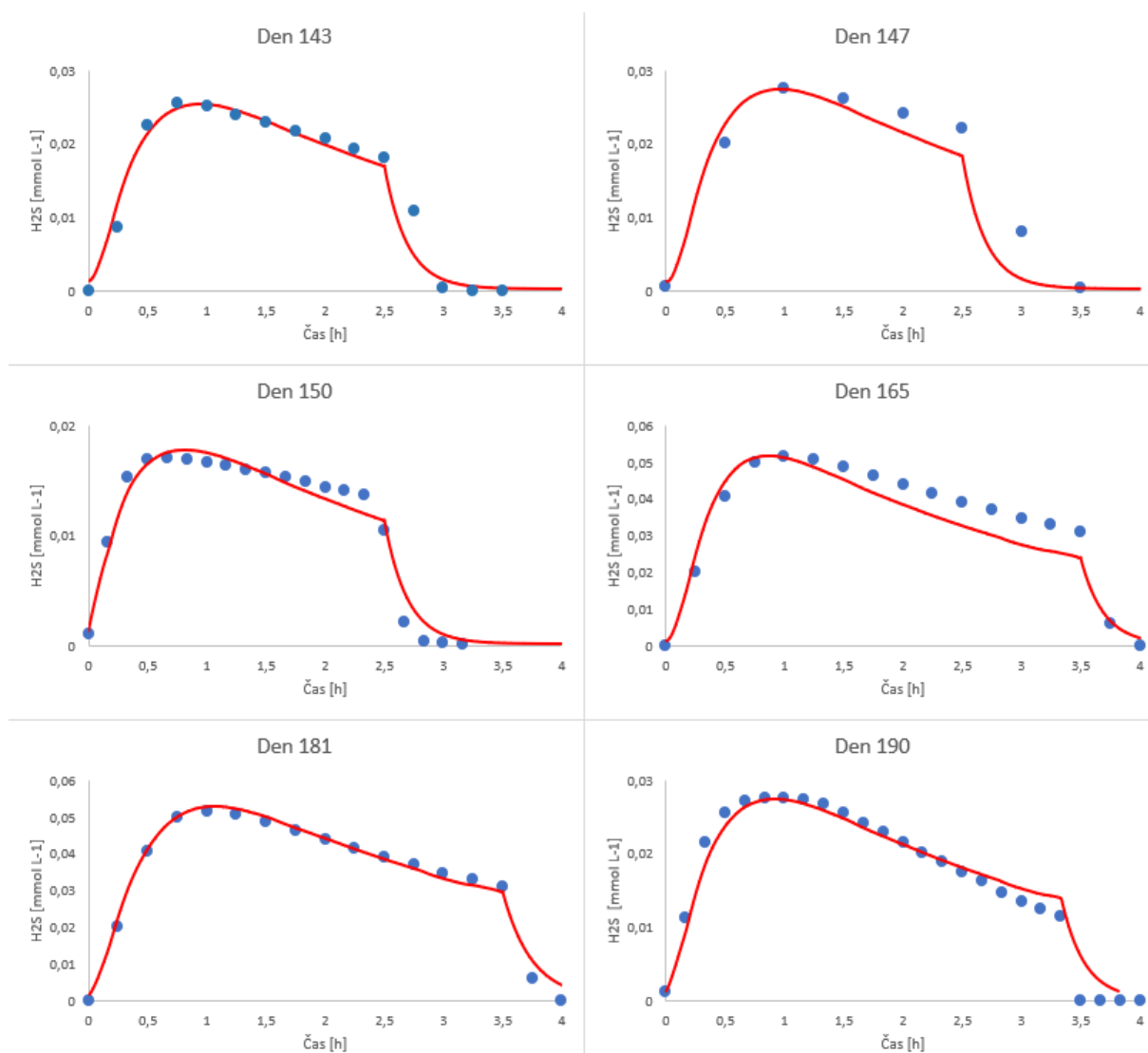
$$SI = \frac{p}{y} \frac{\partial y}{\partial p} \quad R1$$

Kde  $y$  je koncentrace sulfanu jako zvolená proměnná a  $p$  jsou jednotlivé analyzované parametry. Senzitivní index SI znamená relativní změnu  $y$  při stoprocentní změně parametru  $p$  a může být kladný i záporný. Výsledná kladná hodnota tedy indikuje kladnou korelaci parametru  $p$  pro vybranou proměnnou  $y$ . Záporná výsledná hodnota indikuje zápornou korelaci parametru  $p$  pro vybranou proměnnou  $y$ .

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

#### Matematický model

Matematický model popisující jednotlivé cykly odstranění sulfanu byl podložen experimentálními daty ze dnů 147 až 190 (obr. 2) Základem pro všechny modely byly shodné kinetické parametry. Počáteční koncentrace síranů v kapalině byla měněna k dosažení shodné rovnovážné koncentrace sulfanu v plynovém prostoru pro každý cyklus. Tyto změny byly způsobeny rozdíly ve zbytkových koncentracích sulfidů v kapalně fáze a rovněž odchylkami v čerpání substrátu. V prvních čtyřech cyklech byly modelované hodnoty lehce vyšší než experimentální data. Shoda mezi všemi modely a experimentálními daty byla velmi dobrá ( $R^2 > 90\%$ ). Rozdíly v rychlostech odstranění v jednotlivých dnech mohou souviset s dodatečným vývojem biofilmu a tedy s rostoucí plochou biofilmu schopného aktivně oxidovat sulfan.



**Obr. 2** - Průběh koncentrace sulfanu v MO reaktoru: modelovaná data (čára) a experimentální data (body). Prosím, všimněte si rozdílů v osách y.

### Senzitivní analýza

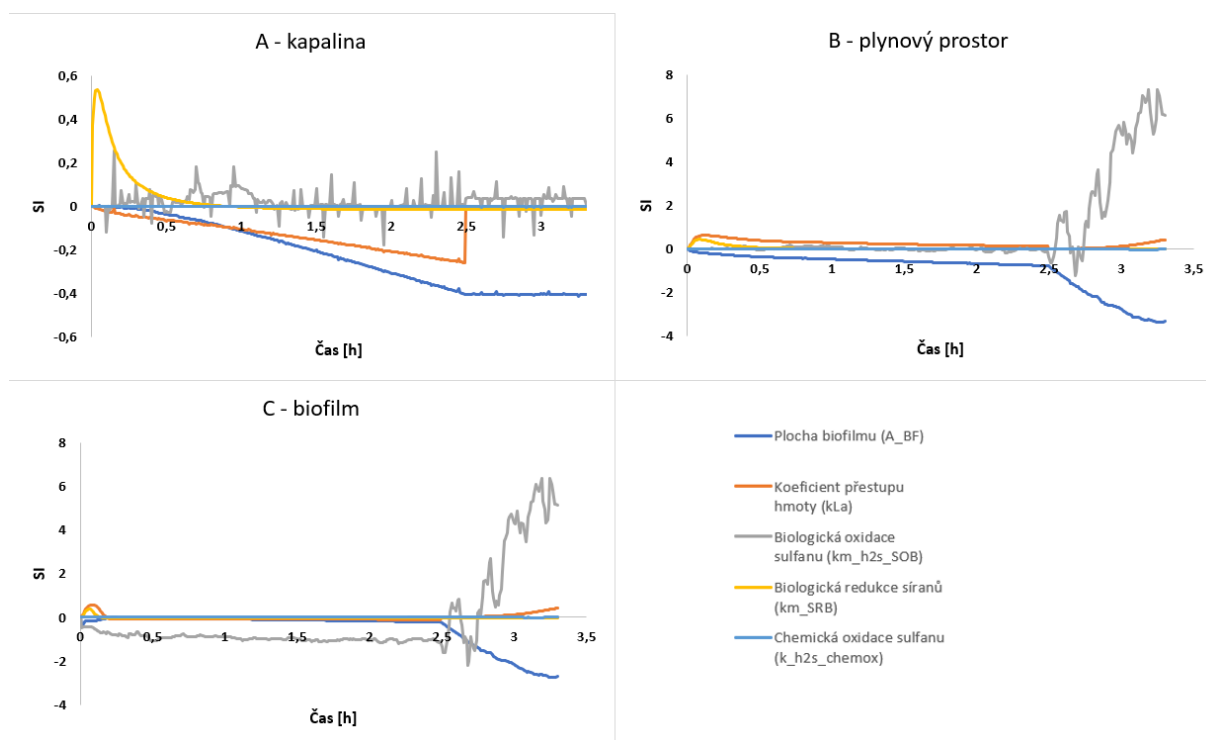
Senzitivní analýza pro kapalnou fázi, plynnou fázi a biofilm je zobrazena na obrázku 3.

Obr.3A – Koncentraci sulfanu v kapalině je možné navýšit zvýšením rychlosti biologické redukce síranů. Naopak zvýšením koeficientu přestupu hmoty  $kLa$  se koncentrace sulfanu v kapalině snižuje. Význam plochy biofilmu koresponduje se snížením koncentrace sulfanu v důsledku difuzivity a posunu rovnováhy plyn-kapalina

Obr.3B – V plynné fázi byl dominantním parametrem rovněž koeficient přenosu hmoty a plocha biofilmu. Nezanedbatelný vliv na koncentraci sulfanu v plynné fázi má rovněž rychlost biochemické redukce v kapalině. Chemická oxidace nehraje za stanovených podmínek významnou roli ve srovnání s ostatními parametry.

Obr.3C – Rychlost chemické oxidace v biofilmu byla během doby míchání relativně konstantní, což bylo dáno pravděpodobně Henryho rovnovážným stavem. Prudká změna v hodnotě SI nastala po zastavení míchání, kdy se hodnota přestupu hmoty přiblížila k nule.

Dle výsledků je tedy zřejmé, že biologická oxidace je nejvýznamnějším parametrem, avšak z fyzikálně chemických paramaterů hraje zásadní roli plocha biofilmu. Navýšení plochy biofilmu má tedy pozitivní vliv na účinek mikroaerace vlivem navýšení koeficientu přestupu hmoty plyn-biofilm ( $kLa_{BF}$ ). Naopak hustota bakterií v biofilmu a jejich koncentrace má na efektivní odstranění sulfanu zanedbatelný vliv. Zásadní roli však hraje koeficient přestupu hmoty kapalina-plyn ( $kLa$ ). Pro zajištění maximální možné účinnosti odstranění sulfanu je tedy třeba uvážit dostupnou plochu pro růst biofilmu ve fermentoru a možnou optimalizace přestupu hmoty.



**Obr. 3** - Senzitivní analýza parametrů ovlivňující koncentraci sulfanu v kapalině (A), v plynné fázi (B) a v biofilmu (C)

#### 4. ZÁVĚR

- V tomto projektu byla namodelována mikroaerace v SBR, přičemž koncentrace sulfanu v produkovaném bioplynu byla závislá pouze na počáteční koncentraci síranů obsažených v substrátu.
- Matematický model vykazoval > 90% shodu s experimentálními daty.
- Na základě senzitivní analýzy bylo zjištěno, že významnými parametry ovlivňující koncentraci sulfanu v mikroaerobním fermentoru jsou vedle biologické oxidace také plocha biofilmu a koeficient přestupu hmoty kapalina-plyn a plyn-biofilm.

## PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl v rámci výzkumného záměru MSM 6046137308, za účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT (Rozhodnutí č. 21/2019) a v rámci projektu H2020-MSCA-ITN číslo 676070 “SuPER-W” „“.

## SEZNAM LITERATURY

- Hulshoff Pol, L.W., Lens, P.N.L., Stams, A.J.M., Lettinga, G. 1998. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. *Biodegradation*, **9**(3), 213-224.
- Jenicek, P., Koubova, J., Bindzar, J., Zabranska, J. 2010. Advantages of anaerobic digestion of sludge in microaerobic conditions. *Water Science and Technology*, **62**(2), 427-434.
- Jeníček, P., Horejš, J., Pokorná-Krayzelová, L., Bindzar, J., Bartáček, J. 2017. Simple biogas desulfurization by microaeration – Full scale experience. *Anaerobe*, **46**, 41-45.
- Krayzelova, L., Bartacek, J., Díaz, I., Jeison, D., Volcke, E.P., Jenicek, P. 2015. Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **14**(4), 703-725.
- Pokorna-Krayzelova, L., Mampaey, K.E., Vannecke, T.P.W., Bartacek, J., Jenicek, P., Volcke, E.I.P. 2017. Model-based optimization of microaeration for biogas desulfurization in UASB reactors. *Biochemical Engineering Journal*, **125**, 171-179.
- Pokorna, D., Zabranska, J. 2015. Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology. *Biotechnology Advances*, **33**(6), 1246-1259.

## ADSORPCE ANALGETIK NA AKTIVNÍ UHLÍ PŘIPRAVENÉ CHEMICKOU AKTIVACÍ BIOMASY

Bednárek J.<sup>1\*</sup>, Vráblová M.<sup>1</sup>, Sokolová B.<sup>1</sup>, Koutník I.<sup>1</sup>, Matějová L.<sup>1</sup>, Gerardo Juan Francisco Cruz G. J. F.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut environmentálních technologií VŠB-TUO, 17. listopadu 15/2172, 708 00 Ostrava-Poruba,

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Tumbes, Laboratorio de Análisis Ambiental, Av. Universitaria s/n, Campos Universitario Pampa-Grande, Tumbes, Peru

\* email: jan.bednarek@vsb.cz

### ABSTRAKT

Léčiva a farmaceutické přípravky jsou dnes díky svým terapeutickým účinkům neodmyslitelnou součástí moderního života. Jejich produkce a využívání má však i negativa v podobě zátěže životního prostředí. Léčiva se totiž mohou dostávat z nemocnic, chovů nebo nesprávnou likvidací do odpadních a povrchových vod. Problematika kontaminace vod farmaceutickými přípravky tak nabývá v současnosti stále více na významu, mnohé z těchto látek se navíc nedaří odstranit konvenčními postupy čištění odpadních vod. Přítomnost léčiv ve vodách může mít negativní vliv na vývoj a reprodukci některých vodních organismů, opakovaná expozice kontaminovanou vodou navíc může v dlouhodobém horizontu ohrozit zdraví člověka.

V současnosti jsou studovány mnohé metody pro odstraňování léčiv z vod (reverzní osmóza, pokročilé oxidační metody, fotokatalýza), mezi něž patří i adsorpce na vhodné materiály (aktivní uhlí, jíly, polymerní sorbenty). Aktivní uhlí se konvenčně připravuje z uhlí, dřeva nebo kokosových slupek, v současnosti však stále více nabývá na významu využívání alternativních zdrojů, jako jsou odpady zemědělské produkce nebo invazní rostliny.

V této práci byly studovány možnosti odstranění paracetamolu, diklofenaku a ibuprofenu sorpcí na aktivní uhlí připravené z různých typů biomasy vzniklé jako odpad zemědělské produkce v Peru. Konkrétně byly studovány sorbenty na bázi semen plodu mombínu červeného, kukuřičných klasů, kávových slupek, plodů ingy jedlé a vnitřní a vnější části semen manga. Všechny sorbenty byly připraveny chemickou aktivací  $ZnCl_2$  a následně pyrolyzovány při 600 °C v dusíkové atmosféře. Veškerá měření byla prováděna v prostředí ultračisté vody.

Kinetické testy byly prováděny pro koncentraci 150 mg/dm<sup>3</sup> a objem 5 cm<sup>3</sup> v případě paracetamolu a diklofenaku, zatímco v případě ibuprofenu byly zvoleny koncentrace 50 mg/dm<sup>3</sup> a objem 20 cm<sup>3</sup>. Kvůli nízké rozpustnosti ve vodě (cca 20 mg/dm<sup>3</sup>) musel být roztok ibuprofenu připraven rozpuštěním ibuprofenu ve 100 cm<sup>3</sup> methanolu s následným zředěním ultračistou vodou na 1 dm<sup>3</sup>. Většinu získaných křivek bylo možné proložit pseudo-prvním i pseudo-druhým modelem s vysokou hodnotou R<sup>2</sup>, mírně přesnější byl ve většině případů pseudo-druhý model. Adsorpční izotermy byly sestavovány při výchozích koncentracích 30-300 mg/dm<sup>3</sup> pro paracetamol a diklofenak a 10-100 mg/dm<sup>3</sup> pro ibuprofen. Pro adsorpční experimenty byly odměřeny objemy 5 cm<sup>3</sup> v případě paracetamolu a diklofenaku a 40 cm<sup>3</sup> u ibuprofenu. Tvary adsorpčních křivek odpovídaly u paracetamolu a ibuprofenu typu L, zatímco u diklofenaku se jednalo o typ H. Z toho lze vyvodit, že zatímco u paracetamolu a ibuprofenu se molekuly sorbují na povrchu aktivního uhlí pomocí van der Waalsových sil, u diklofenaku dochází k chemisorpci nebo k adsorpci pomocí

elektrostatických sil. Většinu křivek bylo možné proložit Langmuirovým i Freundlichovým modelem adsorpčních izoterem.

Nejlepší sorpční vlastnosti vykazovaly sorbenty na bázi semen plodu mombínu červeného a kukuřičných klasů, naopak nejhorších sorpčních schopností bylo dosaženo u vzorků připravených z plodů ingy jedlé. Nejsnáze probíhala sorpce diklofenaku (nižší koncentrace) a ibuprofenu (vyšší koncentrace), paracetamol se naopak sorboval nejhůře. Tato skutečnost velmi pravděpodobně souvisela s hodnotou pKa, která byla u paracetamolu jako jediná vyšší než 7, tzn. paracetamol se jako jediný ze všech tří léčiv vyskytoval v roztoku v nedisociované formě.

Připravené sorbenty se jeví jako perspektivní pro účely adsorpce léčiv z vodného prostředí. Další výzkum by mohl být zaměřen na odstraňování dalších xenobiotik adsorpcí na tyto sorbenty.

### **PODĚKOVÁNÍ**

Tato práce vznikla za podpory projektu Institut environmentálních technologií - excelentní výzkum reg. č.: CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000853 financovaného z EFRR.

„Experimentální výsledky byly získány s využitím velké výzkumné infrastruktury ENREGAT podporované MŠMT, č. projektu LM2018098.“



## SROVNÁNÍ INVESTIČNÍCH NÁKLADŮ PRO SYSTÉMY ODVODNĚNÍ PLOCHÝCH STŘECH

Fučík D. \*, Ručka J.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí, Veveří 331/95, 602 00 Brno

\* email: fucik.d@fce.vutbr.cz

### ABSTRAKT

V následujícím článku je popsána základní problematika odvodnění plochých střech s podrobnějším zaměřením na podtlakový způsob odvodnění. Text popisuje stávající stav dané problematiky, ve kterém je zmíněn také gravitační způsob odvodnění. Navrhování gravitačního způsobu je, v současné době, na částečném ústupu. V některých případech jej však stále vyžadují místní podmínky nebo investor stavby. Dále jsou popsány výhody podtlakového systému odvodnění. V podkapitole je popsáno proudění vody v systému, které má obecně čtyři fáze. Další kapitola srovnává investiční náklady na realizaci gravitačního a podtlakového systému odvodnění střech. Výraznějšího rozdílu v celkových investičních nákladech dosahují střechy s menší odvodňovanou plochou. U větších střech se investiční náklady obou systémů začínají přibližovat.

### KLÍČOVÁ SLOVA

nouzový vtok; odvodnění; podtlakový systém; střešní vtok; vzduť vody

### 1. ÚVOD

Od 70. let dochází ke stálému nárůstu počtu průmyslových a komerčních budov, jejichž střešní konstrukce jsou odvodňovány pomocí podtlakového systému odvodnění. Tento nárůst je ovlivněn především výhodami, které tento systém má v porovnání s gravitačním systémem. Podtlakový systém odvodnění je vhodný použít zejména u těch budov, které mají velkou střešní plochu a musí být odvodněny rychle. (Arthur, 2001), (Lucke, 2015)

### 2. SROVNÁNÍ SYSTÉMŮ ODVODNĚNÍ

Mezi základní komponenty gravitačního systému patří gravitační vtok, který je napojený na vertikální trasu potrubí, tzv. svodné potrubí. Každý vtok většinou bývá napojený na jedno svodné potrubí, to tedy prochází před celou výšku objektu. Svodné potrubí z jednotlivých vtoků je následně napojeno do centrální větve potrubí, které je vedené horizontálně a bývá umístěno pod úroveň terénu. To s sebou přináší značnou nevýhodu ve formě objemných výkopových prací. Horizontální potrubí musí být vedeno ve sklonu, aby byl zajištěn odtok odpadní vody. Dimenze gravitačního vtoku se určuje výpočtem, je závislá na ploše střechy a na množství srážek v dané oblasti. Její průměr bývá nejčastěji 100 mm. (Arthur, 2001)

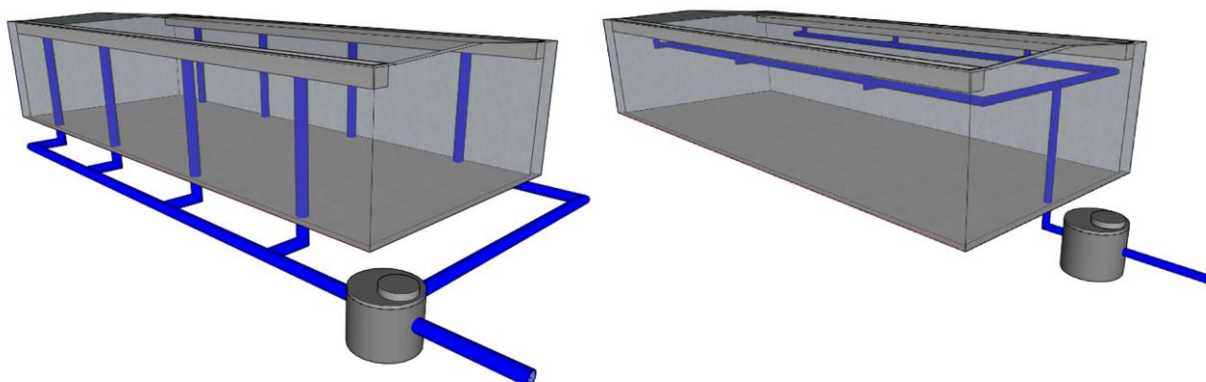
Při odvodnění ekvivalentní plochy střechy může mít podtlakový systém odvodnění výrazně vyšší odvodňovací kapacitu. To je způsobeno tím, že dosáhneme 100% zaplnění dešťovou vodou na celé trase potrubí. Zaplnění celého průřezu se dosahuje tím, že systém pracuje při nižší tlaku, než je tlak atmosférický (vzniká „sání“). (Arthur, 2001)

Potrubí gravitačního systému bývá zaplněno jen částečně. U svodného potrubí teče voda po stěnách potrubí ve tvaru prstence, dosahujeme tak 30% plnění vody v potrubí, u horizontální části dosahujeme 70% plnění vody v potrubí. Zbytek prostoru je vyplněný vzduchem. (Jágerská, 2017), (Fučík, 2019)

Podtlakový systém odvodnění se používá pro odvodnění střešních ploch na nebytových budovách. Podtlakový systém se skládá z podtlakového střešního vtoku, který je připojený na horizontální potrubí. To se instaluje beze sklonu a je umístěný pod stropní konstrukcí. Tím omezíme počet svodných potrubí, které jsou typické pro gravitační způsob odvodnění, a dosáhneme tak větší funkční prostor v budově. (Runštuk, 2015)

Podtlakový efekt v potrubí vzniká při 100% zaplnění svodného potrubí dešťovou vodou. Zaplnění svodného potrubí se dosáhne speciálními střešními vtoky, vhodným dimenzováním potrubí a hydraulickým vyvážením celého systému. Materiál instalované trasy bývá nejčastěji svařované HDPE potrubí. Svařovaný spoj zajistí plynutost systému, ta je nutná proto, aby nedocházelo k přisávání vzduchu směrem do potrubí, porušil by se tak podtlakový efekt. (Solař, 2006), (Žabička a kol., 2006)

Mezi hlavní výhody systému patří vysoká hydraulická kapacita, zkrácení celkové trasy potrubí a snížení dimenzí, což vede k úspoře materiálu. Dále se sníží počet použitých střešních vtoků. Vyšší rychlosti proudění vody v potrubí zajišťují samočistící efekt. Z důvodu eliminace horizontální větve, do které jsou zaústěny svody, jako u gravitačního systému, sníží se objem potřebných výkopových prací. V návaznosti na výše vypsane výhody dosáhneme, při realizaci podtlakového systému odvodnění, úspory času i peněz. (Solař, 2006), (Schilhart, 2017)



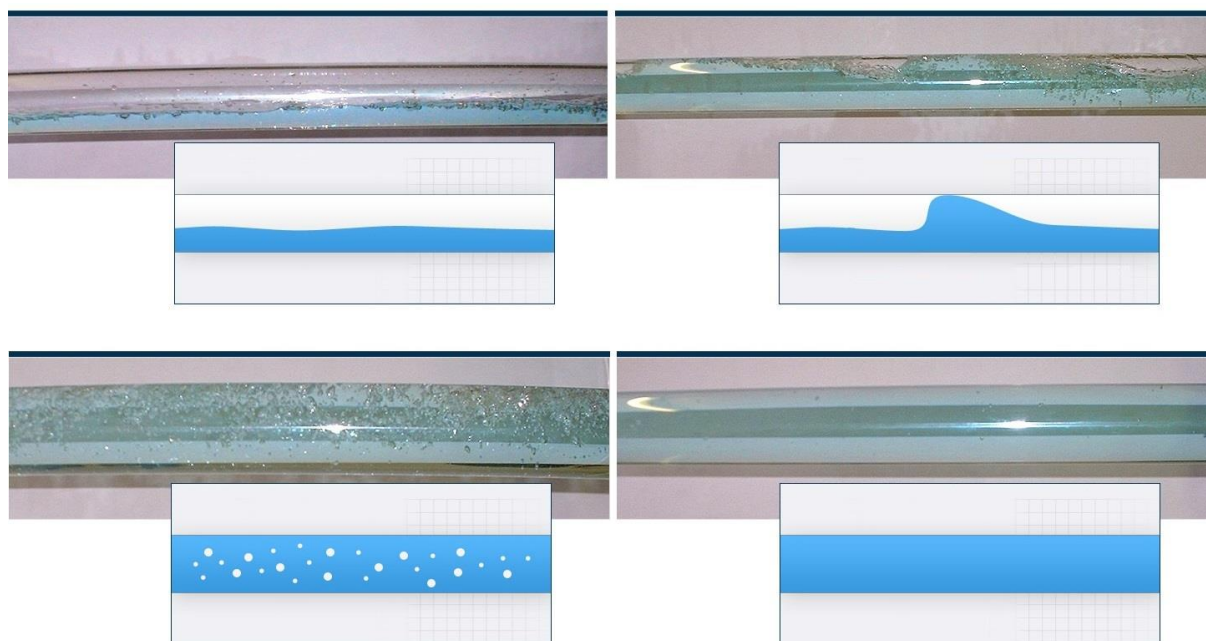
**Obr. 11** Schéma gravitačního a podtlakového systému odvodnění střech

### Proudění vody v systému

Při dešťové srážce nad úrovní střechy dochází k pozvolnému odtoku dešťové vody směrem ke vtokům. Na vtoky jsou napojeny úseky potrubí, pomocí kterých se voda odvádí mimo objekt. Odtokové potrubí se plní v závislosti na intenzitě dešťové srážky a době trvání deště. Při vyšší intenzitě stoupá výška hladiny vody na střeše, tím pádem dochází k plnění odtokového potrubí. To má obecně čtyři fáze.

První fáze je gravitační průtok. V této fázi proudí v systému pouze malé množství vody, proto systém funguje jako gravitační. Ve druhé fázi vzniká pístový průtok, tzn. proudění vody v potrubí kolísá mezi gravitačním a podtlakovým režimem proudění (je nespojité). Můžeme říct, že dochází k pulzaci průtoku. Ta se projevuje tak, že potrubí se periodicky plní a vytváří jakýsi píst. Třetí fázi nazýváme bublinkový průtok, což je průtok, který nastává při vyšší intenzitě dešťových srážek. Voda vyplňuje téměř celé potrubí, vyskytují se v něm však stále i vzduchové bubliny. Poslední fázi představuje plný průtok. V této fázi už se nevyskytují

vzduchové bubliny jako v předchozí části. Podtlakový režim dosahuje maximálního účinku, dále se dosahuje maximální rychlosti vody v potrubí. (Schilhart, 2017)



**Obr. 12** Fáze proudění vody v systému (Fučík, 2019)

### 3. INVESTIČNÍ NÁKLADY

Z níže uvedené tabulky je patrné srovnání investičních nákladů na realizaci gravitačního a podtlakového systému odvodnění střech. U podtlakového systému bývají investiční náklady obecně nižší, což samozřejmě není pravidlem, investiční náklady jsou totiž ovlivněny mnoha faktory. Tabulka srovnává investiční náklady v závislosti na ploše odvodňované střechy viz levý sloupec tabulky. Pravá část tabulky pak udává rozdíl investičních nákladů. (Jágerská, 2017),

Výraznější rozdíl v celkových investičních nákladech lze vidět u střešních ploch s plochou odvodňované střechy 500 m<sup>2</sup> a 1 000 m<sup>2</sup>, v procentech rozdíl činí přibližně 22 % a 40 %. Dále je patrné, že u střech větších než 5 000 m<sup>2</sup> se náklady na realizaci obou systémů začínají přibližovat. (Jágerská, 2017)

**Tab. 1.** Srovnání investičních nákladů na výstavbu gravitačního a podtlakového způsobu odvodnění střech (Jágerská, 2017)

Plocha odvodňované střechy m <sup>2</sup>	Odvodňovací systém		Rozdíl	
	gravitační	podtlakový	Kč	%
500	44 717,67 Kč	34 865,91 Kč	9 851,76 Kč	22,03
1 000	99 730,98 Kč	60 034,23 Kč	39 696,75 Kč	39,80
5 000	446 540,85 Kč	366 617,34 Kč	79 923,51 Kč	17,90
10 000	893 081,70 Kč	848 301,39 Kč	44 780,31 Kč	5,01
15 000	1 339 622,55 Kč	1 316 263,77 Kč	23 358,78 Kč	1,74

Při obecném srovnání investičních nákladů jednotlivých částí systémů můžeme říct, že náklady na střešní vtoky se přibližně rovnají. U podtlakového systému použijeme menší počet střešních vtoků, ale jejich cena bývá vyšší ve srovnání s gravitačními střešními vtoky. Investiční náklady na zemní práce jsou podstatně vyšší u gravitačního systému. U podtlakového systému jsou zase vyšší náklady na kotvící prvky potrubí.

#### 4. ZÁVĚR

Článek se zabývá problematikou odvodnění střech u průmyslových a komerčních budov, kde využíváme k odvodnění dva základní systémy pro odvod dešťové vody ze střechy. První je gravitační způsob odvodnění. Při tomto způsobu voda padá volně tělem vtoku a svodným potrubím. Druhý je podtlakový způsob, kde dochází ke vzniku podtlakového efektu, který vytváří sání, tím pádem se zvýší i odtoková kapacita. Podtlakový efekt nastává při plném průtoku, bez přítomnosti vzduchových bublin v potrubí.

Dále článek srovnává investiční náklady na realizaci obou systémů odvodnění. Z výše uvedených hodnot je zřejmé, že investiční náklady na podtlakový systém jsou obecně nižší než u gravitačního systému. Maximální rozdíl, téměř 40 %, nastává v nákladech na střechu s odvodňovanou plochou o velikosti 1 000 m<sup>2</sup>. Při větší velikosti odvodňované plochy se náklady na realizaci obou systémů začínají přibližovat, a to až na hodnotu 1,74 %. Tato hodnota platí pro střechu s velikostí 15 000 m<sup>2</sup>.

#### PODĚKOVÁNÍ

Práce byla financována z rozpočtu projektu „Vybrané problémy vodního hospodářství měst a obcí“, registrační číslo FAST-S-20-6314, který je financován z programu Specifického vysokoškolského výzkumu Vysokého učení technického v Brně. Dále byla financována z rozpočtu projektu „Vývoj a inovace prvků podtlakových systémů odvodnění plochých střech“, registrační číslo CZ.01.1.02/0.0/0.0/18\_213/0015466, který je financován z operačního programu Podnikání a inovace pro konkurenceschopnost 2014 – 2020.

#### SEZNAM LITERATURY

- Arthur S., Swaffield J. A. (2001). Siphonic roof drainage: current understanding. *Urban Water 3 (1)*, p. 43-52.
- Fučík D., Ručka J. (2019). Review of Siphonic Roof Drainage Systems. *MM Science Journal*, no. 12, p. 3683-3689. ISSN: 1805-0476.
- Jágorská L. (2017). Analýza odvodnění striech podtlakovými kanalizačními systémy. *Dizertační práce*. Slovenská technická univerzita v Bratislavě, Stavebná fakulta.
- Lucke T., Beecham S. (2015). Alternative low-cost overflows for siphonic roof drainage systems: Proof of concept. *Journal of Building Engineering 2*, p. 9-16.
- Runštuk M. (2015). Odvodnění plochých střech: gravitační, nebo podtlakový systém?. *Materiály pro stavbu*, 21. ročník.
- Schilhart E. (2017). Navrhování odvodnění plochých střech 2, Podtlakové systémy. *Materiály pro stavbu*, 23. ročník.
- Solař J. (2006). Odvodnění střech. Operační program Rozvoj lidských zdrojů, E-learningové prvky pro podporu výuky odborných a technických předmětů.
- Žabička a kol. (2006). *Odvodnění staveb – 2. doplněné vydání*. Nakladatelství ERA group. ČR. ISBN: 80-7366-077-6.

## FARMAKA V PRAŽSKÝCH VODNÍCH TOCÍCH

Hoskocová P. \*, Ďurišová K., Vostatková Ž., Nábělková J.

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra zdravotního a ekologického inženýrství, Thákurova 7/2077, 166 29 Praha 6 Dejvice

\* email: [petra.hoskocova@fsv.cvut.cz](mailto:petra.hoskocova@fsv.cvut.cz)

### ABSTRAKT

Vodní toky v urbanizovaných územích jsou zatěžovány celou řadou polutantů. Příspěvek se zabývá výskytem farmak ve dvou drobných vodních tocích, Botiči a Rokytce. Oba toky protékají jak volnou mimoměstskou krajinou (první polovina), tak městským prostředím (Prahou). Ve výtípaných profilech jsou dlouhodobě (od roku 2014) odebírány vzorky vody a sedimentu. V obou tocích je dlouhodobě sledována kvalita vody a sedimentu. V roce 2019 byl monitoring rozšířen také o stanovení koncentrací vybraných druhů farmak, příspěvek tedy shrnuje primární zjištění o přítomnosti farmak ve vodním prostředí na území a v okolí Prahy. Z dosavadních výsledků lze konstatovat, že většina sledovaných farmak upřednostňuje vazbu do sedimentu, výjimkou je diklofenak s distribučním koeficientem 2,57 pro Botič a 2,34 pro Rokytku. Nejvyšších koncentrací ve vodě dosahovaly metformin a ibuprofen, ve vzorcích sedimentu estron, ibuprofen a estradiol. Zástupce běžně a hojně užívaných analgetik byl očekáván, stejně jako hormony související s antikoncepcí, antidiabetikum v takovém rozsahu však bylo překvapením.

### KLÍČOVÁ SLOVA

analýza léčiv, drobný vodní tok, farmaka, HPLC, kvalita vody, PPCPs

### 1. ÚVOD

S ohledem na stále se rozvíjející vodohospodářské soustavy a stanovování přísnějších pravidel v oblasti nakládání s odpadními vodami se do popředí dostávají látky se specifickým účinkem, které jsou populací užívány denně, a jejichž následné působení na vodní ekosystémy a další složky životního prostředí provází mnoho neznámých. Do podvědomí se tyto látky dostaly také v souvislosti s rozvojem techniky a analytických laboratorních metod, spojeným se zvýšením citlivosti měřících přístrojů, které jsou schopny analyzovat látky i ve velmi nízkých (stopových) koncentracích. Jedná se o látky označované jako Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) (Daughton, 1999), tj. výrobky farmaceutického průmyslu a produkty osobní péče, patřící do každodenní péče o lidské zdraví.

Vzhledem k nedostatečně zmapovanému negativnímu vlivu těchto látek na životní prostředí, kdy značnou roli hraje jejich biologická aktivita a resistance vůči biodegradaci spolu s téměř kontinuálním vstupem do životního prostředí vedoucí k chronické toxicitě, směřuje pozornost vědeckých pracovníků v posledních letech ke sledování osudu vybraných specifických polutantů v jednotlivých složkách životního prostředí.

Na rozdíl od jiných specifických polutantů (jako např. těžké kovy) se farmaka do vody dostávají jinou cestou. Nejčastěji je to z vypouštěných vod z ČOV za bezdeštného období i za deště, z odlehčovacích komor (OK) během srážkových událostí z jednotné kanalizace, z nemocnic a zdravotních středisek aj. Nejvíce zatížené jsou drobné vodní toky protékající malými obcemi, ve kterých funguje decentralizovaný systém hospodaření s odpadními vodami, případně centralizovaný systém s malými ČOV, které nejsou uzpůsobeny k záchytu novodobých mikropolutantů.

## 2. MATERIÁL A METODY

Pro sledování koncentrací farmak ve vodním prostředí byly zvoleny dva drobné vodní toky – Botič, na kterém bylo vytipováno 20 odběrných míst a Rokytka s 11 odběrnými místy. Profily pro odběr vzorků byly voleny tak, aby bylo zároveň možné identifikovat vliv různých zdrojů znečištění (OK, ČOV atd.)

Vzorky vody a sedimentu byly na jednotlivých tocích odebírány vždy v 1 den tak, aby podmínky odběru byly konstantní. Voda byla plněna do PE vzorkovnic o objemu 100 ml, sediment do PE vzorkovnic o objemu 500 ml. Při přepravě byly vzorky skladovány v zatemněném prostoru při teplotě do 10°C.

Vzorky vody byly po převozu do laboratoře filtrovány přes filtry ze skleněných mikrovláken (Whatman, Glass microfibre filters, pórovitost 0,45 µm). Vzorky sedimentu byly zmrazeny na -20°C a sušeny vakuovým vymrazováním v lyofilizátoru Christ Alfa 1-4. Vysušené vzorky byly poté sítovány pomocí prosévacího stroje Fritsch – Analysette 3 Spartan Pulverisette 0 přes síto s velikostí ok 0,609 mm po dobu 30 minut. Pro extrakci sedimentu bylo použito organické rozpouštědlo methanol. Do 20 ml methanolu bylo odváženo 15 g vzorku. Tato suspenze byla vložena na 20 minut do ultrazvuku Fritsch – Laborette 17. Následně byla kapalná fáze přefiltrována přes papírové filtry (Whatman, Filter papers, pórovitost 0,45 µm) (Grabicová a kol. 2019). Pro každý vzorek byla připravena dvě opakování.

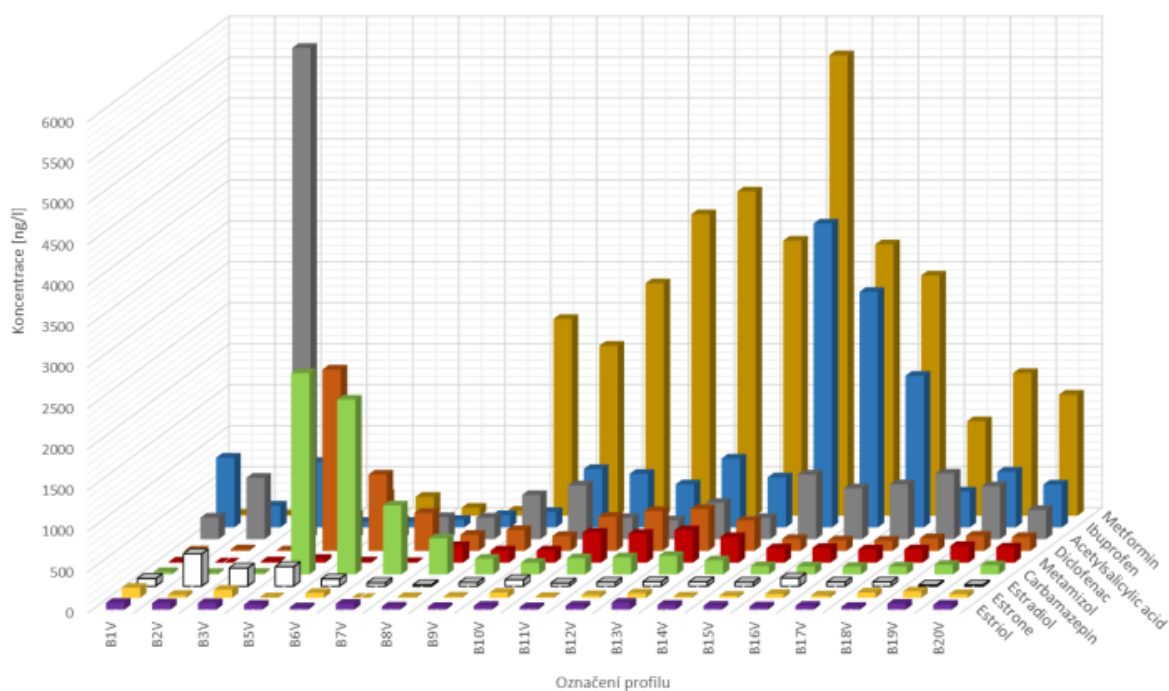
Analýza skupiny vybraných farmak byla provedena na kapalinovém chromatografu s hmotnostní detekcí HPLC-MS/MS, systém Agilent 1260 Infinity II, hmotnostní detektor 6470 Triple Quadrupole. Identifikace jednotlivých analytů byla optimalizována metodou dynamického MRM (multiple reaction monitoring). Jako mobilní fáze byl použit methanol ředěný vodou v různých poměrech. Do ředící vody byl přidán fluorid amonný a kyselina mravenčí pro povzbuzení ionizace (koncentrace činidel v ředící vodě: 0,5 mM NH<sub>4</sub>F a 0,005% kyselina mravenčí). Časová sekvence byla stanovena s ohledem na typ kolony. Byla použita kolona Zorbax Eclipse Plus C18, 3x50 mm, zrnitost 1,8 µm.

Současně pro zjištění množství organické hmoty v sedimentu byla provedena ztráta žíháním pomocí muflové pece ELSKLO při teplotě 550°C a době trvání 4 hodiny.

## 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

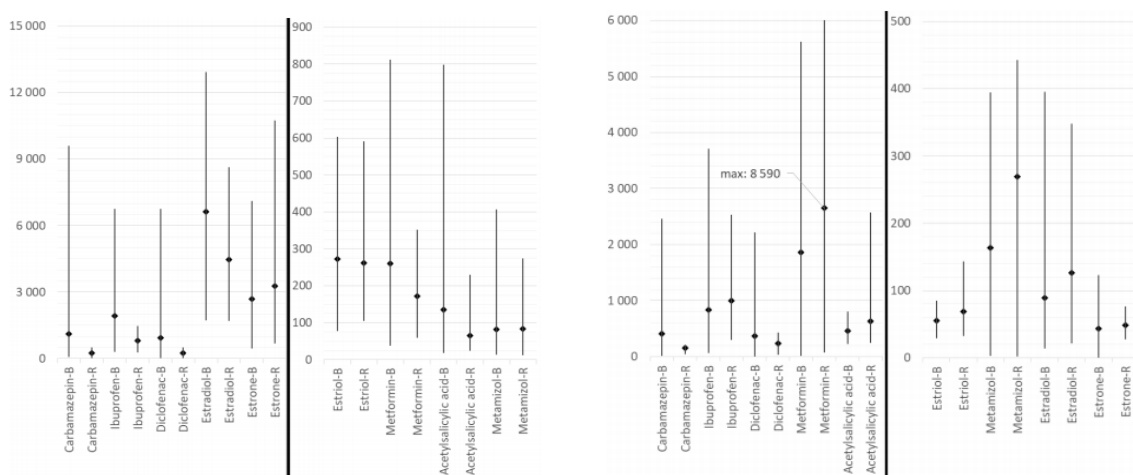
Prvotní výsledky potvrdily očekávání, že ve vodním prostředí v urbanizovaném území se farmaka budou vyskytovat. Přinesla však také překvapivá zjištění, že některá léčiva se vyskytují už v pramenných oblastech toků situovaných relativně daleko od významnějších sídel, obr. 1.

Oba potoky se shodují ve výskytu 3 látek (estron, estradiol a ibuprofen) s nejvyšším zastoupením v sedimentu a ve vzorcích vody (metformin, kys. acetylsalicylová a ibuprofen a metabolity), viz Obr. 2. Estriol a estron se vyskytují ve vzorcích vody v obou potocích řádově v desítkách ng/l, karbamazepin, ibuprofen, diklofenak a metamizol ve stovkách ng/l a metformin v tisících ng/l. Řádově se liší při srovnání obou potoků hodnoty koncentrací pro estradiol, Obr. 2 vpravo.



**Obr. 1** Výskyt léčivých látek ve vodě v jednotlivých profilech Botiče (B1 – pramenná oblast, B20 – před zaústěním do Vltavy)

Ve vzorcích sedimentu se látky estriol, metformin a diklofenak v obou potocích vyskytují řádově ve stovkách ng/kg, estron a estradiol v tisících ng/kg, Obr. 2 vlevo. Karbamazepin, ibuprofen a estron se při srovnání Botiče a Rokytky liší, v Botiči byly detekovány daleko vyšší koncentrace (řádově v tisících ng/kg, pro estron desetitisíce ng/kg) oproti Rokytkce (řádově stovky ng/kg). Průměrný podíl organické hmoty v Rokytkce (4,94%) je nižší než v Botiči (6,61%), což může mít za následek horší vazbu farmak do sedimentu v Rokytkce.



**Obr. 2** Rozsahy naměřených koncentrací farmak u obou sledovaných vodních toků (B= Botič, R= Rokytky), koncentrace v sedimentu (vlevo), koncentrace ve vodě (vpravo)

Pro zjištění vazebných tendencí farmak mezi kapalnou fází a sediment byl počítán rozdělovací koeficient. Preference, zda má látka tendenci se vázat spíše do pevné matrice nebo zda zůstává v rozpuštěné podobě v kapalně fázi a tím je přímo dostupná vodním organismům, byly odhadnuty dle Komínkové (2001). Obecně rizikovější pro vodní organismy jsou látky přítomné v rozpuštěné vodě. Z analyzovaných farmak to je pro Botič i Rokytku diklofenak ( $K_d$  Botič = 2,57 a  $K_d$  Rokytky = 2,34). Farmaka vázaná do sedimentu nepředstavují pro vodní organismy akutní riziko (s výjimkou organismů bentických), potenciální riziko opětovného rozpouštění do kapalně fáze za určitých podmínek však existuje. Tím spíše, je-li hodnota v rozmezí 3 – 5. V tomto případě se sice látka váže v sedimentu, ale zpět do vody se rozpouští snadno. Z analyzovaných látek se jedná o 4-Acetylaminoantipyrine (metabolit metamizolu), metformin a hydroxy-ibuprofen (1+2+3) (metabolity ibuprofenu).

#### 4. ZÁVĚRY

Drobné vodní toky protékající malými obcemi, ve kterých funguje decentralizovaný systém hospodaření s odpadními vodami, případně centralizovaný systém s malými ČOV, které nejsou uzpůsobeny k zachytu novodobých mikropolutantů, bývají často zatíženy výskytem těchto látek.

Ze získaných výsledků monitoringu Botiče a Rokytky lze konstatovat, že většina ze stanovovaných farmak upřednostňuje vazbu do sedimentu a to tím více, čím vyšší podíl organické hmoty sediment obsahuje. Jedinou výjimkou byl diklofenak.

Z analyzovaných farmak se ve vzorcích vody v nejvyšších koncentracích vyskytují metformin a ibuprofen, ve vzorcích sedimentu estron, ibuprofen a estradiol. Předpokládali jsme, že koncentrace farmak ve vodě jsou odrazem aktuální situace. Tzn., že při odběru za sucha by jediným zdrojem farmak v potocích měly být ČOV nebo drobná neidentifikovaná černá zaústění splaškových vod, což výsledky více méně potvrzují. Sediment je v tomto smyslu dlouhodobějším odrazem kvality vodního prostředí, avšak významnou roli ve vazebném chování farmak často hrají vlastnosti sedimentu, především podíl organické hmoty.

#### PODĚKOVÁNÍ

Článek vznikl za podpory projektu SGS19/151/OHK1/3T/11 Osud vybraných typů farmak v městských vodách.

#### SEZNAM LITERATURY

- Daughton CG., Ternes, TA (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environ. Health Perspectives*, 107, Suppl. 6, 907-938.
- Grabicová K., Grabic R., Randák T., Žlábek V. (2019). 13. bienální konference VODA 2019: *Koncentrace léčiv v reálném ekosystému*. Poděbrady.
- Komínková, D (2001). *Pollution of Aquatic Ecosystems by Heavy Metals – the Kocába and the Točnický Steam*. Ph.D. Thesis, Prague.



## ELIMINÁCIA ZÁPACHU Z KANALIZÁCIE POMOCOU ŽELEZNATÝCH IÓNOV

Imreová Z.\*

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, FCHPT, STU Bratislava

\*email: zuzana.imreova@stuba.sk

### ABSTRAKT

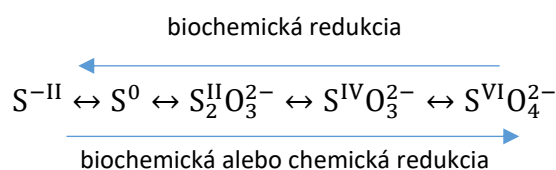
Odpadové vody vďaka svojmu zloženiu podliehajú v kanalizácii za pomoci mikroorganizmov rôznym oxidačno-redukčným reakciám. V anaeróbných podmienkach dochádza k redukcii síranov na sulfidy. Táto, vo svojej podstate, bežná reakcia spôsobuje, že pri vhodných podmienkach (nižšie pH, vyššia teplota, turbulencia, ...) sa rozpustené sulfidy nachádzajú aj v nedisociovej forme a stripujú ako sulfán do atmosféry. Z hľadiska obyvateľstva sú príčinou zápachu, ktorý je však posudzovaný subjektívne ako nepríjemný a obťažujúci. Čo si však často sami neuvedomujeme je, že zdrojom síranov je aj pitná voda, nie nutne priemysel. Na základe množstva podnetov na odstraňovanie zápachu z kanalizácie sa táto problematika stáva opäť aktuálnou. Spôsob, ktorý je možné využiť sa zakladá na rýchlej chemickej reakcii železnatých iónov so sulfidmi a tvorbe suspendovaných zrazenín. Zistovali sme optimálnu dávku koagulantu resp. zrážadla s obsahom železnatých iónov, ktorý by mohol byť aplikovaný priamo do kanalizácie a porovnávali so železitými iónmi. Zároveň sme sledovali produkciu sulfidov v OV po vstupe do kanalizačnej vetvy komunálnej odpadovej vody a komunálnej odpadovej vody s príspevkom priemyselného producenta. Dosiagnuté účinnosti zrážania sulfidov pri pH = 6,2 boli na úrovni 85%, avšak pre železnaté ióny pri molárnom pomere Fe:S = 2. V prípade trojmocného železa to bol nadbytok až 5. Zároveň sme nedokázali vyprodukovať v anaeróbných podmienkach dostatok sulfidov tak, aby sme potvrdili vplyv zdržnej doby. Ani po 7 hodinách sa hodnoty výraznejšie nezvyšovali.

### KLÚČOVÉ SLOVÁ

pH; sulfán; zápach; zdržná doba; zrážanie

### 1. ÚVOD

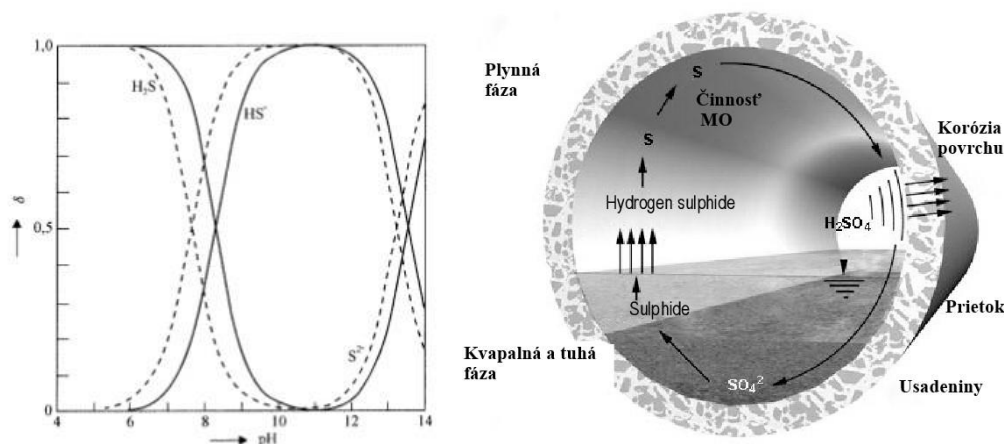
Problematika vplyvu odpadovej vody (OV) na kanalizačnú sieť je už dlhodobo známa. Avšak v súčasnosti sa čoraz viac stáva viditeľnejšou a tiež senzoricky vnímanou. Korózia betónových častí v dôsledku vzniku agresívnej kyseliny sírovej je jedným z dôsledkov výskytu síry v OV. Ďalším je zápach šíriaci sa v okolí čerpacích staníc, či poklopov kanalizačných šacht, ktoré sú súčasťou mestských komunikácií. Vo veľkej miere sú to sulfidy, ktoré vznikajú biochemickou redukciou síranov.



Obr. 1: Schéma oxidačno-redukčných reakcií jednotlivých foriem síry (Pitter, 2015)

V oblasti mestskej kanalizácie s pripojeným priemyselným producentom, ktorý prispieva sulfidmi boli namerané koncentrácie sulfánu na úrovni 800 ppm. Z hľadiska korózie tieto koncentrácie predstavujú najväčšie riziko. Z pohľadu obyvateľstva dochádza k nariadeniu nad kanalizačnými poklopami, preto je často detegovaný problém zápachu, nakoľko koncentrácie namerané nad týmito poklopami boli na úrovni 1-5 ppm. Dôležitými faktormi sú zároveň pH a teplota. Z obr. 2 vyplýva, že pri nižšom pH bude rovnováha na strane nedisociovej formy H<sub>2</sub>S, preto jednou z možností ako udržať sulfidy v disociovej forme S<sup>2-</sup> je upravovať pH na

silne alkalické hodnoty (Talaiekhosani, 2016). Predstavuje to však zvýšené náklady a príspevok anorganických solí do OV, ktoré sa neskôr na ČOV neodstraňujú.



**Obr. 2:** Distribučný diagram  $H_2S - HS^- - S^{2-}$  (vľavo), popis tvorby zápachu a korózie (vpravo, Pitter 2015)

Z pohľadu eliminácie sulfidov a teda aj ich následnej transformácie na zápachajúci sulfán sa javí zaujímavé riešenie dávkovanie železnatých iónov priamo do kanalizácie. Podľa reakcie (1) sa sulfidy vyzrážajú v reakcii s  $Fe^{2+}$  a spolu s OV budú transportované až na ČOV.



Potenciál tohto riešenia je v tom, že po prítoku do oxidkej zóny čistiaceho procesu sa  $Fe^{2+}$  zoxidujú na  $Fe^{3+}$  a následne budú viazať  $PO_4-P$ . Zamerali sme pozornosť na problematickú mestskú stokovú sieť s priemyselným producentom. Cieľom bolo v laboratórnych podmienkach overiť vplyv zdržnej doby na produkciu sulfidov v OV. Následne sme použili koagulačné činidlá s obsahom  $Fe^{2+}$  resp.  $Fe^{3+}$ , ktoré sa bežne dávkujú na ČOV pre zrážanie fosforu (Drtil M., 2007). Zisťovali sme potrebnú dávku pre vyzrážanie sulfidov z OV a teda pre elimináciu zápachu.

## 2. MATERIÁL A METÓDY

Vzorky sme odoberali priamo zo zdroja OV. Komunálnu OV bez prítoku priemyslu sme vďaka prevádzkovateľovi stokovej siete odoberali z kanalizačnej šachty. Vzorku priemyselného producenta sme odoberali pred vstupom do tlakovej kanalizácie. Použité boli jednoduché odoberacie zariadenia. Nakoľko boli analýzy realizované ihneď po prevoze do laboratória, nebolo potrebné vzorky stabilizovať. V kyslíkovej banke (celkom 6) sme uzavreli vzorky OV s tým, že najprv boli zmerané parametre pH, ORP, CHSK,  $SO_4^{2-}$  a  $S^{2-}$ . Zvolili sme si časový interval 1 hod, 3 hod, 5 hod a 7 hod, kedy sme odoberali vzorku a stanovovali rovnaké parametre ako v pôvodnej vzorke. Sledovali sme tým vplyv zdržnej doby OV v anaeróbných podmienkach. O tom, či sme ich dosiahli nám hovoril parameter ORP. Podľa Huisman (2001) je potrebná zdržná doba v rozsahu 4 - 6 hod. V ďalšom kroku sme stanovili CHSK,  $S^{2-}$  a pH v pôvodnej vzorke bez použitia koagulačného činidla. Následne sme realizovali zrážanie sulfidov využitím koagulácie. Po spustení miešania sme pridali koagulant a zavreli kyslíkovú banku. Po 5 minútach sme miešadlo spomalili na čo najnižšie otáčky po dobu 15 min. Následne sme banky otvorili, zmerali pH a nechali sedimentovať. pH sme neupravovali nakoľko uvažujeme, že v kanalizácii sa počas odvádzania OV nebude upravovať tiež. Následne sme stanovili parametre CHSK,  $S^{2-}$  a ORP. Postup sme opakovali pre zvolené dávky koagulantu s obsahom  $Fe^{3+}$  iónov, ale najmä  $Fe^{2+}$  iónov. Parametre pH a ORP sme merali

pomocou sond pripojených k prístroju Hach HQ40. Stanovenie CHSK,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  sme realizovali pomocou kvetových testovacích sád Hach: LCK 153, LCK 653, LCA 704.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Prvá časť experimentu bola zameraná na vplyv zdržnej doby (Tab.č.1) a tvorbu sulfánu redukciou síranov. Sledovali sme tým prítomnosť sírany redukujúcich baktérií.

**Tab.č.1:** Hodnoty ukazovateľov pri rôznych zdržných dobách pre komunálnu (KOV) aj priemyselnú OV (POV)

Zdržná doba (hod)	Parametre					
	ORP		$\text{S}^{2-}$ (mg/l)		$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	
	KOV	POV	KOV	POV	KOV	POV
0	198,3	109	0	0,079	79,7	63,2
1	80,4	9,6	0	0	67,8	73,7
3	63,3	-47,1	0,01	0	69,3	68,4
5	59,0	-85,5	0,034	0	50,9	61,5
7	43,7	-124,4	0,12	0	51,2	67,2

Hodnoty pH sa výrazne nemenili, pohybovali sa na úrovni 7,4. CHSK mierne kleslo z 577 mg/l na úroveň 540 mg/l. Z dosiahnutých hodnôt sme nedokázali jednoznačne potvrdiť prítomnosť síran redukujúcich baktérií. V priemyselnej OV je pravdepodobné, že baktérie sú buď v minimálnej miere zastúpené, resp. nemajú vhodné podmienky pre rast a redukciu síranov. V komunálnej OV sa môže javiť zvyšovanie koncentrácie sulfidov. Podľa Huisman (2001) sa biofilm najčastejšie zachytáva na stenách stokovej siete, alebo je prítomný v sedimentoch. V našom prípade sme experimenty realizovali v sklenených nádobách, a biofilm sa nemal kde zachytiť. V poslednej časti sme nechali vzorku OV uskladnenú pri laboratórnej teplote s určitým množstvom NL, a sulfidy sa začali po 24 hodinách tvoriť, čo potvrdzuje predpoklad, že sedimenty a zachytávanie biomasy hrá dôležitú úlohu pri redukcii síranov na sulfidy. Po 24 hod stúpila ich koncentrácia na 4 mg/l. V ďalšej časti experimentu bolo cieľom zistiť, aký pomer železa ku síre je potrebný na vyzrážanie sulfidov z OV. Dávkovali sme ióny železnaté a železité.

**Tab.č.2:** Namerané hodnoty ukazovateľov vo vzorke pred koaguláciou

Vzorka	CHSK <sub>0</sub>	$\text{S}^{2-}$ <sub>0</sub>	pH <sub>0</sub>
	c [mg/L]	c [mg/L]	-
OV pred koag. s Fe <sup>2+</sup>	3150	21	6,2
OV pred koag. s Fe <sup>3+</sup>	2286	19	6,2

Účinnosť zrážania sulfidov bola na úrovni 85 % (Tab.č.3) pre obe činidlá, avšak v prípade železitých iónov bol potrebný vyšší pomer Fe : S. Dôležitú úlohu v tomto experimente zohrávalo pH. Podľa Pitter (2015) je ideálny rozsah pre zrážanie sulfidov železa na úrovni neutrálneho až alkalického. Je však potrebné brať do úvahy aj tvorbu ďalších významných zlúčenín, ako sú hydroxidy železa, či uhličitán železnatý. Zároveň sa počas dávkovania

koaguluje aj CHSK, čo pri vodách s vyššími hodnotami tohoto parametra môže mať pozitívny vplyv.

**Tab.č.3:** Namerané hodnoty ukazovateľov po pridaní koagulačného činidla ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ )

Pomer	pH <sub>zač</sub>	$Fe^{2+}/$ $Fe^{3+}$	pH po koag. s $Fe^{2+}$	pH po koag. s $Fe^{3+}$	CHSK <sub>Cr</sub> po koag. s $Fe^{2+}$	CHSK <sub>Cr</sub> po koag. s $Fe^{3+}$	$S^{2-}$ po koag. s $Fe^{2+}$	$S^{2-}$ po koag. s $Fe^{3+}$
		(mol)			[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
1:1	6,2	0,16	6,17	5,8	1760	2211	4,35	7,43
2:1	6,2	0,32	6,10	5,64	1650	2197	3,23	7
3:1	6,2	0,48	6,19	5,32	1250	2174	3,18	8,9
5:1	6,2	0,785	-	5,08	-	1770	-	2,86

#### 4. ZÁVER

Železnaté ióny sú z pohľadu rýchlosti a množstva vyzrážaných sulfidov z OV vhodnejšie. Celkové odstránené množstvá sulfidov síce sú porovnateľné, avšak podstatná je dávka. V prípade dvojmocného železa sú rozdiely v účinnostiach minimálne, preto sa dá povedať, že pomer 1:1 postačí na odstránenie približne 80% sulfidov pri pH na úrovni 6,2. Celkovo je však zrejmé, že dávkovanie oboch iónov železa prinieslo odstraňovanie síry vo forme sulfidov z odpadovej vody, čo bolo vidieť aj vizuálne, nakoľko sa tvorili viditeľné čierne častice. Nemali tendenciu rýchlo sedimentovať, čo je v prípade kanalizácie pozitívum, nakoľko je predpoklad, že nebudú zostávať na dne stokovej siete ako súčasť sedimentov. Naopak budú prúdom OV odplavené až na ČOV, kde by mohli v oxickéj zóne oxidovať a uvoľniť tak ióny železa pre zrážanie fosforu. Experimenty bude potrebné opakovať pre rôzne zdržné doby a hodnoty pH.

#### ZOZNAM LITERATÚRY

Drtil M, Hutňan M. (2007). *Technologický projekt*. Bratislava : FCHPT STU Bratislava

Huisman J. (2001): *Transport and transformation processes in combined sewers*, Zurich

Pitter, P. (2015). *Hydrochemie*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015.

Talaiekhosani, A., Bagheri, M. et al. (2016.) An overview of principles of odor production, emission, and control methods in wastewater collection and treatment systems. *Journal of Enviromental Management*. 2016, 170, s. 186-206.

## ROZPÚŠŤANIE STRUVITU AKO PREVÁDZKOVÉHO PROBLÉMU

Imreová Z. \*, Vlčková S., Kožárová B., Drtil M.

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, FCHPT, STU Bratislava

\*email: zuzana.imreova@stuba.sk

### ABSTRAKT

Často využívaný spôsob odstraňovania fosforu (P) z odpadových vôd (OV) na čistiarni odpadových vôd (ČOV) je koagulácia pomocou  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Al}^{3+}$ . Následne sa P v kalovom hospodárstve v dôsledku zmeny rôznych parametrov (anaeróbne podmienky, pH, teplota, miešanie, stripovanie  $\text{CO}_2$ , ...) uvoľňuje do kalovej vody a stáva sa tak jeho potenciálnym zdrojom. V prevádzke ČOV sa objavuje spontánne zrážanie P vo forme struvitu ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ) vznikajúci v alkalickom prostredí. Spôsobuje nemalé problémy upchávaním potrubí, abrazívnou činnosťou na zariadenia a pod. Bez preventívnych opatrení dokáže zmenšiť priemer potrubí o viac ako 50%. Prevenciou by mohlo byť pravidelnejšie preplachovanie potrubí v kyslom prostredí pri menších štruktúrach vznikajúceho struvitu. Týmto spôsobom sa neodstraňuje príčina vzniku, ale dôsledok. Jeho zaujímavé využitie nie len z pohľadu obsahu P, ale i N sa diskutuje pre hnojenie pôdy. Preto sa struvit zároveň stáva zaujímavou surovinou, produktom, v súčasnosti však stále odpadom a negatívom na ČOV. V tomto príspevku sa zaoberáme podmienkami rozpúšťania rôznych štruktúr struvitu z mestskej ČOV (jemné častice – prášok, granulát – piesok, väčšie zrná – kamenivo) v rozsahu pH 3 (opatrenie v prevádzke ČOV) až 6 (aplikácia na pôdu). Prvé dosiahnuté výsledky (nízke pH, účinnosť rozpúšťania pri dobe zdržania zrazeniny v danom pH až 7 na úrovni 96%) naznačujú, že vznikajúci struvit je heterogénna zmes aj vápenatých zrazenín, čo môže výrazne znížiť aplikovateľnosť na pôdu.

### KLÚČOVÉ SLOVÁ

fosfor; hnojivo; rozpúšťanie; struvit

### 1. ÚVOD

Struvit je tvorený kryštálkami bielej farby, poprípade môže byť zafarbený rôznymi nečistotami (do žltá či hnedá). Najčastejšie majú kryštálky lichobežníkový tvar. Ich tvrdosť je 1,5 až 2, hustota  $1,711\text{g/cm}^3$ , molárna hmotnosť je  $245,43\text{ g/mol}$ . Teoretické elementárne rozdelenie struvitu je Mg (9,9 hmot. %), N (5,7 hmot. %), P (12,6 hmot. %),  $\text{H}_2\text{O}$  (44 hmot. %) (Múch, 2001). Struvit je vo vode veľmi málo rozpustný ( $0,018\text{ g/100 ml}$  pri  $25^\circ\text{C}$ ), no v kyselinách má rozpustnosť veľmi vysokú (Pitter, 2015). Chémia struvitu vzhľadom na odpadové vody je nevyhnutne spojená s rozpustnosťou, z toho dôvodu je rozpustnosť kľúčovou otázkou. Rozpustnosť je veľmi spätá s teplotou a pH. Pri zvyšujúcich sa hodnotách pH a pri rastúcej koncentrácii fosforečnanov rozpustnosť struvitu klesá (Parsons, 2001), no akonáhle nadobudne pH hodnotu viac ako 9, rozpustnosť struvitu sa začne výrazne zvyšovať (Booker, 1999). Keďže ide o minerál, ktorý sa môže tvoriť pri procesoch čistenia odpadových vôd, prináša so sebou množstvo problémov. Najčastejšie sa tvorí po anaeróbnej stabilizácii (tzv. vyhnívaní) kalu z biologicky čistených odpadových vôd, pretože tu nastáva zvýšenie koncentrácií fosforu, zvýšenie hodnôt pH a to vedie k samovoľnému zrážaniu struvitu (Tettenborn, 2012). To spôsobuje jeho tvorbu hlavne v potrubných systémoch, predovšetkým v častiach po intenzívnom miešaní (napr. za čerpadlami, v odstredivke resp. za ňou), čo spôsobuje prevádzkové problémy a zvyšuje náklady na ČOV. Jednou z možností je získavanie z odpadových vôd, kde sa dá P vyzrážať práve vo forme struvitu. Zároveň vzniká látka, ktorá okrem fosforečnanov obsahuje aj ďalšie suroviny na výrobu hnojív (N a Mg). Vďaka jeho pomalej rozpustnosti sa dá využiť ako optimálne hnojivo (keďže fosforečnany sa

uvolňujú len veľmi pomaly, nedochádza k stratám ich zvýšeným pohybom do vody a nedochádza tak ani k následným problémom s eutrofizáciou).

## 2. MATERIÁL A METÓDY

Po manuálnom odobraní struvitu z potrubí na ČOV Trnava (dá sa to najmä z potrubia kalovej vody po odstredení, ktoré ja čiastočne aj nad zemou a dá sa k nemu dostať) sme získali vzorky pre laboratórne experimenty. Predpokladalo sa, že nejde len o čistý struvit (aj keď je dominantný), preto sme realizovali rôzne kombinácie experimentov a viaceré testy sme opakovali s rôznymi vzorkami zrazenín (najmä ak bolo vizuálne vidieť, napr. podľa farby, že daný struvit môže obsahovať aj iné zrazeniny). Hlavný cieľ bolo zistiť schopnosť rozpúšťania struvitu v závislosti od pH s rôznymi anorganickými a organickými kyslými rozpúšťadlami. Všetko sa muselo overiť experimentálne, pretože vzhľadom na nemožnosť špecifikovať dané zrazeniny a podmienky v potrubí kalovej vody sa nedali rozpustnosti vypočítať zo súčinov rozpustnosti uvedených napr. v (Pitter, 2015). Odstraňovanie resp. rozpúšťanie struvitu sa meralo gravimetricky na základe úbytku hmotnosti struvitu, konkrétne po 2 hodinovom sušení pri 105°C.

## 3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výber doby sušenia 2 hodiny a teploty sušenia 105°C nie je v prípade takej zrazeniny ako struvit jednoznačný a bolo potrebné zvážiť nasledovné:

- teplota a doba sušenia by mali byť čo najvyššie, pretože úbytok hmotnosti zrazeniny závisí nielen od množstva rozpustenej zrazeniny, ale aj od množstva odparenej vody (nielen voľnej, ale aj viazanej a kapilárnej)
- zároveň ale doba sušenia a teplota by nemali byť príliš vysoké (aj keby sa ešte hmotnosť sušením mierne znižovala a nedosiahla sa konštantná hmotnosť), aby sa neriskoval termický rozklad zrazenín podporovaný okrem iného aj odparovaním prítomného amoniaku (pri sušení ho bolo aj cítiť)
- preto sa overovalo sušenie aj pri nižších teplotách ako je 105°C a pri dlhších časových intervaloch.

**Tab.1:** Vyhodnotenie sušenia struvitu

Teplota sušenia	Čas sušenia [hod]	Struvit pred sušením [g]	Struvit po sušení [g]	Úbytok [%]
60°C	2	9,8791	9,86625	0,13
	4	13,4848	13,4427	0,31
	6	10,5874	10,528	0,56
80°C	2	15,9521	15,7151	1,49
	4	16,40621	15,92663	2,92
	6	13,4254	12,5075	6,43
105°C	2	15,088	13,9172	7,76
	4	18,1439	15,1797	16,34
	6	14,4626	10,8244	25,16

Následne boli realizované testy rozpúšťania struvitu v roztoku kys. chlorovodíkovej (pH 2, 3, 5), kys. octovej (pH 2, 3, 5), kys. sírovej (pH<1) a v komerčných prostriedkoch (KP1 a KP2 s pH<1). Dosiagnuté výsledky sú zhrnuté v tab.2. Pre prevádzku je dôležité, aby rozpúšťanie

netrvalo příliš dlho kvôli odstavke a nemalo by sa pracovať s agresívnymi látkami, aby nedošlo k poškodeniu zariadení a vytvoreniu nebezpečného prostredia aj pre zamestnancov.

**Tab.2:** Vhodnotenie rozpúšťania struvitu v rôznych rozpúšťadlách

Rozpúšťadlo pH	Čas rozpúšťacích testov [d]											
	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5	6	7	21	30
HCl pH 5	4	5	4	7	6	7	9	8	10	11	-	-
HCl pH 3	3	2	8	5	7	16	18	18	20	22	-	-
HCl pH 2	5	7	5	8	11	14	15	19	27	31	-	-
CH <sub>3</sub> COOH pH 5	5	7	9	12	14	13	17	18	17	20	-	-
CH <sub>3</sub> COOH pH 3	15	32	32	31	38	40	39	41	44	42	44	49
CH <sub>3</sub> COOH pH 2	18	46	48	50	56	41	44	56	74	76	-	-
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH <1	78	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
KP1 pH <1	45	57	65	75	80	86	84	100	-	-	-	-
KP2 pH <1	70	80	84	89	92	100	-	-	-	-	-	-
HCl pH 3	2	2	5	4	5	5	6	7	8	8	-	-
CH <sub>3</sub> COOH pH 3	35	67	69	71	76	75	82	85	89	91	-	-

#### 4. ZÁVER

Prevádzkovo využiteľné výsledky sa namerali s roztokmi HCl a CH<sub>3</sub>COOH a s pH 2 až 5. Doplnkové testy sa robili s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a komerčnými rozpúšťadlami s pH 0 – 0,5. Maximálna účinnosť rozpúšťania s roztokmi HCl (pH 3 – 5) v priebehu 1 týždňa bola len do 16 %. Maximálna účinnosť rozpúšťania s roztokmi CH<sub>3</sub>COOH (pH 2 – 5) v priebehu 1 týždňa bola do 76 %. Účinnosti rozpúšťania 80 až 100 % sa dosiahli len s roztokmi s pH pod 2. Potvrdilo sa, že zrazeniny neobsahujú len struvit. Takisto sa potvrdilo, že zrazeniny sú značne heterogénne a zrazeniny odobrané v rôzne dni priniesli rozdielne výsledky v rovnako postavených experimentoch. Z dôvodu krízy neboli realizované testy s rôznou štruktúrou struvitu. Ak by bol predpoklad využívania tohoto minerálu ako hnojivo, využívali by sa skôr jemnejšie štruktúry, ktoré by mohli mať predpoklad lepšieho rozpúšťania. Bolo by však vhodné zistiť hnojivový účinok, nakoľko nejde o čistý struvit. V experimente boli použité väčšie rozmery struvitu, ktoré vznikli dlhodobým kryštalizovaním v potrubí. V ďalších meraniach budú použité rôzne rozmery (kamenivo, drť), a rozpúšťanie budeme realizovať aj aplikáciou na pôdu. Zároveň zameriavame pozornosť na mikropolutanty a ťažké kovy, ktoré by sa mohli stať súčasťou kalovej vody a zražať sa podobne ako struvit a jeho prímesy.

#### POĎAKOVANIE

Príspevok vznikol na základe podpory Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-17-0119.

## **ZOZNAM LITERATÚRY**

- Booker N. A, Priestley A. J., and Fraser I.H. (1999). Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery. *Environmental Technology*, 20:777-782.
- Münch E. V., Barr K. (2001). Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Research*, 35(1):151-159.
- Parsons S. A, Wall F., Doyle J., Oldring K., Churchley J. (2001). Assessing the potential for struvite recovery at sewage treatment works. *Environmental Technology*, 22:1279-1286.
- Pitter, P. (2015) *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT Praha
- Tettenborn F., Sartorius C., von Horn J. (2012) Phosphorus recovery from wastewater - expert survey on present use and future potential. *Water Environment Research*, 84(4):313-322.



## STANOVENÍ PERMEABILITY MEMBRÁN PRO XENOBIOTIKA ZNEČIŠŤUJÍCÍ VODY METODOU SPR

Marková D. \*, Vráblová M., Koutník I.

<sup>1</sup>Institut environmentálních technologií VŠB-TUO, 17. listopadu 15/2172, 708 00 Ostrava-Poruba,

\*email: dominika.markova@vsb.cz

### ABSTRAKT

Zvýšená průmyslová a zemědělská činnost v průběhu dvacátého století vedla ke značné kontaminaci všech složek životního prostředí nebezpečnými chemikáliemi. Mezi nebezpečná xenobiotika nepříznivě ovlivňující životní prostředí patří mimo jiné léčiva a pesticidy, které se lidskou činností dostávají do odpadních, povrchových i podzemních vod. Při čištění vod se následně uplatňují metody zahrnující adsorpci, fotokatalýzu, ale také membránové procesy. Jednou z přírodních membrán s unikátními vlastnostmi je rostlinná kutikula pokrývající nadzemní části rostlin. Jedná se o souvislou vrstvu kutinu s vloženými oblastmi vosků tvořící průhledný film. V zemědělství představují kutikuly rostlin často hlavní bariéru, kterou je třeba při aplikaci xenobiotika (nejčastěji pesticidu) na povrch rostliny překonat. Výzkum kutikul - membrán přírodního původu - má proto význam při vývoji nových přípravků na ochranu rostlin, ale také se objevují práce o možnostech odstraňování xenobiotik (např. paracetamolu) z vod díky jejich metabolické přeměně v listových pletivech. K měření permeability membrán se používá celá řada metod; od statických difúzních cel (např. Franzovy cely) až po nejrůznější konstrukce průtočných difúzních cel. Ve výzkumu zaměřeném na účinky pesticidů na rostliny či na bioremediaci xenobiotik z vod použití takových modelových systémů umožňuje studium chování xenobiotik na úrovni kutikulární bariéry a umožňuje pochopení počátečních procesů průniku těchto látek do listů rostlin bez vlivu metabolismu a translokace v rostlinném těle. Jejich hlavní nevýhoda je však délka probíhajícího měření, které se pohybuje v řádu hodin až dní, a proto byla navržena efektivní metoda umožňující rychlé vyhodnocení permeability v řádech desítek minut.

Tento příspěvek je zaměřen na stanovení permeability membrán biologického i syntetického původu (kutikula *Ficus Elastica* a PES membrána) s SPR (Surface Plasmon Resonance) detekcí, která umožňuje online detekci změn koncentrace vybraných permeantů a umožňuje tak získat parametry pro rychlé a efektivní vyhodnocení permeability. Modelovou látkou vybranou pro tento účel bylo známé analgetikum – paracetamol. Experiment byl založen na měření difúze roztoku paracetamolu skrze unikátně definovanou průtočnou celou s vloženou membránou.

Měření bylo provedeno na čipu (HORIBA) s deponovanou vrstvou zlata, kdy byla detekována změna signálu v důsledku změny indexu lomu v závislosti na nárůstu koncentrace měřeného analytu (vodného roztoku paracetamolu o koncentraci 1 g/l). Vlastní měření difúzních křivek zahrnovalo přípravu přístroje a čipů, kalibraci přístroje a měření difúzních křivek jednotlivých permeantů skrze vybrané kutikuly a PES membránu. Konstrukce měřící cely SPR byla doplněna o konstrukční prvky (silikonová těsnění) umožňující snadné vložení rostlinné kutikuly i PES membrány právě mezi tato těsnění, čímž byl prostor difúzní cely rozdělen na spodní komoru a horní komoru. Spodní komora, která přiléhala k povrchu čipu, byla naplněna ultračistou vodou bez obsahu analytu. Poté byla tato komora překryta měřenou membránou a následně dalším těsněním, které vymezilo horní komoru. Díky této metodě byla zaznamenávána časová odezva signálu získaná na detekčních místech na dně spodní komory, přičemž horní komorou protékalo nejprve čisté rozpouštědlo tak dlouho, dokud nedošlo k ustálení signálu, a poté zvolený analyt specifickou rychlostí, který difundoval přes vybranou kutikulu, popřípadě PES membránu.

Hodnoty permeability pro zvolený permeant byly následující: permeabilita pro abaxiální kutikulu  $1,64 \cdot 10^{-7}$  m/s; permeabilita pro adaxiální kutikulu  $6,35 \cdot 10^{-8}$  m/s a permeabilita pro

PES membránu  $1,54 \cdot 10^{-7}$  m/s. Z výsledků je patrné, že permeabilita PES membrány byla vyšší než permeability rostlinných kutikul. Co se rostlinných kutikul týče, byla hodnota permeability vyšší u abaxiální kutikuly než u adaxiální, což je dáno přítomností pórů (průduchů) na abaxiální kutikule. Metoda měření difúze přes membrány s detekcí SPR se potvrdila být vhodnou a efektivní metodou pro stanovení permeabilit membrán pro různé permeanty.

#### **PODĚKOVÁNÍ**

Tato práce vznikla za podpory projektu Institut environmentálních technologií – excelentní výzkum reg. č.: CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000853 financovaného z EFRR a projektu SP2020/14 "Termické zpracování odpadů a ochrana životního prostředí". Experimentální výsledky byly získány s využitím velké výzkumné infrastruktury ENREGAT podporované MŠMT, č. projektu LM2018098 a dále za podpory českého registrovaného patentu; reg. č.: 308388.

## SEPARACE KALU PO TERCIÁRNÍM SRÁŽENÍ FOSFORU POMOCÍ MEMBRÁNOVÉ FILTRACE

Miklíková L.\*, Pečenka M., Pliska D., Wanner J.

Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6

\* email: miklikol@vscht.cz

### ABSTRAKT

V reakci na připravovanou novelu Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., která zpřísňuje odtokové limity fosforu z městských čistíren odpadních vod, se práce zabývá odstraňováním fosforu z finálního odtoku městských čistíren odpadních vod pomocí terciárního srážení. Cílem práce je posouzení a návrh nové environmentální technologie pro čistírny odpadních vod, která by pomohla snížit zátěž životního prostředí fosforem z bodových zdrojů, což by vedlo k udržitelnému užívání vodních zdrojů a zároveň ke snížení rizika negativního vlivu fosforu na zdraví živočichů a člověka. Hlavním předmětem výzkumu je separace vysráženého fosforu pomocí membránového filtru vyrobeného z nanomateriálu. V České republice v oblasti terciárního čištění ještě nebyla použita metoda, která by využívala nanomateriál a byla by schopna dosáhnout odtokových koncentrací fosforu v řádu desítek mikrogramů na litr, proto je potřeba tuto metodu ověřit a zavést.

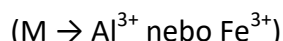
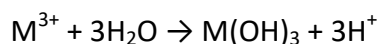
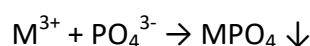
### KLÍČOVÁ SLOVA

celkový fosfor; chemický kal; membránová filtrace; odpadní vody; odstraňování fosforu; rozpuštěný fosfor; separace; terciární srážení fosforu

### 1. ÚVOD

Vývoj technologií pro odstraňování fosforu začal v 50. letech 20. století v reakci na problém eutrofizace. Odstraňování probíhalo zpočátku chemickým srážením, které zůstává dodnes jednou z nejvyužívanějších technologií. Dalšími technologiemi, které se využívají k terciárnímu odstraňování fosforu, jsou např. sorpce, krystalizace, iontová výměna nebo magnetická separace. [1]

Chemické srážení fosforu na odtocích z městských čistíren odpadních vod nám pomáhá odstranit zbytkové koncentrace fosforu, které nebyly odstraněny v biologickém stupni. V Evropě se ke srážení fosforu nejčastěji používají soli hliníku nebo železa. [2] Srážením solemi hliníku nebo železa dochází ke vzniku nerozpustných sloučenin v podobě fosforečnanů a zároveň dochází k tvorbě hydroxidů [3].



Průběh reakce se odvíjí od molárního poměru P:M a pH. Vzniklé sraženiny se z vody odstraňují sedimentací nebo filtrací, poté jsou odvodněny nebo sušeny. [3] Produkty srážení jsou zatím bohužel nerecyklovatelné, nenalézají využití ani v průmyslu, ani v zemědělství jako hnojivo (kvůli biologické nedostupnosti fosforu ve sraženině) [2].

Mezi metody odstraňování sraženiny po terciárním srážení fosforu patří např. sedimentace, filtrace (písková, membránová) nebo flotace [4]. Pomocí **sedimentace** lze dosáhnout odtokových koncentrací celkového fosforu okolo **0,1 mg/l** (s přítokem 1 mg/l). V případě, že je za sedimentaci zařazena ještě písková filtrace, uvádí se, že je možné dosáhnout odtokové koncentrace celkového fosforu 0,05 mg/l. [5] Mezi nejčastěji využívané technologie separace sraženiny po terciárním srážení pomocí sedimentace patří technologie ActiFlo, DensaDeg nebo Claricone [6-8]. **Pískovou filtrací** je možné dosáhnout odtokové koncentrace celkového fosforu **0,05 mg/l** (s přítokem 1 mg/l) [5]. Mezi používané pískové filtry pro terciární odstraňování fosforu patří např. nepřetržitě pracující pískový filtr DynaSand nebo systém dvou za sebou zapojených kontinuálně pracujících pískových filtrů DualSand [5, 9]. Písková filtrace bývá využívána jako samostatné čištění nebo jako dočištění odtoku za sedimentací [5]. Pomocí **membránové filtrace** lze dosáhnout vysoké kvality odtoku vyčištěné odpadní vody [4]. V USA je membránová filtrace na čistírnách odpadních vod využívána k odstraňování zbytkového fosforu, dusíku a nerozpuštěných látek na odtoku, kdy je následně voda využívána k výrobě pitné vody, v průmyslových podnicích, na zavlažování městských parků nebo v zemědělství [10]. Výrobci, prodávající membránové systémy např. Zenon ZeeWeed (ultrafiltrace, dutá vlákna z PVDF) nebo US Filter Memcor (ultrafiltrace, mikrofiltrace, dutá vlákna z PVDF), obvykle uvádějí, že lze dosáhnout odtokové koncentrace celkového fosforu **pod 0,1 mg/l**, při počáteční koncentraci fosforu 1mg/l [5, 11, 12].

**Tab. 2** Porovnání výhod pískové a membránové filtrace [13]

<i>Písková filtrace</i>	<i>Membránová filtrace</i>
➤ není absolutní filtrační bariéra	➤ absolutní filtrační bariéra
➤ nepravidelná porozita materiálu	➤ pravidelná porozita materiálu
➤ účinnost filtrace je ovlivněna kolísáním kvality vstupní vody	➤ účinnost filtrace není ovlivněna kolísáním kvality vstupní vody
➤ neodstraňuje spolehlivě bakterie	➤ odstraňuje spolehlivě bakterie
➤ nelze provádět test integrity filtru	➤ lze provádět test integrity filtru
➤ vysoká spotřeba poplachové vody	➤ nízká spotřeba poplachové vody
➤ větší nárok na prostor	➤ 3 - 4 x nižší prostorové nároky

Výběrem vhodné kombinace odděleného chemického srážení fosforu a následné filtrace lze na odtoku z čistíren odpadních vod dosáhnout zbytkové koncentrace celkového fosforu 0,02 – 0,1 mg/l a tím splnit zpřísněné limity chystané novely Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. (viz tab. 2). [14]

**Tab. 3** Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. a jeho novela – tabulka příloha 7 – Dosažitelné hodnoty koncentrací celkového fosforu na odtoku z městských čistíren odpadních [15, 16]

EO	Současnost			Novela1)
	prům. [mg/l]	max. [mg/l]	účinnost [%]	koncentrace prům. [mg/l]
< 500	-	-	-	1 - 3
500 / 2000	-	-	-	1 - 2
2001 / 10 000	2	5	75	1 – 1,5
10 000 / 100 000	1,5	3	80	0,2 – 0,5* ; 0,5 – 0,8
> 100 000	0,7	2	85	0,15 – 0,3* ; 0,3 – 0,5

1) Odhad intervalu dosažitelných parametrů odpadní vody, vyčištěné za použití BAT.

\* Hodnoty z tohoto intervalu se použijí pouze při stanovení emisních limitů pro odpadní vody, vypouštěné do vodních útvarů povrchových vod se zvláštní ochranou, z nichž jsou vody používány pro vodárenské účely či užívány pro koupání osob nebo jsou stanoveny jako lososové vody.

## 2. VÝSLEDKY A DISKUZE

V rámci laboratorního testování byly provedeny experimenty sestávající z navazujících procesů koagulace, sedimentace, pískové filtrace a membránové filtrace, kdy k testování byla použita vyčištěná odpadní voda. Cílem testování bylo ověřit účinnost odstranění vysráženého fosforu na pískovém filtru a na membráně. Byly testovány dva typy membrány:

**Tab. 4** Testované membrány

označení membrány	ZeeWeed®10 (Zenon)	MFL (UTB Zlín)
velikost pórů	0,04 µm (ultrafiltrace)	1 µm (mikrofiltrace)
typ membrány	duté vlákno	desková
materiál membrány	PVDF	PVDF nanovláknna na PET podkladu

Testy probíhaly následovně – po nadávkování koagulantu (roztok síranu železitého 4,12%) ve dvou molárních poměrech Fe:P = 4 a 6, následovala fáze rychlého míchání (30 sekund, 200 rpm), fáze pomalého míchání (10 minut, 10 rpm) a fáze sedimentace (10 minut). Po sedimentaci následovala písková filtrace. Průtok pískovým filtrem byl nastaven na 25 l/h. Písková filtrace byla testována samostatně i v kombinaci s membránovou filtrací, kde pískový filtr sloužil jako ochrana membrány před vysokou koncentrací NL. Během filtrace byly odebírány vzorky pro stanovení zbytkové koncentrace celkového fosforu a železa.

**Tab. 5** Výsledky testování – molární poměr Fe:P = 4

Fe:P = 4	P <sub>c</sub> [mg/l]			Fe [mg/l]		
	PF	ZeeWeed	MF L	PF	ZeeWeed	MF L
<i>surová voda</i>	1,6	0,88	0,94	0,35	0,05	-
<i>po koagulaci</i>	0,64	0,64	0,46	4,09	1,98	-
<i>po pískové filtraci</i>	0,14	0,19	0,09	0,24	<0,02	-
<i>za membránou</i>	-	0,10	0,07	-	<0,02	-
<i>účinnost odstranění</i>	91 %	89 %	93 %	-	-	-

**Tab. 6** Výsledky testování – molární poměr Fe:P = 6

Fe:P = 6	P <sub>c</sub> [mg/l]			Fe [mg/l]		
	PF	ZeeWeed	MF L	PF	ZeeWeed	MF L
<i>surová voda</i>	1,4	0,96	0,85	0,17	0,6	0,23
<i>po koagulaci</i>	0,08	0,39	0,24	3,1	2,3	2,0
<i>po pískové filtraci</i>	0,05	0,18	0,05	0,09	0,8	0,18
<i>za membránou</i>	-	0,09	0,05	-	0,19	0,04
<i>účinnost odstranění</i>	96 %	91 %	94 %	-	-	-

### 3. ZÁVĚR

Z provedených experimentů lze vyvodit tyto hlavní závěry:

1. Během pokusů s terciárním srážením fosforu bylo dosahováno koncentrací 0,2 mg/l.
2. Zbytková koncentrace celkového fosforu závisela na zvyšování molárního poměru železa k fosforu.
3. Při použití pískové filtrace s dobře vypraným filtrem bylo dosahováno koncentrací celkového fosforu pod 0,2 mg/l a koncentrací železa pod 0,3 mg/l.
4. Při použití membránové mikrofiltrace v kombinaci s pískovým filtrem bylo dosahováno koncentrace celkového fosforu pod 0,1 mg/l a železa pod 0,1 mg/l.
5. Při použití membránové ultrafiltrace v kombinaci s pískovým filtrem bylo dosahováno koncentrace celkového fosforu 0,1 mg/l a méně a železa pod 0,2 mg/l.
6. Všemi třemi technologiemi – pískovou filtrací, membránovou mikrofiltrací i membránovou ultrafiltrací bylo dosahováno srovnatelných výsledků.

### PODĚKOVÁNÍ

Tento výstup vznikl v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. A2\_FTOP\_2020\_037 a A1\_FTOP\_2020\_002. Dále byl tento výzkum financován Technologickou Agenturou České republiky v rámci projektu TH04030202.

## SEZNAM LITERATURY

1. Morse, G.K., et al., *Review: Phosphorus removal and recovery technologies*. Science of The Total Environment, 1998. **212**(1): p. 69 - 81.
2. Yousef, M. and J. Vidlář, *STUDIE CHEMICKÉHO SRÁŽENÍ ORTHOFOSFOREČNANŮ NA ÚČOV OSTRAVA* in *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava*. 2002. p. 49 - 56.
3. Herka, M., *MONITORING OBSAHU FOSFORU A DUSÍKU V ODPADNÍCH VODÁCH*. 2014, VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ: Brno.
4. Wanner, J., *Konkrétní požadavky a příklady řešení terciárního dočištění odpadních vod v EU*. 2018: Praha.
5. Hugh, G., P.E. Tozer, and W. Curran, *STUDY OF FIVE PHOSPHORUS REMOVAL PROCESSES SELECT COMAG™ TO MEET CONCORD, MASSACHUSETTS' STRINGENT NEW LIMITS*.
6. veoliawatertechnologies.com. *ACTIFLO® is a high rate clarifier exclusively developed and patented by Veolia Water Technologies*. [cited 2019 20.10.].
7. suzewaterhandbook.com. *Sludge recirculation settling tank – thickener : the densadeg*. 20.10.2019].
8. mcdermott.com. *ClariCone® Solids Contact Clarifier*. 2019 [cited 2019 21.10.].
9. Fraser, B., *The DynaSand Filter*, A. WATER, Editor., aimwater.com.au/.
10. National, et al., *Understanding Water Reuse*, in *Understanding Water Reuse - Potential for Expanding the Nation's Water Supply Through Reuse of Municipal Wastewater*. 2012, The National Academies Press: Washington, D.C.
11. evoqua.com. *MEMCOR® CP PRESSURIZED ULTRAFILTRATION SYSTEMS*. [cited 2019 21.10.].
12. suzewatertechnologies.com. *ZeeWeed\* Ultrafiltration*. [cited 2019 22.10.].
13. Špinar, B. *Využití membránové mikrofiltrace pro přípravu pitné vody in Pitná voda 2010*. 2010.
14. Foller, J., *Účinné metody srážení fosforu v odpadních vodách*.
15. *Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. - Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech*. 2015.
16. Wanner, J., B. Krňávek, and M. Srb, *Novela vodního zákona z pohledu CzWA, in Nové metody a postupy při provozování ČOV*. 2016: Moravská Třebová. p. 22 - 30.

## VLIV DOPRAVY NA KONTAMINACI POVRCHOVÝCH VOD TĚŽKÝMI A PLATINOVÝMI KOVY

Ježek S.<sup>1\*</sup>, Komendová R.<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, Brno 61200, CZ

\*autor pro korespondenci, email: xcjezek@fch.vut.cz

### ABSTRAKT

Studie je zaměřena na vliv automobilové dopravy na životní prostředí v blízkosti dálnice D1. Jako odběrová místa byly vybrány dešťové usazovací nádrže, které mohou být potenciálním zdrojem znečištění povrchových vod v okolí nádrže, které slouží ke sběru a zachytu smyvu (dešťové vody) z daného odvodněného dálničního úseku. Zároveň slouží k zachytu nebezpečných látek, především pak provozních kapalin, které se dostanou do nádrží po havárii. V případě havárie je zamezen odtok z dešťových usazovacích nádrží dále do dalších složek životního prostředí. Pokud se jedná o klasické smyvy z dálnice, tak odsazená voda odtéká dále do přilehlého vodního útvaru, kterým se myslí potok, řeka, apod.

### KLÍČOVÁ SLOVA

Automobilová doprava; ET-AAS; kontaminace povrchových vod; platinové kovy

### 1. ÚVOD

Platina a palladium se vyskytují na Zemi přirozeně ve velmi malých koncentracích, pouze v místech těžby je obsah platiny vyšší. Zvýšená koncentrace platiny a palladia je i v blízkosti dopravních uzlů.

Oba kovy se využívají v několika průmyslových odvětvích, kdy jedním z nejdůležitějších je automobilový průmysl. V tomto průmyslu se kovy využívají při výrobě auto-katalyzátorů. Zároveň se také jedná o největšího znečišťovatele životního prostředí. Povrch katalyzátorů je během používání chemicky, fyzikálně, rychlým střídáním redoxních podmínek, vysokou teplotou a mechanicky opotřebován. V současné době se využívá na výrobu auto-katalyzátorů přibližně 42 % platiny a 19 % z celkové světové spotřeby těchto kovů.

Tato amortizace má za následek uvolňování emisí platiny a palladia do složek životního prostředí. V závislosti na této skutečnosti se dá uvažovat nejvyšší koncentrace v blízkosti dopravních komunikací, převážně pak ve větších městských aglomeracích nebo v místech s vyšší hustotou dopravy jako je například dálnice.

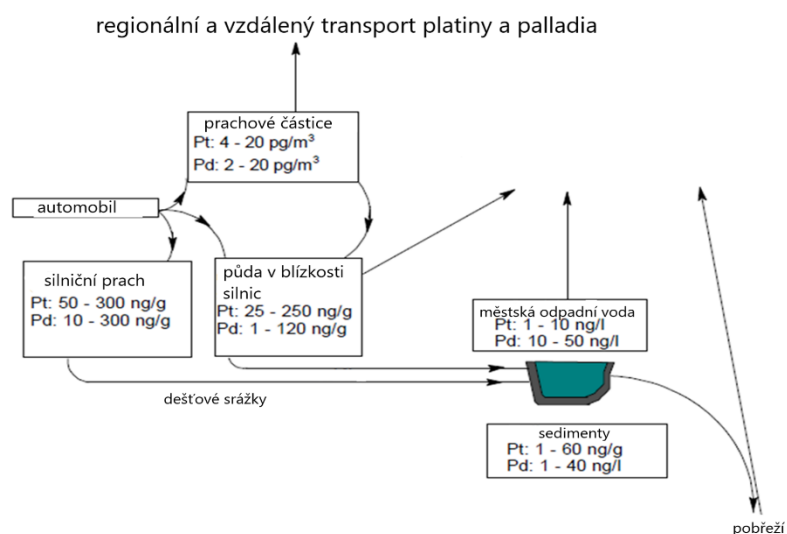




Obrázek 1: Vlivy, které mohou ovlivnit uvolnění platiny a palladia.

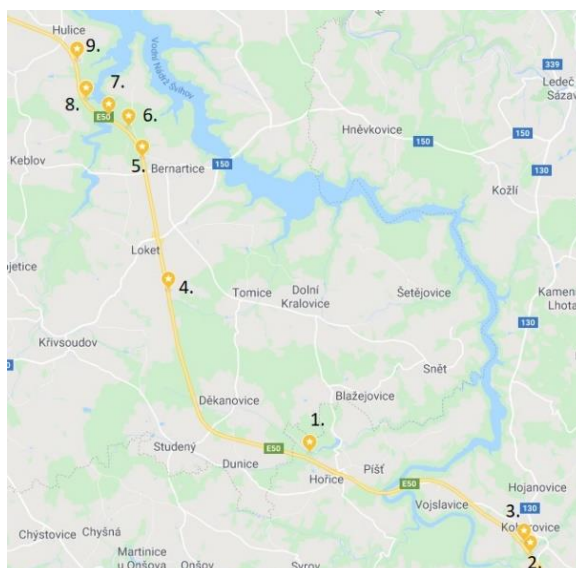
## 2. VZORKOVÁNÍ LAPOLŮ

Lapoly (dešťové usazovací nádrže) byly vybrány jako ideální zdroj pro monitoring platiny a palladia. Na obrázku č.2 – „znázornění regionálního transportu“ je pro představu znázorněno množství platiny a palladia, které se uvolňují z automobilů.



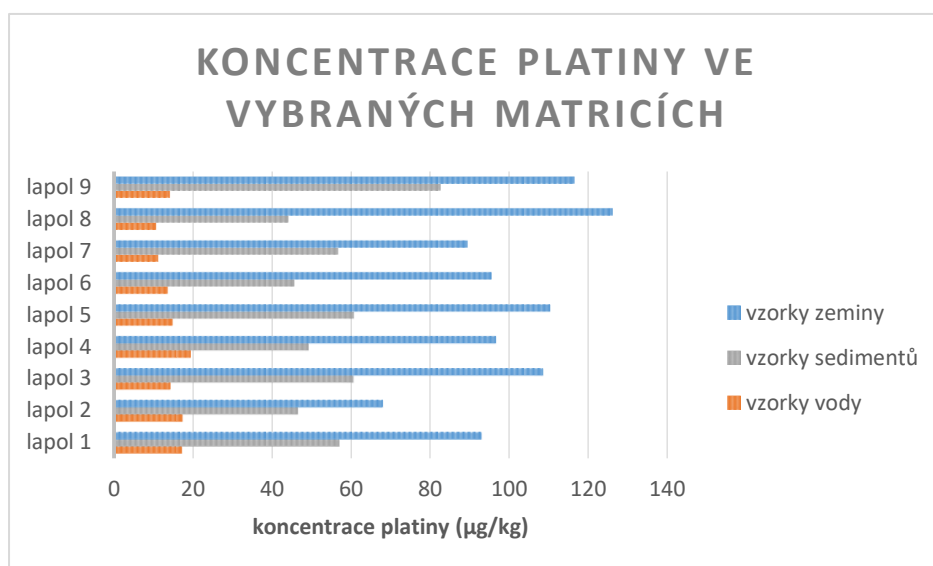
Obrázek 2: Znáznornění regionálního transportu.

Místa odběrů byla vybrána v blízkosti vodní nádrže Švihov. V této lokalitě se nachází 9 lapolů – viz obrázek č. 3 – Odběrová místa z dešťových usazovacích nádrží. Z odběrových míst byly odebrány v blízkosti nádrží vzorky půdy bez vegetace. Z nádrží pak sediment ze dna nádrže a vodná složka.

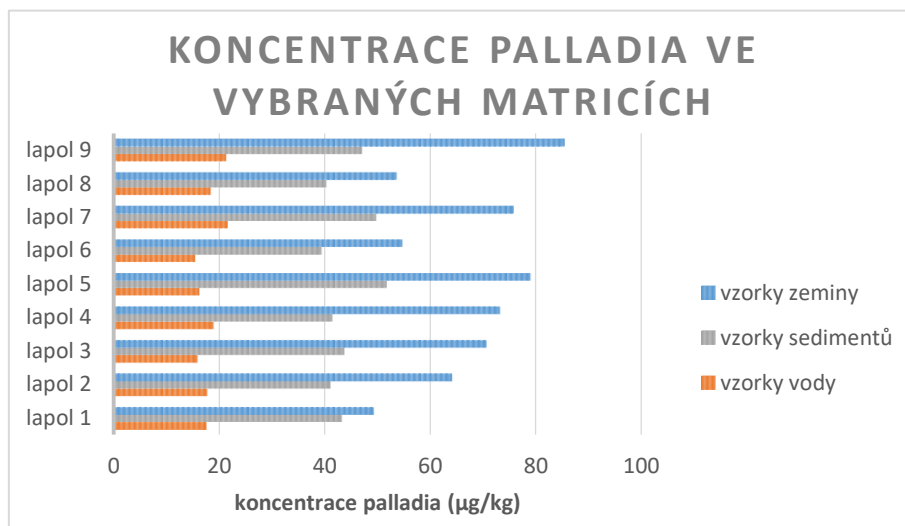


Obrázek 3: Odběrová místa z dešťových usazovacích nádrží.

Půdní vzorky a vzorky sedimentů byly rozkládány pomocí mikrovlnné vysokotlaké extrakce systémem Ethos EASY. Rozklad byl proveden při teplotě 180°C po dobu 25min ve směsi koncentrované kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny chlorovodíkové v poměru 1:3. Z důvodu nízké koncentrace platinových kovů, je potřeba prekoncentrační metoda pro zakoncentrování kovů. Kovy ve vzorcích byly zakoncentrovány pomocí extrakce na pevné fázi. Pro prekoncentraci byly použity kolony Agilent Technologies C18 500 mg. Takto předupravené vzorky byly analyzovány na přístroji ET-AAS ContraAA 800D (Analytik Jena) a byly zjištěny následující obsahy platinových kovů.



Obrázek 4: Výsledné koncentrace platiny ve vybraných matricích vzorkovaných v blízkosti dešťových usazovacích nádrží.



Obrázek 5: Výsledné koncentrace palladia ve vybraných matricích vzorkovaných v blízkosti dešťových usazovacích nádrží.

### 3. ZÁVĚR

Výsledky této studie poukazují, že z dešťových usazovacích nádrží se dostává jisté množství platiny i palladia ve vodné složce. Ta postupuje dále do vodních toků, které jsou mnohdy zdrojem vody pro obyvatelstvo. Během posledních 60 let se zvýšil počet osobních aut ve světě přibližně ze 40 miliónů až na současných 1 120 miliónů osobních automobilů. Platinové kovy jsou emitovány převážně v kovové formě, z tohoto důvodu byly po dlouhou dobu považovány za biologicky inertní a tím pádem minimálně dostupné pro živé organismy. Nejnovější studie poukazují na to, že platinové kovy jsou dostupnějšími, než se doposud uvažovalo. To je také důvod vzniku velkého množství nových studií zabývajících se vlivem platinových kovů na zdraví člověka. Platinové kovy se mohou být snadno mobilizovány anebo rozpuštěny v různých sloučeninách, běžně se vyskytující se v životním prostředí. Díky tomu se zvyšuje i biologická dostupnost pro člověka.

### PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena v rámci projektu FCH-S-20-6446, Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR.

### SEZNAM LITERATURY

- KOMENDOVA, R. a S. JEZEK. The distribution of platinum in the environment in large cities: a model study from Brno, Czech Republic. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2019, 16(7), 3109-3116. DOI: 10.1007/s13762-018-1954-x. ISSN 1735-1472. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s13762-018-1954-x> Milata V., Omastova M.: *J. Org. Chem.* 100, 1203 (2018).
- JEZEK, S. Stanovení platinových kovů ve velkých městských aglomeracích. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 79 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
- Ravindra K, Bencs L, Van Grieken R (2004) Platinum group elements in the environment and their health risk. Review article. *Sci Total Environ* 318:1–43

## REGENRACE VODÁRENSKÝCH VRTŮ S VYUŽÍTÍM ULTRAZVUKU

Pavelková, A.<sup>1\*</sup>, Pluhař, T.<sup>1</sup>, Šupíková, I.<sup>2</sup>, Nosek, J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Technická univerzita v Liberci, Ústav pro nanomateriály a pokročilé technologie a inovace CxI, Bendlova 7, Liberec

<sup>2</sup> AQUATEST a.s., Geologická 988/4, Praha

\*autor pro korespondenci, email: alena.pavelkova@tul.cz

### ABSTRAKT

V zásobování obyvatelstva pitnou vodou lze podzemní vodu považovat za strategickou surovinu – v ČR tvoří její podíl na zásobování 45 %. Stávající jímací objekty jsou díky své pozici a unikátní konstrukci často obtížně nahraditelnými zdroji. Jejich pravidelná údržba stejně jako včasná a správně provedená regenerace bývá jedinou alternativou zachování dostatečného množství pitné vody v požadované jakosti díky čemuž lze budovat udržitelné vodní zdroje. Výzkum se zabývá vývojem technologie umožňující efektivní rehabilitaci vodárenských vrtů založené na působení ultrazvukových vln. Zároveň je kladen důraz na snížení nákladů technologie. Prototypové zařízení nabízí menší rozměry díky čemuž je usnadněna aplikace a manipulace a částečná automatizace procesu snižuje nároky na obsluhu.

### KLÍČOVÁ SLOVA

prototyp; regenerace vrtů; ultrazvuk; zdroje pitné vody

### 1. ÚVOD

V současnosti jsou prováděny regenerace starších vrtů – převážně pomocí mechanických metod (*Regenerace Vodních Zdrojů | Ekomonitor*, 2009), které jsou zpravidla omezeně účinné a nezaručují podstatné a dlouhodobé zlepšení. Intenzita mechanického čištění je velmi často omezena konstrukcí vrtu a nutností zachování šetrného postupu s ohledem na materiál pažnice a jeho stavu. Provoz méně intenzivního přístupu však významně prodlužuje celkovou dobu regenerace, a tak se tato metoda stává ekonomicky neefektivní.

Nejčastější metody mechanického čištění jsou pomocí kartáčů nebo tlakového média – vody nebo vzduchu. Tyto metody jsou však energeticky náročné včetně požadavků na techniku a permanentní obsluhu. Vrty, které podstupují regeneraci, mají většinou starou ocelovou výstroj, která je často zkorodovaná a hrozí její zhroucení, což téměř vylučuje použití kartáčů či vyšších tlaků u tlakového média (Mansuy, 2017). V případě mechanického kartáčování probíhá odstranění inkrustů pouze přímo z povrchu pažnice vrtu, přičemž dostupnost může být navíc omezena z důvodu nerovnosti povrchu, zatímco použitím UZ regenerace je zasažen jak samotný povrch pažnice, tak částečně zapažnicový prostor vrtu (obsyp).

Chemické metody regenerace vrtů zpravidla zaručují výrazné zlepšení vydatnosti, kdy díky použitému postupu lze efektivně ošetřit jak pažnici vrtu, tak jeho obsyp. Tyto metody však mají řadu technologických omezení a lze je aplikovat pouze na vybraných lokalitách za určitých podmínek (v prostředích s pomalým prouděním kdy nedochází k migraci činidla mimo těleso vrtu; materiál pažnice musí být odolný vůči použité reagentii; adekvátní složení horninového prostředí – aby nedocházelo vlivem chemických reakcí ke vzniku závadných látek; atd.) (Plumley, 2017) Aplikace chemické látky navíc přináší celou řadu formalit v podobě náročného schvalovacího procesu.

Dostupné informace o použití ultrazvukové technologie (UZ) z publikovaných vědeckých prací potvrzují, že tato vysoce účinná technika není v praxi téměř rozšířena. (Abramova a kol., 2017; *Designer Waveforms: Ultrasonic Technologies to Improve Cleaning and Eliminate Damage* | *Cleaning Technologies Group LLC*, n.d.; Petrauskas, 2009) Jediné technické řešení

nabízí firma Sonic Technologies GmbH, jejíž technologie funguje na principu magnetostrikčních generátorů, které generují ultrazvuk o frekvenci desítek kHz. Jedná se tedy spíše o nízkofrekvenční ultrazvuk, který nemusí být dostatečný pro určité geometrie vrtu a silně zanesené vrty. Dalším parametrem, který snižuje účinnost UZ je vyšší tlak v hlubokých vrtech, který zvyšuje rezonanční odpor, tím pádem musí být optimálně zvyšován příkon, což přináší větší požadavky na generátor a celkově příslušenství ultrazvukového zařízení (vyšší nároky na dodaný elektrický výkon, větší rozměry a váhu elektrického vedení a zářiče). Výsledná velikost technologie tedy představuje zásadní problém, kdy k její manipulaci je třeba těžká technika (jeřáb pro spuštění UZ generátoru do vrtu, nákladní auto s elektrickým generátorem 20 kW pro budící zdroj UZ).

Nově navrhované ultrazvukové zařízení umožní šetrnou a zároveň účinnou regeneraci vrtu při současném snížení rizika jeho poškození a zároveň minimalizuje možnost zhoršení jakosti vod jako tomu může být při použití chemických přípravků. Regenerace pomocí ultrazvuku přinese efektivnější přístup v podobě prodloužení životnosti vrtu a také částečné automatizace provozu. Příspěvek je orientován na popis zařízení, jeho komponent a vývoje metodiky regenerace.

## 2. ZAŘÍZENÍ A METODIKA

### Charakteristika vrtu

Jímací vrt KVH-6 je situován v blízkosti komunikace Horní Chřibská (vodárna) – Chřibská (centrum obce), severně od komunikace. Jižně od komunikace protéká říčka Chřibská Kamenice. Vrt není dlouhodobě vodárensky využíván. Důvodem odstavení vrtu byla jeho nízká vydatnost. Výstroj: Celý vrt je vystrojen ocelovou pažnicí o průměru 355 mm. Ta je perforovaná v úsecích 6,2-21,3 m a 26,3-72,6 m.

### Akustická regenerační ultrazvuková souprava

Zařízení je koncipováno jako mobilní a soběstačné, kdy pro manipulaci s technologií je nutný pouze jeden technik/operátor. Jako UZ zářič je použit jednostranně buzený tyčový zářič MO(O\_25/495\_617/1000) o celkovém výkonu 1000/2000  $W_{ef}$ . Velký přínos této konfigurace oproti deskovým je celková vyšší účinnost při menších rozměrech což je výhodné pro použití hydrogeologických objektech. Piezokeramické zářiče mají vyšší účinnost už při nižším výkonu generátoru. Nevýhoda tohoto řešení je však vyšší citlivost na kvalitu budícího signálu, kdy se částečně projevují negativní vlivy kabelu, proto nastavení musí být individuálně optimalizováno.

Základem ultrazvukového zařízení pro regeneraci vrtů je generátor (zdroj budícího proudu) a UZ-zářič (sonda) který v prostředí generuje UZ vlnění (zářič – sonda je přímo spuštěn do vrtu).

### UZ regenerační souprava se skládá z následujících prvků:

- UZ hlavice (generátor) – výstupní výkon 1 kW
- Samonosný kabel
- Navíjecí buben s automatickým návínem a výkonovou a řídicí technologií
- Monitorovací a řídicí jednotka technologie

S ohledem na komplexnost finálního zařízení bylo nutné věnovat zvláštní důraz výběru jednotlivých komponent, a to z několika různých kritérií:

- i. dimenzování výkonu pohonného ústrojí (rychlost spouštění/vytahování, hmotnost zařízení);
- ii. dimenzování fyzických rozměrů pro umístění všech komponent uvnitř bubny;
- iii. elektromagnetické kompatibility – VF generátor má poměrně vysoký výkon při vysokých frekvencích, které již mohou způsobovat problémy ostatním součástkám;
- iv. bezpečnost zařízení – technologický komplet musí splňovat bezpečnostní normy a krytí pro použití ve venkovním prostředí;
- v. softwarové vybavení, způsobu řízení, uživatelské rozhraní.

### 3. VÝSLEDKY OPTIMALIZACE TECHNICKÉHO ŘEŠENÍ



**Obr. 1** Fotografie finálního uspořádání systému pro UZ čištění vrtů.



**Obr. 2** Detailní finálního řešení UZ zářiče. 1 ... pevnostní spojení napájecího kabelu a tělesa zářiče; 2 ... ochranná klec aktivní části zářiče; 3 ... aktivní část zářiče.



**Obr. 3** Kompletní souprava pro UZ regeneraci vrtu.

Prototyp zařízení umožňuje automatické spuštění sondy a řízení výkonu UZ zářiče na základě předaného UZ výkonu. Kompletní zařízení je pro snadnou manipulovatelnost instalováno do bubnu, na který je navíjen 120 m kabel se sondou. Řízení celého systému je realizováno průmyslovým PLC, kdy je možné využít dálkový monitoring a kompletní řízení celé technologie.

#### 4. ZÁVĚR

V minulosti mohlo docházet k poškození vrtu vlivem nesprávně provedené diagnózy vrtu a následně neadekvátně zvolené metody regenerace anebo jejich podmínek, což mnohdy vyústilo v nákladná opravná opatření. Tato skutečnost prohloubila obavy provozovatelů vrtů, uchylující se k pouze tradičním metodám, které jsou mnohdy zastaralé a málo efektivní anebo se k regeneraci nepřistoupilo vůbec, což následně vede k ekonomickým ztrátám či přímo k nedostatku vody ve spotřebišti. Hlavním přínosem navrhovaného zařízení je:

- Snížení rozměrů zařízení při zachování vysoké účinnosti
- Snadná instalace a ovládání zařízení, snížení počtu osob obsluhující zařízení
- Snížení celkových nákladů

#### PODĚKOVÁNÍ

Podklady pro tento příspěvek byly získány za významné podpory projektu TAČR TH02031034 „Regenerace vrtů – nové postupy cílené regenerace, monitoringu regenerace a preventivních systémů diagnózy stavu vrtů“. Zároveň bychom rádi poděkovali společnosti SČVK a.s. za spolupráci při regeneracích vodárenských vrtů.

#### SEZNAM LITERATURY

Abramova A. V., Abramov V. O., Bayazitov V. M., & Nikonov R. V. (2017). A method for water well regeneration based on shock waves and ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 36, 375–385. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.12.023>

*Designer Waveforms: Ultrasonic Technologies to Improve Cleaning and Eliminate Damage | Cleaning Technologies Group LLC.* (2020) <https://www.ctgclean.com/designer-waveforms-ultrasonic-technologies-to-improve-cleaning-and-eliminate-damage>

Mansuy N. (2017). *Water Well Rehabilitation: A Practical Guide to Understanding Well Problems and Solutions.* Routledge.

Petrauskas A. (2009). Increasing the efficiency of water well regeneration with ultrasound by using acoustic transducers consisting of elements in flexural vibration. *Ultragarsas 'Ultrasound'*, 64(3), p. 17–23.

Plumley T. *Chemical Usage in Well Rehabilitation – Water Well Journal.* (2017) <https://waterwelljournal.com/chemical-usage-well-rehabilitation/>

*Regenerace vodních zdrojů | Ekomonitor.* (2009) <http://www.ekomonitor.cz/publikace/clanky/regenerace-vodnich-zdroju>



## POTLAČOVÁNÍ BIOLOGICKÝCH PĚN POMOCÍ FYZIKÁLNÍCH METOD

Šubrtová P.<sup>1,\*</sup>, Lederer T.<sup>1</sup>, Novák L.<sup>2</sup>, Truhlář M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace, Technická univerzita v Liberci, Liberec, Česká republika

<sup>2</sup> PRO-AQUA CZ, s.r.o., Ústí nad Labem, Česká republika

\* email: petra.subrtova@tul.cz

### ABSTRAKT

Cílem práce je vyvinout účinnou metodu pro eliminaci mykolitických pěn v aktivačních systémech ČOV, bez nutnosti aplikace chemických činidel. Proběhl monitoring 9 ČOV za účelem vybrání vhodné lokality. Byly vybírány lokality s nadměrným výskytem mykolat, jejichž detekce v aktivovaném kalu byla provedena pomocí FISH analýzy. Byla sestrojena aparatura na aplikaci mikrovlnného záření pro destrukci biologických pěn, které byly předem vytypovány. Účinnost mikrovlnného záření byla sledována pomocí metody Live/Dead. Výsledky primárních laboratorních testů naznačují, že po aplikaci mikrovlnného záření dosahuje mortalita u některých biologických pěn přibližně 90 % již po 120 s.

### KLÍČOVÁ SLOVA

FISH; Live/Dead; mikrovlnné záření; mykolitické pěny; Nocardia

### 1. ÚVOD

Provozním problémem celé řady aktivačních čistíren odpadních vod je tvorba biologických pěn, které působí negativně na provoz aktivačního procesu a kvalitu odtoků. Pro jejich potlačení byla navržena řada postupů, avšak s problematickou či ekonomicky velmi náročnou aplikací (de los Reyes, 2010). Záměrem této práce je vývoj nové technologie pro destrukci biologických pěn fyzikálními metodami, jejich ověření a případná aplikace do poloprovozu. Technologie by měla výrazně přispět ke zlepšení provozuschopnosti ČOV, s pozitivním vlivem na zlepšení kvality odtoků včetně snížení provozních nákladů.

### 2. METODY

Byl realizován monitoring 9 ČOV za účelem selekce vhodné lokality pro odběr vzorků mykolitických pěn. Pro obecné hodnocení těchto lokalit byly vybrány parametry: hodnota pH, nerozpuštěné látky, organický podíl kalu a kalový index. Dále byly odebírány vzorky pěn s cílem nalezení lokality s nadměrným výskytem mykolat (*Nocardia* sp.). V aktivovaném kalu byly identifikovány vláknité bakterie pomocí metody FISH a Gramova barvení.

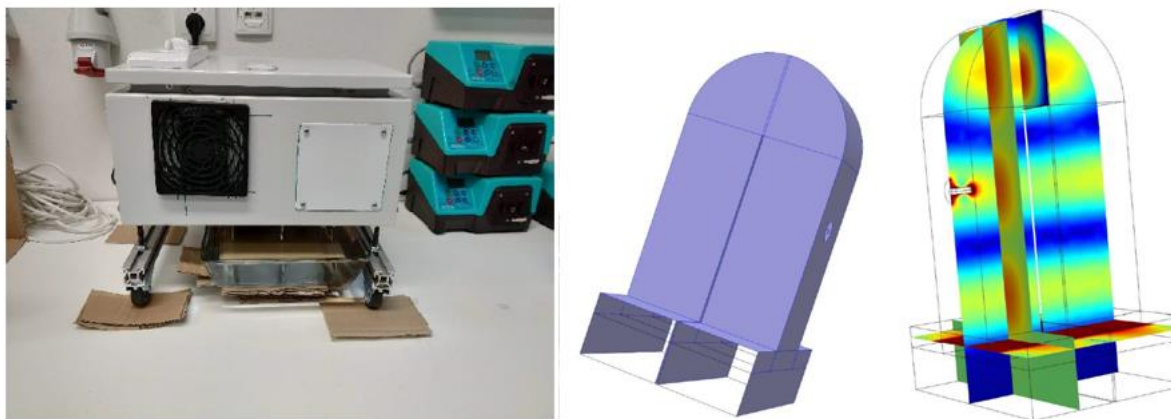
#### Aplikace fyzikálních metod

Pro eliminaci mykolitických pěn v aktivačních systémech čištění odpadních vod byly zvoleny 3 fyzikální metody – aplikace přímého plamene (plynový hořák), nízkotlaké páry a mikrovlnného záření. Pro laboratorní testy s mikrovlnným zářením bylo vyvinuto zařízení, které umožňuje do aplikátoru vložit vzorek (pěny) o rozměru 16 x 3 x 0,5 cm. Pro testování byl vzorek mykolitické pěny umístěn na jednorázovou Petriho misku a vložen na vodní hladinu, která je umístěna pod vlnovodem z důvodu napodobení technologického procesu. Poté byl vzorek vystavován různě dlouhé expozici mikrovlnného záření a následně byl testován metodou Live/Dead.

Z důvodu zvýšení efektivity mikrovlnného ohřevu a kvůli požadavkům technického zadání byl vlnovod navržen ve tvaru "U". Vlnovod s vnitřním rozměrem 80x80 mm je nastaven tak, aby



uvnitř docházelo ke stojatému vlnění. Jako zdroj elektromagnetické energie je použit magnetron o výkonu 800 W a frekvenci 2,45 GHz. Oba konce vlnovodu jsou zakončeny vodní hladinou, ve které se absorbuje mikrovlnná energie a dochází k ohřevu. Nad vodní hladinou jsou umístěna okna pro vstup testovacích vzorků. Tato okna jsou optimalizována tak, aby nedocházelo k vyzařování mimo prostor aplikátoru. Na obrázku 1 je znázorněné reálné experimentální zařízení s modelem vlnovodu.



**Obr. 1** Fotodokumentace laboratorního mikrovlnného zařízení pro destrukci pěn a model vlnovodu

### Gramovo barvení

Jedním z prvních kroků bylo třeba vybrat a vyzkoušet metody pro detekci nocardioformních aktinomycet ve vzorcích aktivovaného kalu a pěn, aby bylo možné zajistit odpovídající monitoring vybraných lokalit. V první fázi bylo použito barvení dle GRAMA, které je jednou ze základních diagnostických metod při identifikaci bakterií. Tato metoda nám pomohla rychle identifikovat grampozitivní vlákna v aktivovaných kalech a pěnách z ČOV, na které je tento výzkum zaměřen. Gramovo barvení bylo provedeno dle postupu (Ambrožová, 2004) a preparát byl pozorován fluorescenčním mikroskopem.

### FISH

Další, specifickou metodou pro detekci nocardioformních mikroorganismů je analýza FISH (Fluorescence in situ Hybridization), která je využívána k označení a lokalizaci přítomnosti či absence specifické DNA sekvence. Jde o poměrně náročnou cytogenetickou metodu, která používá fluorescenčních sond. Ty se váží pouze na části DNA s vysokým stupněm komplementarity. FISH metoda byla provedena dle postupů (Nielsen, Daims and Lemmer, 2009). Při testování byly použity sondy Gor 596 (*Gordonia family*), G.am 205 (*Gordonia amarae*) a Spin 1449 (*Skermania piniformis*). Připravené preparáty jsou sledovány pomocí mikroskopu ZEISS Axio Imager.M2 s kamerou AxioCam MRm, s fluorescenční lampou Colibri.2 a následně vyhodnocovány pomocí obrazové analýzy.

Z každého vzorku bylo pořízeno minimálně 15 snímků, které byly získány metodou z-stack. Snímky byly následně podrobeny pokročilému analytickému zpracování obrazu, které umožnilo kvantifikaci, a tedy i vzájemnou komparaci jednotlivých vzorků po aplikaci konkrétních metod na potlačení mykolitických pěn. Analýza obrazu byla provedena v programu Adobe Photoshop, verze 2017.0.1.

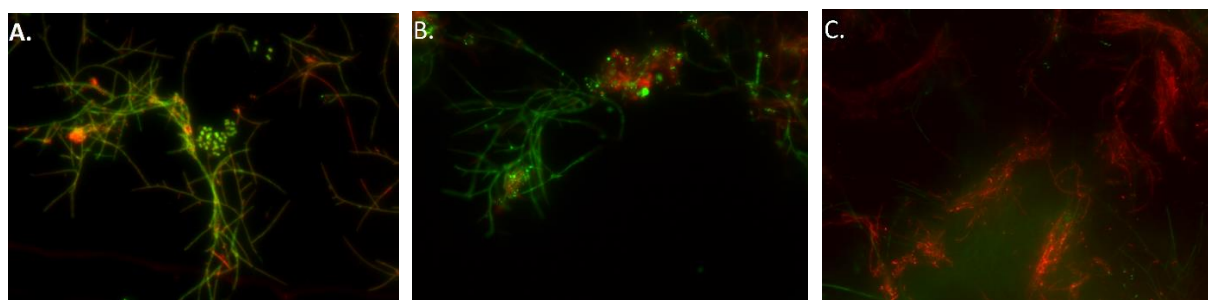
### Live/Dead barvení

BacLight™ kit se používá pro sledování a hodnocení životaschopnosti populací bakterií na základě integrity buněčné membrány. Buňky s narušenou membránou, které jsou považovány za mrtvé se zbarví červeně, zatímco buňky s neporušenou membránou se zbarví zeleně. Analýzy byly provedeny dle návodu výrobce. Vzorky byly hodnoceny pomocí fluorescenčního mikroskopu ZEISS Axio Imager.M2 s kamerou AxioCam MRm, s fluorescenční lampou Colibri.2. Nastavení odpovídalo filtrům 15 AF 546 a 44 FITC.

Mrtvé a živé buňky byly při analýze obrazu definovány na základě barvy (červená a zelená). Automatický výběr daný výpočetním algoritmem, na základě definovaných prahů odstínů jednotlivých barev, byl v některých případech manuálně upravován. Manuální úprava byla další z přidávaných funkcí výpočetního algoritmu, která umožňovala ruční korekci analýzy obrazu (např. odstranění různých artefaktů ve vzorku – kapičky nevymyté barvy apod.). Pro každý vzorek byl zjištěn počet mrtvých buněk (červené) v poměru k celkovému množství buněk (červené + zelené). Výpočet byl založen nikoliv na počtu jednotlivých buněk, ale na jejich celkovém objemu, resp. ploše, kterou na snímku zaujímaly.

### 3. VÝSLEDKY

Z výsledků monitoringu ČOV byly pro testování fyzikálních metod vybrány 2 vyhovující lokality, které budeme značit jako ČOV A a ČOV B. Byly realizovány testy se třemi rozdílnými fyzikálními metodami na destrukci pěn, jejichž výsledky můžete vidět na obrázku 2 a sumárně v tabulce 1, pro všechny testované časy. U plynového hořáku byly výsledky značně ovlivněny místem odběru, protože plamen účinně působil pouze na povrchové struktury pěny, maximální dosažená mortalita po 120 s byla 87 %, avšak v celkovém průměru pouze 69 %. Použití nízkotlaké páry bylo účinnější, jelikož po její aplikaci byla maximální mortalita 94 % a průměrná 50 %. Výsledky laboratorních testů po aplikaci mikrovlnného záření ukazují, že u ČOV A odpovídala účinnost destrukce pěny průměrně 44 % a u ČOV B dokonce 92 %. Všechny výše zmíněné testy se prováděly vždy z více než 10 vzorků. Pro všechny metody byl maximální sledovaný čas 120 s, s ohledem na proveditelnost metod na reálných ČOV a ekonomickou stránku aplikace fyzikálních polí na biologické pěny.



**Obr. 2.** Metoda Live/Dead (630x) vždy po 120 s; A) Vzorek po aplikaci horké páry, B) Vzorek po aplikaci přímého plamene, C) Vzorek po aplikaci mikrovlnného záření

**Tab. 1.** Procentuální zastoupení počtu živých buněk po aplikaci vybraných fyzikálních metod v daných časech

ČAS (s)	ČOV A - PÁRA (%)	ČOV A - PLAMEN (%)	ČOV A - MIKROVLNY (%)	ČOV B - MIKROVLNY (%)
0	91	91	91	88
30	85	76	81	62
60	74	59	85	48
120	50	69	56	8

#### 4. ZÁVĚR

Ze srovnání výše zmíněných výsledků vyplývá, že použití přímého plamene není dostatečně účinné pro eliminaci biologických pěn v praxi. Aplikace nízkotlaké páry přímo na lokalitě byla účinnější než použití přímého plamene, avšak s ohledem na proveditelnost a ekonomickou stránku této metody ji do praxe nelze doporučit. Testování vlivu mikrovlnného záření na eliminaci pěn v laboratorních podmínkách bylo ze všech testovaných fyzikálních metod nejúčinnější, proto je v současné době vyvíjen zdroj a vlnovod, který bude sloužit pro pilotní ověření na ČOV pro 2000 EO.

#### PODĚKOVÁNÍ

„Publikace byla vytvořena v rámci projektu TH04030419 „Vývoj technologie pro efektivní potlačování mykologických pěn v aktivačních systémech čištění odpadních vod“.

#### SEZNAM LITERATURY

Ambrožová, J. (2004) Mikrobiologie v technologii vod. 1. vyd. Praha: VŠCHT. Available at:

[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-534-X/pages-img/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-534-X/pages-img/).

Nielsen, P. H., Daims, H. and Lemmer, H. (eds) (2009) FISH handbook for biological wastewater treatment: identification and quantification of microorganisms in activated sludge and biofilms by

de los Reyes, F. L. (2010) 'Foam in Wastewater Treatment Facilities', in Timmis, K. N. (ed.) Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology. Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 2401–2411.

doi: 10.1007/978-3-540-77587-4\_176.

## BIOLOGICKÁ KONVERZE SYNGASU NA BIOMETHAN POMOCÍ DVOUSTUPŇOVÉHO PROCESU ANAEROBNÍ FERMENTACE

**Andreides D.\*, Zábranská J.**

Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

\*Dominik Andreides, email: andreidd@vscht.cz

### ABSTRAKT

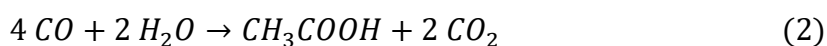
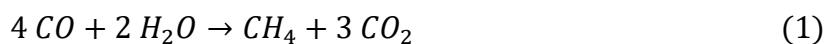
Současný vývoj nakládání s čistírenskými kaly významně snižuje jejich možnost aplikace na půdu a směřuje k nástupu termochemických procesů. Hlavním produktem zplyňování je syntézní plyn (syngas), který obsahuje především  $H_2$ , CO a  $CO_2$ . Právě tyto složky lze biologicky přeměnit na biomethan. Obsahem tohoto příspěvku je laboratorní ověření dvoustupňového anaerobního procesu pro anaerobní stabilizaci čistírenského kalu spojenou s biokonverzí syngasu. Výsledky prokázaly úplnou biokonverzi syngasu na  $CH_4$  a  $CO_2$  v prvním stupni procesu. Zároveň byla pozorována o 12 % vyšší produkce  $CH_4$  ve srovnání s referenčním bioreaktorem. Ve druhém stupni byl produkován biomethan s maximálním obsahem  $CH_4$  94 %.

### KLÍČOVÁ SLOVA

Anaerobní fermentace; biomethan; biologická konverze; syngas; termochemické procesy

### 1. ÚVOD

Vzhledem k nařízení EU 86/278/CEE, které omezuje aplikaci vyhníých kalů na zemědělskou půdu a omezení provozní podpory kogeneračních jednotek (KGJ), tzv. zelené bonusy na produkci energie z obnovitelných zdrojů, je nutné, aby provozovatelé čistíren odpadních vod, popř. bioplynových stanic, hledali perspektivní a udržitelné řešení v rámci finální likvidace kalů a využití bioplynu. Vlivem současného právního a regulačního rámce se nabízí integrace termochemických procesů (pyrolýza a zplyňování) k anaerobní fermentaci (AF). Digestát by byl zpracován v termochemických procesech k produkci plynného produktu – tzv. syngasu, který by byl následně využit. Kvalitativní parametry syngasu závisí především na reakčních podmínkách termochemického procesu. Jeho majoritní zastoupení složek se může lišit v rozmezí 30 – 60 % oxidu uhelnatého (CO), 10 – 50 % vodíku ( $H_2$ ), 0 – 5 % methanu ( $CH_4$ ) a 5 – 25 % oxidu uhličitého ( $CO_2$ ) (Grimalt-Alemany a kol., 2018). Ačkoliv syngas lze zušlechtit na  $CH_4$  pomocí katalytické methanizace, tento proces vyžaduje vysoké investiční a provozní náklady vzhledem k citlivosti využívaných katalyzátorů (Ghaib a kol., 2018). Jako vhodnou alternativou se jeví začlenit syngas přímo do anaerobní fermentace k jeho biologické konverzi na  $CH_4$  pomocí směsné anaerobní kultury bez nutnosti aplikace extrémních reakčních podmínek či procesu předúpravy syngasu k odstranění minoritních znečišťujících látek jako jsou uhlovodíky či sirné sloučeniny. Výsledkem je využití redukční ekvivalentů obsažených v syngasu ( $H_2$  a CO) k produkci  $CH_4$ . V rámci využití redukčního ekvivalentu CO jsou možné dvě metabolické cesty – přímé a nepřímé. Při přímé metabolické cestě je využit CO k přímé produkci  $CH_4$  (rov. 1). V nepřímé konverzi může docházet ke vzniku meziproduktů jako je  $H_2$  či kyselina octová (rov. 2 a rov. 3), které jsou dále metabolizovány na  $CH_4$  pomocí hydrogenotrofních či acetotrofních methanogenů (Asimakopoulou a kol., 2020).



Tímto způsobem může být docílena produkce biomethanu, který je kompatibilní se zemním plynem nebo ho lze využít jako palivo v dopravě (Zabranska a kol., 2018).

V této práci jsme vyhodnotili vliv syngasu o různém složení na průběh anaerobní stabilizace čistírenského kalu s ohledem na výstupní kvalitu bioplynu a jeho následné zušlechtění na kvalitu biomethanu v biofilmovém reaktoru.

## 2. MATERIÁLY A METODY

### Experimentální aparatura

Pro biologickou konverzi syngasu byly sestaveny dva laboratorní kontinuálně promíchávané bioreaktory o užitém objemu 10,5 l, tj. kontrolní bioreaktor (R1) a bioreaktor, do kterého byl dávkován syngas (R2). Bioreaktory byly provozovány v termofilním režimu (55 °C) a zpracovávaly primární a sekundární kal po dezintegraci. Zdrojem inokula byl anaerobní kal z anaerobního fermentoru, umístěného na městské ČOV. Zatížení substrátem během experimentu bylo  $4,7 \text{ g}/(\text{l}\cdot\text{d})^{-1}$  [ChSK;  $V_{\text{reaktor}}$ ] s dobou zdržení 18 dní. Zároveň do R2 byl dávkován syngas ( $0,6 \text{ l}/(\text{l}\cdot\text{d})^{-1}$ ) o dvou různých složení:  $\text{H}_2$ -syngas, který obsahoval 60 %  $\text{H}_2$ , 20 %  $\text{CO}_2$ , 20 % CO a CO-syngas, který obsahoval 45 %  $\text{H}_2$ , 20 %  $\text{CO}_2$ , 35 % CO. Produkce bioplynu z prvního stupně (R2) byla dávkována do anaerobního biofilmového reaktoru (R3), který byl provozován v mezofilním režimu (42 °C). Cílem druhého stupně bylo zušlechtění bioplynu na biomethan pomocí externě dodávaného  $\text{H}_2$ , který sloužil jako zdroj redukčních ekvivalentů pro biologickou konverzi  $\text{CO}_2$ .  $\text{H}_2$  byl dávkován ve stechiometrickém poměru k  $\text{CO}_2$  z bioplynu (4:1) dle biochemické reakce hydrogenotrofních methanogenů.

### Analytické metody

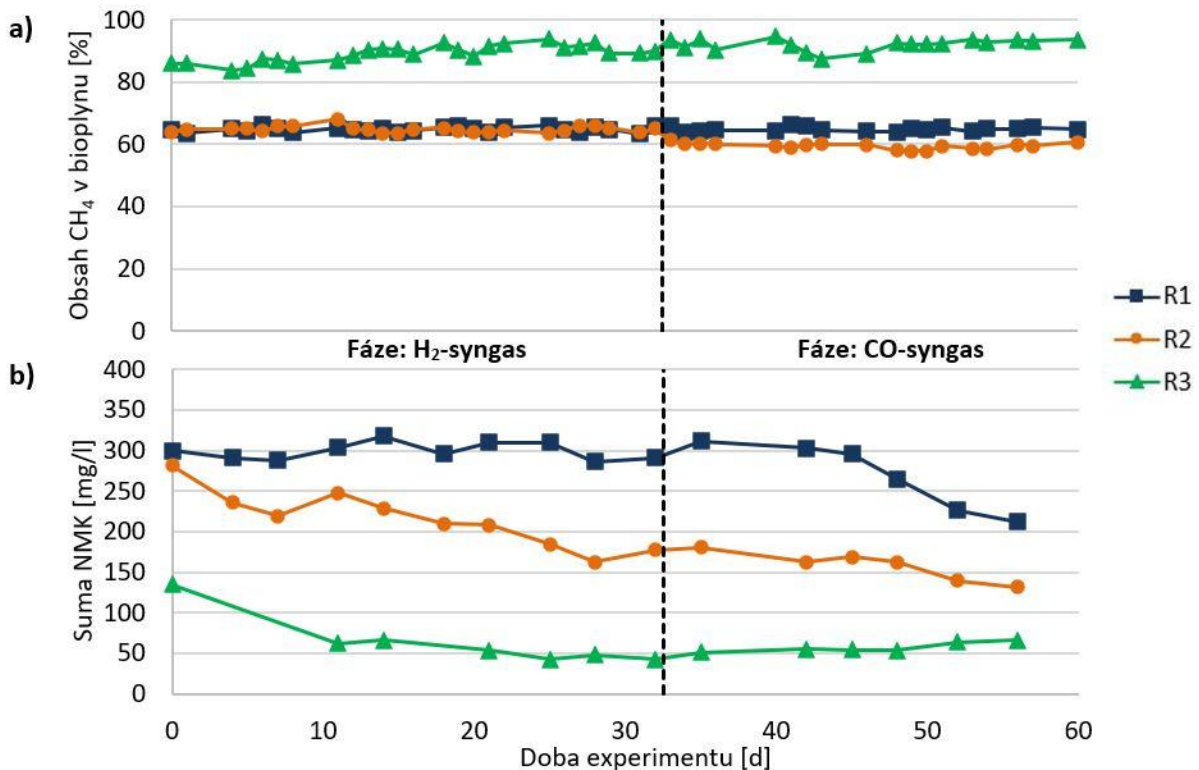
Koncentrace nižších mastných kyselin (NMK) v bioreaktoru byla stanovována plynovou chromatografií (Pokorna a kol., 2008), složení bioplynu pomocí plynového chromatografu (CE Instruments GC 8000 Top) s tepelně vodivostním detektorem. Jako nosný plyn byl použit argon.

## 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

### První stupeň: Biomethanizace syngasu

Kvalita produkovaného bioplynu provozovaných bioreaktorech je vyobrazena na Obr. 1a. Syngas s vyšší koncentrací  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2$ -syngas) neovlivnil složení produkovaného bioplynu v R2 a jeho kvalita byla zcela srovnatelná s kontrolním bioreaktorem (R1). Zároveň byl pozorován pozitivní vliv na produkci  $\text{CH}_4$  v R2, která byla o 12 % vyšší ve srovnání s R1. Koncentrace CO byla pod mezí detekce, což značí jeho 100 % biologickou konverzi. Při dávkování syngasu, který obsahoval vyšší obsah CO (CO-syngas), bylo pozorováno snížení kvality produkovaného bioplynu (Obr. 1a). Pravděpodobným důvodem je biologická konverze CO na  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  dle rov. 1. V této fázi experimentu byla pozorována zbytková koncentrace CO v bioplynu (4,5 %). Produkce  $\text{CH}_4$  v R2 byla vyšší o 8 % ve srovnání s R1, což naznačuje intenzifikaci anaerobní

stabilizace čistírenského kalu i přes zvýšenou koncentraci CO. Tato skutečnost je podpořena sníženou koncentrací NMK v R2 ve srovnání s R1 ve všech fázích experimentu (Obr. 1b). Toto



zjištění je v souladu s nedávnou studií, která potvrzuje, že zvýšená koncentrace CO napomáhá zkrátit lagovou fázi mikrobiálního konsorcia a zároveň zvyšuje efektivitu anaerobní fermentace zpracovávající substráty jako jsou čistírenské kaly či kuchyňský odpad (Giwa a kol., 2019; Yang a kol., 2020).

**Obr. 1.** Obsah CH<sub>4</sub> v bioplynu (a) a koncentrace sumy nižších mastných kyselin (NMK) (b) v kontrolním (R1), biomethanizačním (R2) a biofilmovém (R3) reaktoru.

### Druhý stupeň: Produkce biomethanu

Biofilmový reaktor, do kterého byl přiváděn bioplyn z prvního stupně, a externě dodávaný H<sub>2</sub> jako zdroj redukčních ekvivalentů, prokázal více než 90 % účinnost v rámci biologické konverze CO<sub>2</sub> pomocí H<sub>2</sub> na CH<sub>4</sub>. Dávkovaný H<sub>2</sub> byl pod mezí detekce během celého průběhu experimentu. Průměrná koncentrace CH<sub>4</sub> ve fázi H<sub>2</sub>-syngas a CO-syngas byla 89,2 % a 92,1 %. Rozdíl v obsahu CH<sub>4</sub> je dán zbytkovou koncentrací CO v bioplynu ve druhé fázi experimentu, který byl ve druhém stupni metabolizován dle rov. 2 - 3 za vzniku meziproduktů, které byly dále spotřebovány (Sipma a kol., 2006). Maximální naměřená koncentrace CH<sub>4</sub> byla 94,7 % (40. den experimentu). Vlivem biologické konverze CO<sub>2</sub> z bioplynu docházelo k posunu hydrogenuhličitanové rovnováhy, což vedlo ke zvýšení hodnoty pH z 7,4 na 7,9 (Luo a kol., 2012). Nicméně, toto zvýšení hodnoty pH nezpůsobilo inhibici anaerobní kultury hydrogenotrofních methanogenů.

## 4. ZÁVĚRY

Pokud by byly zavedeny termochemické metody pro finální likvidaci kalů, lze využívat syngas jako zdroj redukčních ekvivalentů pro intenzifikaci anaerobní stabilizace čistírenských kalů za současného zvýšení produkce CH<sub>4</sub>. CO-syngas negativně působí na obsah CH<sub>4</sub> v bioplynu

vlivem jeho konverze na CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub>, zatímco H<sub>2</sub>-syngas je využíván především metabolickou cestou hydrogenotrofních methanogenů k biologické konverzi na CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>O. Zvýšená koncentrace CO v systému neměla inhibiční vliv na průběh anaerobní fermentace. Biofilmový reaktor, s externím dávkováním H<sub>2</sub>, má potenciál jako zušlechťovací technologie bioplynu na biomethan. Maximální naměřená koncentrace CH<sub>4</sub> v bioplynu byla 94,7 %.

## PODĚKOVÁNÍ

Publikace byla vytvořena v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. A1\_FTOP\_2020\_002.

## SEZNAM LITERATURY

- Asimakopoulos, K., Łężyk, M., Grimalt-Alemany, A., Melas, A., Wen, Z., Gavala, H. N., & Skiadas, I. V. (2020). Temperature effects on syngas biomethanation performed in a trickle bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 393, 124739. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124739>
- Ghaib, K., & Ben-Fares, F.-Z. (2018). Power-to-Methane: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 433-446. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.004>
- Giwa, A. S., Chang, F., Xu, H., Zhang, X., Huang, B., Li, Y., . . . Wang, K. (2019). Pyrolysis of difficult biodegradable fractions and the real syngas bio-methanation performance. *Journal of Cleaner Production*, 233, 711-719. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.145>
- Grimalt-Alemany, A., Skiadas, I. V., & Gavala, H. N. (2018). Syngas biomethanation: state-of-the-art review and perspectives. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 12(1), 139-158. doi:10.1002/bbb.1826
- Luo, G., Johansson, S., Boe, K., Xie, L., Zhou, Q., & Angelidaki, I. (2012). Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. *Biotechnol Bioeng*, 109(4), 1088-1094. doi:10.1002/bit.24360
- Pokorna, D., & Zabranska, J. (2008). Analytické stanovení nižších mastných kyselin. Paper presented at the Sborník konference Výstavba a provoz bioplynových stanic, Třeboň.
- Sipma, J., Henstra, A. M., Parshina, S. N., Lens, P. N. L., Lettinga, G., & Stams, A. J. M. (2006). Microbial CO Conversions with Applications in Synthesis Gas Purification and Bio-Desulfurization. *Critical Reviews in Biotechnology*, 26(1), 41-65. doi:10.1080/07388550500513974
- Yang, Z., Liu, Y., Zhang, J., Mao, K., Kurbonova, M., Liu, G., . . . Wang, W. (2020). Improvement of biofuel recovery from food waste by integration of anaerobic digestion, digestate pyrolysis and syngas biomethanation under mesophilic and thermophilic conditions. *Journal of Cleaner Production*, 120594. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120594>
- Zabranska, J., & Pokorna, D. (2018). Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens. *Biotechnol Adv*, 36(3), 707-720. doi:10.1016/j.biotechadv.2017.12.003

## MIKROPLASTY A JEJICH ODSTRAŇOVÁNÍ Z VOD POMOCÍ SORBENTŮ

**Spáčilová M.\*, Dytrých P., Krejčíková S., Fajgar R., Šolcová O.**

Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 1/135, Praha 6, 165 02

tel.: + 420 220 390 280

\*spacilova.marketa@icpf.cas.cz

### ABSTRAKT

Zvýšený výskyt cizorodých látek ve vodních zdrojích, ať už mikroplastů či dalších jiných organických kontaminantů je v současné době stále se zvyšující environmentální problém.

Tato problematika úzce souvisí se zmapováním jejich výskytu ve vodním prostředí, a dále také s možnými způsoby jejich odstranění. V rámci práce byla nejprve provedena charakterizace připravených mikroplastových částic pěti nejčastěji používaných plastů (polyethylen, polyamid, polytetrafluorethylen, polyethylenglykoltereftalát a polystyren) pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), Ramanovy spektroskopie a infračervené spektroskopie (IČ). Tyto mikroplastové částice byly použity pro přípravu simulovaných vod kontaminovaných mikroplasty. Na těchto vzorcích vod byla vyvinuta metodika určení počtu obsažených částic mikroplastů. Dále byl testován způsob jejich odstranění ze vzorků se simulovanou kontaminací pomocí funkčních sorbentů. Byly použity především sorbenty na bázi přírodních bentonitů a zeolitů. Bylo potvrzeno, že účinnost těchto materiálů závisí nejen na jejich složení a texturních vlastnostech, avšak dá se zvýšit pomocí jejich modifikace.

### KLÍČOVÁ SLOVA

bentonity; charakterizace; mikroplasty; sorpce; zeolity

### 1. ÚVOD

Polymery jsou v posledních letech hojně využívanou surovinou pro průmyslovou výrobu spotřebního zboží (různé komponenty, jednorázové plastové obaly, přístroje, slámkové apod.). Se zvyšující se spotřebou a produkcí plastů úzce souvisí zvyšující se výskyt mikroplastů v životním prostředí, tím pádem i obavy ohledně jejich vlivu na organismy.

Mikroplasty jsou drobné částice plastů o nejednotném tvaru s velikostí definovanou od 1,6 µm do 10 mm (Karbalaei a kol., 2018). Jsou dvě možnosti, jak se mikroplasty do životního prostředí dostávají, a podle toho se dělí na mikroplasty primární a sekundární. Primární mikroplasty jsou částice, které vznikají již jako mikročástice při průmyslových výrobcích spotřebního zboží (Gesamp, 2016), anebo to jsou cíleně vyráběné částice, ze kterých následně dochází k výrobě cílového produktu. Jedná se např. o plastové pelety, vlákna či obaly na různé prášky pro kosmetickém průmyslu (Fendall a Sewell, 2009; Gesamp, 2016). Sekundární mikroplasty jsou výsledkem časově fyzikálního, chemického a biologického rozkladu (fragmentací a degradací) makroplastů (Browne a kol., 2008), včetně vláken z textilií.

První obavy týkající se dopadů plastového znečištění ve vodách se objevily již v 70. letech minulého století (Laist, 1997) a nyní je tomuto tématu věnována velká pozornost. Během posledních 2 let vyšlo více jak 2 tisíce publikací věnujících se problematice výskytu a nežádoucím vlivům mikroplastů na organismy.

Tato studie je zaměřena na možný způsob odstranění mikroplastů z vod pomocí přírodních materiálů, jako jsou zeolity a bentonity, které mohou být následně modifikovány tak, aby byla zvýšena jejich účinnost. Pro toto testování bylo vtipováno několik sorbentů a



polymerů, na kterých byla provedena charakterizace, a bylo ověřeno jejich odstranění z vod pomocí sorpce.

## 2. MATERIÁL A METODY

### Použité materiály

V následující tabulce (Tab. 1) je sumarizován seznam použitých materiálů včetně jejich popisu. Velikosti částic byly udány přímo výrobcem, případně u připravených částic mikroplastů byly velikosti zjištěny pomocí skenovacího elektronového mikroskopu SEM.

**Tab. 1.** Seznam použitých materiálů

Použitý materiál	Popis	Původ/ výrobce
Bentonit – Braňany EXTRA	Jíl, prášek, velikost částic < 3 mm	Dekonta, a.s.
Bentonit – Braňany STELIVO	Jíl, prášek, velikost částic < 3 mm	Dekonta, a.s.
Zeolit Klinoptilolit	Zeolit, velikost částic 1 – 2,5 mm	Uprav vodu.cz
Polyetylglykoltereftalát	Velikost částic < 500 μm	Láhev na pití
Polypropylen	Velikost částic < 500 μm	Kelímek od jogurtu
Polystyren	Velikost částic < 500 μm	Kelímek od jogurtu
Polykarbonát	Velikost částic < 500 μm	CD/DVD disk
Polymethylmetakrylát	Velikost částic < 500 μm	Surový kus plexiskla
Nerezové síto	Drátěná nerezová tkanina o velikosti ok 25 μm	Euro SITEX s.r.o.

Použité sorbenty byly charakterizovány pomocí texturních analýz. Texturní charakteristiky ( $S_{BET}$ ,  $S_{meso}$ ,  $V_{mikro}$  a distribuce velikosti pórů) byly určeny fyzikální adsorpcí dusíku při teplotě -195,8 °C na přístrojích ASAP 2050 a 2020 od firmy Micromeritics. Předúprava před analýzou spočívala ve vysušení vzorků ve vakuu (1 Pa) při teplotě 105 °C po dobu 12 hodin. Objem mikropórů a specifický povrch mesopórů byl stanoven z adsorpčně-desorpčních izoterm pomocí modifikované rovnice BET (Schneider, 1995) a t-plot s využitím standardní izotermy Lecloux-Pirard (Schneider a kol., 2008).

### Příprava a charakterizace mikroplastů

Částice mikroplastů byly připraveny simulovanou degradací oděrem. Příprava spočívala v oděru pomocí smirkového papíru, korundového brusného kamene a pomocí přímé elektrické brusky. Síla a čas vynaložené na přípravy částic závisela na měkkosti/křehkosti namáhaného materiálu.

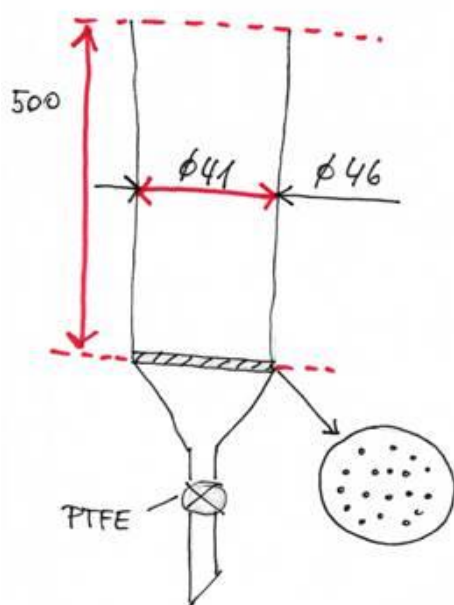
Následně byla provedena charakterizace připravených částic pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) Tescan Indusem. Snímky byly pořízeny při akceleračním napětí 15 kV. Pomocí SEM byl zmapován povrch částic a také byla zjištěna jejich velikost a tvar.

Dále byly částice charakterizovány pomocí Ramanovy spektroskopie (Nicolet Almega XR s mikroskopem Olympus BX51, excitační laser 473 nm, 5 mW výkon). Tím byla zjištěna spektra, ze kterých byla vytvořena knihovna. Tato knihovna sloužila k jejich následné detekci.

Elementární analýzy byly provedeny pomocí SEM vybavené rentgenovou spektroskopií s rozptylem energie (EDX, detektor XFlash 5010 a Quantax 200). Každé měření bylo provedeno při napětí 15 kV. Kombinace metod EDX a mikro-FTIR byla využita ke kompletní kvalitativní analýze vzorků s více druhy mikroplastů.

### Sorpční aparatura

Sorpční aparatura se skládá ze skleněné 50 cm dlouhé trubice o vnitřním průměru 4,1 cm, která se dole zužuje a je zakončená kohoutem. Nad kohoutem je trubice opatřena skleněnou perforovanou přepážkou, na které je uložen sorbent. Výška sorbentu se pohybuje od 1 do 10 cm dle příslušného experimentu. Pro jednodušší manipulaci se sorbentovým ložem (čištění aparatury) byla trubice opatřena ještě pohyblivou nerezovou sítkou na tyčce, která je položena na skleněném perforovaném dně. Na Obr. 1a je zobrazen návrh aparatury a na Obr. 1b je výsledná podoba použité aparatury.



Obr. 1a. Návrh aparatury



Obr. 1b. Realizace aparatury

Po naplnění aparatury sorbentem následovalo propláchnutí kolony se sorbentem cca 2 litry vody, aby byl vyzkoušen průtok vody. Následně byla kolona naplněna 100 ml připraveného roztoku mikroplastů ( $c = 50 \text{ mg/l}$ ). Na výtoku z kolony bylo umístěno filtrační nerezové síto s velikostí ok  $25 \mu\text{m}$ , na kterém docházelo k záchytu mikroplastů prošlých kolonou. Vzorkování bylo provedeno vždy ihned po průtoku 100 ml roztoku mikroplastů a poté byla kolona promývána vodou, kdy bylo odebráno vždy několik vzorků (po prolití 500 ml, 1 000 ml, 1 500 ml, 2 500 ml a 10 000 ml, aby bylo zjištěno možné vymývání mikroplastů z kolony. Následně byly vzorky analyzovány pomocí SEM/EDX a byl vyhodnocen počet zachycených částic na nerezovém sítu.

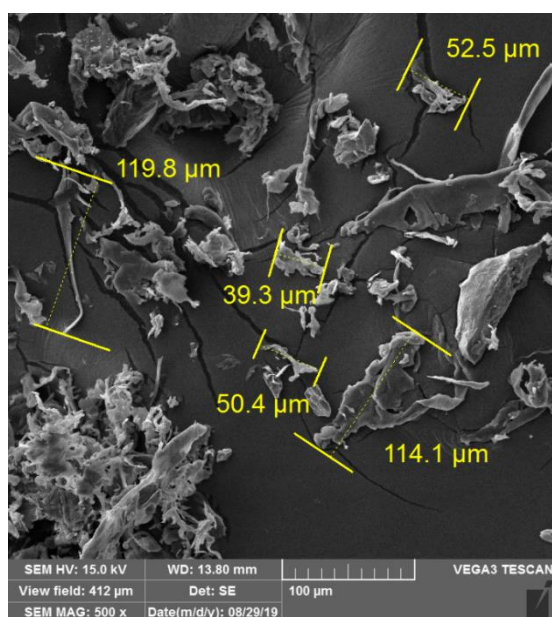
### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

#### Příprava a charakterizace mikroplastů

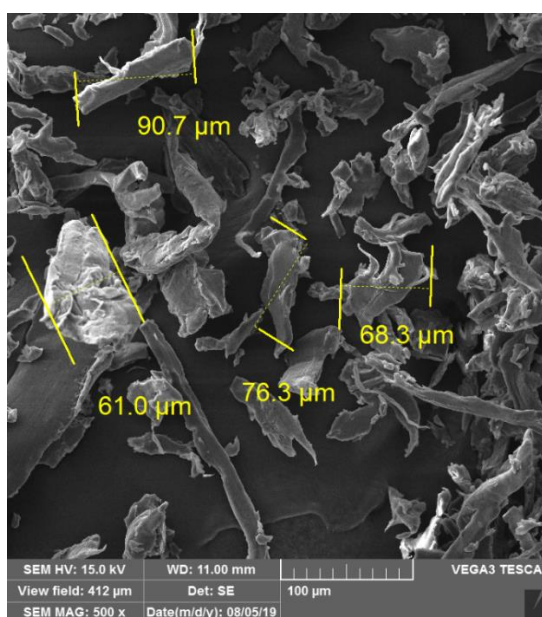
Pro experimenty bylo nejprve nutné připravit a charakterizovat částice mikroplastů, které se dále budou užívat jako kontaminanty pro simulované vzorky vod. Příprava byla nutná z toho důvodu, že komerčně dostupné částice mikroplastů jsou vyráběny pouze ve sférickém tvaru, což neodpovídá částicím, které se běžně vyskytují v životním prostředí.

Částice byly připraveny několika způsoby pomocí různých nástrojů oděrem. Nejprve byl k přípravě mikroplastů využit smirkový papír (SP) o různých hrubostech, avšak tento postup byl velmi časově náročný a množství připraveného vzorku bylo téměř zanedbatelné. Dalším způsobem přípravy bylo využití brusného kamene (BK). Tímto způsobem bylo možné připravit mikroplasty o dobré distribuci velikosti částic, ale množství připraveného vzorku bylo opět velmi malé. Posledním způsobem, kterým byly mikroplasty připravovány, bylo za využití elektrické přímé brusky (EB) s bohatou plejádou diamantových nástavců. Všemi použitými způsoby jsme se snažili nasimulovat běžnou degradaci plastu v přírodě. Na Obr. 2, lze vidět tvar a velikosti částic polyethylenglykol tereftalátu (PET, zdroj PET láhev) připravených pomocí smirkového papíru (SP) o zrnitosti 320. Jelikož je PET poměrně měkký a lehce brousitelný materiál došlo ke vzniku i velmi malých částic o velikosti pod 40  $\mu\text{m}$  a dále také ke vzniku větších nepravidelných částic s velkou mírou členitosti ( $>100 \mu\text{m}$ ).

Další obrázek (Obr. 3) zobrazuje částice polytertrafluorethylenu (PTFE) připravených pomocí SP 240. Vzhledem k tomu, že surový kus PTFE tyče je velice tvrdý materiál, bylo obtížné ho pomocí smirkového papíru obrousit. Díky tomu vznikly větší méně členité částice pohybující se kolem 100  $\mu\text{m}$ .



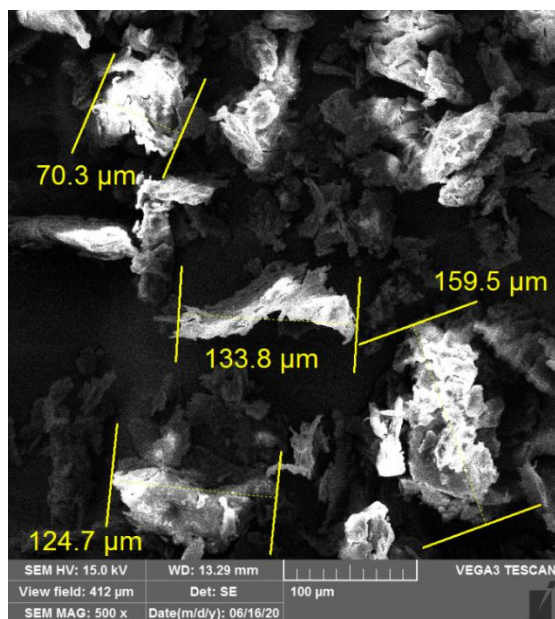
**Obr. 2.** PET SP 320



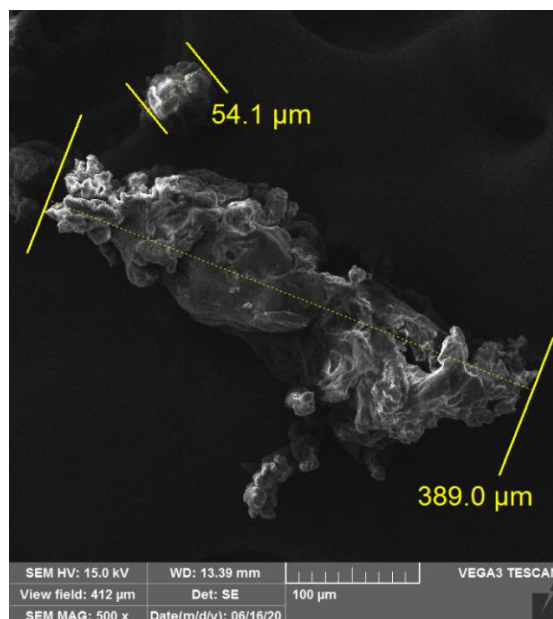
**Obr. 3.** PTFE SP 240

Dalším zkoumaným materiálem byly polystyrenové (PS) částice (Obr. 4), které byly připraveny broušením PS kelímku pomocí přímé elektrické brusky (EB) s nástavcem o zrnitosti 400. Pomocí elektrické brusky bylo připraveno razantně větší množství částic o velikostech spíše nad 100  $\mu\text{m}$ .

Dále bylo pomocí elektrické brusky připraveno i velké množství částí polykarbonátu (PC, zdroj polymerní část CD/DVD disku; Obr. 5). Byl zde však problém, že při obroušování tvrdého PC pomocí elektrické brusky docházelo k velkému zahřívání obroušovaného materiálu a docházelo, tak k jeho natavování, tudíž i ke vzniku velikých částic o velikosti kolem 400  $\mu\text{m}$ .



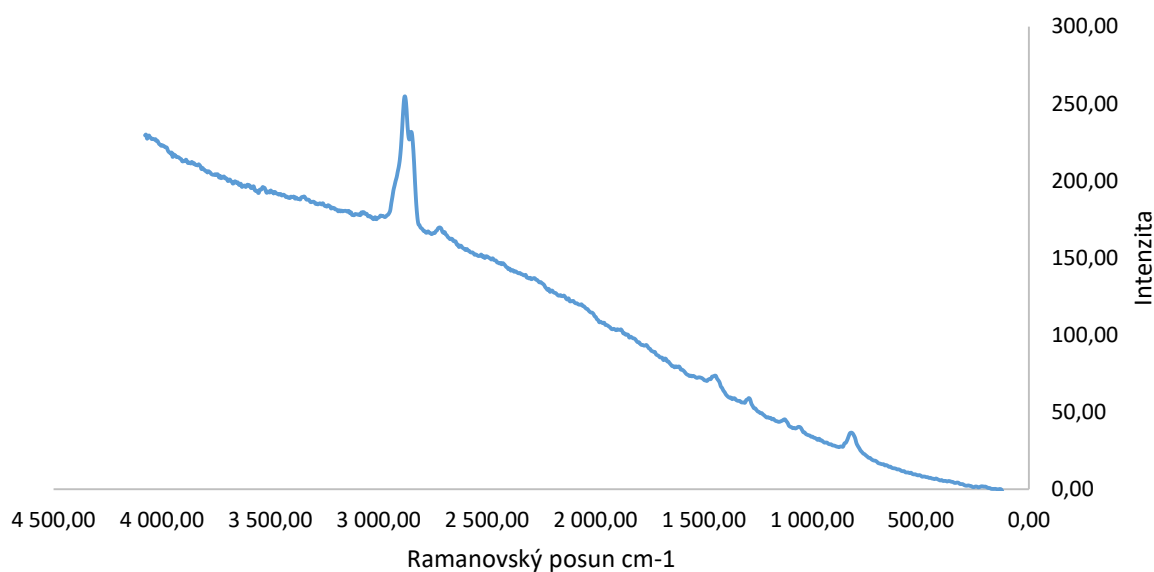
Obr. 4. PS EB 400



Obr. 5. PC EB 400

### Ramanova spektroskopie

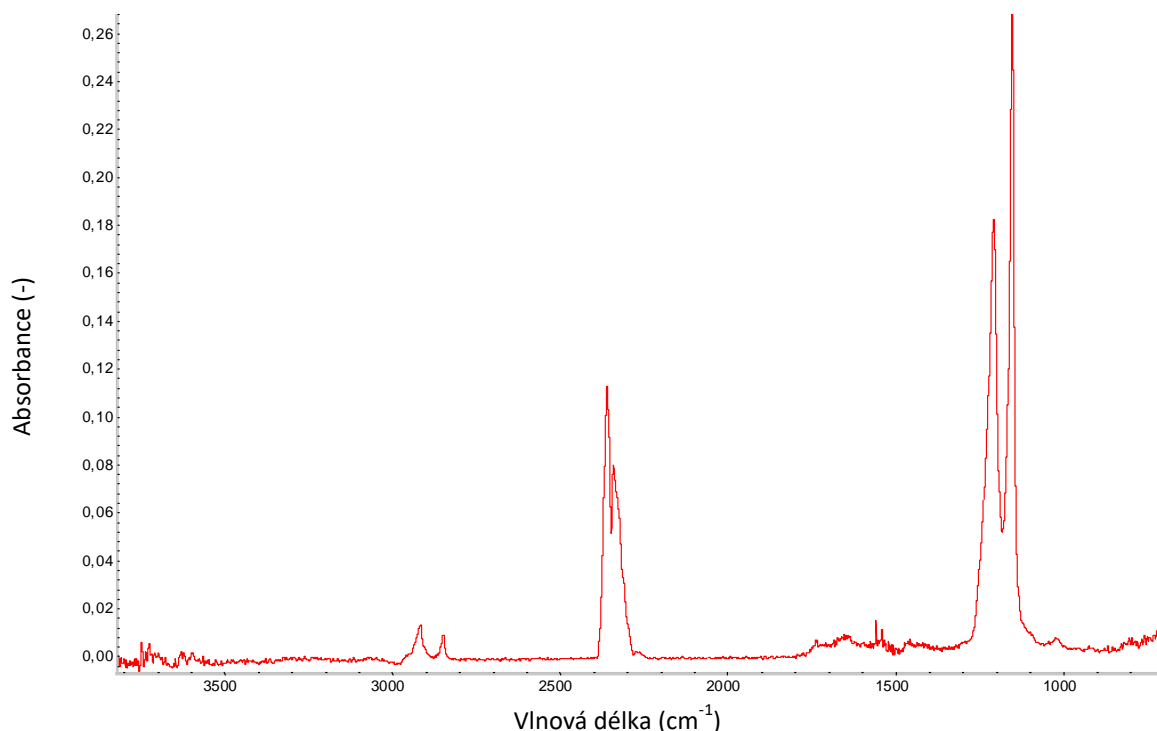
Připravené částice byly charakterizovány pomocí Ramanovy spektroskopie, kdy byla získána jednotlivá spektra daných částic nezbytná pro jejich detekci. Na Obr. 6 je vyobrazeno Ramanovo spektrum polyethylenu připraveného pomocí smirkového papíru o zrnitosti 320.



Obr. 6. Ramanovo spektrum polyethylenu (SP 320)

U připravených mikroplastů bylo zjištěno, že po roztrhání polymerních řetězců dochází k prudkému nárůstu fluorescence, která v případech (především u plastů s organickými funkčními skupinami) vede téměř k nemožnosti identifikace mikroplastu touto technikou. Ovšem i přes poměrně vysokou míru fluorescence, je možné vidět charakteristické fononové módy příslušící polyethylenu (Obr. 6). Silné Ramanovy posuny okolo  $3000\text{ cm}^{-1}$  přísluší asymetrickému a symetrickému pnutí  $\text{CH}_2$  vazeb.

Pro lepší viditelnost jednotlivých specifických vibrací je možné použití Ramanova spektrometru se zeleným laserem namísto modrého, kterým byl opatřen námi používaný přístroj, anebo zvolení jiné doplňkové metody. Jako doplňkovou metodu k Ramanově spektroskopii je vhodné využít např. infračervené spektroskopii, která by měla poskytnout dobře rozlišená spektra studovaných materiálů a pomocí ZnSe ATR techniky bylo možno změřit velmi kvalitní spektra všech materiálů i v případě mikročástic, připravených z objemového plastu odbroušením (Obr. 7).



**Obr. 7.** Spektrum polytetrafluorethylenových částic o velikosti  $>100 \mu\text{m}$  (SP 320)

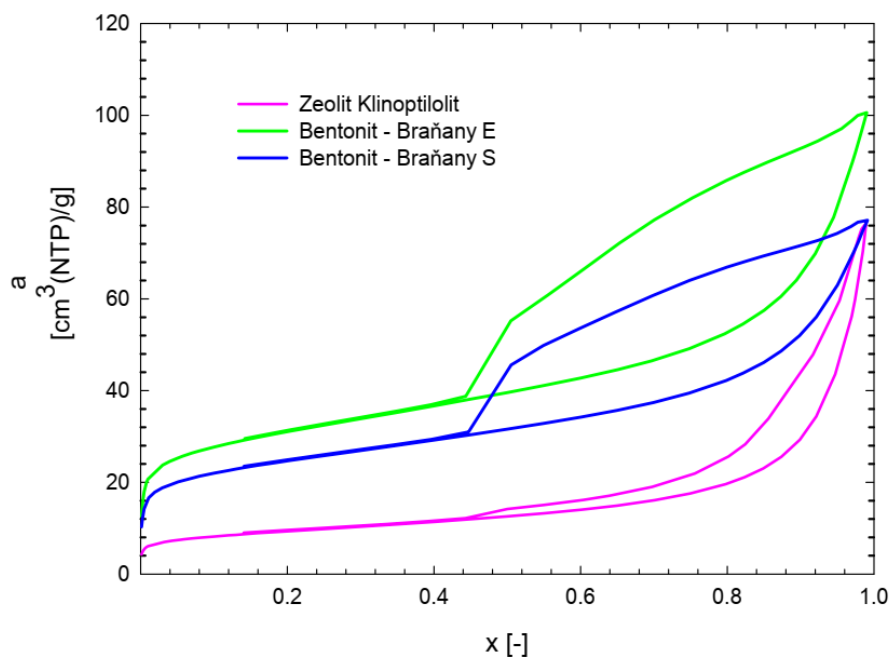
### Texturní charakteristiky použitých sorbentů

Pro záchyt mikroplastů byly vytipovány 3 sorbenty zeolit Klinoptilolit a 2 Bentonity Braňany EXTRA a STELIVO. Vzhledem k tomu, že texturní parametry jako jsou velikost povrchu či distribuce velikostí pórů mají pro sorpční aktivitu sorbentů velice významnou roli, byly použité sorbenty důkladně charakterizovány pomocí texturních analýz.

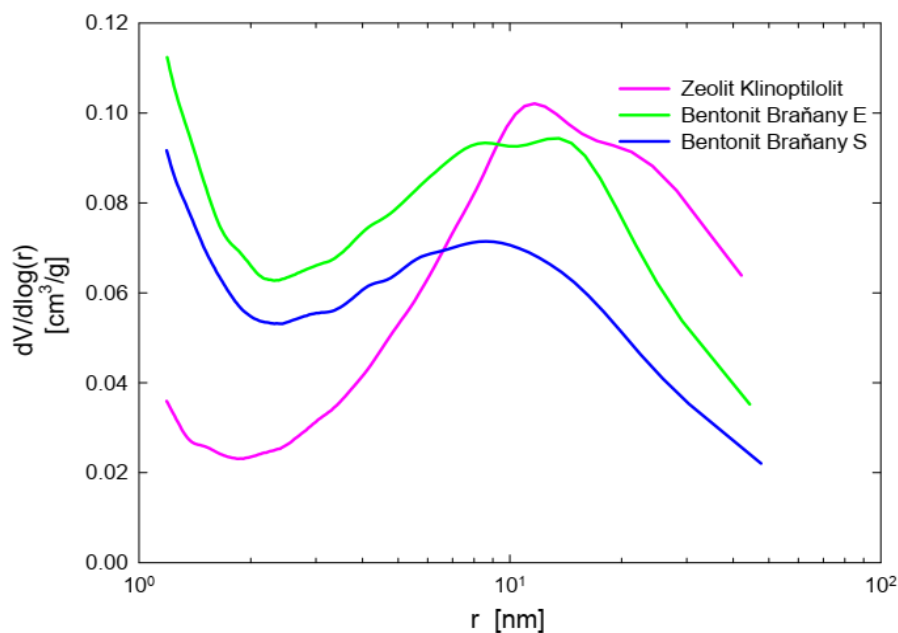
Na Obr. 8 jsou uvedeny izotermy získané fyzikální adsorpcí dusíku při teplotě  $-195,8 \text{ }^\circ\text{C}$ , kde  $a$  je adsorbované množství dusíku (objem plynného adsorbátu) vztažené na gram použitého sorbentu, a kde  $x$  označuje relativní tlak (podíl tlaku adsorbátu  $p$  a tlaku nasycených par adsorbátu při teplotě měření  $p_0$ ). Tvar všech izoterem na obrázku 7 odpovídá izotermám IV typu, které jsou charakteristické pro mesoporézní látky, avšak lze vidět i strmý vzestup linie izotermem v oblasti nízkých tlaků signalizující přítomnost mikropórů, přičemž objem mikropórů Bentonitu – Braňany EXTRA ( $V_{\text{micro}} = 17 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$ ) je ze získaných hodnot největší. U dvojice Bentonit – Braňany EXTRA a Bentonit – Braňany STELIVO lze vidět dobře viditelnou hysterezní smyčku, která značí objemové zaplňování mezopórů. Široce rozevřená hysterezní smyčka (typ H2) značí, že materiál obsahuje buď otevřené válcovité póry, anebo uzavřené póry nepravidelných tvarů (lahvovitý tvar). Naopak tvar hysterezní smyčky zeolitu

Klinoptilolitu (typ H3) napovídá, že se jedná o adsorbent s destičkovitými částicemi, mezi kterými se tvoří tzv. štěrbinové póry.

Dále jsou na obrázcích (Obr. 9 a Obr. 10) zachyceny distribuce pórů získané z adsorpčních a desorpčních větví příslušných izoterm. Z obou obrázků je jasné, že použité materiály obsahují jen malou část mikropórů a ve větším množství jsou zde zastoupeny mesopóry s velikostí kolem 10 nm.

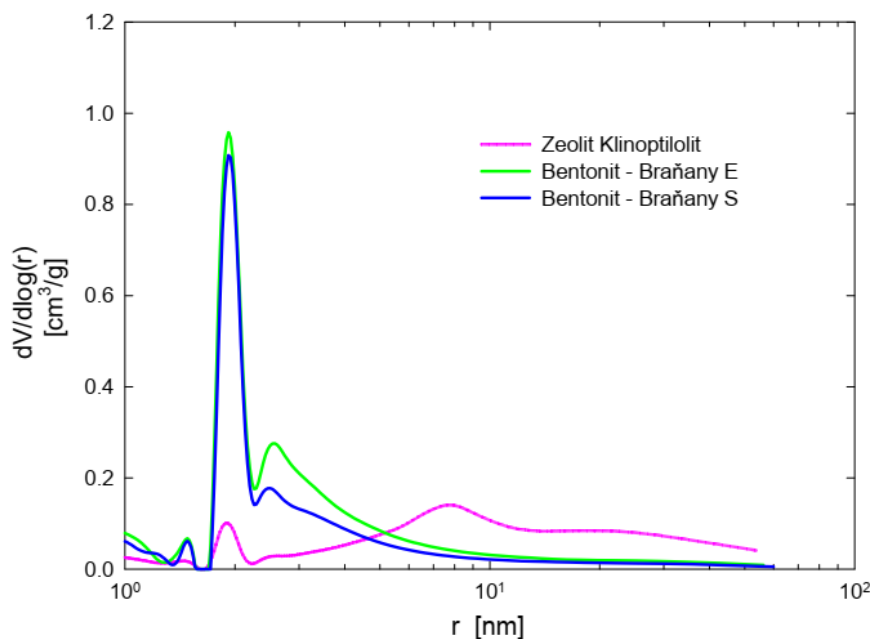


**Obr. 8.** Izoterma fyzikální adsorpce dusíku pro použité sorbenty



**Obr. 9.** Distribuce mesopórů z adsorpční větve isotermie fyzikální adsorpce dusíku pro použité sorbenty





**Obr. 10.** Distribuce mesoporů z desorpční větve isotermy fyzikální adsorpce dusíku pro použité sorbenty

V následující tabulce (Tab. 2) jsou shrnuty získané texturní charakteristiky použitých sorbentů.

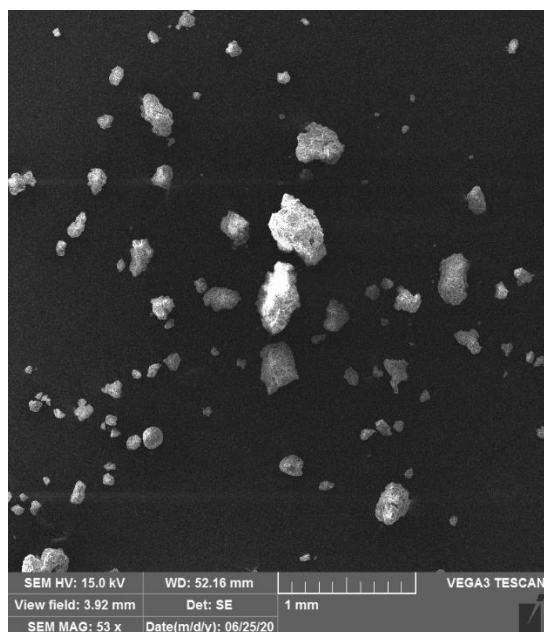
**Tab. 2.** Charakterizace sorbentů

Sorbent	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{meso}$ ( $m^2/g$ )	$V_{tot}$ ( $mm^3_{liq}/g$ )	$V_{micro}$ ( $mm^3_{liq}/g$ )
Bentonit – Braňany EXTRA	107	76	157	17
Bentonit – Braňany STELIVO	86	58	113	13
Zeolit Klinoptilolit	33	21	114	6

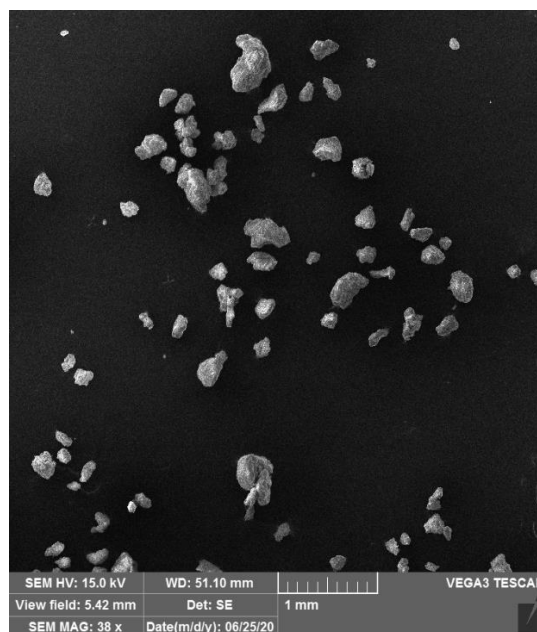
Ze získaných výsledků lze usoudit, že bentonity Braňany EXTRA a STELIVO vykazují podobné hodnoty  $S_{BET}$  107, resp. 86  $m^2/g$   $V_{micro}$  17, resp. 13  $mm^3_{liq}/g$ , avšak pro realizaci experimentů byl vybrán Bentonit – Braňany EXTRA vykazující nejvyšší hodnoty všech měřených charakteristik.

### Modifikace sorbentu

Jako náplň sorpční aparatury byl zvolen přírodní sorbent Bentonit – Braňany EXTRA získaný přímo z lomu Braňany u Mostu. Tento sorbent byl následně částečně vysušen a rozemlet v kulovém mlýnu na částice o velikosti  $< 3$  mm. Takto zpracovaný bentonit nebylo možné použít přímo, jelikož obsahoval velké množství prachových částic a docházelo k ucpávání aparatury. Bylo nutné tyto prachové částice oddělit. Sítování se neosvědčilo, jelikož je bentonit velice hygroskopický a tvoří shluky částic, ve kterých zůstalo pohlceno mnoho prachových částic. Druhým testovaným způsobem byla hydrodynamická separace malých částic bentonitu, které se držely ve vznosu při kontaktu s vodou. Touto technikou došlo i ke vzniku stejnorodější směsi velikostí částic. Takto modifikovaný vlhký bentonit byl nadále využit v sorpčních experimentech. Na Obr. 11a lze vidět původní vzorek Bentonitu – Braňany EXTRA, který obsahuje shluky větších částic a druhý modifikovaný bentonit (Obr. 11b) s menším počtem těchto shluků a s výrazně nižším množstvím prachových částic.



**Obr. 11a.** Bentonit – Braňany EXTRA



**Obr. 11b.** Bentonit – Braňany EXTRA hydrodynamická separace

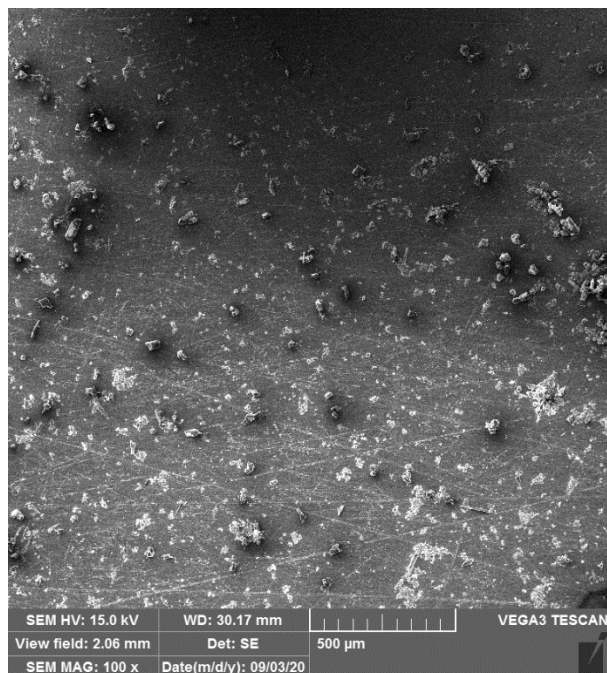
### Sorpční experimenty v průtočné koloně

Na základě návrhu byla vytvořena kolona obsahující perforovanou přepážku, na které bylo nanášeno lože sorbentu. Z předběžných testů bylo zjištěno, že je nutná úprava sorbentu, jelikož docházelo k ucpávání aparatury. Po modifikaci sorbentu, konkrétně Bentonitu – Braňany EXTRA, následovala optimalizace výšky vrstvy sorbentu, aby bylo docíleno sorpce mikročastic a zároveň, aby byl průtok vody kolonou co nejvyšší.

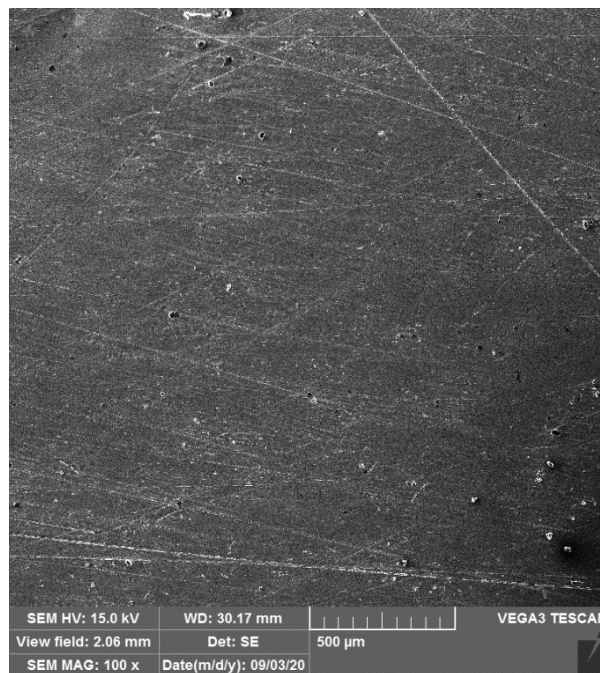
Bylo testováno několik různých výšek bentonitového lože, přičemž bylo zjištěno, že přidáním 2 cm vrstvy zeolitu Klinoptilolitu na perforované dno kolony, pod vrstvy bentonitu, se zajistí lepší průtok skrz celé sorbentové lože a zároveň se zabrání vymývání jemných částic bentonitu.

Nejllepších výsledků bylo dosaženo při použití hydrodynamicky modifikovaného sorbentu Bentonitu – Braňany EXTRA o výšce sorbentového lože 2 cm klinoptilolitu + 9,5 cm Bentonitu – Braňany EXTRA, kdy byl získán záchyt 96 % mikročastic a téměř nedocházelo k vyplavení částic skrz kolonu (viz Obr. 12 – 14).

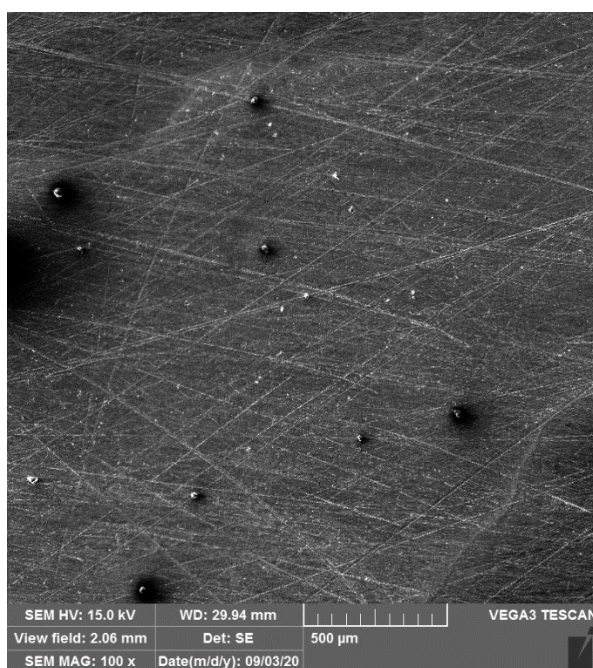




**Obr. 12.** Zásobní roztok mikroplastů (PC), koncentrace 50 mg/l



**Obr. 13.** Vzorek po průtoku 100 ml roztoku mikroplastů (PC, c = 50 mg/l) kolonou se sorbentem



**Obr. 14.** Vzorek po průtoku 100 ml roztoku mikroplastů (PC, c = 50 mg/l) kolonou se sorbentem a následném promytí 2 500 ml vody

#### 4. ZÁVĚR

V rámci práce bylo testováno odstranění mikroplastů z vod pomocí přírodních sorbentů na bázi bentonitů a zeolitů. Pro tyto experimenty byly nejprve připraveny částice mikroplastů s odpovídající velikostí a hlavně tvarem podobajícím se běžně se vyskytujícím mikroplastům v přírodě. Pomocí korundového brousku a elektrické přímé brusky bylo připraveno adekvátní množství (v řádech 100 mg) mikroplastů z testovaných materiálů. Pomocí skenovací elektronové spektroskopie byl důkladně zmapován jejich povrch, tvar a velikost jednotlivých částic. U zkoumaných mikroplastů byly získány převážně fragmenty nepravidelného tvaru s velmi členitými okraji jednotlivých částic a širokou distribucí velikostí. Průměry částic se pohybovaly od jednotek  $\mu\text{m}$  až po částice s velikostí 500  $\mu\text{m}$ . U větších částic ( $> 200 \mu\text{m}$ ) byla i přes poměrně velkou míru fluorescence získána Ramanova spektra s viditelnými charakteristickými píky, podle kterých lze jednoznačně určit, o jaký materiál se jedná. Dále bylo zjištěno, že pro menší částice se více hodí využití metody mikroFTIR, která poskytuje kvalitní spektra i v případě menších částic. Zároveň bylo úspěšně ověřeno odstranění mikročástic z vodných roztoků pomocí adsorpce na kombinaci dvou sorbentů; přírodního zeolitu a bentonitu. Nejvyššího záchytu 96% částic mikroplastů ( $> 25 \mu\text{m}$ ) bylo dosaženo v adsorpční koleně ve vrstvě o výšce 11, 5 cm skládající se z 2 cm zeolitu Klinoptilolitu a 9,5 cm Bentonitu – Braňany EXTRA.

#### PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují za finanční podporu Ministerstvu průmyslu a obchodu České republiky (projekt FV40126 - Pokročilé sorbenty pro separaci mikroplastů a mikropolutantů z vod).

#### SEZNAM LITERATURY

- Browne M.A., Dissanayake A., Galloway T.S., Lowe D.M., Thompson R.C. (2008). Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.) Environ. Sci. Technol., 42, pp. 5026-5031
- Fendall L.S., Sewell, M.A., 2009. Contributing to marine pollution by washing your face: microplastics in facial cleansers. Mar. Pollut. Bull. 58, 1225–1228
- Gesamp, (2016). Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: Part Two of a Global Assessment. IMO/FAO/UNESCOIOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection., pp. 220.
- Karbalaei S., Hanachi P., Walker T.R., Cole M. (2018). Occurrence, sources, human health impacts and mitigation of microplastic pollution. Environ. Sci. Pollut. Res.- Int., 25, 36046–36063.
- Laist D.W. (1997). Impacts of Marine Debris: Entanglement of Marine Life in Marine Debris Including a Comprehensive List of Species With Entanglement and Ingestion Records, Marine Debris ,Springer , pp. 99-139
- Schneider P. (1995). Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. Appl. Catal., A, 129, 157 – 165
- Schneider P., Hudec P., Solcova O. (2008). Pore-volume and surface area in microporous–mesoporous solids. Micropor. Mesopor. Mat., 115, 491 – 496.