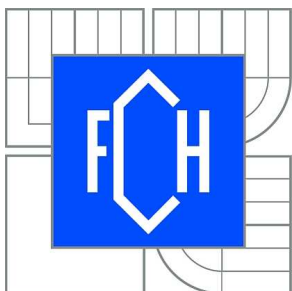


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

## POSOUZENÍ ZÁKLADNÍCH UKAZATELŮ ODPADNÍ VODY FIRMY DERMACOL

ASSESSMENT OF BASIC CHARACTERISTICS OF WASTE WATER FROM THE DERMACOL  
COMPANY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MARCELA FRIBERTOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2010



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

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0444/2009** Akademický rok: **2009/2010**  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Student(ka): **Bc. Marcela Fribertová**  
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)  
Vedoucí práce **prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.**  
Konzultanti:

### Název diplomové práce:

Posouzení základních ukazatelů odpadní vody firmy Dermacol

### Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše zaměřené na problematiku rozborů odpadních vod z kosmetického průmyslu
2. Výběr sledovaných analytů, optimalizace a ověření vybraných analytických postupů
3. Analýza reálných vzorků pomocí těchto metod
4. Zpracování a interpretace získaných výsledků

### Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

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

-----  
Bc. Marcela Fribertová  
Student(ka)

-----  
prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce je zaměřena na odpadní vody z kosmetického průmyslu a na jednotlivé základní ukazatele těchto vod. S rozvojem průmyslu roste i znečištění životního prostředí. Průmyslové odpadní vody, a látky v nich obsažené, mají také negativní dopad na ekosystém. V teoretické části diplomové práce jsou popsány vybrané ukazatele odpadních vod, jejich využití a způsob stanovení. Jsou zde také zmíněny membránové procesy na úpravu vody, především ultrafiltrace.

Experimentální část je věnována jednotlivým metodám stanovení výše zmíněných ukazatelů. V závěru práce jsou diskutovány výsledky a je provedeno zhodnocení účinnosti zařízení na úpravu odpadní vody z výrobního závodu Dermacol, který se zabývá výrobou kosmetických přípravků.

## **ABSTRACT**

This master thesis is focused on waste waters from cosmetics industry and basic indicators of these waters. The pollution of the environment caused by increase industrial development has a negative effect on ecosystem. Waste waters are part of the pollution. In theoretical part a basic indicators of waters (its definition and way of determination) have been described. Membrane processes for water purification have been mentioned as well – particularly the ultrafiltration.

The experimental part of thesis deals with practical determination of indicators mentioned in methods described in the theoretical part. Results are discussed at the close. The discussion is focused on evaluation of efficiency of the device for waste waters adjustment, which is in use in the Dermacol company, which produces cosmetics products.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Odpadní voda, ultrafiltrace, rozbor vody, základní ukazatele vody, rozpuštěné látky, nerozpuštěné látky, tenzidy.

## **KEYWORDS**

Waste water, ultrafiltration, water analysis, basic indicators of water, dissolved substance, suspended solids, surfactants.

FRIBERTOVÁ, M. *Posouzení základních ukazatelů odpadní vody firmy Dermacol*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 64 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....  
podpis studenta

Velice děkuji vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc., za její čas a odborné vedení, které mi poskytla při zpracování diplomové práce.

Dále bych ráda poděkovala za podporu mé vedoucí Ing. Andreji Černé, za konzultace Ing. Karle Maradové a za poskytnutí prostor, zařízení a podpory pracovnícím mikrobiologické laboratoře ve společnosti Dermacol.

## OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Společnost Dermacol .....	8
2.1	Značka Dermacol .....	8
2.2	Výrobní závod Dermacol v Brně .....	9
2.3	Úprava odpadní vody výrobního závodu Dermacol .....	9
3	Teoretická část .....	11
3.1	Membránové procesy.....	11
3.1.1	Tlakové membránové procesy .....	11
3.1.1.1	Reverzní osmóza.....	12
3.1.1.2	Nanofiltrace.....	12
3.1.1.3	Ultrafiltrace .....	13
3.1.1.4	Mikrofiltrace .....	14
3.2	Odpadní voda.....	15
3.2.1	Dělení odpadní vody.....	16
3.2.1.1	Městské odpadní vody .....	16
3.2.1.2	Splaškové odpadní vody .....	16
3.2.1.3	Průmyslové odpadní vody.....	16
3.3	Rozbor vody.....	17
3.3.1	Historie analýzy vody .....	17
3.3.2	Význam analýzy vody.....	17
3.3.3	Rozsah rozborů vody .....	18
3.3.4	Vyjadřování výsledků chemického a fyzikálního rozboru vody .....	19
3.3.4.1	Kvalitativní vyjádření výsledků rozboru vody .....	19
3.3.4.2	Kvantitativní vyjádření výsledků rozboru vody .....	19
3.4	Vybrané základní ukazatele vody .....	19
3.5	Organoleptické vlastnosti vody.....	20
3.5.1	Teplota .....	20
3.5.2	Zákal a průhlednost.....	20
3.5.3	Barva .....	21
3.5.4	Pach a chuť .....	21
3.6	Veškeré, rozpuštěné a nerozpuštěné látky .....	21
3.6.1	Veškeré látky .....	22
3.6.2	Rozpuštěné látky.....	23
3.6.3	Nerozpuštěné látky.....	24
3.7	Hodnota pH.....	25
3.8	Chemická spotřeba kyslíku.....	25
3.8.1	Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem draselným.....	26
3.8.2	Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem draselným .....	27
3.8.2.1	Stanovení CHSK <sub>Cr</sub> metodou ve zkumavkách .....	28
3.8.2.2	Komerční zkumavkové soupravy pro stanovení CHSK <sub>Cr</sub> .....	28

3.9	Tenzidy .....	29
3.9.1	Rozdělení tenzidů.....	30
3.9.1.1	Aniontové tenzidy.....	30
3.9.1.2	Kationtové tenzidy.....	31
3.9.1.3	Amfolytické tenzidy.....	32
3.9.1.4	Neiontové tenzidy .....	32
3.9.2	Metody stanovení tenzidů.....	33
3.9.2.1	Stanovení aniontových tenzidů.....	33
3.9.2.2	Stanovení kationtových tenzidů.....	33
3.9.2.3	Stanovení neiontových tenzidů.....	33
3.9.3	Mobilní analytika .....	34
4	Experimentální část.....	35
4.1	Odběr vzorků .....	35
4.2	Posouzení organoleptických vlastností.....	36
4.3	Stanovení hodnoty pH.....	37
4.4	Stanovení rozpuštěných a nerozpuštěných látek.....	38
4.5	Stanovení $CHSK_{Cr}$ mobilní analytikou.....	40
4.6	Stanovení aniontových tenzidů mobilní analytikou.....	42
4.7	Stanovení kationtových tenzidů mobilní analytikou.....	43
5	Výsledky a diskuze .....	44
6	Závěr .....	55
7	Seznam použitých zdrojů.....	56
8	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	59
9	Seznam příloh .....	60
10	Přílohy.....	61

# 1 ÚVOD

Voda je základem života na zemi a její přítomnost je proto i nutnou podmínkou existence života vůbec. I když si to často neuvědomujeme, kvalita našeho života přímo závisí na jakosti vody. Vysoce kvalitní voda chrání ekosystémy a tedy i lidský život, zatímco znečištěná voda ho může doslova zničit. Voda je nezbytnou složkou rostlinných a živočišných organismů i prostředí, ve kterém probíhají důležité procesy a děje. Pro člověka je nenahraditelná, jelikož lidské tělo obsahuje cca 65 % vody.

Nejvíce vody se nachází v oceánech, jedná se přibližně o 97 % veškeré vody na světě. Plocha oceánů tvoří 71 % zemského povrchu, zbylých 29 % tvoří pevnina. Z celkového množství vody na pevnině je více než 75 % obsaženo v ledovcích (např. v Grónsku a Antarktidě). Ze zbývajících % připadá asi 22 % na vodu podzemní. Poměrně malé množství vody obsahují jezera, řeky a půda.

Voda náleží k nevyčerpatelným zdrojům pouze v globálním měřítku. V regionálních a lokálních dimenzích se naopak vyskytuje v omezeném a časově nerovnoměrně rozloženém množství. Účelné využívání vodních zdrojů a jejich ochrana před vyčerpáním a znečišťováním má proto mimořádný praktický význam. Problém vodstva se stává součástí globálních problémů lidstva, respektive ochrany životního prostředí.

Voda je považována za znečištěnou, je-li její složení změněno v důsledku přímé nebo nepřímé činnosti člověka tak, že je méně použitelná pro účely, pro které je voda vhodná v přirozeném stavu. Tyto negativní změny způsobují především organické a anorganické nečistoty, inertní látky, látky toxické, látky způsobující organoleptické znehodnocování vody, látky mutagenní a karcinogenní. Pokud vnikají znečišťující látky do vodních zdrojů odpadními vodami (OV), pak jsou ve většině případů známy metody, jak eliminovat jejich nepříznivý dopad na čistotu, a to nejen v čistírnách odpadních vod (ČOV), ale také již v místě jejich vzniku. Nutný prvek však přitom představují finance spojené s vůlí a ochotou zajistit čištění odpadů.

Tato diplomová práce bude zaměřena na způsob eliminace znečišťujících látek v odpadní vodě kosmetického výrobního závodu Dermacol a.s. Účinnost zařízení na úpravu OV bude posuzována na základě naměřených hodnot základních ukazatelů odpadní vody, odebrané před úpravou a po úpravě. Mezi posuzované ukazatele OV bude patřit stanovení hodnoty pH, stanovení koncentrace rozpuštěných (RL) a nerozpuštěných látek (NL), stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK) a stanovení koncentrace tenzidů. Právě tenzidy zaujímají jedno z předních míst mezi chemickými přípravky využívanými v průmyslu i v domácnostech, které negativně ovlivňují ekosystém.

Výsledné hodnoty budou diskutovány s hodnotami naměřenými za rok 2009 externí zkušební laboratoří LABTECH, s.r.o., u které si nechává společnost Dermacol provádět rozborů odpadní vody každé čtyři měsíce.

## 2 SPOLEČNOST DERMACOL

### 2.1 Značka Dermacol

#### *Historie značky Dermacol*

Jakkoliv to při pohledu na dnešní reklamní kampaně společnosti Dermacol nemusí být znát, jedná se o ryze českou značku. Kosmetika Dermacol se zrodila v Československu na počátku 60. let, přesněji přímo ve slavném pražském filmovém studiu na Barrandově. Velmi brzy se spojili odborníci z filmových studií s dermatology z Ústavu lékařské kosmetiky v Praze. Od začátku to byla velmi úspěšná spolupráce mezi specialisty v kosmetice, postavené na lékařských principech, a experty na filmový make-up. V té době byl uveden krycí make-up Dermacol, jeden z prvních v Evropě a na světě vůbec, a licence na něj se podařila v roce 1969 prodat až do Hollywoodu.

Ze Spojených států amerických se značka velice progresivním způsobem rozšířila i do dalších krajin, jako je Austrálie, Kanada nebo země Blízkého a Středního východu. Pevnou pozici se kosmetice Dermacol podařilo udržet i na českém trhu, a to i navzdory tomu, že v posledních dvaceti letech na tento trh vstoupily desítky silných zahraničních značek [1].

#### *Filozofie značky Dermacol*

- Dermacol výrobky splňují přísné nároky na kvalitu spojenou s nejnovějšími poznatky výzkumu v kosmetologii.
- Klinické testy Dermacol výrobků probíhají pod přísnou kontrolou Státního zdravotního ústavu v Praze, a to v souladu s legislativními standardy Evropské Unie.
- Výrobky Dermacol jsou vyráběny v souladu s požadavky GMP (Good manufacturing practise), normou ISO 9001 a normou ISO 22716.
- Většina pleťových, tělových ale i dekorativních výrobků Dermacol je hypoalergenní.
- Dermacol výrobky obsahují účinné látky speciálně vyvinuté ve Francii, Itálii, Španělsku, Německu a Japonsku.
- Finální výrobky Dermacol nejsou testovány na zvířatech [1].



*Obrázek č. 1 – Logo značky Dermacol.*

## 2.2 Výrobní závod Dermacol v Brně

Výrobní závod firmy Dermacol sídlil od prvopočátku v areálu Filmového studia v Praze 5, na Barrandově. V roce 2002 došlo k přesunu na Prahu 6 a poté se v roce 2004 výroba kosmetických přípravků Dermacol přestěhovala do nových prostor v Brně [2].

V areálu, kde teď závod sídlí, probíhala od roku 1980 výroba nápojů; v tomto roce byla dokončena výstavba závodu „sodovkárna Brno Lesná“ a závod byl uveden do provozu. V roce 1991 závod dostal jméno Merito a začal užívat obchodní značku stejného jména. Závod Merito se stal počátkem roku 2002 součástí skupiny Alphaduct a.s., ke které patří i Dermacol a.s. Výroba nápojů byla zastavena a po dokončení úprav byla v závodě roku 2005 spuštěna výroba kosmetických produktů, která zde přetrvává dodnes.

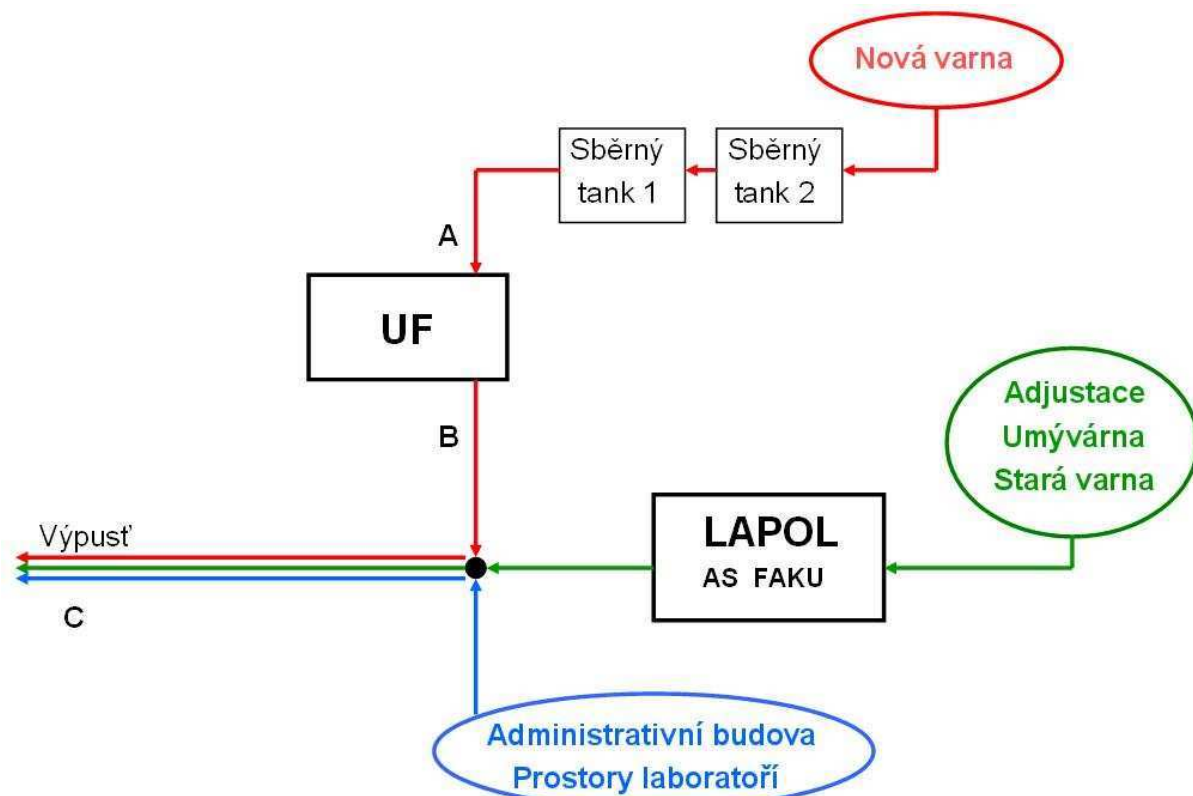
Výrobní závod Dermacol v Brně navazuje v současnosti na dlouhodobou tradici výroby kosmetiky. Zaměřuje se nejen na výrobu pro značku Dermacol, ale nabízí podstatnou část své výrobní kapacity také v rámci kooperační výroby, tj. zakázkové výroby realizované na základě smluv nebo objednávek od zákazníků [2]. Vyrůstající počet zakázek měl vliv na snahu zvýšit výrobní kapacitu závodu a od roku 2008 procházely vnitřní prostory přestavbou. Byl spuštěn provoz nové, již modernizované varny a také došlo k rozšíření prostorů pro adjustaci hotových výrobků, čímž se docílilo mnohonásobného zvýšení celkové produkce.

## 2.3 Úprava odpadní vody výrobního závodu Dermacol

Společnost Dermacol vyrábí emulzní, tenzidovou i dekorativní kosmetiku. Se zvyšující se výrobní kapacitou vzrostlo i zatížení odpadních vod znečišťujícími látkami; velký problém představují především tuky, tenzidy a sanitační chemie. Největší podíl na celkovém znečištění mají odpadní vody z varny.

Na problematiku odpadních vod bylo myšleno při plánování výstavby nové varny a po jejím spuštění v roce 2009 bylo uvedeno do provozu zařízení na úpravu OV z této části podniku. Podstatou tohoto zařízení je ultrafiltrace (viz kapitola 3.1.1.2 Ultrafiltrace), která má za úkol co nejvíce odlehčit výsledné OV vypouštěné do kanalizační sítě. Mimo ultrafiltraci, která slouží k čištění vod odváděných z nové varny, je ve výrobním závodě využíváno také zařízení, určené k separaci („lapání“) tuků. Na toto zařízení jsou přiváděny vody odváděné z adjustace, umývárny a staré varny. Vody z administrativní budovy, zahrnující odpadní vodu z laboratoří, tedy z laboratoře vývoje, mikrobiologické laboratoře a laboratoře pro kontrolu a řízení jakosti, jsou odváděny přímo do kanalizačního řádu výrobního závodu.

Obě zařízení na čištění OV pracují odděleně a nezávisle na sobě, každé také zpracovává samostatný proud odpadní vody. Systém odvádění vody z různých úseků výroby a způsob její úpravy je znázorněn schematicky níže na obrázku č. 2.



**Obrázek č. 2** – Schématické znázornění systému odpadní vody ve výrobním závodu Dermacol.

**Popis obrázku č. 2**

- Červenou barvou je znázorněna odpadní voda z nové varny. Ta je zachytávána ve dvou sběrných tancích, ze kterých je shromážděná voda čerpána na ultrafiltraci (UF). Jelikož má zařízení ultrafiltrace omezenou kapacitu, je nutné, aby byla voda ze zásobních tanků čerpána postupně.
- Zelená barva představuje odpadní vodu z adjustace, umývárny a staré varny. Tato voda protéká přes LAPOL, kde dochází k separaci tuků.
- Odpadní voda vyznačená modrou barvou pochází z administrativní budovy, kde jsou prostory laboratoří (laboratoř kontroly a řízení jakosti, laboratoř vývoje a mikrobiologická laboratoř).
- Voda upravená ultrafiltrací je vypouštěna do odtokového místa LAPOLu (zařízení na odstraňování tuků z OV) a následně se připojuje odpadní voda z administrativní budovy. Takto upravená odpadní voda je vedena na výpust' OV z výrobního závodu, která je napojena na městskou kanalizační síť.
- Bod A představuje odběrné místo, ze kterého je vzorkována voda před úpravou ultrafiltrací a bodem B je znázorněno místo pro odběr upravené vody po ultrafiltraci.
- Bod C vyznačuje místo pro odběr výsledné vody, která je odváděna do městské kanalizační sítě.

## 3 TEORETICKÁ ČÁST

### 3.1 Membránové procesy

Do skupiny těchto procesů je možno zařadit veškeré techniky používající k oddělení nečistot průchod vody polopropustnou přepážkou. V uplynulých dvaceti letech došlo v separačních procesech ke značnému pokroku technologií. Vedle klasických separačních metod, jako je např. destilace, filtrace a krystalizace, představují membránové separační metody poměrně nové odvětví. Membránovým procesem rozumíme proces, kdy dochází k selektivnímu transportu jedné složky přes membránu vlivem rozdílných vlastností dělených látek [6]. Základem těchto procesů jsou polopropustné membrány, propouštějící molekuly vody (disperzum) a podle typu membrány potom již jen další částice určité velikosti nebo mající určitý elektrický náboj. Polopropustné membrány jsou charakterizovány především velikostí pórů, které určují i velikost částic jimi procházejících [3].

Aby k transportu látek přes membránu docházelo, je nutná přítomnost hnací síly. Tou může být rozdíl koncentrací, tlaku, teploty nebo elektrické pole. Samotná přítomnost hnací síly ale nemusí nutně vést k zahájení separace z důvodu malé intenzity této síly. Během separace se projevuje celá řada dějů, jež působí proti vložené hnací síle. Aby mohl požadovaný separační proces probíhat, musí intenzita vložené hnací síly překonat součet všech sil působících v opačném směru [6].

Jedním z nejčastějších způsobů kategorizace jednotlivých metod je dělení membránových procesů podle hnací síly [6]. Je-li hnací silou gradient elektrického potenciálu, rozlišujeme jednotlivé procesy na elektrodialýzu, membránovou elektrolýzu nebo elektrodeionizaci. Proces využívající jako hnací sílu gradient koncentrace se nazývá dialýza. Hnací silou může být i gradient tlaku; v takovém případě hovoříme o tlakových membránových procesech.

#### 3.1.1 Tlakové membránové procesy

Při úpravě vody tlakovými procesy se do modulu přivádí pod tlakem čištěná voda, v případě potřeby je daná voda nejdříve mechanicky předčištěna nebo prochází chemickou předúpravou. Část vstupní vody prochází přes membránu a nazývá se permeát (vodný roztok s velmi malou koncentrací jiných látek). Zachycené částice, spolu s částí vstupní vody, která neprochází přes membránu, jsou ze systému odváděny jako retentát (koncentrovaný roztok) [6].

Jak je zřejmé z názvu, hnací silou tlakových membránových procesů je gradient tlaku. Čím menší molekuly mají být odstraněny, tím vyšší tlak je nutno použít [6]. Právě podle použitého tlaku a podle typu filtrační přepážky rozdělujeme tlakové membránové procesy na mikrofiltraci (MF), ultrafiltraci (UF), nanofiltraci (NF) a reverzní osmózu (RO) [3]. Přehled tlakových membránových procesů je uveden v tabulce č. 1.

**Tabulka č. 1 – Rozdělení tlakových membránových procesů [6].**

<b>Proces (zkratka)</b>	<b>Velikost pórů v membráně [nm]</b>	<b>Pracovní tlak [MPa]</b>	<b>Nejmenší zachycované látky</b>
Reverzní osmóza (RO)	neporézní nebo pórovitá s póry < 1	1,5 – 15,0	jednomocné soli
Nanofiltrace (NF)	1 – 3	0,5 – 3,5	vícemocné soli
Ultrafiltrace (UF)	3 – 50	0,1 – 0,5	rozpuštěné makromolekuly, organické látky
Mikrofiltrace (MF)	50 – 1000	< 0,2	zákal, mikroorganismy, koloidní částice

### **3.1.1.1 Reverzní osmóza**

Reverzní neboli vratná osmóza je tlakový membránový proces používaný pro oddělení částic v rozsahu 0,1 až 1 nm. Separální mechanismus a jeho kvalita je založena na rozdílech v rozpustnosti a difuzi rozpouštědla i rozpouštěných látek v membráně. V ideálním případě propouští membrána jen rozpouštědlo [3]. RO dokáže odstranit prakticky všechny částice, mikrobiální život a téměř dokonale organické látky [4].

Reverzní osmóza se stala standardním prvkem přípravy ultračisté vody, zajišťuje odstranění převážné části rozpuštěných látek (96 – 99 %), a to téměř všech organických látek, mikrobiálního života a částic. RO je schopna odstranit částice o velikosti i 0,1 nm, není však schopna odstraňovat plyny [4]. RO se využívá k odsolování mořské a braktické vody při výrobě pitné vody, při výrobě velmi čisté vody pro elektrotechnický a farmaceutický průmysl, při čištění odpadních vod z galvanizoven, textilního a papírenského průmyslu [6].

Ve výrobním závodě Dermacol se reverzní osmóza používá pro přípravu velmi čisté demineralizované vody, která je dále používána jako výrobní surovina.

### **3.1.1.2 Nanofiltrace**

Nanofiltrace je poměrně mladým oborem z tlakových membránových procesů a její místo je mezi ultrafiltrací a reverzní osmózou. Oproti reverzní osmóze jsou zde použity porézní membrány s velikostí pórů 1 až 3 nm. U nanofiltračních membrán se uplatňuje síťový efekt, avšak molekuly větší než póry membrány nemohou membránou projít. Je vhodná pro zachycení rozpustných organických sloučenin, jako jsou cukry a částečně i soli. Příkladem je použití nanofiltrace pro čištění odpadní vody z organických syntéz [3, 6].

### 3.1.1.3 Ultrafiltrace

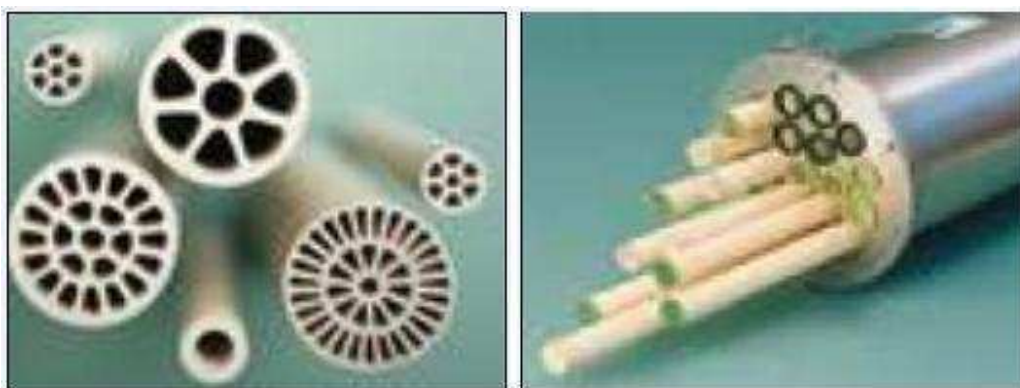
Ze základního dělení podle použitých membrán (mikro-, ultra-, nanofiltrace, reverzní osmóza) je nejuniverzálnější metodou úprava pomocí ultrafiltrace [5].

Ultrafiltrace je vhodná pro zachycení částic od cca 5  $\mu\text{m}$  do 0,1  $\mu\text{m}$ . Je proto vhodná pro čištění koloidních roztoků, např. olejových emulzí nebo pro separaci hydroxidů kovů vyloučených v koloidní formě. Podobně jako u mikrofiltrace je principem separace screeningový efekt, což je mechanické zachycení částic větších než je velikost pórů polopropustné membrány [3]. Nejčastěji jsou používány membrány s velikostí pórů od 3 do 50 nm, které separují na základě síťového efektu. Pracovní tlaky jsou v rozsahu 0,1 až 0,5 MPa (tj. podstatně nižší než při reverzní osmóze) [6].

Při procesu ultrafiltrace se uplatňuje dynamický způsob filtrace „crossflow“, u něhož jsou částice suspenze unášeny prostředím. Jejich směr pohybu není shodný se směrem pohybu vody prostupující membránou a lze takto snížit nebezpečí ucpávání filtrační přepážky. Přesto je třeba membránu regenerovat. Membrány používané pro mikrofiltraci a ultrafiltraci lze čistit:

- a) periodicky nárazovým proplachem, zpravidla zpětným
- b) po delší době provozu chemicky, proplachem roztokem HCl, případně roztokem detergentu (alespoň jedenkrát za měsíc) [3].

Jako příklad membrán používaných pro ultrafiltraci lze uvést keramické membrány CéRAM INSIDE<sup>®</sup> pro crossflow mikro-, ultra-, a nanofiltrace tekutých médií, které jsou znázorněny na obrázku č. 3. Nekruhový průřez kanálků nabízí maximální filtrační plochu připadající na jednu membránu. Na nosiče s vysokou porozitou, zhotovených ze směsi oxidů hliníku, titanu a zirkonu, je nanosená vrstva aktivní keramické membrány. Tyto membrány pracují na principu křížového toku (crossflow filtrace). Membrána je nanosená na vnitřním povrchu kanálků. Voda se přivádí dovnitř, přičemž permeát prochází přes membránu k povrchu nosiče vlivem tlakového rozdílu. Všechny částice, jejichž průměr je větší než průměr pórů membrány, jsou zadržovány. Proud kapaliny vytváří na stěnách smykovou sílu, která zadržované částice kontinuálně odstraňuje z povrchu membrány. Membrány jsou umístěny v plášti z ušlechtilé oceli [16]. Tento typ membrány je použit i v zařízení znázorněném na obrázku č. 4.



Obrázek č. 3 – Keramické membrány CéRAM INSIDE<sup>®</sup> [16].

Ultrafiltrace je použitelná pro čištění rezných a chladících emulzí, zaolejovaných vod z kompresoven a z mycích zařízení (mytí aut, strojů aj.), odmašťovacích lázní a oplachové vody, odpadní vody z elektrochemického lakování, tzn. odpadních vod, jejichž hlavní znečišťující složkou jsou nepolární extrahovatelné látky. Dále nachází UF uplatnění i při čištění odpadních vod z textilního průmyslu, z prádelen nebo z výroby kosmetiky [3].

Proces založený na principu ultrafiltrace je používán i ve výrobním závodě Dermacol, který se zabývá výrobou kosmetických přípravků. Toto zařízení je znázorněno na obrázku č. 4, kde jsou vyznačena i odběrová místa A a B (A – místo pro odběr OV přiváděné na UF, B – místo odběru OV po UF). V pozadí zařízení UF je vidět i jeden ze dvou sběrných tanků, které jsou prezentovány na obrázku č. 2.



*Obrázek č. 4 – Zařízení ultrafiltrace používané k čištění OV ve výrobním závodě Dermacol.*

#### **3.1.1.4 Mikrofiltrace**

Mikrofiltrace má z hlediska membránových procesů nejbližší ke klasické filtraci. K separaci dochází na základě velikosti částic zachytávaných na membráně. Ze všech tlakových procesů je u mikrofiltrace zapotřebí nejnižšího tlaku  $< 0,2$  MPa. Pomocí mikrofiltrace jsou nejčastěji zpracovány emulze a suspenze. Mikrofiltrace se často využívá jako předúprava vody pro následné zpracování reverzní osmózou nebo elektrodiálzou [6].

## 3.2 Odpadní voda

Lidskou činností se mění přirozená jakost vod; vody se znečišťují a vznikají z nich vody odpadní [8]. Za znečištění je považován stav, kdy se původní chemické, fyzikální a biologické vlastnosti vody mění natolik, že jejich původní využitelnost je minimální [9]. Mezi zhoršováním přirozené jakosti vod a lidskou činností, která je čím dál intenzivnější a rozmanitější, je přímá závislost. Zdroje vzniku odpadních vod soustavně narůstají, což se odráží v rozdílnosti množství a také v jakosti odpadních vod [8].

Odpadní vody pochází z domovního odpadu, lidských a zvířecích výkalů, průmyslových odpadních vod, srážkových vod a znečištěné podzemní vody. Odpadní voda je v podstatě tok veškeré použité vody pocházející z lidské činnosti. OV zaujímá 99,94 % hmotnosti vody, zbývajících 0,06 % je tvořeno materiálem rozpuštěným nebo suspendovaným ve vodě. Velkou část odpadní vody tvoří voda, která zůstala znečištěna po splnění svého účelu [7].

Charakteristika odpadních vod, tj. znalost fyzikálních, chemických a biologických charakteristik odpadní vody, je velmi důležitá při provozu a řízení sběru, zpracování a likvidaci odpadních vod. Charakteristika odpadních vod zahrnuje fyzikální, chemické a biologické vlastnosti, které jsou závislé na původu odpadní vody, na příspěvcích odpadních vod z průmyslu, na množství srážek a znečištění [7].

S odpadními vodami se mohou dostávat do povrchových i podzemních vod složky, které je nutno úplně nebo zčásti odstranit úpravou. Jsou to například fenoly, tenzidy, pesticidy, ropné produkty, radioaktivní látky nebo těžké kovy [10].

V minulosti, kdy byla malá hustota osídlení a malý rozsah průmyslu, stačila samočisticí schopnost toku k udržení biologické rovnováhy i při přímém vypouštění odpadních vod. S vysokou hustotou osídlení a průmyslu již nestačí samočisticí schopnost povrchových toků a proto je nutné odpadní vody čistit. Použitý způsob čištění souvisí s druhem odpadní vody, tj. zda jde o odpadní vodu splaškovou nebo průmyslovou [21]. Pro posouzení, zda je třeba odpadové vody čistit biologicky, chemicky nebo fyzikálně-chemicky, je nutné znát nejen množství, ale i jejich chemického složení, biologické a bakteriologické vlastnosti [8].

### ***Definice odpadní vody dle zákona č. 254/2001 Sb.:***

„Odpadní vody jsou vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost (složení nebo teplotu), jakož i jiné vody z nich odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Odpadní vody jsou i průsakové vody z odkališť nebo ze skládek odpadu.“ [18].

### 3.2.1 Dělení odpadní vody

Odpadní vody rozdělujeme podle různých kritérií. Například podle původu lze dělit OV na splaškové, městské a průmyslové, dále také na zemědělské, dešťové a jiné odpadní vody. Dalším způsobem, jak lze OV dělit, je rozdělení podle jakosti na odpadní vody čerstvé, nahnílé, infekční, radioaktivní a toxické [8].

#### 3.2.1.1 Městské odpadní vody

Městskými odpadními vodami nazýváme odpadní vody vypouštěné z domácností nebo služeb, vznikající převážně jako produkt lidského metabolismu, dále činností člověka v domácnostech (splašky), popřípadě tvořené jejich směsmi s průmyslovými odpadními vodami, dešťovými vodami nebo jinými vodami (např. z čištění ulic a veřejných prostranství) [11, 12].

Městské OV jsou směsí odpadních vod splaškových a průmyslových; u velkých a malých měst obytného charakteru převládají odpadní vody splaškové. U měst průmyslového charakteru tomu může být naopak [12].

#### 3.2.1.2 Splaškové odpadní vody

Splaškové odpadní vody (splašky) jsou odpadní vody z domácností a sociálních zařízení závodů (kuchyní, záchodů, umýváren), které neobsahují odpadní vody průmyslové [13]. Hlavní podíl znečišťujících látek pochází u splaškových vod z moče a fekálií. Z charakteristických sloučenin, které se ve fekáliích vyskytují v malých koncentracích, je nutno jmenovat steroidní sloučeniny [8, 14].

Splaškové vody jsou zpravidla zbarveny šedě až šedohnědě a jsou silně zakalené. Teplota se v našich klimatických podmínkách pohybuje v rozmezí od 5 do 20 °C a hodnota pH je v rozmezí od 6,8 do 7,5 [13]. V závislosti na spotřebě vody kolísá i složení splaškových vod během dne, týdne i během roku. Anorganické znečišťující látky pochází z moče, fekálií, kuchyňských odpadků, mycích, čistících a pracích prostředků. Z organických látek to jsou například sacharidy, lipidy a ostatní látky jako např. tenzidy [14].

#### 3.2.1.3 Průmyslové odpadní vody

Průmyslové odpadní vody mají velmi rozmanitý charakter. Může dominovat jak anorganické, tak i organické znečištění. Jejich složení se posuzuje nejenom z hlediska jejich vypouštění do recipientu nebo z hlediska výpočtu poplatků za vypouštění odpadních vod, ale také z hlediska možnosti jejich chemického nebo biologického čištění [12]. Podle technologických procesů, ve kterých byla voda použita, se průmyslové OV nejvíce liší charakterem znečištění, chemickým složením a fyzikálními vlastnostmi. Odpadní vody z průmyslových závodů jsou většinou směsí OV z jejich jednotlivých výrob [8].

Za znečištění vypouštěných odpadních vod a za objem vypouštěných OV se musí platit poplatky dané zákonem. Mezi zpoplatněné ukazatele znečištění patří např.  $CHSK_{Cr}$ , rozpuštěné anorganické látky, nerozpuštěné látky, celkový fosfor, amoniakální a anorganický celkový dusík nebo rtuť a kadmium [15].

### 3.3 Rozbor vody

#### 3.3.1 Historie analýzy vody

Základy chemické analýzy vody položil Lavoisier (1743 – 1794), který vytvořil i základy moderní kvantové chemie. Frenenius analyzoval v roce 1841 řadu minerálních a povrchových vod. Švédský chemik Berzelius (1779 – 1848) se v první polovině 19. století věnoval analýze minerálních vod v Čechách. Ve stejném období byl rozvoj technologie vody podpořen rozvojem průmyslu a stoupajícími požadavky na jakost vod. Začal se sledovat vliv složení vody na výrobní procesy a kvalitu výrobků [12].

Zvětšující se znečištění přírodních a užitkových vod splaškovými a průmyslovými odpadními vodami si vynutilo vypracování speciálních metod analýzy vod. Například Clark navrhl v roce 1841 stanovení „tvrdomi“ vody mýdlovým roztokem. Ve druhé polovině 19. století byla již vydána řada knih zaměřených speciálně jen na analýzu vod (Kubel 1866, Wanklyn 1868 aj.) a formoval se samostatný obor chemie a technologie vody. Tento proces byl dovršen začátkem 20. století [12].

#### 3.3.2 Význam analýzy vody

Voda byla vždy zásadním materiálem důležitým pro existenci člověka. Mnoho zemí má vnitrostátní právní předpisy, které stanovují nejvyšší přípustné koncentrace pro konkrétní nečistoty v pitné vodě a často i v dalších typech vody. Vývoj v oblasti kvality vody má samozřejmě důležitý vliv na analýzu vody. S rostoucím počtem analytiků zabývajících se vodou roste i počet laboratoří pro rutinní rozborů vody. Neustále dochází ke zvyšování počtu analytických metod popsanych pro daná stanovení nečistot, a to především díky rostoucímu množství laboratoří zabývajících se vývojem a aplikací nových a/nebo zlepšováním stávajících analytických metod [36].

Řešení praktických problémů ochrany, úpravy vody a čištění odpadních vod si vyžaduje velmi přesné stanovení druhu a množství znečišťujících látek různého původu přítomných ve vodách, především také v různých stádiích jejich úpravy a čištění. Zvýšené požadavky kontroly, které si vyžaduje zhoršující se jakost pitných, povrchových a odpadních vod, požadavky hygienických orgánů, inspekce životního prostředí a průmyslových závodů, si vyžadují použití jednotných metod na odběr vzorků a na zjišťování fyzikálních, chemických a biologických vlastností vod [8].

V analytické chemii vod se při stanovení anorganických součástí vody uplatňují ve velké míře metody klasické analytické chemie, jako jsou gravimetrie a odměrná analýza s vizuální indikací bodu ekvivalence. Nejčastěji se však používají kolorimetrické a fotometrické metody. Na vyjádření celkového množství organických látek ve vodách se nejčastěji používá chemická a biochemická spotřeba kyslíku [8].

### 3.3.3 Rozsah rozborů vody

Chemický a fyzikální rozbor vody zahrnuje soubor stanovení jednotlivých chemických a fyzikálních ukazatelů. Podle rozsahu tohoto souboru stanovení se rozeznávají rozborů úplné nebo zkrácené, případně také základní, rozšířené, výběrové a provozní. Obsah jednotlivých druhů rozborů (tzn. jednotlivé ukazatele, patřící do daného druhu rozboru) nelze stanovit obecně. Výběr ukazatelů pro každý druh rozboru se vždy řídí druhem analyzované vody a účelem, pro který se rozbor vody provádí. Na účelu, k němuž má rozbor sloužit, závisí i výběr druhu rozboru, tzn. i rozsah rozboru [17]. Výčet stanovení, zahrnutých v základním a rozšířeném fyzikálním a chemickém rozboru vody, je následující:

- **Základní fyzikální a chemický rozbor vody (ZFChR)**
  - stanovení řady základních chemických a fyzikálních ukazatelů jakosti vody (např. neutralizační kapacity, RL, NL, celková mineralizace, vodivost, OH)
  - stanovení sumárních ukazatelů vody ( $C_{org}$ , CHSK, BSK, tenzidy, AOX)
  - stanovení makrosložek vody (hydrogenuhličitanů, sírany, chloridy, dusičnany, vápník, hořčík, sodík, draslík)
  - stanovení nutrietů (jednotlivé formy dusíku a fosforu)
  - stanovení některých mikrosložek vody (Fe, Mn, Al).
- **Rozšířený fyzikální a chemický rozbor vody (RFChR)**
  - stanovení uvedené v ZFChR
  - stanovení toxických kovů (např. Be, Cr, Cd, Hg)
  - stanovení specifických organických látek (např. benzen, hexachlorbenzen, tetrachlormethan, PCB, PAU) [17].

Současná praxe předpokládá, že zadavatel rozboru sám vybere ze širokého souboru všech možných ukazatelů, který mu nabízí příslušná norma či vyhláška jen ty ukazatele, které jsou pro analyzovanou vodu a účel rozboru aktuálně potřebné [17].

Pro kontrolu jakosti odpadních a zvláštních vod platila do března roku 2006 ČSN 75 7214 Kontrola odpadních a zvláštních vod, ve které bylo uvedeno několik desítek fyzikálních a chemických ukazatelů jakosti vod, jejichž hodnoty mohou být významné v konkrétních případech při hodnocení vody. U tohoto druhu vod je ovšem typické, že obsah jednotlivých ukazatelů rozboru jednotlivých odpadních vod se značně liší. Je například samozřejmé, že v OV z potravinářského průmyslu, např. z cukrovaru, nebudeme běžně pátrat po těžkých kovech nebo kyanidech, ale že neopominutelnými složkami rozboru těchto vod budou organické látky. Rozsah, ale i druh kontrolovaných ukazatelů jakosti (tedy i rozsah rozborů) těchto vod závisí proto hlavně na konkrétním druhu OV (tzn. na charakteru výrobního procesu, z kterého odpadní voda pochází) [17].

### 3.3.4 Vyjadřování výsledků chemického a fyzikálního rozboru vody

Pro vyjadřování výsledků chemického a fyzikálního rozboru všech druhů vod platí v ČR mnoho norem, které jsou stále novelizovány, a to jak v oboru „Jakosti vod“, tak v oboru „Veličiny a jednotky“. Nové poznatky vědy, zapracované v těchto normách, musí být respektovány i při vyjadřování výsledků rozboru vod.

Způsoby vyjadřování výsledků chemického a fyzikálního rozboru jsou přehledně shrnuty v Příloze č. 1. [17].

#### 3.3.4.1 Kvalitativní vyjádření výsledků rozboru vody

Stanovené složky vody lze v zápisu výsledků chemického rozboru vody vyjádřit buď symbolicky nebo slovně. *Symbolicky* se výsledky vyjadřují chemickým vzorcem (např. Na, HCO<sub>3</sub>), značkou (např.  $\Sigma c$ ,  $\Sigma \rho$ ) nebo zkratkou názvu stanovovaných látek (např. BSK, CHSK). *Slovně* se výsledky vyjadřují chemickým názvem (např. sodík, dusičnany), uzančím názvem použitého uzančícího stanovení (např. chemická spotřeba kyslíku) [17].

#### 3.3.4.2 Kvantitativní vyjádření výsledků rozboru vody

Kvantitativně se výsledky rozboru vody vyjadřují buď v *hmotnostních koncentracích*, nebo v *koncentracích látkového množství* (zkráceně: *látková koncentrace*). Hmotnostní koncentrace se uvádí značkou  $\rho$ , koncentrace látkového množství se uvádí značkou  $c$ .

Výsledky jednotlivých složek rozboru vody vyjádřené látkovou koncentrací se zpravidla vztahují k celistvým částicím iontů i molekul. Látkové koncentrace jsou často rozhodujícím údajem, který umožňuje správné hodnocení chemických, biologických a fyzikálně-chemických vlastností vody; přesto však mají stále své oprávnění i hmotnostní koncentrace.

Hodnoty fyzikálních ukazatelů rozboru se udávají v odpovídajících fyzikálních jednotkách (např. konduktivita  $\kappa$  v mS·m<sup>-1</sup>) [17].

## 3.4 Vybrané základní ukazatele vody

Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.3.3 Rozsah rozborů vody, existuje celá řada různých stanovení a záleží především na typu vody a účelu, pro který se rozbor provádí. Mezi nejzákladnější stanovení, tzn. i ukazatele vody, patří především stanovení organoleptických vlastností vody, jako je určení teploty, barvy, zákalu, pachu a chutě. Jako další významné ukazatele vody lze uvést například rozpuštěné a nerozpuštěné látky, hodnotu pH, chemickou a biologickou spotřebu kyslíku, množství tenzidů nebo obsah organického uhlíku.

### 3.5 Organoleptické vlastnosti vody

Mezi organoleptické vlastnosti vody patří *teplota, barva, zákal, pach a chuť*. Organoleptickými vlastnostmi se rozumějí takové vlastnosti, které jsou zjistitelné smyslovými orgány [12]. Některé organoleptické vlastnosti můžeme stanovit objektivně instrumentální analýzou (teplota, barva, zákal), jiné lze však stanovit pouze smyslovými orgány (pach a chuť); v takovém případě hovoříme o *senzorické analýze*. Senzorické zkoumání vody je důležité, protože některé typy sloučenin působí smyslové obtíže v koncentracích nižších, než je analytická mez stanovení [17].

#### 3.5.1 Teplota

Významnou vlastností vody je teplota, která ovlivňuje nejen rychlost průběhu chemických a biochemických reakcí v ní probíhajících, ale také rozpustnost látek a její fyzikální vlastnosti (např. hustotu, viskozitu) [19]. Většina biochemických procesů probíhá při teplotách blízkých se nule jen velmi zvolna (např. nitrifikace) [12]. V případě vzorků podzemních vod může být teplota vody v rozmezí 0 °C až 100 °C a je nezávislá na ročním období. Teplota povrchových vod kolísá v průběhu roku podle počasí a ročního období.

Teplota vypouštěných odpadních vod je závažná z hlediska posouzení tepelného znečištění recipientu [17]. Při silném znečištění (přívod odpadní vody) může být, zejména při zvýšené teplotě, rychlost samočisticího procesu tak velká, že dojde k vyčerpání rozpuštěného kyslíku, který je tímto procesem spotřebován a jeho úbytek nestačí být vyrovnáván rozpouštěním ze vzduchu. Nedostatek kyslíku neumožňuje život vyšších organismů a je i pro průběh samočisticího procesu nepříznivý [19]. U odpadních vod uvádí pražský kanalizační řád pro jednotnou a splaškovou kanalizaci teplotu odpadní vody nejvýše 40 °C a pro dešťovou vodu nejvýše 26 °C [12].

Teplota se měří vždy současně s odběrem vzorku. Měření se provádí buď přímo pod hladinou vody, nebo ve vzorkovnici ihned po odběru. Teplotu vody v potrubí měříme pomocí průtokové nádoby. Výsledky se vyjadřují ve °C a zaokrouhlují se na jedno desetinné místo [17].

#### 3.5.2 Zákal a průhlednost

Zákal vody je způsoben nerozpuštěnými a koloidními látkami anorganického nebo organického původu a stejně jako barva může být původu přirozeného (např. jílové minerály, oxidy železa, plankton aj.) nebo antropogenního [19]. Průhlednost vody je vlastností vody, která je ovlivněna barvou a zákalem; pro její stanovení se používají semikvantitativní způsoby. Stanovení průhlednosti poskytuje jen hrubou informaci o vlastnostech vody a zpravidla se doplňuje stanovením barvy a zákalu [17].

Zákal se měří kvantitativně *turbidimetry* z intenzity rozptýleného světla na koloidních částicích nebo *nefelometry* z absorpce procházejícího světla. Turbidimetrie je vhodná pro silněji zakalené vody. Výsledky stanovení zákalu se uvádějí v porovnání s kalibračním standardem, kterým bývá suspenze formazinu [12, 19].

### 3.5.3 Barva

Barvu vody způsobují rozpuštěné i nerozpuštěné látky a může být buď přirozená, nebo antropogenního původu. Čisté přírodní vody jsou téměř bezbarvé, v dostatečných hloubkách blankytně modré. Přítomností rozptýlených látek přechází barva do zelena. Huminové látky zbarvují vodu žlutě až žlutohnědě [8, 12]. Rozlišujeme barvu zdánlivou a skutečnou:

- *Zdánlivá barva vody* je barva vyvolaná rozpuštěnými a nerozpuštěnými suspendovanými látkami, stanovovaná v původním nefiltrovaném a neodstřed'ovaném vzorku.
- *Skutečná barva vody* je barva způsobená jen rozpuštěnými látkami, stanovovaná ve vzorku vody zfiltrovaném filtrem o průměrné velikosti pórů 0,45  $\mu\text{m}$  [17].

Barva odpadních vod může mít nejrozmanitější odstín. Barva vody je fyzikální indikátor čistoty povrchových a podzemních vod. Je také důležitým kritériem pro zjištění účinnosti technologického zařízení používaného na úpravu vody [8].

Pro stanovení barvy vody se používají následující metody:

- *vizuální stanovení* – slovní hodnocení posuzovaného vzorku, nebo srovnání odstínu s umělými standardy,
- *stanovení skutečné barvy optickými přístroji* – provádí se měření absorbancí v průběhu celého spektra ve viditelné oblasti [17].

### 3.5.4 Pach a chuť

Čistá voda představuje neutrální kapalinu bez barvy, vůně nebo chuti. Přítomnost vůně a chuti (nebo pouze jedné z nich) slouží jako signál nebezpečí pro spotřebitele pitné vody [20]. Většina látek, které způsobují pach vody, ovlivňují také její chuť. Chuť lze hodnotit pouze u vod zdravotně a hygienicky nezávadných. [12, 17].

Zdroje pachu rozdělujeme na primární a sekundární. Primárními zdroji pachu jsou látky tvořící přirozenou součást vody, látky biologického původu a látky obsažené ve splaškových a průmyslových vodách. Sekundární pach může voda získat v průběhu úpravy (např. při chloraci vzniká v upravené vodě charakteristický chlorfenolový pach) [8].

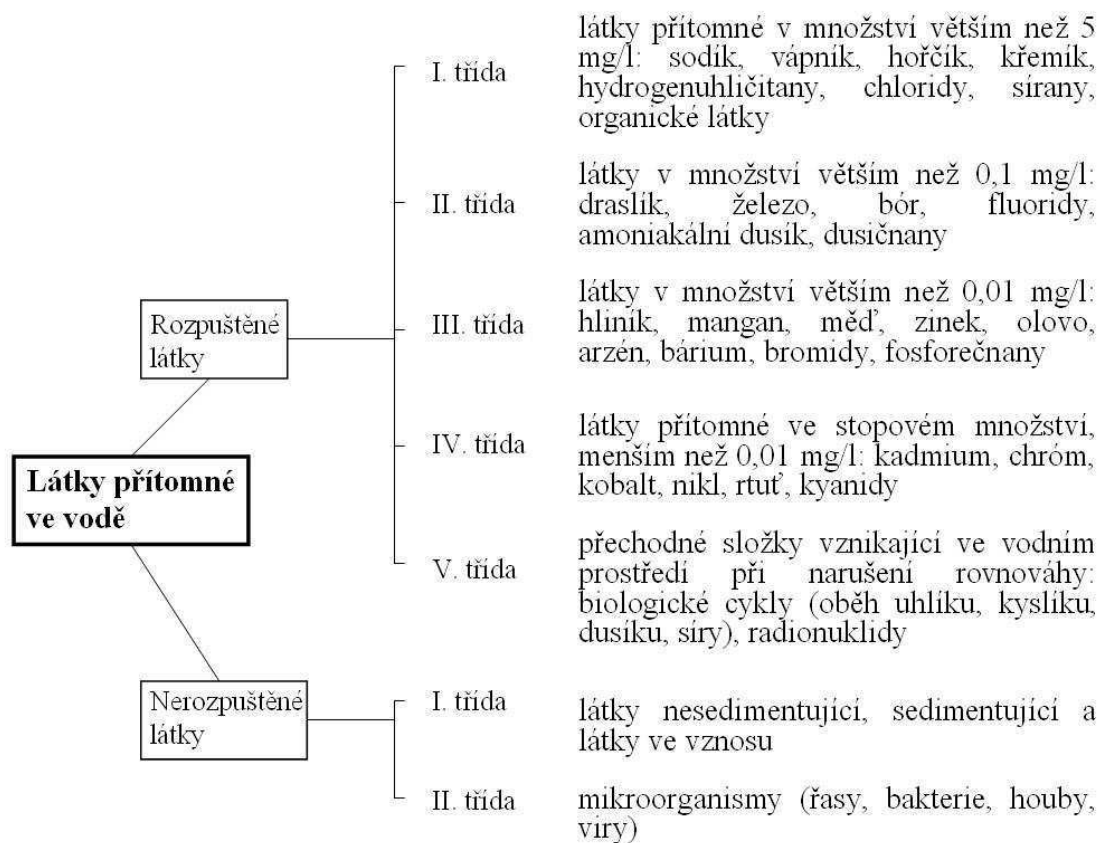
Pach a chuť jsou organoleptické vlastnosti vody, které mohou nepříznivě ovlivnit hodnocení jakosti vod. U vod povrchových se pach stanovuje přímo na místě. U vod odpadních bývá často pach způsoben jednou pachotvornou látkou [17].

## 3.6 Veškeré, rozpuštěné a nerozpuštěné látky

Z chemického hlediska rozdělujeme látky obsažené ve vodách na anorganické a organické. Z fyzikálního hlediska mohou být tyto látky přítomné jako iontově rozpuštěné (elektrolyty), neiontově rozpuštěné (neelektrolyty) anebo jako nerozpuštěné (nesedimentující, sedimentující a vzplývavé). Rozdělení látek na rozpuštěné a nerozpuštěné závisí na způsobu separace. V současnosti pokládáme za látky rozpuštěné tu část, která prošla při filtraci vody membránovými filtry o velikostí pórů 0,1 až 1,0  $\mu\text{m}$  [8].

Voda je univerzálním rozpouštědlem pro elektrolyty, koloidy i plyny; rozpustnost pevných látek je silně ovlivněna hodnotou pH a poměry redox potenciálu ve vodě. S výjimkou uhličitánů roste rozpustnost látek s teplotou [22].

Látky přítomné ve vodě je možné klasifikovat i podle jejich kvantitativního zastoupení, což je v oblasti tvorby a ochrany životního prostředí výhodné [8]. Rozdělení látek na rozpuštěné a nerozpuštěné podle kvantitativního zastoupení je znázorněno na obrázku č. 5.



**Obrázek č. 5 – Klasifikace látek přítomných ve vodách [8].**

### 3.6.1 Veškeré látky

Složky vody, přítomné ve vzorku, můžeme z fyzikálního hlediska rozdělit na látky rozpuštěné a nerozpuštěné. Součtem těchto základních dvou skupin jsou látky veškeré. Jejich stanovení patří mezi základní ukazatele chemických vlastností vody ve všech druzích vod [17].

Vzorky vody pro stanovení veškerých látek se odebírají do skleněných vzorkovnic bez chemické konzervace. Vzorky se před stanovením nefiltrují a v laboratoři se zpracovávají po předepsané homogenizaci [17].

Veškeré látky se stanovují odpařením vzorku vody na vodní lázni a sušením odparku při 105°C do konstantní hmotnosti (VL105), případně žíháním vysušeného odparku při teplotě 550°C, kdy se získá zbytek po žíhání (VL550). Výsledkem je součet koncentrací netěkavých a nerozkládajících se rozpuštěných a nerozpuštěných látek za uvedené teploty [12, 17]. Výsledky stanovení veškerých látek ve vodě se vyjadřují v mg/l [23].

### 3.6.2 Rozpuštěné látky

Rozpuštěné látky stanovené po odpaření vody a vysušení odparku patří mezi základní ukazatele jakosti vod (přírodních, užitkových i odpadních). Tento ukazatel je definován metodou stanovení a zahrnuje jak rozpuštěné látky anorganické, tak i netěkavé organické látky [25].

Stanovení rozpuštěných látek má při hodnocení chemických a biologických vlastností vody nejenom význam hydrochemický a hygienický, ale také význam legislativní, zejména při výpočtu poplatků za vypouštění odpadních vod [24].

Rozpuštěné látky jsou látky, které zůstanou ve filtrátu vzorku zfiltrovaném filtrem o střední velikosti pórů  $0,45 \mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$ , není-li určeno jinak. Rozlišují se rozpuštěné látky sušené při 105 °C (RL105) a rozpuštěné látky žíhané při 550 °C (RL550). Při analýze odpadních vod se někdy na podkladě legislativních požadavků stanovují „*rozpuštěné anorganické soli (RAS)*“ [23]. Metodu stanovení RAS lze použít pro vzorky odpadních vod s koncentrací RAS od 100 mg/l do 2 500 mg/l (při zkoušeném objemu vzorku 100 ml) [26]. Pro tyto účely se odpadní voda filtruje filtrem se střední velikostí pórů  $1,0 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$ ; další stanovení probíhá jako v případě stanovení RL550 [23].

Z fyzikálně chemického hlediska se za skutečně rozpuštěné látky, které jsou přítomné v pravých roztocích, považují takové ionty nebo molekuly, jejichž rozměr se pohybuje až v jednotkách nm. Látky, které jsou přítomny ve formě částic velikosti od jednotek nm až do 1  $\mu\text{m}$ , se nazývají látky koloidně dispergované. Protože však filtrace vzorku vody filtry s velikostí pórů v jednotkách nm je časově velmi náročná, byla v hydrochemii obecně přijata dohoda, že za tzv. „rozpuštěné látky“ se budou považovat látky, které projdou filtrem se střední velikostí pórů  $0,45 \mu\text{m}$  [25].

- **RL105** – Stanovení rozpuštěných látek sušených při 105 °C  
Již od minulého století je mírou veškerých rozpuštěných anorganických látek ve vodách experimentální gravimetrické stanovení tzv. rozpuštěných látek (odparku). Odměřený objem vody se po filtraci odpařuje na vodní lázni do sucha, odparek se suší při 105 °C do konstantní hmotnosti a zvaží.
- **RL550** – Stanovení rozpuštěných látek žíhaných při 550 °C  
Pro odhad rozpuštěných anorganických látek u vod více organicky znečištěných je nezbytné organické látky předem odstranit. Pro stanovení RL, především v odpadních vodách, bylo navrženo žíhání odparku při teplotě 550 °C [24].

### 3.6.3 Nerozpuštěné látky

Pod pojmem nerozpuštěné látky rozumíme tuhé látky, odstranitelné filtrací nebo odstředěním za určených podmínek [17]. V zahraniční literatuře se často vyskytuje slovní spojení stanovení suspendovaných látek. Pod pojmem suspendované látky se obvykle rozumí látky, které volně sedimentují, a tím nezahrnují koloidní disperze. Nerozpuštěné látky jsou širším pojmem, protože zahrnují i látky koloidně dispergované. Diferenciace závisí na velikosti pórů použitého filtru. Hranice mezi suspendovanými a nerozpuštěnými látkami není přesně dána. Obvykle se uvádí velikost částic 0,5  $\mu\text{m}$ , ale někdy také 1  $\mu\text{m}$ . Proto při volbě filtrů se střední velikostí pórů blízké tomuto rozmezí se stanovují nejenom látky skutečně suspendované, ale i část látek koloidně dispergovaných [27].

Mezi NL patří v přírodních a užitkových vodách například různé hlinitokřemičitany, hydratované oxidy kovů (nejčastěji železa, manganu a hliníku), fytoplankton, zooplankton, tuky, oleje aj. U průmyslových odpadních vod přicházejí v úvahu další specifické anorganické i organické nerozpuštěné látky. NL se dělí na usaditelné, neusaditelné a vzplývavé [12].

Nerozpuštěné látky jsou látky, které zůstanou na filtru se střední velikostí pórů 0,45  $\mu\text{m}$ , pro praktické účely je však poréznost těchto filtrů příliš malá, a proto se používají filtry o větší poréznosti. Pro účely výpočtu poplatků za vypouštění vod do vod povrchových se používají filtry o střední velikosti pórů 1,0  $\mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$  [23].

Vzorky vody se odebírají do skleněných vzorkovnic, v laboratoři se po předepsané homogenizaci přefiltrují filtrem s vhodnou velikostí pórů a pro další analýzu se používá podíl zachycený na filtru [17]. Vzorky vody však nebývají stabilní, což znamená, že koncentrace nerozpuštěných látek závisí na době uchování, způsobu dopravy, hodnotě pH a dalších okolnostech. Výsledky získané u nestabilních vzorků by měly být interpretovány s opatrností. Stanovení také ruší plovoucí oleje a další s vodou nemísitelné organické kapalné látky [27].

Hodnota nerozpuštěných látek se získává vysušením filtru se zachycenými nerozpuštěnými látkami v sušárně při 105 °C (NL105) do konstantní hmotnosti, nebo se zjišťuje zbytek po žíhání. Ten se získá žíháním vysušeného filtru při teplotě 550 °C (NL550) [17]. Výsledky stanovení se uvádějí v mg/l.

V případě odpadních vod patří stanovení obsahu rozpuštěných a nerozpuštěných látek mezi základní ukazatele chemického složení vod. Ukazatele rozpuštěné anorganické soli (RAS) a nerozpuštěné látky (NL) jsou podle zákona ČR č. 58/1998 Sb. o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových zařazeny mezi zpoplatněné ukazatele. Vyhláška Ministerstva životního prostředí ČR č. 47/1999 Sb., kterou se uvedený zákon provádí, uvádí pro ukazatele RAS stanovení RL550 a pro ukazatele NL stanovení NL105 [17, 28].

### 3.7 Hodnota pH

ČSN ISO 10523 definuje *pH* jako míru aktivity vodíkových iontů v roztoku, a *hodnotu pH* jako záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů, vyjádřené v molech na litr [29]. Tato hodnota je ovlivněna přítomností kyselin a zásad. Soli silných zásad a slabých kyselin (např. uhličitany alkalických kovů) vedou ke zvýšení pH, zatímco soli slabých bází a silných kyselin pH snižují. V přírodní vodě se hodnota pH obvykle pohybuje v rozmezí 6,5 až 8,5. Přítomnost volného oxidu uhličitého nebo humusu pH snižuje [30].

Hodnota pH je jeden z nejcitlivějších ukazatelů rovnovážných stavů v přírodních vodách. Je důležitou veličinou na posuzování kyselosti nebo zásaditosti vody a je mírou obsahu látek, které ji způsobují [8]. Měření hodnoty pH vody je velmi důležité u mnoha druhů vzorků. Vysoké, ale i nízké hodnoty pH působí toxicky na vodní organismy a to buď přímo, nebo nepřímo. Ukazatel pH je nejvýznamnější parametr používaný k posuzování korozivních vlastností vodního prostředí. Má také význam pro účinné provozování úpravárenských pochodů a jejich řízení (např. flokulace a dezinfekce chlorem), řízení schopnosti pitných vod rozpouštět olovo a pro biologické čištění odpadních vod nebo jejich vypouštění [29].

Hodnota pH a oxidačně-redukční potenciál významně ovlivňují chemické a biochemické procesy ve vodách; na základě toho mají u vod mimořádnou důležitost. Proto je stanovení hodnoty pH nezbytnou součástí každého chemického rozboru vody. Umožňuje rozlišit jednotlivé formy výskytu některých prvků ve vodách [12].

Měření pH se provádí prakticky u všech druhů vod. Stanovení hodnoty pH se provádí různými metodami, počínaje jednoduchými způsoby při užití indikátorových papírků, barevných indikátorů, a konče složitějšími elektrometrickými metodami [17]. Stanovení je založeno na měření rozdílu potenciálů elektrochemického článku vhodným pH metrem. Vzhledem k disociační rovnováze závisí hodnota pH vzorku také na teplotě. Proto se při měření hodnoty pH vždy uvádí teplota vzorku [29].

### 3.8 Chemická spotřeba kyslíku

Chemická spotřeba kyslíku (oxidovatelnost) je mírou obsahu látek schopných chemické oxidace. Stanovení slouží především k informaci o sumární koncentraci látek organických, vliv oxidace určitých anorganických látek lze vhodně voleným postupem vyloučit [31]. CHSK patří proto mezi nespecifické ukazatele vody a její hodnota (stanovená nepřímým skupinovým stanovením) slouží k odhadu organického znečištění vody [17].

Výsledek stanovení se udává v množství kyslíku, které je ekvivalentní spotřebě použitého oxidačního činidla a vyjadřuje se v mg/l, u odpadních vod s velkým znečištěním v g/l [17, 31].

Hodnota chemické spotřeby kyslíku je nedílnou součástí každého rozboru všech druhů vod a patří mezi nejdůležitější stanovované hodnoty:

- při rozboru pitné vody
- při kontrole jakosti a při klasifikaci jakosti povrchových vod
- při kontrole odpadních a zvláštních vod

- při vypouštění splaškové a městské odpadní vody a při vypouštění průmyslové odpadní vody obsahující organické látky (závazný stanovený ukazatel, jeden z devíti ukazatelů, které jsou u odpadních vod zpoplatněny) [17].

V dnešní době se pro stanovení CHSK používají jen dvě, nyní už klasické metody. Jako oxidační činidlo se používá při jedné metodě manganistan draselný (CHSK<sub>Mn</sub>), a při druhé metodě dichroman draselný (CHSK<sub>Cr</sub>) [17]. Stanovení CHSK<sub>Cr</sub> se používá pro rozbor všech druhů vod (pitných, povrchových i odpadních – pro první dvě teprve krátkou dobu), kdežto CHSK<sub>Mn</sub> jen pro vodu pitnou a povrchovou [19]. Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanovou metodou patří k základním vodohospodářským analýzám, avšak vzhledem k časové náročnosti stanovení a spotřebě drahých a toxických chemikálií (soli Ag, Hg) se dnes rozvíjejí alternativní metody stanovení CHSK<sub>Cr</sub>, jako je například použití mikrovláknové metody [32].

### 3.8.1 Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem draselným

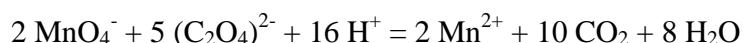
Původní metodu navrhl v roce 1866 Kubel a jednalo se o první metodu pro sumární stanovení organických látek ve vodách. CHSK<sub>Mn</sub> je dosud používána při analýze pitných, podzemních a povrchových vod, i když i zde je postupně nahrazována metodou dichromanovou. Zásadně se nepoužívá při analýze odpadních vod [12].

Principem stanovení je metoda založená na oxidaci oxidovatelných látek obsažených ve vzorku vody manganistanem draselným v okyseleném prostředí (kyselinou sírovou). Oxidace musí probíhat 10 minut při teplotě 96 °C až 98 °C, přičemž spotřeba manganistanu nesmí být větší než 60 % přidaného množství manganistanu. Úbytek manganistanu, tj. množství spotřebované na oxidaci oxidovatelných látek, se zjistí odměrným manganometrickým stanovením. Po ukončené oxidaci se do reakčního roztoku přidá známé množství standardního odměrného roztoku šťavelanu sodného, jehož přebytek (který je ekvivalentní množství manganistanu, spotřebovaného na oxidaci oxidovatelných látek ve vzorku) se stanoví titrací odměrným roztokem manganistanu [17]. Při stanovení probíhají následující reakce:

- a) při oxidaci oxidovatelných látek ve vzorku vody:



- b) po přidavku šťavelanu sodného do reakční směsi a při zpětné titraci šťavelanu sodného manganistanem draselným:



Výhodou metody je její relativní jednoduchost, krátká doba provedení a malá spotřeba činidel, v podstatě málo závadných z hlediska bezpečnosti. Stanovení ruší přítomnost chloridů v koncentracích větších než 300 ml/l. Hlavní nevýhodou této metody je nízký stupeň oxidace většiny organických látek [12].

### 3.8.2 Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem draselným

Poprvé navrhli dichroman draselný pro sumární stanovení organických látek ve vodě roku 1926 Adeney a Dawson. Muers v roce 1936 navrhl katalyzovat oxidaci síranem stříbrným (tím se podstatně rozšířil počet oxidujících se organických látek). Moor a kolektiv pak vypracovali v 50. letech postup, který je dnes možné označit jako klasický [12].

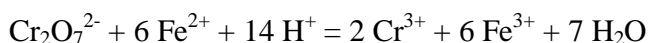
Chemickou spotřebu kyslíku dichromanem (popsanou v ČSN ISO 6060) lze považovat za přibližnou míru (odhad) teoretické spotřeby kyslíku (TSK), tj. za hmotnost kyslíku, který je spotřebován na úplnou chemickou oxidaci organických látek ve vodě, a to na výsledné anorganické zplodiny. Značný počet organických sloučenin je oxidován v rozmezí 90 % až 100 %. Ve vodách, kde tyto sloučeniny převažují, jako jsou například městské odpadní vody, je hodnota  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  reálnou mírou TSK. U ostatních vod, které obsahují velký počet dalších látek obtížně oxidovatelných, není hodnota  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  úplnou mírou TSK. To se může týkat některých průmyslových odpadních vod. Proto význam hodnoty  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  závisí na složení zkoušené vody [33].

Principem stanovení je metoda založená na oxidaci organických látek ve vodě dichromanem draselným [17]. Zkoušený objem vzorku vody se vaří pod zpětným chladičem po stanovenou dobu s dichromanem draselným o známé hmotnosti za přítomnosti síranu rtuťnatého a za katalytického působení stříbrných iontů v silně koncentrovaném roztoku kyseliny sírové. Během stanovené doby se část dichromanu redukuje přítomnými oxidovatelnými látkami. Zbylý dichroman se titruje roztokem síranu diamonno-železnatého. Hodnota  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  se vypočte z množství redukovaného dichromanu [33]. Při stanovení probíhají následující reakce:

- a) při oxidaci organických látek:



- b) při titraci dichromanu odměrným roztokem síranu diamonno-železnatého:



Metoda založená na oxidaci organických látek ve vodě dichromanem draselným se používá pro stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  ve všech druzích vod, nejen pro vodu pitnou a povrchovou (jak tomu je u stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ), ale hlavně také pro vodu odpadní.

Při stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  se spotřebovává kyselina sírová a další drahé a toxické chemikálie. Snaha snížit tuto spotřebu chemikálií a snížit stanovitelné hodnoty  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  vedla k vypracování různých modifikací, z nichž se v ČR nejvíce rozšířila semimikrometoda [12].

### 3.8.2.1 Stanovení $CHSK_{Cr}$ metodou ve zkumavkách

Stanovení  $CHSK_{Cr}$  metodou ve zkumavkách je podrobně popsána v ČSN ISO 15705 [34]. Zkouška je empirická a je použitelná pro jakýkoli vzorek vody, včetně splaškových a průmyslových odpadních vod.

Metoda je použitelná pro neředěné vzorky vody mající hodnoty  $CHSK_{Cr}$  až do 1 000 mg/l a koncentraci chloridů nepřesahující 1 000 mg/l. Vzorky s vyšší hodnotou  $CHSK_{Cr}$  vyžadují zředění. Touto metodou se oxidují téměř všechny organické látky a většina redukcí anorganických látek [34].

Podstatou zkoušky je oxidace vzorků vody za standardních podmínek mineralizací s kyselinou sírovou a dichromanem draselným za přítomnosti síranu stříbrného a síranu rtuťnatého. Stříbro působí jako katalyzátor pro oxidaci odolnějších organických látek. Rtuť zmenšuje rušivé vlivy způsobené přítomností chloridů. Množství dichromanu spotřebovaného pro oxidaci vzorku se stanoví měřením absorbance vzniklého  $Cr^{3+}$  při vlnové délce  $600 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$  v koncentračním rozmezí  $CHSK_{Cr}$  až do 1 000 mg/l. Absorbance se měří přímo ve zkumavce, která je současně kyvetou, a přepočítává se na hodnoty  $CHSK_{Cr}$ . Pro vzorky, které jsou po mineralizaci zakalené a atypicky zbarvené, se použije titrace odměrným roztokem síranu diamonno-železnatého [34].

### 3.8.2.2 Komerční zkumavkové soupravy pro stanovení $CHSK_{Cr}$

Existuje řada komerčních zkumavkových souprav pro stanovení  $CHSK_{Cr}$  fotometrickou metodou. Obvykle se používá objem vzorku 2 ml až 3 ml. Je důležité přesně postupovat podle pokynů výrobce dodávaných s příslušnou soupravou [34]. Jako příklad dodavatele těchto souprav lze uvést společnost Merck Chemicals, která poskytuje širokou nabídku produktů. Mezi tyto produkty patří i systém Spectroquant<sup>®</sup>, který nabízí kompletní řešení: více než 130 testovacích souprav, vhodné fotometry pro různé aplikace, certifikáty kvality a také testovací činidla, určená pro zdokumentování celého procesu a kontrolu výsledků [35].

Uživatelé těchto souprav musí zjistit, zda je v dané soupravě zajištěna přítomnost síranu rtuťnatého pro potlačení vlivu chloridů a síranu stříbrného jako katalyzátoru pro oxidaci. Většina výrobců dodává také soupravy bez síranu rtuťnatého. Ty však nelze považovat za vhodné při stanovení  $CHSK_{Cr}$  odpadních vod.

Fotometrické měření nemá být použito pro vzorky, které jsou po mineralizaci viditelně zakalené a/nebo atypicky zbarvené. V těchto případech má být použita alternativní titrační metoda. Pro většinu vzorků odpadních vod je ale fotometrické měření vhodné [34].

### 3.9 Tenzidy

Termín tenzidy je v celé Evropě používán pro *povrchově aktivní látky*. V českém názvosloví se v současné době tyto látky označují zkratkou PAL [17].

Tenzid je organická látka, která je schopna se hromadit již při nízké koncentraci na fázovém rozhraní a tím snižovat mezifázovou energii soustavy [38]. Toto chování je způsobeno tím, že povrchově aktivní molekula obsahuje dvě strukturně odlišné části, z nichž jedna je hydrofilní (polární), zatímco druhá je hydrofobní (nepolární). U velké většiny tenzidů je hydrofobní částí uhlovodíkový řetězec, který má obvykle průměrnou délku  $C_{12} - C_{18}$  a může zahrnovat aromatického jádro [37]. Ve všech aplikacích se využívá této vlastnosti molekul tenzidu shlukovat se a tvořit tak struktury, zvané micely. Tvorbu micel umožňuje právě struktura molekuly tenzidu s jedním koncem nepolárním a druhým polárním. Ve vodném prostředí se v micelách tenzidy orientují nepolárním řetězcem dovnitř micely a polární skupinou ven [40].

Synteticky připravené tenzidy se nazývají také *saponáty*. Termínem *detergenty* se označují čisticí a prací prostředky, které kromě tenzidů obsahují ještě další přísady (aktivní plniva, barviva a parfémy) [44]. Tenzidy jsou hlavní součástí pracích, čisticích, emulgačních a dispergačních prostředků [12]. Tenzidy používané v praxi pro výrobu detergentů jsou téměř vždy směsí mnoha organických i anorganických sloučenin. Z tohoto důvodu se používají místo chemických názvů běžně technické a komerční názvy. Řada tenzidů se také označuje zkratkami [38].

Vlastnosti tenzidů vyplývají především z jejich povrchově aktivních vlastností, které jsou příčinou pění vody, z jejich sorpčních schopností (hromadění v čistírenských kalech a sedimentech) a z toxicity některých typů. Pokud se týká detergentů jako celku, pak se k uvedeným negativním projevům řadí i eutrofizující účinek eventuálně přítomných polyfosforečnanů. Ostatní aktivační přísady se dosud negativně neprojeví [12].

Předpisy upravují maximální koncentrace tenzidů ve vodách spíše z hlediska estetického, hlavně však z důvodu pění vody. Tenzidy fungují jako dispergátory nežádoucích organických sloučenin ve vodě, zvyšují hydrataci aktivovaného kalu a jejich pění zabraňuje účinnému provzdušňování vody, což v souhrnu snižuje účinnost biologického čištění vody a to způsobuje značné problémy, například v ČOV [43]. Přítomnost jakéhokoli druhu tenzidu v přírodních vodách, a to jak v povrchových, tak hlavně v podzemních vodách, indikuje znečištění odpadní vodou. Obsah tenzidů by se měl stanovovat ve všech druzích vod. Vzhledem k velké produkci i širokému použití to platí zvláště pro tenzidy aniontové a neiontové [17].

Druhů tenzidů je celá řada a jejich vývoj není zdaleka ukončen. Výrobci se snaží vyvíjet nové tenzidy, které by splňovaly nejenom specifické technické požadavky z hlediska jejich aplikace, ale i požadavky na snadnou biologickou rozložitelnost. Ukazuje se, že po přechodu na výrobu většinou biologicky dobře rozložitelných tenzidů nejsou již v současné době povrchově aktivní látky významným kontaminantem přírodních, užitkových a dokonce ani městských odpadních vod. Proto v současné době není stanovení tenzidů v přírodních, užitkových a městských odpadních vodách povinnou součástí chemického rozboru [12].

### 3.9.1 Rozdělení tenzidů

Z chemického hlediska se tenzidy dělí na *aniontové* (anionaktivní, anionické), *kationtové* (kationaktivní, kationické), *neiontové* (neionogenní, neionické) a *amfolytické* (amfoterní) [12].

#### 3.9.1.1 Aniontové tenzidy

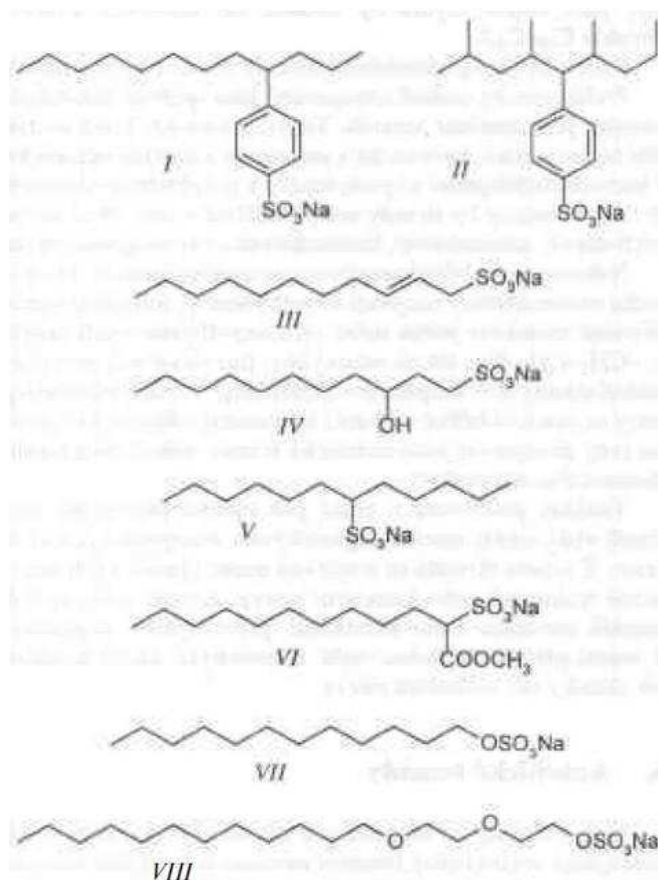
Aniontové tenzidy jsou povrchově aktivní látky, ve kterých nese hydrofilní část záporný náboj [37]. Aniontové tenzidy tvoří zhruba 50 % všech povrchově aktivních látek používaných v Evropě a přibližně 60 % aplikovaných ve Spojených státech amerických. V odstraňování částic jsou účinnější než jiné povrchově aktivní látky. Jsou oblíbené pro výrobu pracích práškových detergentů [41].

Nejrozšířenějším aniontovým tenzidem je poměrně dobře biologicky rozložitelný lineární natrium-sek-alkylbenzensulfonát (LAS), který nahradil do poloviny šedesátých let používaný a velmi špatně biologicky rozložitelný rozvětvený alkylbenzensulfonát. Lze předpokládat, že LAS zůstane ještě řadu let základním tenzidem pro detergenty, tzn. práškové prací prostředky a kapalné mycí a prací prostředky. Dalšími, velmi často používanými aniontovými tenzidy jsou například a-olefinsulfonáty (AOS), které se používají především do kapalných mycích prostředků. Parafinsulfonáty nebo přesněji sekundární alkansulfonáty (SAS) mají nízkou detergenční účinnost, ale výbornou smáčecí účinnost, a proto je jejich hlavní oblast použití v kapalných pracích, mycích a smáčecích prostředcích.

Dalším příkladem aniontových tenzidů jsou natrium-alkylpolyglykolsulfáty („alkylethersulfáty“, AES); hlavní oblast jejich použití je v kapalných mycích prostředcích (pro ruční mytí nádobí), kde jsou buď hlavním tenzidem, nebo jako vedlejší tenzid (vedle LAS). Další jejich aplikace je v kosmetických prostředcích, vlasových a tělových šamponech, tekutých mýdlech a koupelových pěnách. Ve většině těchto kosmetických mycích prostředků jsou obsaženy natrium- nebo méně často amonium-alkylpolyglykolsulfáty. Většinou se používají oligomery s dvěma až třemi oxyethylenovými skupinami, které jsou dobře snášeny pokožkou [38]. Struktura všech výše zmíněných a některých dalších aniontových tenzidů je znázorněna na obrázku č. 6.

#### **Mýdla**

Nejstaršími a nejdéle používanými aniontovými tenzidy jsou mýdla [38]. Jako suroviny pro výrobu mýdla se používají sodné soli vyšších karboxylových kyselin (přírodní tuky a oleje, zejména živočišné tuky jako je vepřové sádlo; z olejů například kokosový olej, olej z palmových jader, arašídový olej, a dokonce i olivový olej) [42]. Pro výrobu kusových mýdel se nejlépe hodí nasycené mastné kyseliny s nerozvětveným uhlíkatým řetězcem  $C_{10} - C_{18}$ . Nenasycené mastné kyseliny se používají zejména pro výrobu mazlavých draselných mýdel. Tukový průmysl vyrábí velké množství mýdel různých druhů (např. draselná, glycerolová, fenolová aj.) [44]. Mýdlo je také obsaženo jako vedlejší tenzid v práškových pracích prostředcích, kde kromě toho působí i jako odpěňovač ( $C_{18} - C_{22}$ ) [38].



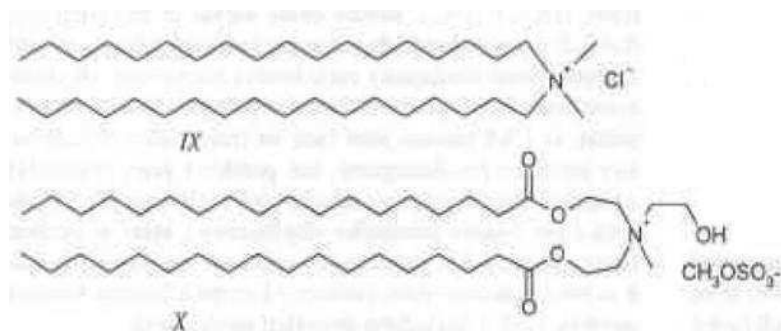
- I – natrium-sek-alkylbenzensulfonát (LAS)  
 II – rozvětvený alkyl-benzensulfonát  
 III – alkensulfonát  
 IV – hydroxyalkansulfonát  
 V – parafinsulfonát (sekundární alkansulfonát)  
 VI – methylestersulfonát (MES)  
 VII – natrium-alkylsulfát (AS)  
 VIII – natrium-alkylpolyglykolsulfát („alkylétersulfáty“, AES)

Obrázek č. 6 – Příklady aniontových tenzidů [38].

### 3.9.1.2 Kationtové tenzidy

Kationtové tenzidy se vyrábějí v menším rozsahu a jejich význam spočívá především v dezinfekčních a antiseptických účincích [44]. Jejich biologická rozložitelnost je v porovnání s aniontovými tenzidy obecně horší. Téměř u všech kationtových tenzidů je kationem kvartérní dusíkový atom, což znamená, že tyto kationtové tenzidy jsou kvartérní amoniové soli, a to chloridy nebo methosulfáty (viz. obrázek č. 7). Soli alkylaminů jsou rovněž kationtovými tenzidy, avšak pouze v kyselé oblasti; při středních a vyšších hodnotách pH ztrácejí kationtový charakter (sůl aminu přechází na amin, který se vyloučí z roztoku) [38].

Kationtové tenzidy mají především účinky dispergační a mikrobicidní (používají se jako antiseptika a deodoranty), dále vykazují změkčovací a antistatické účinky na textilní vlákna (jsou součástí avivážních a máchacích prostředků) [12]. Kationtové tenzidy se dále používají do kondicionačních přípravků pro vlasovou kosmetiku [38].



IX – dimethyldistearylamonium-chlorid

X – hydroxyethyl-methyl-bis-(stearyloxyethyl)amonium-methosulfát

Obrázek č. 7 – Příklady kationtových tenzidů [38].

### 3.9.1.3 Amfolytické tenzidy

Amfolytické (amfoterní) tenzidy jsou charakterizovány přítomností dvou hydrofilních skupin, kyselé (karboxylové, sulfoskupiny) a zásadité (aminoskupiny nebo amoniové skupiny), které molekule udělují amfoterní charakter. V alkalickém prostředí se chovají jako aniontové a v kyselém jako kationtové tenzidy [12].

Nepostradatelnou součástí dnešních receptur šamponů je 1-(3-lauroylaminopropyl)-1,1-dimethylacetobetain. Jeho kombinace s alkylnpolyglykolsulfátem tvoří tenzidový základ téměř veškerých kosmetických mycích prostředků, tj. vlasových i tělových šamponů, tekutých mýdel a koupelových pěn. Kromě toho se tato kombinace tenzidů používá jako hlavní nebo jako vedlejší tenzidový systém v mycích prostředcích na nádobí [38].

### 3.9.1.4 Neiontové tenzidy

Neiontové tenzidy obsahují jako polární skupiny aminoskupiny, etherické a hydroxylové skupiny, které tvoří s molekulami vody vodíkové můstky, což umožňuje rozpustnost těchto látek ve vodě. Základními surovinami pro jejich výrobu jsou vyšší mastné kyseliny, vyšší alkoholy a alkylnfenoly [44].

Hlavními zástupci neiontových tenzidů jsou oxyethylenáty (AE) mastných kyselin, které jsou další základní složkou práškových pracích prostředků. Oxyethylenáty se rovněž používají jako emulgátory v kosmetice a dalších odvětvích. V posledních letech se aplikují v nepěnivých mycích a pracích prostředcích oxyethylenáty, které mají na konci oxyethylenového řetězce oxybutylenové skupiny. Právě toto hydrofobnější ukončení hydrofilní části molekuly zajišťuje sníženou pěnovost uvedených neiontových tenzidů [38].

Vedle oxyethylenátů se řadí mezi neiontové tenzidy polyhydroxysloučeniny, jejichž hydrofobní i hydrofilní část je na bázi obnovitelných surovin (alkylnpolyglykosidy) a významnou skupinou neiontových tenzidů jsou také aminoxidy (např. tetradecyldimethylaminoxid) [38].

### 3.9.2 Metody stanovení tenzidů

Pro stanovení tenzidů ve vodách je k dispozici celá řada analytických metod. Jako příklad lze uvést především spektrometrické metody (např. spektrofotometrie, spektrofluorometrie, AAS), chromatografické metody, elektromigrační a elektrochemické metody nebo kapilární zónovou elektroforézu. Ke stanovení tenzidů se také často používá mobilní analytika s fotometrickou koncovkou.

Analytické stanovení tenzidů ve vodách může provázet řada problémů. Hlavní problém obecně spočívá v rozsáhlém spektru vyráběných a používaných tenzidů. Byly proto vypracovány analytické metody, kterými se stanovuje sumární obsah jednotlivých druhů a skupin tenzidů (jedná se o skupinová stanovení jednotlivých druhů tenzidů). Výsledky skupinových stanovení všech druhů tenzidů se udávají jako hmotnostní koncentrace zvoleného standardu v mg/l a proto i hodnota výsledku stanovení významně závisí na zvoleném standardu [17].

#### 3.9.2.1 Stanovení aniontových tenzidů

Koncentrace aniontových tenzidů, oproti ostatním druhům tenzidů, se ve vodách sleduje běžně [39]. Přírodní a syntetické aniontové tenzidy mohou být stanoveny jako aktivní látky reagující s methylenovou modří (MM). Výsledky se vyjadřují sumárním ukazatelem MBAS (methylene blue active substance); metoda je popsána normou ČSN EN 903 [46]. Tato metoda má dobrou reprodukovatelnost a postihuje řádově desítky mg/l, což jsou běžné hodnoty aniontových tenzidů ve vodách [39]. Při spektrofotometrických stanoveních aniontových tenzidů je hlavní nevýhodou použití trichlormethanu, který je toxický a je potenciálně karcinogenní látkou [17].

#### 3.9.2.2 Stanovení kationtových tenzidů

Pro sumární stanovení kationtových tenzidů byla vypracována řada spektrofotometrických metod, založených na reakci kationtového tenzidu s aniontovým barvivem za tvorby barevného iontové asociátu, extrahovatelného do trichlormethanu (obdobný princip stanovení jako u aniontových tenzidů s MM) [17]. Nejčastěji se uvádějí dvě spektrofotometrické metody – s bromfenolovou nebo disulfínovou modří. Obě tyto metody však podléhají rušivým vlivům a jejich užití není příliš rozšířeno. Koncentrace kationtových tenzidů v odpadních vodách nebývá vysoká, a proto se jejich stanovení nevěnuje taková pozornost [39].

#### 3.9.2.3 Stanovení neiontových tenzidů

V literatuře je popsána celá řada analytických metod skupinového stanovení neiontových tenzidů; většina z nich je založena na vlastnostech poly(oxyethylen)ového (poly(oxyalkylen)ového) řetězce. Probíhající reakce však nejsou zcela specifické, stejnou reakci vykazují kationtové tenzidy, alkaloidy a další látky. Je tedy zřejmé, že metody stanovení neiontových tenzidů nelze použít bez předchozí separace. Byly vyvinuty postupy extrakční, sublatační a chromatografické; pro potlačení vlivů ostatních druhů tenzidů se používají iontoměniče. Ke stanovení jednotlivých neiontových tenzidů se nejčastěji používají chromatografické metody [39].

Pro stanovení neiontových tenzidů lze použít metodu specifikovanou v normě ISO 7875-2. Předmětem této normy je stanovení nízkých koncentrací látek aktivních k bismutu (BiAS), tj. neiontových povrchových látek typu aduktů s alkylfenoly a alkoholů s alkylenoxidem, pokud je lze separovat vytěsněním a vysrážet Dragendorffovým činidlem. Metoda je vhodná pro stanovení v odpadní surové a vyčištěné vodě pocházející z městských čistíren i v průmyslových odpadních vodách [45].

### 3.9.3 Mobilní analytika

Principem mobilní analýzy je chemická reakce mezi sledovanou látkou a chemickým činidlem za vzniku barevného komplexu. Podle stupně zbarvení barevného komplexu lze pak různými metodami určit koncentraci sledované látky ve vzorku. Výhodou mobilní analytiky je rychlost a přesnost stanovení, možnost provádět analýzu přímo na místě odběru a snadná manipulace [47]. Příkladem použití testů mobilní analytiky může být stanovení CHSK nebo také stanovení koncentrace tenzidů.

Rozlišujeme tři typy testů mobilní analytiky:

- **Aquaquant**<sup>®</sup> – jsou testy, které se používají pro stanovení velmi nízkých koncentrací. Pro zvětšení přesnosti je u těchto testů používán slepý vzorek. Detekční limit těchto testů je až 0,01 mg/l. Testy Aquaquant<sup>®</sup> jsou vhodné především pro sledování kvality pitných, minerálních a povrchových vod.
- **Microquant**<sup>®</sup> – jedná se o robustní hotové testy s barevným komparátorem, což je barevný kotouč s průhledy a barevnými filtry s kalibrovaným zbarvením. Testy jsou vhodné do provozu a mají jednoduché provedení.
- **Spectroquant**<sup>®</sup> – jsou testy, které se vyznačují vysokou přesností a kvalitou výsledků a také širokou škálou možností. Z hlediska vlastností provedení jsou testy Spectroquant<sup>®</sup> rozlišovány na:
  - a) *Testy kyvetové* – reakce i vlastní fotometrické stanovení probíhá v jedné kyvetě. Vždy minimálně jedna látka je již obsažena v kyvetě, do které se dává vzorek. Je-li nutné v průběhu rozboru přidávat nějakou další látku, pak je i ta součástí balení testu. Po uplynutí reakční doby je kyveta podrobena fotometrickému stanovení. Součástí každého kyvetového testu je i tzv. slepý pokus.
  - b) *Testy reagenční* – obsahem reagenčních testů jsou všechna činidla potřebná k provedení stanovení daného parametru a to ve formě, v jaké jsou přidávána ke vzorku. Vlastní fotometrické měření pak probíhá v kyvetách hranolových. Ve srovnání s kyvetovými testy mají reagenční testy větší množství možných stanovení [47, 48].

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Odběr vzorků

Pro splnění cíle této diplomové práce, kterým je posouzení účinnosti zařízení na úpravu odpadní vody kosmetického výrobního závodu Dermacol a.s., byly provedeny odběry odpadní vody v tomto areálu. Posuzovaným zařízením, které se mimo jiné používá ve výrobním závodu na úpravu odpadní vody, je ultrafiltrace. Odběr vzorků byl proveden na třech vzorkovacích místech A, B a C (viz. obrázek č. 8). Odběrové místo A značí místo pro odběr vzorků vody před ultrafiltrací a místo B je místem pro odběr OV upravené ultrafiltrací. Tato dvě odběrové místa jsou znázorněna na obrázku č. 2 a na obrázku č. 4. Z odběrového místa C (výpusť OV) byla odebrána výsledná odpadní voda odváděná z výrobního závodu, která je napojena na městskou kanalizační síť, znázornění místa C je patrné na obrázku č. 2.



*Odběrové místo A – OV před UF*



*Odběrové místo B – OV po UF*



*Odběrové místo C – odběr OV z výpustě do městské kanalizační sítě*



**Obrázek č. 8 – Místa pro odběr vzorků odpadní vody A, B a C.**

Vzorky vody byly odebírány do skleněných vzorkovnic z čirého skla o objemu 250 ml. Vzorkovnice byly plněny tak, aby pod uzávěrem zůstal volný prostor potřebný k protřepání obsahu láhve před stanovením rozpuštěných a nerozpuštěných látek.

Stanovení hodnoty pH, rozpuštěných a nerozpuštěných látek bylo provedeno ihned po odběru, pro stanovení CHSK a tenzidů byly vzorky uchovávány v lednici při teplotě do 4 °C.

## 4.2 Posouzení organoleptických vlastností

Stanovení organoleptických vlastností bylo prováděno senzoricou analýzou, bez použití instrumentální analýzy. Důraz byl kladen především na posouzení barvy a zákalu. Hodnocení se provádělo přímo ve vzorkovnicích z čirého skla, a to bezprostředně po odběru odpadní vody.

Teplota vzorkované vody byla závislá na teplotě sanitačních vod používaných na varně v den odběru vzorků. Jelikož se k výplachům zařízení na varně používají především výplachové vody s vyšší teplotou, tak i teplota vzorků se pohybovala ve vyšších hodnotách. Ultrafiltrace na teplotu vody neměla téměř žádný vliv.

Barva vzorků vody před úpravou ultrafiltrací byla vždy sytě bílá a vzorků vody po ultrafiltraci bezbarvá (občas lehce opalescentní), jak je znázorněno na obrázku č. 9. Odpadní voda odebraná z výpustě do městské kanalizační sítě měla lehce mléčný zákal.

Pach vzorků odpovídal specifickým vůním surovin (především parfémům) používaným k varům polotovarů. Vzorek výsledné vody odváděné z výrobního závodu měl zřetelný zápach.



*Obrázek č. 9 – Zhodnocení barvy vody před a po ultrafiltraci.*

### 4.3 Stanovení hodnoty pH

#### *Princip zkoušky*

Stanovení hodnoty pH je založeno na měření rozdílu potenciálů elektrochemického článku vhodným pH metrem. Vzhledem k disociační rovnováze závisí hodnota pH na teplotě [47].

#### *Použití a kalibrace*

Tuto metodu lze použít u vzorků všech druhů vod, i odpadních, a to v celém rozsahu hodnot pH [17]. Použitý pH metr je kalibrován nejméně jednou denně a dále v průběhu dne dle potřeby. Přístroj se kalibruje na dva standardní tlumivé roztoky, jejichž hodnota pH je 4 a 7.

#### *Přístroje a pomůcky*

pH metr KNICK 765 Calimatic® s elektrodou značky HAMILTON (viz. obrázek č. 10).

#### *Chemikálie*

Destilovaná voda; tlumivé roztoky s hodnotou pH 4 a 7; roztok elektrolytu (3 M KCl).

#### *Pracovní postup*

Hodnocené vzorky se před měření vytemperují na laboratorní teplotu (23 °C) a důkladně se promíchají. Elektroda se vyjme z elektrolytu a opláchne destilovanou vodou, následně je ponořena do vzorku (měření hodnoty pH probíhá přednostně přímo ve vzorkovnici). Zapne se pH metr a hodnota se nechá ustálit, po odečtení hodnoty se elektroda vyjme ze vzorku, opláchne destilovanou vodou a může být použita k dalšímu měření. Po skončení měření se pH metr vypne, elektroda se důkladně opláchne a ponoří do elektrolytu.



**Obrázek č. 10** – pH metr KNICK 765 Calimatic®.

#### 4.4 Stanovení rozpuštěných a nerozpuštěných látek

##### *Princip zkoušky*

RL – Známy objem filtrátu vzorku vody se odpaří do sucha a odparek se vysuší při 105 °C. Hmotnost odparek se stanoví vážením [25].

NL – Vzorek se filtruje filtrem ze skleněných vláken za přetlaku nebo podtlaku. Filtr se vysuší při 105 °C ± 2 °C a hmotnost látek zadržovaných na filtru se stanoví vážením [27].

##### *Rozsah použití*

RL – Metodu lze použít pro vzorky vod s koncentrací rozpuštěných látek nad 10 mg/l [25].

##### *Rušivé vlivy*

RL – Látky těkající při teplotě stanovení, způsobují negativní chybu.

NL – Stanovení ruší obsah látek, které ulpívají na stěnách filtračního zařízení a nedají se kvantitativně převést na filtr. Látky těkající při teplotě stanovení, způsobují negativní chybu [17].

##### *Přístroje a pomůcky*

Zařízení pro podtlakovou filtraci (viz. obrázek č. 11); filtry ze skleněných mikrovláken Filpap (Z7, Ø 47 mm, střední velikost pórů 2,5 µm, záchyt částic 1,7 µm) (viz. obrázek č. 12); sušárna s regulovanou teplotou 105 °C ± 2 °C; analytické váhy s přesností nejméně na 0,1 mg; exsikátor s náplní silikagelu; skleněné Petriho misky; vodní lázeň; laboratorní sklo a pomůcky.



*Obrázek č. 11 – Zařízení pro podtlakovou filtraci.*



**Obrázek č. 12** – Filtry ze skleněných mikrovláken Filpap.

### **Pracovní postup**

RL – Připraví se objemově i materiálově vhodná odpařovací miska předem vyčištěná a vysušená v sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti, která se po ochlazení v exsikátoru zváží na analytických vahách s přesností na 0,1 mg. Vytemperovaný vzorek odpadní vody se přefiltruje přes filtry ze skleněných vláken. Množství filtrovaného vzorku se volí tak, aby hmotnost výsledného odparku byla v rozmezí od 10 mg do 250 mg. Vzorek se v misce, a to na vodní lázni nebo v sušárně odpaří do sucha. Odparek se suší při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti (asi 2 hodiny), po ochlazení v exsikátoru se miska s vysušenými rozpuštěnými látkami zváží [17, 25].

NL – Připraví se filtr předem vysušený v sušárně při 105 °C a zvážený na analytických vahách s přesností na 0,1 mg; musí se zabránit znečištění filtrů prachem, například uložením v exsikátoru. Filtr se umístí do filtračního zařízení hladkou plochou dolů a zařízení se připojí ke zdroji podtlaku. Vzorek vody vytemperované na laboratorní teplotu se ve vzorkovnici důkladně protřepe a vhodný objem se ihned naráz přeleje do odměrného válce. Objem vzorku se volí tak, aby hmotnost sušiny na filtru měla optimální rozsah, tj. 5 mg až 50 mg. Vzorek se zfiltruje a filtrační zařízení se uvolní teprve, až je filtr téměř suchý. Filtr se opatrně vyjme ze zařízení pinzetou, umístí se na skleněnou Petriho misku a suší se v sušárně při 105 °C ± 2 °C po dobu nejméně 1 hodinu. Po vyrovnání teploty v exsikátoru se vysušený filtr zváží [17, 27].

### **Výpočet**

Hmotností koncentrace  $\rho(\text{RL105})$  a  $\rho(\text{NL105})$ , v mg/l, se vypočítají podle následujících rovnic:

$$\rho(\text{RL105}) = \frac{1000 \times (b - a)}{V}$$

, kde  $a$  je hmotnost misky v miligramech  
 $b$  je hmotnost misky se zbytkem po sušení v miligramech  
 $V$  je objem vzorku v mililitrech.

$$\rho(\text{NL105}) = \frac{1000 \times (b - a)}{V}$$

, kde  $a$  je hmotnost filtru před filtrací v miligramech  
 $b$  je hmotnost filtru po filtraci v miligramech  
 $V$  je objem vzorku v mililitrech.

#### 4.5 Stanovení $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ mobilní analytikou

##### *Princip zkoušky*

Vzorky jsou oxidovány za standardních podmínek mineralizací s kyselinou sírovou a dichromanem draselným za přítomnosti síranu stříbrného (jako katalyzátoru) a síranu rtuťnatého (zmenšuje rušivé vlivy způsobené přítomností chloridů). Koncentrace  $\text{Cr}^{3+}$  iontů se stanovuje fotometricky.

##### *Rušivé vlivy*

Hlavním rušivým vlivem může být vysoká koncentrace chloridů, která může být příčinou pozitivní odchylky; ta je převážně způsobena oxidací chloridů na chlor. Rušivý vliv chloridů je snížen, nikoli však zcela odstraněn, a to přidavkem síranu rtuťnatého. Mnohé aromatické uhlovodíky a pyridin nejsou významněji oxidovány. Některé těkavé organické látky mohou během oxidace uniknout odparem.

##### *Přístroje a pomůcky*

Zařízení pro mineralizaci (ohřívací blok Spectroquant® TR 420 a zkumavky pro mineralizaci, viz. obrázek č. 13); zařízení pro fotometrické stanovení (fotometr Spectroquant® Nova 60, viz. obrázek č. 14); laboratorní sklo a pomůcky.



**Obrázek č. 13** – Zařízení pro mineralizaci Spectroquant® TR 420, zkumavky pro mineralizaci, CHSK roztok A a CHSK roztok B.



*Obrázek č. 14 – Fotometr Spectroquant<sup>®</sup> Nova 60.*

### ***Chemikálie***

Vzorky stanovované vody; již přichystaný CHSK roztok A a CHSK roztok B, které jsou zobrazeny na obrázku č. 13.

### ***Pracovní postup***

Do prázdné kruhové kyvety napipetujeme 3 ml neředěné odpadní vody, přidáme 0,3 ml CHSK roztoku A (obsah nemícháme). Následně přidáme 2,85 ml CHSK roztoku B a kruhovou kyvetu promícháme (kyveta se zahřeje a pálí). Kyvetu vložíme do termoreaktoru, určenému pro mineralizaci, který je vytemperovaný na 148 °C a necháme ji tam po dobu 2 hodin. Po uplynutí reakční doby vyjmeme kruhovou kyvetu z termoreaktoru a po deseti minutách ji protřepeme. Vyčkáme, až teplota roztoku klesne na laboratorní teplotu a následně změříme koncentraci (v mg/l) na fotometru Spectroquant<sup>®</sup> Nova 60. Nelze stanovovat zakalené nebo atypicky zbarvené roztoky (ty je možné odstředit, nebo je nutné použít titrační stanovení).

## 4.6 Stanovení aniontových tenzidů mobilní analytikou

### *Princip zkoušky*

Aniontové tenzidy tvoří v alkalickém prostředí soli s methylenovou modří. Tyto soli se extrahují chloroformem. Modré zbarvení organické fáze se stanovuje fotometricky.

### *Rozsah použití*

Měřicí rozsah se pohybuje v rozmezí od 0,05 do 2,00 mg/l MBAS. Pokud je koncentrace ve stanovované vodě vyšší, je nutné vzorky naředit, aby se výsledky vešly do daného rozmezí a získané hodnoty zpětně přepočítat podle zředění.

### *Rušivé vlivy*

Negativní chybu stanovení může představovat rušivý vliv kationtových tenzidů, protože kationtové tenzidy konkurují methylenové modři a samy reagují s aniontovými tenzidy. Negativní chybu mohou způsobit i bílkoviny, které tvoří s aniontovými tenzidy sloučeniny, které již s methylenovou modří nereagují.

### *Přístroje a pomůcky*

Zařízení pro fotometrické stanovení (fotometr Spectroquant® Nova 60, viz. obrázek č. 14); souprava pro stanovení aniontových tenzidů (viz. obrázek č. 15), která obsahuje: reakční zkumavky, zkumavku se slepým vzorkem, činidlo T-1K a činidlo T-2K; laboratorní sklo a pomůcky.



*Obrázek č. 15 – Soupravy pro stanovení kationtových a aniontových tenzidů.*

### ***Chemikálie***

Vzorky stanovované OV; činidlo T-1K a T-2K, již připravené roztoky v reakčních zkumavkách.

### ***Pracovní postup***

Do každé připravené reakční zkumavky se odpipetuje 5 ml stanovované odpadní vody, obsah zkumavky se nemíchá. Postupně se přidají 3 kapky činidla T-1K (stále se nemíchá) a 2 kapky činidla T-2K. Zkumavky se uzavřou, protřepávají se po dobu třiceti sekund a po protřepání se nechají stát 10 minut (reakční čas). Po uplynutí této doby se vzorky měří na fotometru.

## **4.7 Stanovení kationtových tenzidů mobilní analytikou**

### ***Princip zkoušky***

Kationtové tenzidy na bázi kvarterních amoniových solí reagují s aniontovým barvivem (disulfínovou modří) za tvorby barevného iontového asociátu extrahovatelného organickými rozpouštědly. Modré zbarvení organické fáze se stanovuje fotometricky.

### ***Rozsah použití***

Měřicí rozsah se pohybuje v rozmezí od 0,05 do 1,50 mg/l. Pokud je koncentrace v posuzované vodě vyšší, je nutné vzorky naředit.

### ***Rušivé vlivy***

Pro stanovení kationtových tenzidů v reálných vzorcích vod je nejpodstatnější rušivý vliv aniontových tenzidů. Ty totiž reagují s kationtovými tenzidy za vzniku komplexů inaktivních k aniontovému barvivu.

### ***Přístroje a pomůcky***

Zařízení pro fotometrické stanovení (fotometr Spectroquant<sup>®</sup> Nova 60, viz. obrázek č. 14); souprava pro stanovení kationtových tenzidů (viz. obrázek č. 15), která obsahuje: reakční zkumavky, zkumavku se slepým vzorkem a činidlo T-1K; laboratorní sklo a pomůcky.

### ***Chemikálie***

Vzorky stanovované OV; činidlo T-1K a již připravené roztoky v reakčních zkumavkách.

### ***Pracovní postup***

Do každé připravené reakční zkumavky se odpipetuje 5 ml odpadní vody, obsah zkumavky se nemíchá. Následně se přidá 0,5 ml činidla T-1K. Zkumavky se uzavřou, protřepávají se po dobu třiceti sekund a po protřepání se nechají stát 5 minut (reakční čas). Po uplynutí této doby se vzorky měří fotometricky.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato kapitola zahrnuje zpracování všech výsledků stanovení, která jsou specifikována v předešlé kapitole. Výjimkou je zhodnocení organoleptických vlastností odebírané odpadní vody, které proběhlo již v experimentální části. Místa pro odběr odpadní vody jsou popsána a znázorněna v kapitole 4.1.

V úvodu této kapitoly budou diskutovány hodnoty naměřené na vstupu a výstupu z ultrafiltrace a bude zde také provedeno zhodnocení účinnosti tohoto zařízení. Ukazatele odpadní vody odebrané z výpustě do městské kanalizační sítě budou diskutovány v závěru této kapitoly, kde také proběhne porovnání těchto hodnot s hodnotami naměřenými za rok 2009 externí zkušební laboratoří LABTECH, s.r.o.

Prvním stanovaným ukazatelem vody je **hodnota pH**. Hodnoty naměřené u odpadní vody před a po ultrafiltraci jsou uvedené v tabulce č. 2. a znázorněny v grafu č. 1.

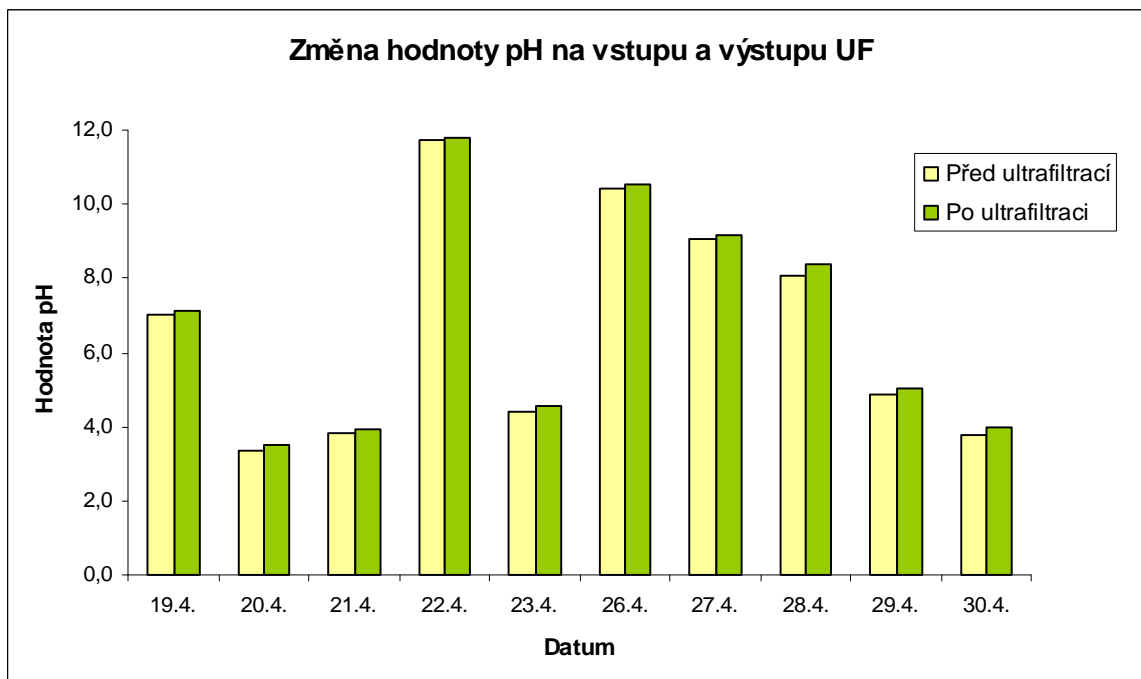
**Tabulka č. 2** – Hodnoty pH odpadní vody před a po ultrafiltraci.

Datum odběru	Číslo vzorků	Hodnota pH	
		Před UF	Po UF
19. 4. 2010	1	7,01	7,13
20. 4. 2010	2	3,34	3,52
21. 4. 2010	3	3,81	3,95
22. 4. 2010	4	11,73	11,80
23. 4. 2010	5	4,40	4,58
26. 4. 2010	6	10,44	10,51
27. 4. 2010	7	9,08	9,17
28. 4. 2010	8	8,09	8,39
29. 4. 2010	9	4,86	5,05
30. 4. 2010	10	3,79	4,00

Jak je z tabulky patrné, jsou hodnoty rozptýleny téměř v celém rozsahu pH. Toto je způsobeno typem a množstvím sanitačních chemie, používané na nové varně v den odběru. Ve výrobním závodě Dermacol se používají dva typy sanitační chemie – kyselá a zásaditá, jak je stanoveno v sanitačním řádu společnosti. Právě poměr kyselých a zásaditých sanitačních vod udává konečnou hodnotu pH odpadní vody přiváděné na ultrafiltraci.

Hodnoty pH odpadní vody před ultrafiltrací a po ultrafiltraci, jak je znázorněno v grafu č. 1, se liší jen nepatrně. Rozdíl hodnot pH vody před UF a po UF se liší v řádu jedné až tří desetin. Lze tedy říci, že úprava vody ultrafiltrací má pouze nepatrný vliv na výslednou hodnotu pH.

**Graf č. 1** – Zobrazení hodnot pH naměřených před a po ultrafiltraci.



**Koncentrace rozpuštěných a nerozpuštěných látek** je uvedena v tabulce č. 3 a tabulce č. 4. V daných tabulkách je uvedena také účinnost ultrafiltrace (v %) pro odstraňování NL resp. RL. Nutno dodat, že při stanovování RL i NL v odpadní vodě, která je přiváděná na ultrafiltraci, bylo nutno provést ředění vzorku. Důvodem bylo to, že voda před UF obsahuje vysoké koncentrace nerozpuštěných látek, a v důsledku toho docházelo během měření k ucpání póru filtru těmito látkami a stanovení u nezředěného vzorku proto nebylo možné provést. V tabulkách jsou pro stanovení ve vodě před UF uvedeny koncentrace přepočítané na daný objem vzorku.

**Tabulka č. 3** – Koncentrace rozpuštěných látek před a po ultrafiltraci.

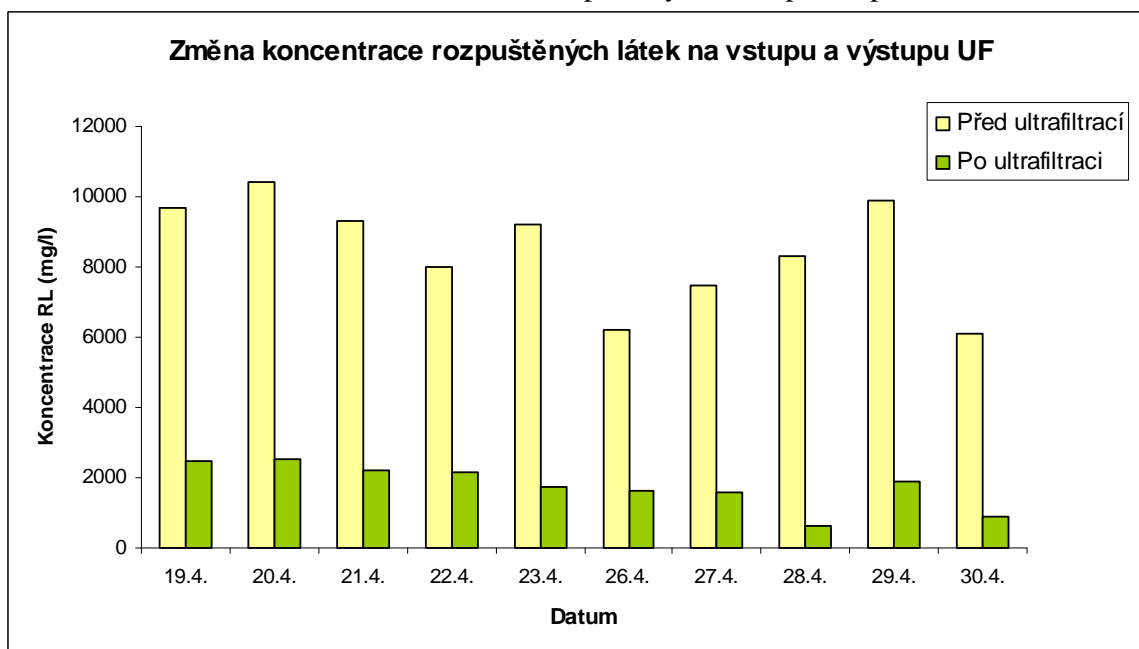
Datum odběru	Číslo vzorků	Koncentrace RL (mg/l)		Účinnost UF (%)
		Před UF	Po UF	
19. 4. 2010	1	9 700	2 451	74,7
20. 4. 2010	2	10 400	2 506	75,9
21. 4. 2010	3	9 300	2 234	76,0
22. 4. 2010	4	8 000	2 177	72,8
23. 4. 2010	5	9 200	1 731	81,2
26. 4. 2010	6	6 200	1 654	73,3
27. 4. 2010	7	7 500	1 574	79,0
28. 4. 2010	8	8 300	646	92,2
29. 4. 2010	9	9 900	1 918	80,6
30. 4. 2010	10	6 100	909	85,1

**Tabulka č. 4 – Koncentrace nerozpuštěných látek před a po ultrafiltraci.**

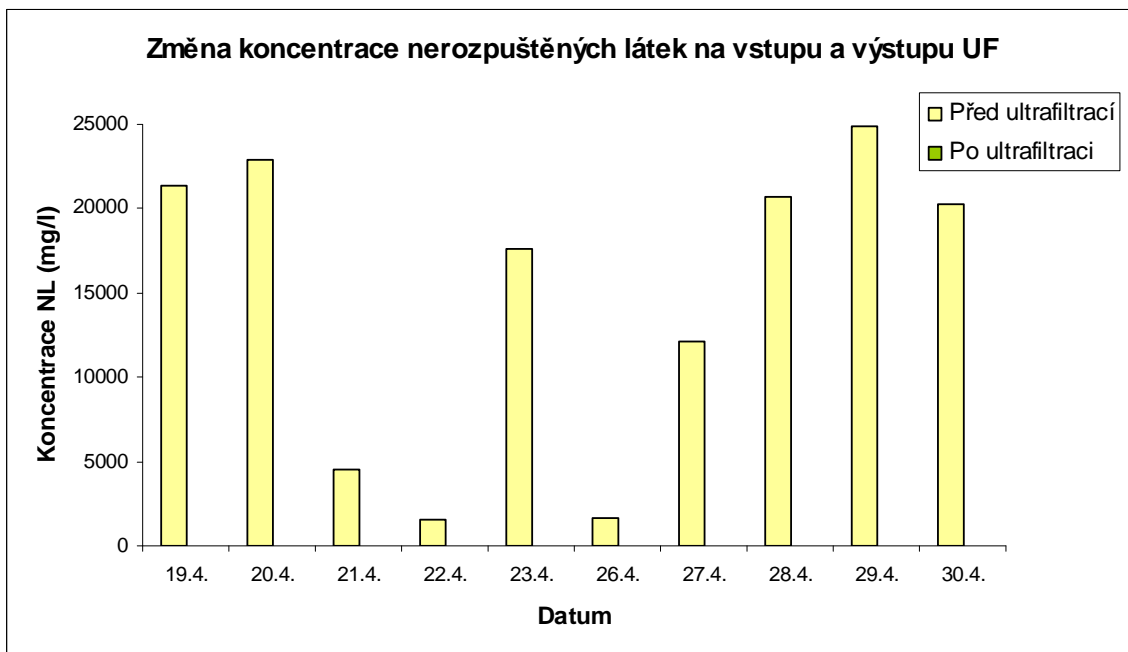
Datum odběru	Číslo vzorků	Koncentrace NL (mg/l)		Účinnost UF (%)
		Před UF	Po UF	
19. 4. 2010	1	21 400	8	100,0
20. 4. 2010	2	22 900	10	100,0
21. 4. 2010	3	4 500	5	99,9
22. 4. 2010	4	1 500	3	99,8
23. 4. 2010	5	17 600	22	99,9
26. 4. 2010	6	1 600	2	99,9
27. 4. 2010	7	12 100	6	100,0
28. 4. 2010	8	20 700	4	100,0
29. 4. 2010	9	24 900	8	100,0
30. 4. 2010	10	20 300	6	100,0

Hodnoty koncentrací RL a NL z tabulky č. 3 a tabulky č. 4 jsou znázorněny v grafu č. 2 a grafu č. 3. Z grafu č. 3 není patrná koncentrace nerozpuštěných látek ve vodě upravené ultrafiltrací, jelikož hodnoty NL jsou prakticky nulové ve srovnání s koncentracemi těchto látek ve vodě před ultrafiltrací.

**Graf č. 2 – Zobrazení koncentrace rozpuštěných látek před a po ultrafiltraci.**

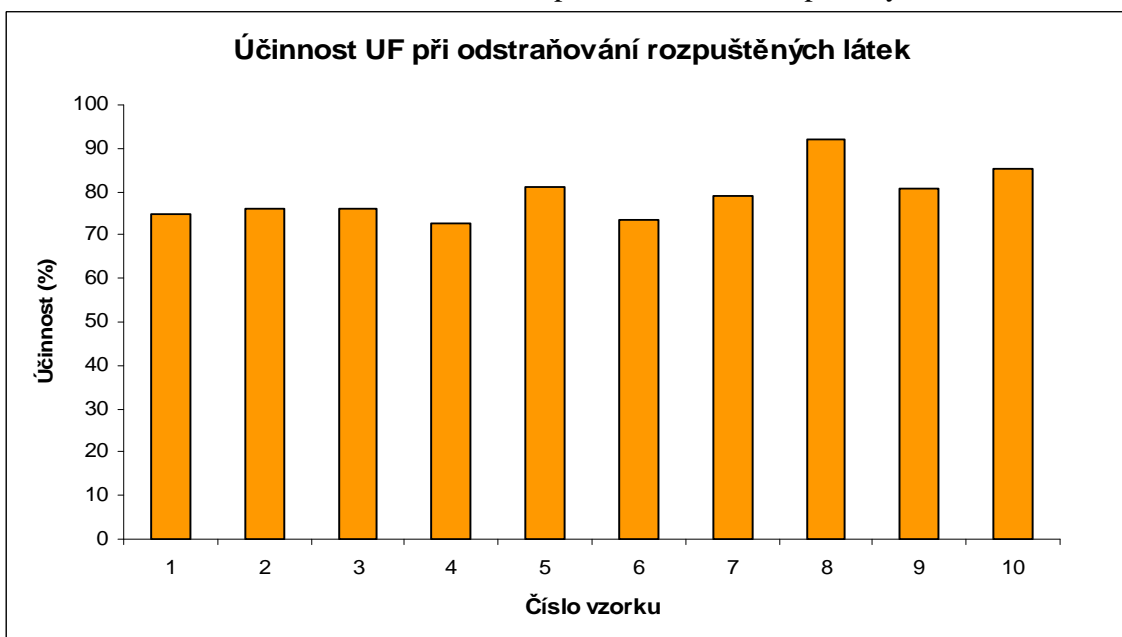


**Graf č. 3** – Zobrazení koncentrace nerozpuštěných látek před a po ultrafiltraci.

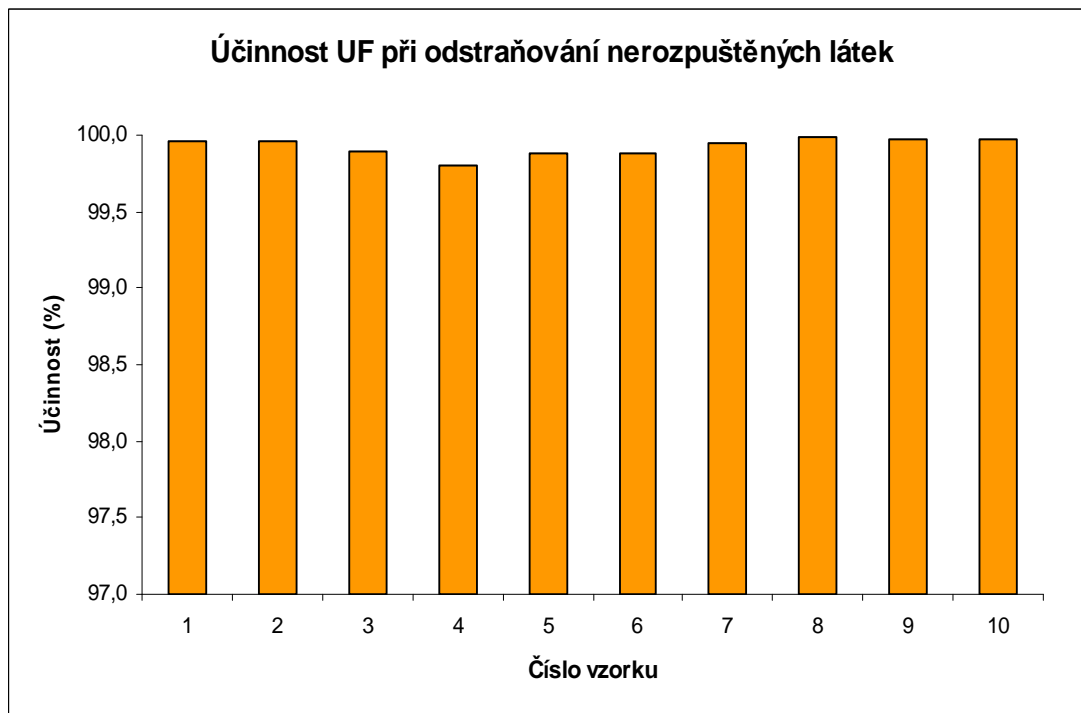


Procentuální účinnost ultrafiltrace při odstraňování rozpuštěných a nerozpuštěných látek je zobrazena v grafu č. 4 a grafu č. 5. U látek rozpuštěných se účinnost ultrafiltrace pohybuje v rozmezí 70 – 90 %, u látek nerozpuštěných je účinnost ve všech měřeních téměř stoprocentní.

**Graf č. 4** – Účinnost ultrafiltrace při odstraňování rozpuštěných látek.



**Graf č. 5 – Účinnost ultrafiltrace při odstraňování nerozpuštěných látek.**



**Stanovení chemické spotřeby kyslíku** mobilní analytikou provázela řada komplikací. Dle pokynů v návodu byla  $CHSK_{Cr}$  stanovována u nezředěných vzorků odpadní vody. Po vyjmutí kruhových kyvet z termoreaktoru, určeného k mineralizaci, byl obsah kyvet silně zakalen, což znemožnilo stanovení pomocí fotometru Spectroquant® Nova 60. Pokus odstranit částice obsažené v kruhových kyvetách (pomocí filtrace přes fritu) byl neúspěšný, vzorky byly stále velice zakaleny a nebylo možné získat žádné reprezentativní hodnoty. Lze tedy říci, že tento typ odpadní vody (tzn. odpadní vody z kosmetického průmyslu obsahující vysoké koncentrace sanitační chemie a dalších znečišťujících látek, jako např. rozpuštěné a nerozpuštěné látky) není vhodný pro stanovení chemické spotřeby kyslíku mobilní analytikou.

Výjimku tvořila odpadní voda odebraná z výpustě do městské kanalizační sítě, u které se povedlo  $CHSK_{Cr}$  stanovit. Po vyjmutí kruhové kyvety z mineralizačního boxu byl obsah čirý a po ochlazení kyvety na danou teplotu bylo možné provést fotometrické stanovení. To je zřejmě zapříčiněno tím, že voda vypouštěná do městské kanalizační sítě obsahuje i odpadní vody z jiných úseků výrobního závodu (jak je znázorněno na obrázku č. 2), které nevykazují takové chemické znečištění jako vody odváděné z nové varny.

Výsledky **stanovení aniontových a kationtových tenzidů** jsou prezentovány v tabulce č. 5 a v tabulce č. 6. V obou tabulkách je rovněž zobrazena i procentuální účinnost ultrafiltrace pro odstraňování těchto látek.

**Tabulka č. 5 – Koncentrace aniontových tenzidů před a po ultrafiltraci.**

Datum odběru	Číslo vzorků	Koncentrace aniontových tenzidů (mg/l)		Účinnost UF (%)
		Před UF	Po UF	
26. 4. 2010	6	624	63	89,9
27. 4. 2010	7	388	33	91,5
28. 4. 2010	8	772	71	90,8
29. 4. 2010	9	828	125	84,9
30. 4. 2010	10	916	117	87,2

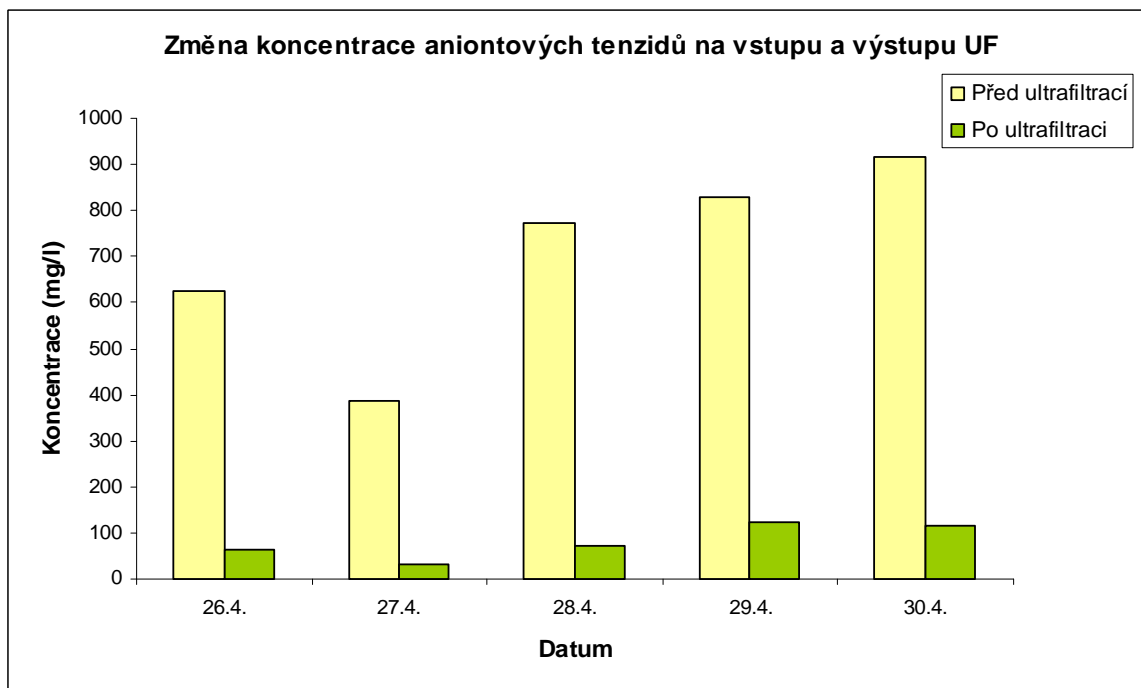
**Tabulka č. 6 – Koncentrace kationtových tenzidů před a po ultrafiltraci.**

Datum odběru	Číslo vzorků	Koncentrace kationtových tenzidů (mg/l)		Účinnost UF (%)
		Před UF	Po UF	
26. 4. 2010	6	144	40	72,2
27. 4. 2010	7	188	34	81,9
28. 4. 2010	8	188	31	83,5
29. 4. 2010	9	444	42	90,5
30. 4. 2010	10	248	19	92,3

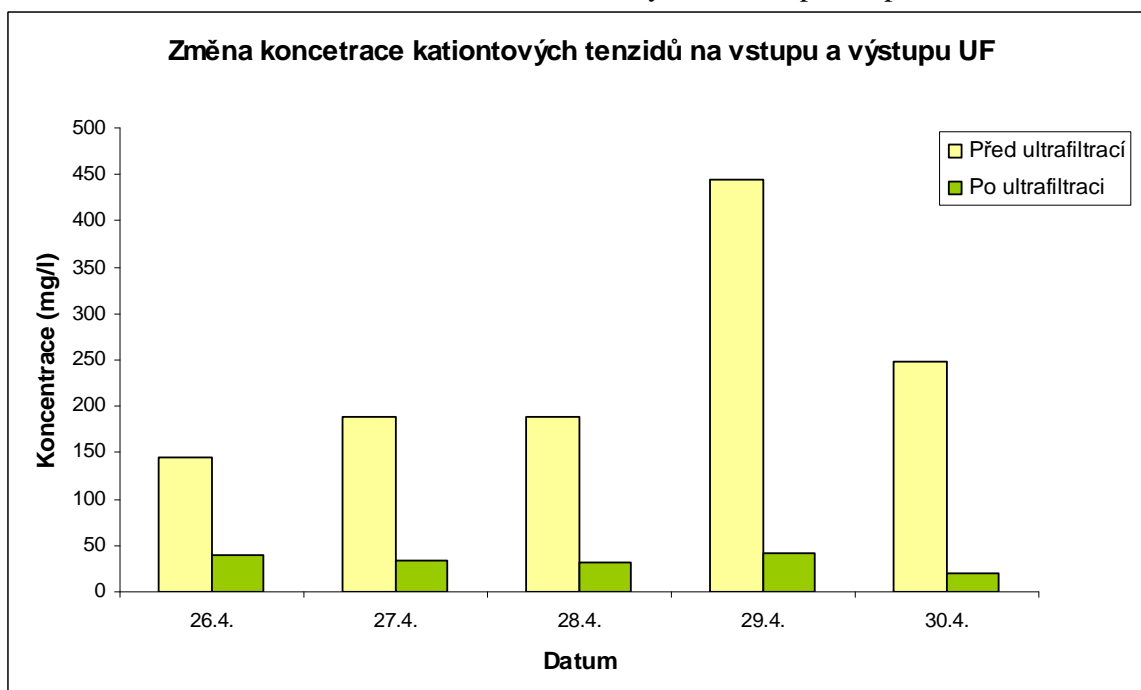
Na počátku prováděného experimentu bylo provedeno zkušební stanovení tenzidů s neředěnými vzorky odpadní vody. Koncentrace aniontových i kationtových tenzidů byla však příliš vysoká pro použitou metodu. Všechny vzorky odebrané vody byly proto, na základě tohoto zjištění, před vlastním stanovením zředěny. Zředovací poměr pro vody odebrané z místa A (před ultrafiltrací) a z místa B (po ultrafiltraci) se značně lišil. Voda před úpravou ultrafiltrací musela být v porovnání s vodou po úpravě zředěná čtyřikrát více. Koncentrace uvedené v tabulkách výše, a to jak pro aniontové tenzidy, tak i pro kationtové tenzidy, byly přepočítány podle použitého zředění.

Zobrazení koncentrací aniontových a kationtových tenzidů, které jsou v těchto tabulkách uvedeny, je znázorněno v grafu č. 6 a grafu č. 7. Z hodnot je patrné, že aniontové tenzidy jsou ve stanovovaných vzorcích vody obsaženy v mnohem větších koncentracích, než tenzidy kationtové. Tyto výsledky korespondují se známou skutečností, že aniontové tenzidy jsou převážně obsaženy v sanitačních přípravcích a detergentech, kdežto kationtové tenzidy jsou přítomny hlavně v desinfekčních prostředcích.

**Graf č. 6** – Zobrazení koncentrace aniontových tenzidů před a po ultrafiltraci.

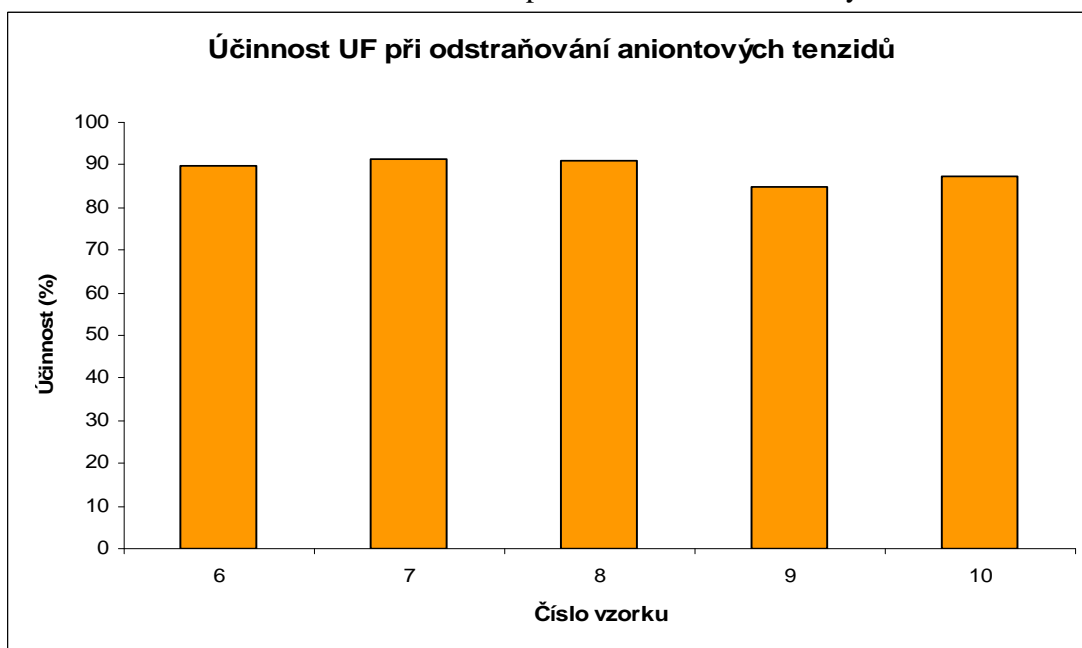


**Graf č. 7** – Zobrazení koncentrace kationtových tenzidů před a po ultrafiltraci.

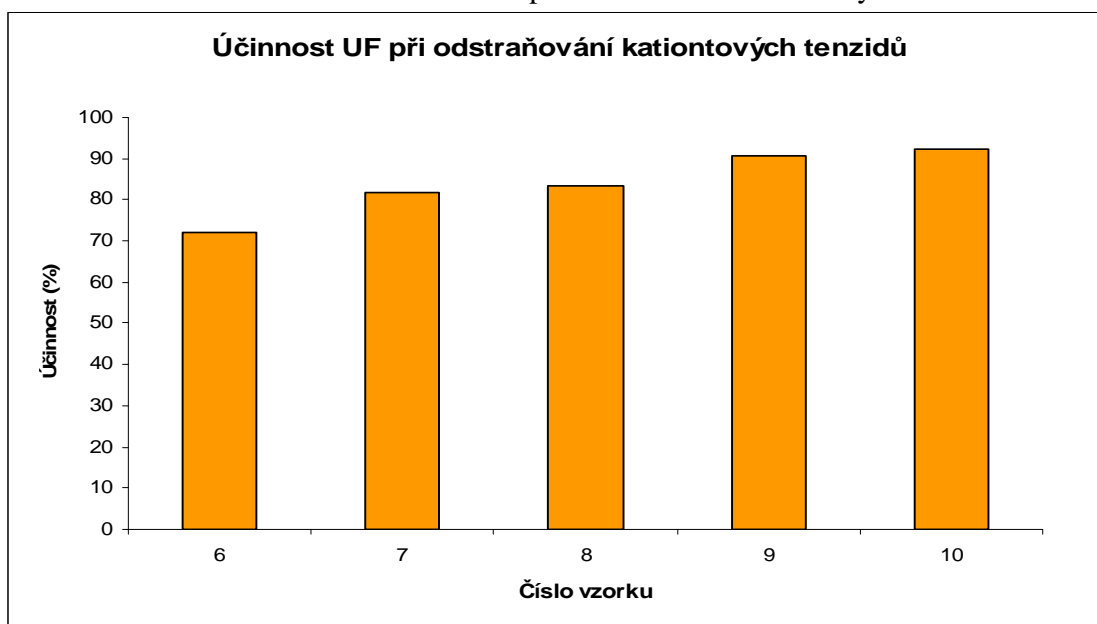


V grafu č. 8 a grafu č. 9 je znázorněna účinnost ultrafiltrace při odstraňování aniontových a kationtových tenzidů. Jak je z grafů patrné je účinnost ultrafiltrace v obou případech poměrně vysoká. V případě odstraňování aniontových tenzidů z odpadní vody se účinnost pohybuje kolem rozmezí 80 – 90 %, v druhém případě kolem rozmezí 70 – 90 %.

**Graf č. 8 – Účinnost ultrafiltrace při odstraňování aniontových tenzidů.**



**Graf č. 9 – Účinnost ultrafiltrace při odstraňování kationtových tenzidů.**



## Posouzení vybraných základních ukazatelů OV vypouštěné do městské kanalizační sítě

Vzorky odpadní vody pro tato stanovení byly odebírány z odběrového místa C (viz. obrázek č. 8), kde je odpadní voda z celého výrobního závodu napojena na městskou kanalizační síť. Odběry za rok 2009 byly prováděny ze stejného místa. Rozbor odpadní vody si nechává společnost Dermacol provádět externí zkušební akreditovanou laboratoří LABTECH, s.r.o., přibližně každé čtyři měsíce. Výstupní protokoly o zkouškách, prováděných za rok 2009, jsou přiloženy k této diplomové práci jako příloha č. 1 až příloha č. 3. Vybrané hodnoty z těchto protokolů jsou shrnuty v tabulce č. 7, kde poslední sloupeček tvoří naměřené hodnoty z dubna roku 2010.

**Tabulka č. 7** – Hodnoty vybraných ukazatelů vypouštěné odpadní vody za rok 2009 a 2010.

Stanovované ukazatele	Jednotky	Odběry za rok 2009			Odběr v roce 2010
		1. 4. 2009	3. 7. 2009	27. 10. 2009	30. 4. 2010
Hodnota pH	-	7,83	6,02	7,16	7,22
Rozpuštěné látky	mg/l	956	558	866	445
Nerozpuštěné látky	mg/l	286	168	16	25
Aniontové tenzidy	mg/l	81,1	11	22,9	15,1
Kationtové tenzidy	mg/l	-	-	-	34
CHSK <sub>Cr</sub>	mg/l	5 510	1 500	847	546

V následující tabulce č. 8 jsou prezentovány hodnoty maximální koncentrace přípustné pro vypouštění předčištěné odpadní vody z výrobního závodu Dermacol do veřejné kanalizační sítě, dané kanalizačním řádem města Brna [49].

**Tabulka č. 8** – Maximální koncentrace vybraných ukazatelů OV vypouštěné do veřejné kanalizační sítě dle kanalizačního řádu města Brna [49].

Ukazatel znečištění	Jednotky	Průměrná hodnota *	Maximální znečištění **
CHSK	mg/l	500	1 000
Nerozpuštěné látky	mg/l	200	400
Rozpuštěné látky	mg/l	1 000	2 000

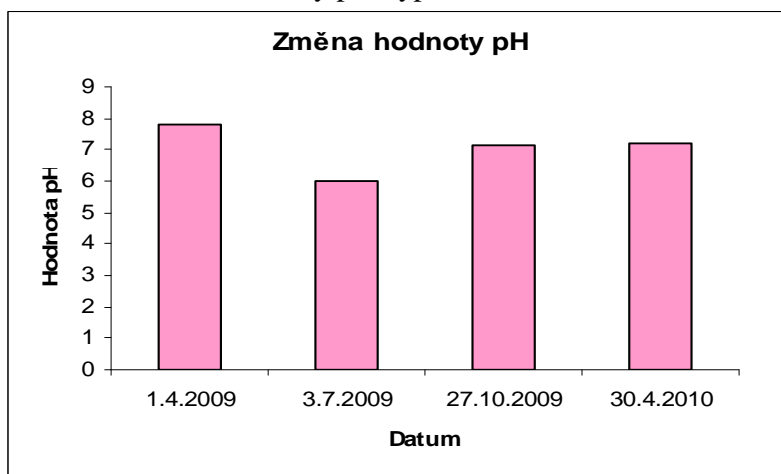
\* *průměrné* porovnávané výsledky rozboru stanoveného vzorku získaného během osmi hodin sléváním stejných objemů vypouštěných OV odebíraných v intervalu nejdéle jedné hodiny

\*\* *maximální* pro rozbor prostého vzorku, získaného jednorázovým odběrem vypouštěných odpadních vod [49].

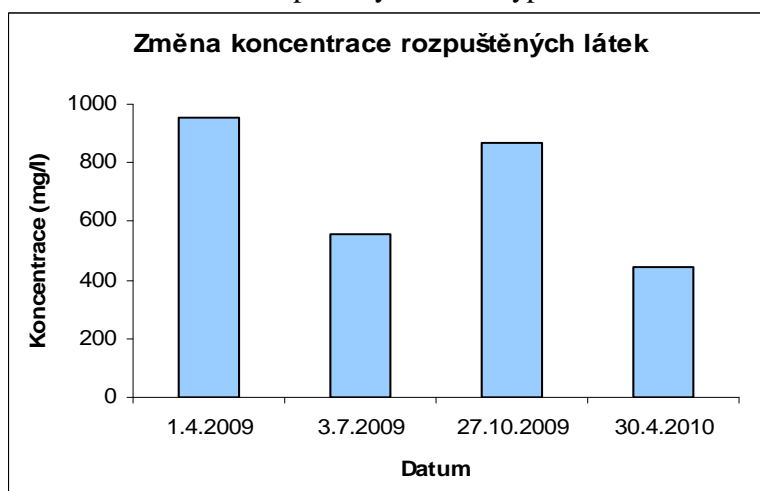
Z předchozích tabulek plyne, že z výrobního závodu Dermacol a.s. jsou v současnosti vypouštěny vody splňující limitní koncentrace ukazatelů znečištění požadované kanalizačním řádem města Brna.

Hodnoty z tabulky č. 7 jsou pro názornost zobrazeny v grafu č. 10 až v grafu č. 15; každý graf představuje vývoj koncentrace jednoho ukazatele znečištění za období roku 2009 – 2010. Koncentrace kationtových tenzidů nebyla graficky znázorněna, protože v roce 2009 nebyl tento ukazatel zjišťován. Na základě porovnání hodnot naměřených v dubnu roku 2009 a v dubnu roku 2010 lze konstatovat, že během tohoto ročního odstupu došlo k výraznému snížení koncentrací sledovaných ukazatelů znečištění. Tento pokles koncentrací lze připisovat zařízení (UF) na úpravu vody z nové varny, které bylo spuštěno začátkem roku 2009. V tomto období se pozvolně uváděla do provozu nová varna, avšak hlavní výrobní kapacitu stále představovala stará varna. Jelikož vody ze staré varny nejsou přечиšťovány pomocí ultrafiltrace (jak je znázorněno na obrázku č. 2), vykazovaly vody odebrané začátkem roku 2009 vysoké koncentrace znečištění. V průběhu roku 2009 však byla většina výroby přesunuta na novou varnu a tak došlo k výraznému odlehčení odpadních vod, což dokazují hodnoty naměřené v roce 2010.

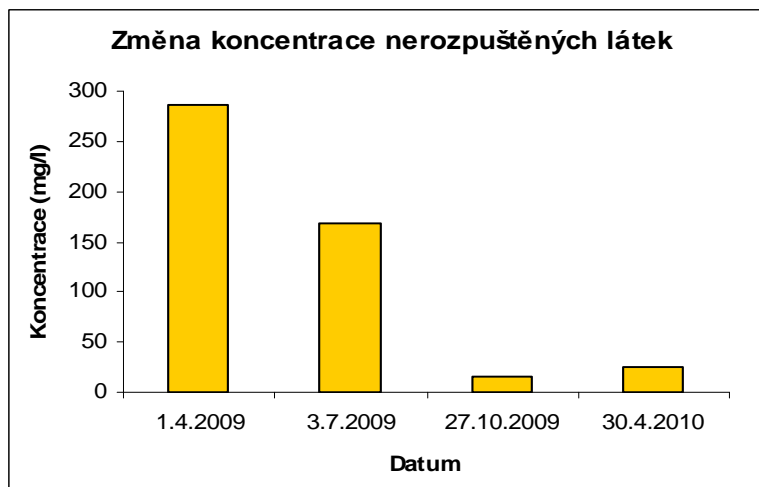
**Graf č. 10** – Změna hodnoty pH vypouštěné OV za rok 2009 a 2010.



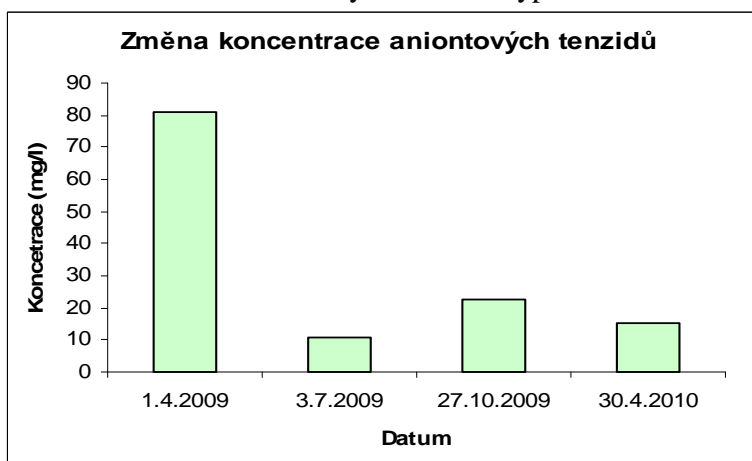
**Graf č. 11** – Změna koncentrace rozpuštěných látek vypouštěné OV za rok 2009 a 2010.



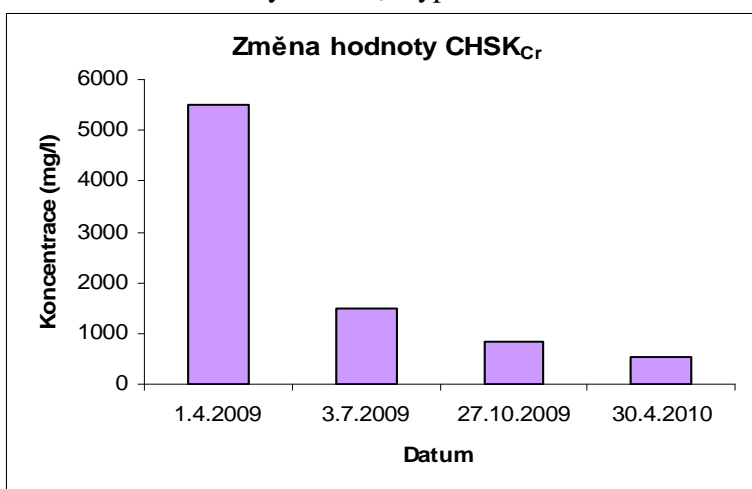
**Graf č. 12** – Změna koncentrace nerozpuštěných látek vypouštěné OV za rok 2009 a 2010.



**Graf č. 13** – Změna koncentrace aniontových tenzidů vypouštěné OV za rok 2009 a 2010.



**Graf č. 15** – Změna hodnoty  $CHSK_{Cr}$  vypouštěné OV za rok 2009 a 2010.



## 6 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce byla problematika odpadních vod pocházejících z kosmetického průmyslu, přesněji z výrobního závodu společnosti Dermacol a.s., která se zabývá výrobou kosmetických prostředků.

Znečišťování vody je jedním z největších problémů současného světa. Mezi zhoršováním přirozené jakosti vod a lidskou činností je přímá závislost. Zdroje vzniku odpadních vod soustavně narůstají, což se odráží v rozdílnosti množství a také v jakosti odpadních vod. Čím větší podíl tvoří průmyslové odpadní vody, tím více se liší jak kvalitativní složení, tak i specifické množství městských odpadních vod. Požadavky na jakost městských a splaškových odpadních vod jsou dány kanalizačním řádem dané oblasti a rovněž příslušnými zákony a legislativou.

Výsledky získané rozbořem odpadní vody společnosti Dermacol a.s., byly porovnávány s přípustnými koncentracemi znečišťujících látek, které jsou stanoveny v kanalizačním řádu města Brna. Získané hodnoty ukazují, že vypouštěné vody z tohoto výrobního závodu v současnosti splňují požadavky kladené na vody vypouštěné do veřejné kanalizační sítě. Proběhlo také srovnání získaných výsledků s hodnotami naměřenými za rok 2009 externí zkušební laboratoří LABTECH, s.r.o., u které si nechává společnost Dermacol provádět rozbořování odpadní vody každé čtyři měsíce.

Další problematikou řešenou v této diplomové práci, je posouzení účinnosti zařízení určeného pro čištění odpadní vody z kosmetického průmyslu. Účinnost se posuzovala na základě hodnot odpadní vody naměřených před úpravou a po úpravě. I tyto hodnoty byly uspokojivé, protože se u většiny vybraných ukazatelů pohybovala účinnost v rozmezí 70 - 90 %, v případě nerozpuštěných látek dosahovala účinnost až 100 %.

Mezi posuzované ukazatele OV patřilo stanovení hodnoty pH, stanovení koncentrace rozpuštěných (RL) a nerozpuštěných látek (NL), stanovení chemické spotřeby kyslíku ( $CHSK_{Cr}$ ) a stanovení koncentrace aniontových a kationtových tenzidů. Při jednotlivých stanoveních se vždy postupovalo podle pokynů v příslušných ČSN normách, případně přímo podle návodu přiloženému k použitému měřicímu zařízení. Koncentrace tenzidů a chemické spotřeby kyslíku se stanovovala pomocí mobilní analytiky s fotometrickou koncovkou. Při stanovení  $CHSK$  mobilní analytikou se však nepodařilo získat reprezentativní výsledky, pravděpodobně v důsledku vysokých koncentrací znečišťujících látek. Pro určení hodnoty chemické spotřeby kyslíku takto znečištěných odpadních vod lze tedy doporučit použití jiné metody pro stanovení  $CHSK$ . Zvolený postup potom musí být optimalizován, včetně preanalytické úpravy vzorků vod.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *Značka Dermacol* [online]. Poslední revize 29. 4. 2009 [cit. 5. 3. 2010]. Dostupné z: <<http://www.dermacol.cz/dc/dermacol-internet-new/dc/dc-cz/web-htm-cz/Dermacol-brand-cz.htm>>.
- [2] Politika kvality výrobního závodu Dermacol, a.s. Brno. Poslední revize 4. 1. 2010.
- [3] Malý, J., Hlavínek, P.: *Čištění průmyslových vod*. 1. vyd. Brno: NOEL 2000, 1996. 255 s. ISBN 80-86020-05-3.
- [4] Hübner, P. a kol.: *Úprava vody pro průmyslové účely*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2006. 132 s. ISBN 80-7080-624-9.
- [5] *Ultrafiltrace – Membránové procesy pro fyzikální úpravu a čištění vody* [online]. 2009 [cit. 5. 3. 2010]. Dostupné z: <<http://www.vodnizdroje.cz/pdf/uf.pdf>>.
- [6] Jelínek, L. a kol.: *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2009. 171 s. ISBN 978-80-7080-705-7.
- [7] Lin, S. D., Lee, C. C.: *Water and wastewater calculations manual*. 2<sup>nd</sup> ed. Library of Congress Cataloging in Publication Data, 2007. 945 p. ISBN 978-0-07-147624-9.
- [8] Tölgyessy, J., Piatrik, M.: *Technológia vody, ovzdušia a tuhých odpadov*. 1. vyd. Bratislava: STU, 1994. 283 s. ISBN 80-227-0619-1.
- [9] Ambrožová, J.: *Aplikovaná a technická hydrobiologie*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2003. 226 s. ISBN 80-7080-521-8.
- [10] Žáček, L.: *Technologie úpravy vody*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 1998. 65 s. ISBN 80-214-1257-7.
- [11] Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., 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. *Sbírka zákonů*, 2003, č. 24, s. 898 – 952.
- [12] Pitter, P.: *Hydrochemie*. 3. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
- [13] Dohányos, M., Koller, J., Strnadová, N.: *Čištění odpadních vod*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2007. 177 s. ISBN 80-7080-316-9.
- [14] Žáček, L.: *Hydrochemie*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 1998. 80 s. ISBN 80-214-1167-8.
- [15] Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 293/2002 Sb., o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových. *Sbírka zákonů*, 2002, částka 107.
- [16] *Green-Tech<sup>®</sup> M+H, s.r.o. - Zařízení pro regeneraci a likvidaci průmyslových kapalin* [online]. Poslední revize 14. 2. 2009 [cit. 7. 3. 2010]. Dostupné z: <<http://www.green-tech.cz/technologie.html>>.
- [17] Horáková, M.: *Analytika vody*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2007. 335 s. ISBN 978-80-7080-520-6.
- [18] Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon). *Sbírka zákonů*, 2001, částka 98, ze dne 25. 7. 2001.
- [19] Malý, J.: *Chemie a technologie vody*. 1. vyd. Brno: VUT, 1993. 140 s. ISBN 80-214-0507-4.

- [20] Ortenberg, E., Telsch, B.: Taste and odour problems in potable water. *Handbook of water and wastewater microbiology*, 2003, s. 777 – 793. ISBN 0-12-470100-0.
- [21] Hovorka, F.: *Technologie chemických látek*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2005. 181 s. ISBN 80-7080-588-9.
- [22] Lellak, J., Kubíček, F.: *Hydrobiologie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 1992. 260 s. ISBN 80-7066-530-0.
- [23] ČSN 75 7300: 2007. Jakost vod – Chemický a fyzikální rozbor – Všeobecné ustanovení a pokyny. Praha: Český normalizační institut, 2007. 18 s.
- [24] Pitter, P.: Výpočet celkové mineralizace a její význam v hydrochemii. *Chemické listy*, 1998, roč. 92, č. 10, s. 772 – 776. ISSN 1213-7103.
- [25] ČSN 75 7346: 2002. Jakost vod – Stanovení rozpuštěných látek. Praha: Český normalizační institut, 2002. 12 s.
- [26] ČSN 75 7347: 2009. Jakost vod - Stanovení rozpuštěných anorganických solí (RAS) v odpadních vodách - Gravimetrická metoda po filtraci filtrem ze skleněných vláken. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009. 12 s.
- [27] ČSN EN 872: 2005. Jakost vod – Stanovení nerozpuštěných látek – Metoda filtrace filtrem ze skleněných vláken. Praha: Český normalizační institut, 2005. 12 s.
- [28] Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 47/1999 Sb., kterou se provádí zákon č. 58/1998 Sb., o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových. *Sbírka zákonů*, 1999, částka 18.
- [29] ČSN ISO 10523: 2010. Jakost vod – Stanovení pH. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. 18 s.
- [30] Rump, H. H.: *Laboratory manual for the examination of water, waste water and soil*. 3<sup>rd</sup> ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 225 p. ISBN 3-527-29825-8.
- [31] Dolejš, P., Kalousková, N., Macek, M.: *Příručka pro čištění a úpravu vody*. Překlad do češtiny. Přerov: KEMIFLOC, a.s., 1996. 133 s.
- [32] Houser, J., Krišťáková, J.: Rychlé alternativní stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanovou metodou s využitím mikrovlnného ohřevu. *Chemické listy*, 1997, roč. 91, č. 5, s. 377 – 380. ISSN 1213-7103.
- [33] ČSN ISO 6060: 2008. Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku. Praha: Český normalizační institut, 2008. 12 s.
- [34] ČSN ISO 15705: 2008. Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK<sub>Cr</sub>) – Metoda ve zkumavkách. Praha: Český normalizační institut, 2008. 24 s.
- [35] *Merck Chemicals – Kyvetový test pro stanovení CHSK* [online]. 2010 [cit. 19. 4. 2010]. Dostupné z: <[http://www.merck-chemicals.cz/kyvetov%C3%BD-test-pro-stanoveni-chsk/MDA\\_CHEM-114541/p\\_mvSb.s1LMUoAAAEWL.IfVhTl](http://www.merck-chemicals.cz/kyvetov%C3%BD-test-pro-stanoveni-chsk/MDA_CHEM-114541/p_mvSb.s1LMUoAAAEWL.IfVhTl)>.
- [36] Hunt, D. T. E., Wilson, A. L.: *The Chemical Analysis of Water – General Principles and Techniques*. 2<sup>nd</sup> ed. The Royal Society of Chemistry, 1986. 683 p. ISBN 0-85186-797-9.
- [37] Cullum, D.C.: *Introduction to surfactants analysis*. 1<sup>st</sup> ed. Chapman and Hall, 1994. 352 p. ISBN 0-7514-0025-4.
- [38] Šmidrkal, J.: Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy*, 1999, roč. 93, č. 7, s. 421 - 427. ISSN 1213-7103.

- [39] Jandová, J., Schejbal, P.: Přehled metod stanovení neiontových tenzidů v povrchových a odpadních vodách. *Chemické listy*, 2001, roč. 95, č. 7, s. 387 - 391. ISSN 1213-7103.
- [40] Müllerová, M., Šváb, M., Moreira dos Santos, M.: Měření kritických micelárních koncentrací tenzidů ve vodných roztocích. *Chemické listy*, 2007, roč. 101, č. 6, s. 509 - 514. ISSN 1213-7103.
- [41] Schmitt, T. M.: *Analysis of surfactants*. 2<sup>nd</sup> ed. Marcel Dekker, Inc., 2001. 637 p. ISBN 0-8241-0449-5.
- [42] Stache, H.: *Anionic surfactants: organic chemistry*. 2<sup>nd</sup> ed. Marcel Dekker, Inc., 1996. 705 p. ISBN 0-8247-9394-3.
- [43] Popl, M., Fähnrich, J.: *Analytická chemie životního prostředí*. 4. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. 218 s. ISBN 80-7080-336-3.
- [44] Kizlink, J.: *Technologie chemických látek II*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 2001. 421 s. ISBN 80-214-2013-8.
- [45] ČSN ISO 7875-2: 1995. Jakost vod – Stanovení povrchově aktivních látek (PAL) – Část 2: Stanovení neiontových PAL Dragendorffovým činidlem. Praha: Český normalizační institut, 1995. 10 s.
- [46] ČSN EN 903: 1996. Jakost vod – Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří (MBAS), (ISO 7875-1: 1984 modifikovaná). Praha: Český normalizační institut, 1996. 12 s.
- [47] Manual společnosti Merck – Mobilní analytika se spektrofotometrickou koncovkou na přístroji Spectroquant<sup>®</sup> NOVA 60.
- [48] Manual společnosti Merck – Návod k obsluze fotometru Spectroquant<sup>®</sup> NOVA 60.
- [49] *Brněnské vodárny a kanalizace – Kanalizační řád města Brna* [online]. 2010 [cit. 3. 5. 2010]. Dostupné z: <<http://www.bvk.cz/podminky-dodavky-vody-a-odvadeni-vod-odpadnich/kanalizacni-rad-vcetne-mapovych-podkladu/>>.

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
AE	Oxyethylenáty
AES	Natrium-alkylpolyglykolsulfáty („alkylethersulfáty“)
AOS	A-olefinsulfonáty
AOX	Absorbovatelné organické halogenované sloučeniny
AS	Natrium-alkylsulfáty
BiAS	Bismuth active substance
BSK	Biochemická spotřeba kyslíku
C <sub>org</sub>	Organický uhlík
ČOV	Čistírna odpadních vod
ČR	Česká republika
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
CHSK <sub>Mn</sub>	Chemická spotřeba kyslíku manganistanovou metodou
CHSK <sub>Cr</sub>	Chemická spotřeba kyslíku dichromanovou metodou
LAS	Natrium-sek-alkylbenzensulfonát
MBAS	Methylene blue active substance
MES	Methylestersulfonáty
MF	Mikrofiltrace
MM	Methylenová modř
NF	Nanofiltrace
NL	Nerozpuštěné látky
NL105	Nerozpuštěné látky sušené při 105 °C
NL550	Nerozpuštěné látky žíhané při 550 °C
OV	Odpadní voda
PAL	Povrchově aktivní látky
PAU	Polycyklické aromatické uhlovodíky
PCB	Polychlorované bifenyly
RAS	Rozpuštěné anorganické soli
RFChR	Rozšířený fyzikální a chemický rozbor vody
RL	Rozpuštěné látky
RL105	Rozpuštěné látky sušené při 105 °C
RL550	Rozpuštěné látky žíhané při 550 °C
RO	Reverzní osmóza
SAS	Parafinsulfonáty (sekundární alkansulfonáty)
TSK	Teoretická spotřeba kyslíku
UF	Ultrafiltrace
VL105	Veškeré látky sušené při 105 °C
VL550	Veškeré látky žíhané při 550 °C
ZFChR	Základní fyzikální a chemický rozbor vody

## 9 SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha č. 1** Vyjadřování výsledků chemického a fyzikálního rozboru vody (vyjadřování výsledků stanovení organoleptických vlastností vody je dosti speciální, a proto není zahrnuto v této tabulce) [17].
- Příloha č. 2** Protokol o zkoušce č. 2192/09 akreditované zkušební laboratoře LABTECH s.r.o. pro vzorek odpadní vody z výrobního závodu Dermacol a.s. odebraný dne 1. 4. 2009.
- Příloha č. 3** Protokol o zkoušce č. 5326/09 akreditované zkušební laboratoře LABTECH s.r.o. pro vzorek odpadní vody z výrobního závodu Dermacol a.s. odebraný dne 3. 7. 2009.
- Příloha č. 4** Protokol o zkoušce č. 8999/09 akreditované zkušební laboratoře LABTECH s.r.o. pro vzorek odpadní vody z výrobního závodu Dermacol a.s. odebraný dne 27. 10. 2009.

## 10 PŘÍLOHY

### Vyjadřování výsledků chemického a fyzikálního rozboru vody

Složka, veličina	Značka, zkratka	Jednotka pro veličinu		
		$\rho$	$c$	jinou
Nerozpuštěné látky	NL	mg.l <sup>-1</sup>		
Rozpuštěné látky	RL (RL 150)	mg.l <sup>-1</sup>		
Rozpuštěné anorganické soli	RAS (RL 350)	mg.l <sup>-1</sup>		
Celková mineralizace	$\Sigma c, \Sigma c'$	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
Absorbance	$A_{\lambda}^{1\%1\text{cm}}$			-
Konduktivita	$\kappa$			mS.m <sup>-1</sup>
Oxidačně-redukční potenciál	ORP <sub>H</sub>			mV
Iontově rozpuštěné látky	$\Sigma(cz)_{\text{anion}}, \Sigma(cz)_{\text{kation}}$		mmol.l <sup>-1</sup>	
Vodíkové ionty	pH			-
Zásadová neutralizační kapacita do pH ...	ZNK <sub>4</sub> ; ZNK <sub>3</sub>		mmol.l <sup>-1</sup>	
kyselinová neutralizační kapacita do pH ...	KNK <sub>4</sub> ; KNK <sub>3</sub>		mmol.l <sup>-1</sup>	
Chemická spotřeba kyslíku (manganistanová metoda)	CHSK <sub>Mn</sub>	mg.l <sup>-1</sup>		
Chemická spotřeba kyslíku (dichromanová metoda)	CHSK <sub>Cr</sub>	mg.l <sup>-1</sup>		
Biochemická spotřeba kyslíku po $n$ dnech	BSK <sub>n</sub>	mg.l <sup>-1</sup>		
rozpuštěný kyslík	O <sub>2</sub>	mg.l <sup>-1</sup>		
oxid uhličitý (volný, agresivní)	CO <sub>2</sub>	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
chlor (volný, celkový, vázaný)	CL <sub>2</sub>	mg.l <sup>-1</sup>		
sodík, draslík	Na, Na <sup>+</sup> , K, K <sup>+</sup>	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
vápník, hořčík	Ca, Ca <sup>2+</sup> , Mg, Mg <sup>2+</sup>	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
železo, mangan, hliník	Fe, Mn, Al	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
ostatní kovy	jako prvky (Ag, Hg, Cr atd.)	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
		$\mu\text{g.l}^{-1}$	$\mu\text{mol.l}^{-1}$	
amoniakální dusík	N(NH <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), N <sub>amon</sub>	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
amoniak	NH <sub>3</sub> , N(NH <sub>3</sub> )	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
amonné ionty	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
dusitany	N(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
dusičnany	N(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
chloridy	Cl <sup>-</sup> , Cl	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
sírany	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
sulfan a sulfidy	H <sub>2</sub> S, S	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
hydrogenuhlíčitany	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; C(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
uhlíčitany	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; C(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
orthofosforečnany	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; P(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
polyfosforečnany (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) nebo (P)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> nebo P	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
kyanidy	CN <sup>-</sup>	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
celkové kyanidy	(CN) <sub>T</sub>	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
křemík, křemičitany	Si, SiO <sub>2</sub>	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
bor	B	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
anorganický uhlík	C <sub>anorg</sub> ; TIC	mg.l <sup>-1</sup>		
organický uhlík	C <sub>org</sub> ; TOC	mg.l <sup>-1</sup>		
celkový uhlík	C <sub>T</sub> , C <sub>tot</sub> ; TC	mg.l <sup>-1</sup>		
obdobně: dusík, fosfor, síra	N <sub>anorg</sub> ; N <sub>org</sub> ; N <sub>T</sub> ; N <sub>tot</sub> ; P <sub>anorg</sub> ; P <sub>T</sub> ; S <sub>anorg</sub> ; S <sub>T</sub>	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	
absorbovatelné (extrahovatelné) organické halogenované sloučeniny	AOX (EOX)	$\mu\text{g.l}^{-1}$		
nepolární extrahovatelné látky	NEL	mg.l <sup>-1</sup>		
aniontové tenzidy	MBAS	mg.l <sup>-1</sup>		
kationtové tenzidy	BiAS	mg.l <sup>-1</sup>		

**LABTECH s.r.o., Polní 23/340, 639 00 BRNO, tel. : 511 110 722****zkušební laboratoř akreditovaná ČIA č. 1147****PROTOKOL O ZKOUŠCE č. 2192/09**Strana : 1  
Stran celkem : 1Zákazník : Dermacol a.s.  
Ing. Karla Maradová  
Dusíkova 7  
638 00 Brno

Analyzovaný materiál : voda odpadní

Datum odběru: 01.04.2009  
Datum zahájení analýzy : 01.04.2009  
Odběr provedl: zákazníkDatum příjmu : 01.04.2009  
Datum ukončení analýzy : 08.04.2009**Č.vzorku Označení vzorku**2224 Dermacol a.s., odpadní vody - vzorek č. 2 *vypust*

Parametr	jednotka	2224	NM(%)	Identifikace zkušební metody
Barva		bílá	+	
Usazenina		vločky	+	
Zákal		mléčná	+	
Zápach		zřetelný	+	
pH (při 25°C)		7.83	±0.5	ECH 01: ČSN ISO 10523
Rozpuštěné látky	mg/l	956	±5	GRA 01: ČSN 75 7346
Nerozpuštěné látky	mg/l	286	±5	GRA 01: ČSN EN 872
CHSK Cr	mg/l	5510	±5	VOL 05: TNV 75 7520
BSK <sub>5</sub>	mg/l	675	±10	ECH 06: ČSN EN 1899
Anionaktivní tenzidy	mg/l	81.1	±10	SPE 10: ČSN EN 903
EL	mg/l	230	±10	IR 01: ČSN 75 7506
TOC	mg/l	461	±5	SPE 24

**Poznámka:**

Pro stanovení rozpuštěných a/nebo nerozpuštěných látek byl použit filtr ze skleněných mikrovláken Filpap Z8, Ø 47 mm.

Uvedené nejistoty měření NM(rel.%) jsou standardní nejistoty určené v souladu s EA-4/16, neobsahují nejistotu vzorkování ani nehomogenitu materiálu. Pro vyjádření rozšířené nejistoty je třeba použít koeficient rozšíření ( $k=2$  pro hladinu významnosti 95%).

+ - zkouška neakreditovaná

\* - zkouška provedena subdavatelsky

F2 - flexibilní rozsah akreditace typu 2

Výsledky zkoušek se týkají pouze zkoušených předmětů uvedených výše.

Protokol nenahrazuje jiné dokumenty, např. správního charakteru a státního odborného dozoru. Tento protokol může být reprodukován pouze celý, jinak jen s písemným souhlasem laboratoře.

Protokol vystaven:  
09.04.2009*keery*  
Ing. Renata Křeclová  
vedoucí laboratoře

**PROTOKOL O ZKOUŠCE č. 5326/09**

Strana : 1  
Stran celkem : 1

**Zákazník :** Dermacol a.s.  
Ing. Karla Maradová  
Dusíkova 7  
638 00 Brno

**Analyzovaný materiál :** voda odpadní Dermacol

**Datum odběru:** 03.07.2009

**Datum příjmu :** 03.07.2009

**Datum zahájení analýzy :** 03.07.2009

**Datum ukončení analýzy :** 13.07.2009

**Odběr provedl:** zákazník

**Č.vzorku Označení vzorku**

5327 Dermacol a.s., vzorek č.1 - *výpust*

Parametr	jednotka	5327	NM(%)	Identifikace zkušební metody
Barva		bílá	+	
Usazenina		koloidní	+	
Zákal		mléčná	+	
Zápach		znatelný	+	
pH (při 25°C)		6.02	±0.5	ECH 01: ČSN ISO 10523
Rozpuštěné látky	mg/l	558	±5	GRA 01: ČSN 75 7346
Nerozpuštěné látky	mg/l	168	±5	GRA 01: ČSN EN 872
CHSK Cr	mg/l	1500	±5	VOL 05: TNV 75 7520
BSK <sub>5</sub>	mg/l	746	±10	ECH 06: ČSN EN 1899
Anionaktivní tenzidy	mg/l	11.0	±10	SPE 10: ČSN EN 903
EL	mg/l	281	±10	IR 01: ČSN 75 7506

**Poznámka:**

Pro stanovení rozpuštěných a/nebo nerozpuštěných látek byl použit filtr ze skleněných mikrovláken Filpap Z8, Ø 47 mm.

*Uvedené nejistoty měření NM(rel.%) jsou standardní nejistoty určené v souladu s EA-4/16, neobsahují nejistotu vzorkování ani nehomogenitu materiálu. Pro vyjádření rozšířené nejistoty je třeba použít koeficient rozšíření (k=2 pro hladinu významnosti 95%).*

+ - zkouška neakreditovaná

\* - zkouška provedena subdodavatelsky

F2 - flexibilní rozsah akreditace typu 2

Výsledky zkoušek se týkají pouze zkoušených předmětů uvedených výše.

Protokol nenahrazuje jiné dokumenty, např. správního charakteru a státního odborného dozoru.

Tento protokol může být reprodukován pouze celý, jinak jen s písemným souhlasem laboratoře.

Protokol vystaven:  
15.07.2009

Ing. Renata Kleclová  
vedoucí laboratoře

**PROTOKOL O ZKOUŠCE č. 8999/09**

Strana : 1  
Stran celkem : 1

**Zákazník :** Dermacol a.s.  
Ing. Karla Maradová  
Dusíkova 7  
638 00 Brno

**Analyzovaný materiál :** voda odpadní Dermacol

**Datum odběru:** 27.10.2009

**Datum příjmu :** 27.10.2009

**Datum zahájení analýzy :** 27.10.2009

**Datum ukončení analýzy :** 05.11.2009

**Odběr provedl:** zákazník

**Č.vzorku Označení vzorku**

9188 vzorek č. 1 *Výpust*

Parametr	jednotka	9188	NM(%)	Identifikace zkušební metody
Barva		bílá	+	
Usazenina		vločky	+	
Zákal		silný	+	
Zápach		saponátový	+	
pH (při 25°C)		7.16	±0.5	ECH 01: ČSN ISO 10523
Rozpuštěné látky	mg/l	866	±5	GRA 01: ČSN 75 7346
Nerozpuštěné látky	mg/l	16	±5	GRA 01: ČSN EN 872
CHSK Cr	mg/l	847	±10	VOL 05: TNV 75 7520
BSK <sub>s</sub>	mg/l	345	±10	ECH 06: ČSN EN 1899
Anionaktivní tenzidy	mg/l	22.9	±10	SPE 10: ČSN EN 903
EL	mg/l	143	±10	IR 01: ČSN 75 7506

**Poznámka:**

Pro stanovení rozpuštěných a/nebo nerozpuštěných látek byl použit filtr ze skleněných mikrovláken Filpap Z8, Ø 47 mm.

*Uvedené nejistoty měření NM(rel.%) jsou standardní nejistoty určené v souladu s EA-4/16, neobsahují nejistotu vzorkování ani nehomogenitu materiálu. Pro vyjádření rozšířené nejistoty je třeba použít koeficient rozšíření (k=2 pro hladinu významnosti 95%).*

+ - zkouška neakreditovaná

\* - zkouška provedena subdodavatelsky

F2 - flexibilní rozsah akreditace typu 2

Výsledky zkoušek se týkají pouze zkoušených předmětů uvedených výše.

Protokol nenahrazuje jiné dokumenty, např. správního charakteru a státního odborného dozoru.

Tento protokol může být reprodukován pouze celý, jinak jen s písemným souhlasem laboratoře.

Protokol vystaven:  
06.11.2009

*Klečlová*  
Ing. Renata Klečlová  
vedoucí laboratoře

