VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ OBCÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF MUNICIPAL WATER MANAGEMENT

ODSTRAŇOVÁNÍ SPECIFICKÉHO ZNEČIŠTĚNÍ PŘI ÚPRAVĚ VODY

REMOVAL OF SPECIFIC POLLUTION IN WATER TREATMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE Radka Tázlerová
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Ing. TOMÁŠ KUČERA, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2013

BRNO 2013

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3647R015 Vodní hospodářství a vodní stavby
Pracoviště	Ústav vodního hospodářství obcí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Radka Tázlerová
Název	Odstraňování specifického znečištění při úpravě vody
Vedoucí bakalářské práce	Ing. Tomáš Kučera, Ph.D.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2012
Datum odevzdání bakalářské práce	24. 5. 2013

V Brně dne 30. 11. 2012

....

doc. Ing. Ladislav Tuhovčák, CSc. Vedoucí ústavu

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc. Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

[1] Water treatment plant design. 4th ed. New York: McGraw-Hill, c2005, 1 s. ISBN 00-714-1872-5.
[2] Water treatment handbook. 7th [English] ed. Rueil-Malmaison, France: Degremont, 2007. ISBN 978-2-7430-0970-0.
[3] AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 4th ed. New York: McGraw-Hill, c1990, 1194 s. ISBN 0-07-001540-6.
[4] JELÍNEK, Luděk. Desalinační a separační metody v úpravě vody. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2008, 171 s. ISBN 978-80-7080-705-7.

Zásady pro vypracování

V současné době je s postupem stavu poznání zaznamenán nárůst specifického znečištění (těžké kovy, radioaktivní látky, léčiva, pesticidy aj.) ve zdrojích pitné vody a vzhledem k tomu, že na upravenou vodu jsou kladeny stále přísnější požadavky, je potřeba hledat nové progresivní technologie a využívat nových koagulantů a filtračních materiálů pro úpravu vody na pitnou. Studentka se bude zabývat vhodnými metodami pro odstraňování specifického znečištění z vody při její úpravě na vodu pitnou. Poukáže i na lokality, které se potýkají s tímto typem znečištění. Součástí práce budou i jednoduché laboratorní testy ověřující separční účinek vybraných technologií. Konkrétní zacílení práce bude zvoleno po konzultaci mezi studentem a vedoucím práce.

Předepsané přílohy

.....

Ing. Tomáš Kučera, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Předkládaná bakalářská práce se zabývá problémem výskytu specifického znečištění ve zdrojích pitné vody a možnostmi odstranění těchto látek během úpravy vody na vodu pitnou. Pozornost byla zaměřena na hormony, pesticidy a těžké kovy. Byly popsány jejich vlastnosti, výskyt, vliv na životní prostředí a člověka.

Klíčová slova

Pitná voda, znečištění, úprava vody, hormony, pesticidy, těžké kovy.

Abstract

The present work deals with the specific problem of pollution in drinking water sources and potential removal of these substances in water treatment for drinking water. Attention was focused on hormones, pesticides and heavy metals. There have been reports of their properties, occurrence, impact on the environment and humans.

Keywords

Drinking water, pollution, water treatment, hormones, pesticides, heavy metals.

Bibliografická citace VŠKP

TÁZLEROVÁ, Radka. *Odstraňování specifického znečištění při úpravě vody.* Brno, 2013. 40 s., 0 s. příl. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce Ing. Tomáš Kučera, Ph.D..

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 30.1.2013

……

podpis autora

Radka Tázlerová

Poděkování:

Touto cestou bych ráda poděkovala svému vedoucímu Ing. Tomáši Kučerovi, PhD. za jeho pomoc a za to, že mi umožnil zpracovat tak zajímavé téma.

Dále bych chtěla poděkovat za podklady Orlické laboratoři, s.r.o. v České Třebové.

V neposlední řadě děkuji rodině za podporu a poskytnutý čas pro moji tvorbu.

OBSAH

1 ÚVOD 9

2 ZNEČIŠTĚNÍ VOD 10

2.1 PRŮMYSL 10

2.2 ZEMĚDĚLSTVÍ 10

2.3 DŮLNÍ ČINNOST 11

2.4 MĚSTA 11

3 ZNEČISŤUJÍCÍ LÁTKY V PITNÉ VODĚ 11

4 VYBRANÉ LÁTKY 14

4.1 HORMONY 14
4.1.1 Výskyt 14
4.1.2 Negativní vliv 15
4.1.3 Ochrana před znečištěním 15
4.1.4 Vlastní odstranění 15

4.2 PESTICIDY 17
4.2.1 Výskyt 18
4.2.2 Negativní vliv 20
4.2.3 Ochrana před znečištěním 21
4.2.4 Zjištění množství pesticidů ze vzorku 22
4.2.5 Vlastní odstranění 24

4.3 TĚŽKÉ KOVY 27
4.3.1 Výskyt 28
4.3.2 Negativní vliv 28
4.3.3 Ochrana před znečištěním 29
4.3.4 Zjištění množství těžkých kovů ze vzorku 29
4.3.5 Vlastní odstranění 31

5 ZÁVĚR 34

6 POUŽITÁ LITERATURA 35

SEZNAM TABULEK 37

SEZNAM OBRÁZKŮ 38

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ 39

SUMMARY 40

1 ÚVOD

Tato bakalářská práce se zabývá problémem výskytu specifického znečištění ve zdrojích pitné vody a možnostmi odstranění těchto látek během úpravy vody na vodu pitnou.

Specifickým znečištěním (těžké kovy, radioaktivní látky, léčiva, pesticidy aj.) se myslí látky, které se ve vodě nevyskytují běžně, jako je například dusík nebo fosfor. Specifické látky se do vody dostávají lidskou činností, nerozkládají se a dostávají se do těl živočichů. Díky potravnímu řetězci se mohou dostat i do organismu lidí. S některými SL si běžná úpravna vody nedokáže poradit, proto je zapotřebí navrhnout nové technologie.

Pozornost byla zaměřena na hormony, pesticidy a těžké kovy. Byly popsány jejich vlastnosti, výskyt v ŽP, negativní vliv na životní prostředí a člověka.

2 ZNEČIŠTĚNÍ VOD

"Voda, kterou používáme pro úpravu na vodu pitnou, je získávána z cca 55% z povrchových zdrojů – ta bývá znečištěna především oplachem z polí dusičnany, pesticidy, rezidui hnojiv a bakteriálně. A ze 45% z podzemních zdrojů - mívají nadměrnou tvrdost a nadlimitní množství těžkých kovů, podle podloží, ze kterých jsou čerpány". [18]

"Znečištění vody je celosvětový a závažný problém. V důsledku kontaminace různými látkami zemře denně více jak 14.000 lidí". [19] Kromě obrovské skupiny látek, vstupující do ŽP z průmyslových výrob prostřednictvím kapalných či plynných emisí, jsou tak již několik let "v hledáčku" vodárenských výzkumníků i mikropolutanty produkované přímo člověkem či zasahující do jeho života prostřednictvím konzumovaných potravin či vody. Do sledovaných látek můžeme zařadit farmaka, hormony, metabolity farmak a hormonálních přípravků, pesticidy a produkty jejich biologického či fyzikálně-chemického rozkladu.

Voda může být znečišťována z různých zdrojů znečištění a může znehodnocovat podzemní i povrchové zdroje pitné vody. Chemické znečištění povrchových vod představuje ohrožení vodního prostředí a dlouhodobá rizika pro vodní organismy, úbytek biologické rozmanitosti a v neposlední řadě i ohrožení lidského zdraví. Důležité je zjistit příčiny znečištění a řešit problematiku emisí přímo u zdroje. Největší podíl na znečištění má průmysl, zemědělství, důlní činnost, ale i antropogenní činnost.

2.1 PRŮMYSL

Průmysl patří mezi ekonomické aktivity se silným vlivem na otevřené vodní zdroje a na podzemní vodu. Hlavními zdroji znečištění jsou petrochemické a chemické závody, metalurgické podniky, doly nerostných surovin a jejich úpravny, cementárny, textilní a kožedělné závody. Tyto podniky produkují velké množství odpadní vody, která obsahuje částice těžkých kovů, chemikálií, radionuklidů, ropných látek a látky obsahující různé soli. Složení a míra odpadní vody závisí na druhu průmyslu a použité technologii výroby.

Průmysl produkuje dva druhy odpadních vod, a to technologické (použitá voda k výrobě) a chladící vody (pro chlazení strojů, bývá znečištěna pouze tepelně).

Pokud mluvíme o znečištění od průmyslu, jedná se zejména o těkavé látky (toluen, benzen, benzín,…) a těžké kovy (olovo, kadmium, nikl, rtuť,…), chlorované alifatické uhlovodíky, polychlorované bifenyly (PCB). Určité riziko představuje i používání dezinfekce, například v mlékárenském průmyslu.

2.2 ZEMĚDĚLSTVÍ

Nejzávažnějším znečištěním od zemědělské činnosti jsou sloučeniny dusíku a fosforu, které se nacházejí v průmyslových hnojivech. Vody jsou dále znečišťovány používáním, skladováním a přepravou pesticidů a vysoce toxickými látkami, které vznikají jako vedlejší produkt výroby pesticidů (tzv. dioxiny). Také průsakem látek do podzemní vody ze silážních jam. Dále se na znečištění podílejí hospodářská zvířata. Vysoký podíl těžkých kovů a stopových prvků (měď, zinek, selen, atd.), dusíku a fosforu v krmivu podávané zvířatům způsobují živelný růst řas – eutrofizaci. V exkrementech zvířat se nacházejí různé mikroorganismy, které jsou pro člověka nebezpečné a vodou snadno přenosné. Odpad z chovu hospodářských zvířat, a to z velkochovů i z malochovů, je významným zdrojem steroidních látek. Obsah vyloučených steroidních látek je u dojnic dvakrát větší a u prasat

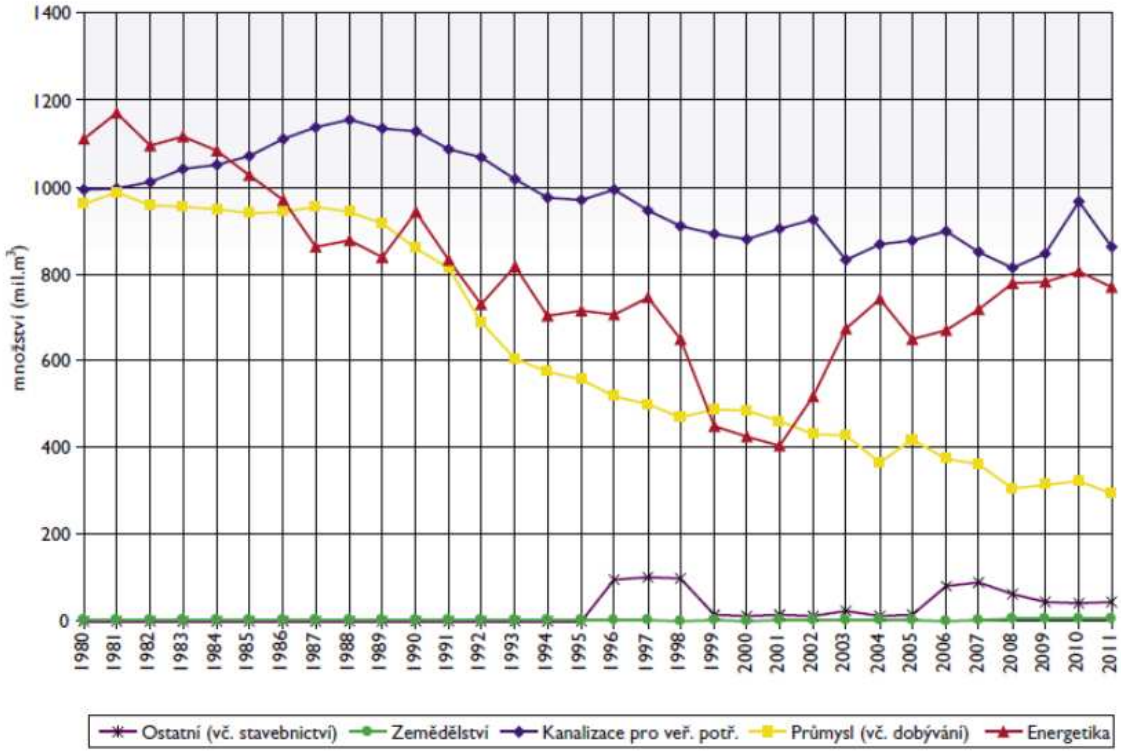
jedenkrát větší než u člověka. Dále pozůstatky léčiv (antibiotika a hormony) podávané zvířatům. Ty nejsou zvířaty zcela zpravovány a dostávají se do okolního prostředí, zejména do vody.

2.3 DŮLNÍ ČINNOST

Závažným problémem jsou uhelné doly a doly na uran, měď, olovo a ostatní suroviny. V souvislosti s úpravou uranové rudy dochází ke znečištění radioaktivními látkami. Několik tisíc řek po celém světě je kontaminováno hlavně díky tomu, že doly leží velmi často v těsné blízkosti řek.

2.4 MĚSTA

Ke znečišťování horninového prostředí dochází především ropnými produkty v souvislosti s rozvojem automobilové, železniční, letecké dopravy a dopravy vody. Ve městech se vyskytuje velká řada menších či větších skládek. Při dešti se ze skládek uvolňují nebezpečné látky, které se rovněž dostávají do podzemních vod. Problémem jsou i špinavé ulice, za deště se ukazuje stejná situace jako u skládek. Špatně vedený septik je také nebezpečný. Může z něj přímo do podzemních vod unikat závadný obsah (hormony, léčiva, fekální látky,…), který může způsobit mnohá onemocnění. Do odpadních vod se dostávají také látky s estrogenní aktivitou. Zdrojem těchto látek jsou detergenty, kosmetické přípravky, pesticidy, prostředky pro osobní hygienu. Z nemocničního prostředí se z moči pacientů do odpadní vody dostávají například účinné látky léků proti depresím. Jednou z velmi účinných látek, která se našim přičiněním dostává do životního prostředí, je kofein, který konzumujeme nejen v kávě, ale i v čaji a mnoha dalších nápojích. Chlor, který je dávkován pro dezinfekci vody, může tvořit vedlejší produkty (trihalomathany, chloroform, dichlormethan,…), které jsou pro člověka nebezpečné.



Obr. 2.1 Vypouštění odpadních vod v ČR v letech 1980-2011 [2]

3 ZNEČISŤUJÍCÍ LÁTKY V PITNÉ VODĚ

V této kapitole jsem zhotovila přehlednou tabulku znečisťujících látek podle [2]. Týká se mikroorganismů, vedlejších produktů dezinfekce, dezinfekčních prostředků, anorganických a organických chemikálií a radionuklidů. Je zde vypsán konkrétní kontaminant a k němu účinky na zdraví při dlouhodobém vystavení a zdroj jeho výskytu.

Tab. 3.1 Znečisťující látky v pitné vodě [2].

	Kontaminant	Potenciální účinky na zdraví z dlouhodobého vystavení	Zdroje kontaminantů v pitné vodě
Mikroorganismy	heterotforní mikroorganismy	Nemjí žádné účinky na zdraví, jsou běžné ve vodě. Čím nižší je koncentrace bakterií v pitné vodě, tím lépe se udržuje vodní systém.	Přirozeně se vyskytují v životním prostředí.
	koliformní bakterie (včetně fekální kol. bakterie a E-coli)	Sami o sobě neohrožují zdraví, používají se ke zjištění, zda jsou přítomny jiné potencionálně škodlivé bakterie.	Přirozeně se vyskytují v životním prostředí. Jako výkaly, fekální odpad. Fekální koliformní bakterie E-coli pochází od lidí a zvířat.
	Zákal	Vyšší hodnoty zákalu jsou často spojeny s vyššími úrovněmi choroboplodných mikroorganismů, jako jsou viry, parazity a některé bakterie. Tyto organismy mohou způsobit příznaky, jako je nevolnost, křeče, průjem a bolesti hlavy.	
	Viry (střevní)	Gastrointestinální onemocnění (např. průjem, zvracení, křeče).	Odpad z lidských a zvířecích výkalů.
Vedlejší produkty dezinfekce	Bromičitany	Zvýšené riziko vzniku rakoviny.	Vedlejší produkt dezinfekce pitné vody.
	Chloritany	Mohou způsobit anémii, u kojenců a malých dětí napadají nervový systém.	Vedlejší produkt dezinfekce pitné vody.
	Halogenoctové kyseliny (HAA5)	Zvýšené riziko vzniku rakoviny.	Vedlejší produkt dezinfekce pitné vody.
	Trihalometany (TTHMs)	Způsobují problémy jster, ledvin nebo centrálního nervového systému. Zvýšené riziko rakoviny.	Vedlejší produkt dezinfekce pitné vody.
Dezinfekční prostředky	Chloraminy (jako Cl_2)	Podráždění nosu a očí, žaludeční nevolnost, chudokrevnost.	Dezinfekce na ČOV
	Chlor (jako Cl_2)	Podráždění nosu a očí, žaludeční nevolnost.	Dezinfekce na ČOV
	Oxid chloričitý (jako ClO_2)	Mohou způsobit anémii, u kojenců a malých dětí napadají nervový systém.	Dezinfekce na ČOV

Tab. 3.2 Znečisťující látky v pitné vodě - pokračování [2].

	Kontaminant	Potenciální účinky na zdraví z dlouhodobého vystavení	Zdroje kontaminantů v pitné vodě
Anorganické chemikálie	Arzén	Může způsobit poškození kůže nebo problémy s oběhovým systémem. Může být zvýšené riziko vzniku rakoviny.	Eroze přírodních ložisek, odtok z ovocných sadů, odpad z výroby skla a elektroniky.
	Azbest (vlákena> 10 mikrometrů)	Zvýšené riziko vzniku benigních střevních polypů.	Výluh z azbestocementových vodovodů, eroze přírodních ložisek.
	Barium	Zvýšení krevního tlaku	Odpady z vrtů, výtok z kovových rafinerií, eroze přírodních ložisek.
	Berylium	Střevní léze	Odtok z kovových rafinerií a uhelných závodů, Odpad z elektrických, leteckých a
	Cadmium	Poškození ledvin.	Koroze pozinkovaných trubek;
	Chrom	Alergická dermatitida.	Výtok z oceli a buničiny, eroze přírodních ložisek.
	Měď	Prolémy zažívacího traktu, někdy až poškození jater nebo ledvin.	Koroze systému domovní instalatérské práce; eroze
	Kyanid (jako volný)	Nervové poškození nebo problémy se štítnou žlázou.	Odpad z ocelových a kovových továren; výtok z továren na plast a hnojiva.
	Selen	Ztráta lasů nebo nehtů; necitlivost prstů na rukou nebo nohou, oběhové problémy.	Výtok z ropných rafinériích, eroze přírodních ložisek, výtok z dolů.
	Thalium	Vypadávání vlasů, změny v krvi,	Loužení při zpracování rudy,
Organické chemikálie	Akrylamid	Zasahuje nervový systém, způsobuje	Přidává se do odpadních vod
	Atrazin	Napadá kardiovaskulární systém a	Odtok vody použité s herbicidy,
	Benzen	Anémie, pokles počtu krevních destiček,	Absolutorium z továren,
	Dioxin (2,3,7,8-TCDD)	Reprodukční problémy; zvýšené riziko	Emise ze spalování odpadu a
	Polychlorované bifenyly (PCB)	Kožní změny, selhání imunity, potíže s reprodukčním a nervovým systémem,	Odtok ze skládek, vypouštění odpadních chemikálií.
	Styren	Zasahuje játra, ledviny, nebo způsobuje	Absolutorium z pryže a plastů
	Vinyl chlorid	Zvýšené riziko vzniku rakoviny	Vyluhování z PVC trubek, výtok
Radionuklidy	částice alfa	Zvýšené riziko vzniku rakoviny	Eroze přírodních ložisek
	Částice beta a fotonové záříče	Zvýšené riziko vzniku rakoviny	Některé minerály jsou radioaktivní a mohou emitovat
	Radium 226 a Radium 228 (kombinovaná)	Zvýšené riziko vzniku rakoviny	Eroze přírodních ložisek
	Uran	Zvýšené riziko rakoviny, toxicita.	Eroze přírodních ložisek

4 VYBRANÉ LÁTKY

Výše uvedené znečišťující látky jsou velmi široký pojem, proto jsem si pro svou práci vybrala pesticidy, hormony a těžké kovy.

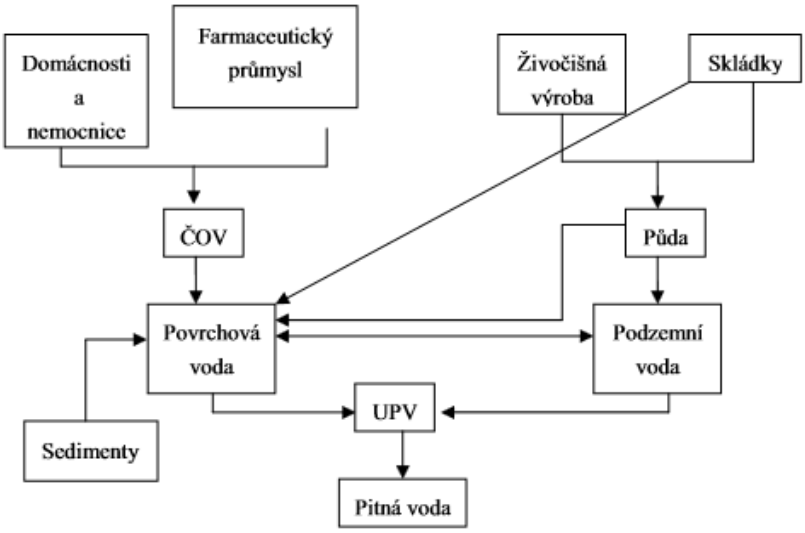
4.1 HORMONY

Některé hormony jsou ve vodě rozpustné (hormon dřeně nadledvin, peptidové hormony), jiné jsou nerozpustné (steroidní hormony, hormony štítné žlázy). Významnou skupinou nerozpustných hormonů typu jsou ženské hormony – estrogeny. Další skupinou jsou zvířecí hormony a látky, které mají podobné chemické vlastnosti jako hormon.

Stoupající počty zaznamenaných případů výskytu endokrinní disruptorů (EDC) ve vodním prostředí po celém světě vyvolávají nutnost vývoje nových čistírenských technologií, které budou schopné zmíněné nebezpečné látky z vody odstranit, neboť tato schopnost současných čistírenských technologií není dostačující.

4.1.1 Výskyt

Hormony přirozené nebo umělé se dostávají z lidského těla do kanalizační sítě a z ní netěsnostmi do podzemních a povrchových vod. Většina hormonů odtéká do čistíren odpadních vod a někdy se mění na látky se silnějšími účinky, než měla původní antikoncepce. Na ČOV se velká část zachytává v čistírenských kalech. Ty se často využívají například v zemědělství. Část hormonů přesto uniká do vodních toků. Má se za to, že se hormony váží na jílovité částice a na svrchní, organickou vrstvu půdy. Hormonální antikoncepce je však pouhý zlomek hormonální zátěže ŽP. Největší podíl mají hospodářská zvířata. Jedna březí stračena vyloučí denně s močí asi půl gramu estrogenních hormonů. Hnojení pomocí zvířecích exkrementů je laciné a zároveň řeší, jak naložit s těmito odpady. Pastva skotu na lukách, z kterých můžou být hormony ze zvířecí moči a výkalů spláchnuty do povrchových vod, představuje významný problém.



Obr. 4.1 Znázornění možných způsobů kontaminace, upraveno dle [16]

4.1.2 Negativní vliv

Tyto látky se ve vodách vyskytují v poměrně malém množství, řádově v jednotkách až desítkách nanometrů v litru vody (1nm v 1l vody=0,000000001 g/l). I v tomto malém množství může působit nepříznivě na ŽP, organismy a v neposlední řadě i na člověka. V devadesátých letech řada vědců vyslovila podezření, že estrogeny v prostředí se mohou stát vnějšími činiteli některých chorob, například testikulární rakoviny a rakoviny prsu.

Skupina látek, která je potencionálně nebezpečná je označována jako EDC (endocrine disrupting compounds), neboli látky, které mohou narušit činnost žláz, které vyměšují do krve nutné chemikálie pro životní funkce. Účinek přirozených i syntetických estrogenů může narušovat účinek vnitřních hormonů, můžou ovlivnit jejich syntézu a látkovou výměnu a jejich receptorů. Způsobují feminizaci pozorovanou u ryb i u jiných necílových organizmů.

4.1.3 Ochrana před znečištěním

- Omezení přítoku EDC do vodních toků
- Zákaz podávání hormonů (a jiných látek) hospodářským zvířatům
- Zákaz dovozu zvířat, masa a produktů živočišného původu ze zemí, které mají povoleno podávat tyto látky

4.1.4 Vlastní odstranění

Biologické čištění

"Běžná dvoustupňová ÚV není schopna rozpuštěné pesticidní látky odstraňovat s požadovaným účinkem. Jako jedna z možností provozovatele ÚV je doplnění technologie o vhodný separační stupeň. Mezi možné způsoby účinného odstranění pesticidních látek patří adsorpce na aktivním uhlí, membránové techniky a oxidace ozonem, popř. směsí ozonu a peroxidu vodíku (AOP). Lze říci, že adsorpce na vhodném granulovaném uhlí (GAU) patří mezi nejúčinnější a nejčastěji aplikované technologie pro uvedený účel". [14]

Membránové procesy

Membránové procesy využívají k odstranění kontaminantů selektivní propustnosti membrán. Propustnost membrány je dána zejm. velikostí jejích pórů. Na základě velikosti pórů membrány rozdělujeme tyto typy membránových procesů na mikrofiltraci (MF), ultrafiltraci (UF), nanofiltraci (NF) a reverzní osmóza (RO). Základní parametry jednotlivých typů membrán jsou uvedeny v Tabulce 4.2.5.

Tab. 4.1 Velikost pórů a dělící schopnost MF, UF, NF a RO membrán [3]

Typ membrány	Velikost pórů (nm)	Dělící schopnost (Dalton)	Separace
MF	>60	–	–
UF	1,5– 0	1 000–100 000	koloidní částice, bakterie, viry, huminové látky
NF	0,5–1,5	100–1 000	viry, huminové látky, molekuly, Ca^{2+}, Mg^{2+}
RO	<0,5	<100	molekuly, ionty

"Účinnost membránových procesů závisí na vlastnostech kontaminantu (molární hmotnost, náboj, tvar molekuly, polarita a difúzní koeficient), na vlastnostech membrány (velikost pórů, která určuje dělící schopnost membrány; povrchový náboj a polarita) a na jejím stáří a na vlastnostech vodné matrice (pH, iontová síla, tvrdost, organické látky)". [3]

Adsorpční procesy

"Adsorpce je proces, při kterém se na povrchu pevné látky (adsorbentu) ponořené do roztoku samovolně zvyšuje koncentrace látek (adsorbátů) přítomných v tomto roztoku. V technologii vody se jako adsorbent nejčastěji používá aktivní uhlí, a to buď v granulované (GAU) nebo práškové formě (PAU)". [7]

Účinnost adsorpce závisí na vlastnostech kontaminantu (náboj, polarita a velikost), na vlastnostech adsorbentu (struktura pórů a povrchová chemie pórů), na vlastnostech prostředí (teplota, pH,…), dále v případě PAU na jeho dávce a době kontaktu a v případě GAU na jeho stáří.

Ozonizace

Vlastnosti ozonu

- Za normální teploty plyn, který má charakteristický zápach
- Toxický
- Schopný oxidovat organické i anorganické sloučeniny
- Vynikající dezinfekční činidlo
- Rozpustnost ozonu ve vodě je 12x nižší než rozpustnost chloru
- Molekula je nestabilní, rozkládá se samovolně na kyslík

Využití ozonu na ÚV

Při výrobě pitné vody se ozon využívá za účelem dezinfekce, oxidace anorganických polutantů (železo, mangan, hydrogensulfidy), oxidace anorganických mikropolutantů (látky ovlivňující chuť a zápach vody, fenolické sloučeniny, pesticidy) a makropolutantů (odbarvení, odstranění prekurzorů vedlejších dezinfekčních produktů).

Přeměňuje organické látky na biologicky odbouratelné organické látky, které mohou být adsorbovány na GAU.

Typickými místy pro aplikaci ozonu je počátek úpravy a za sedimentačními nádržemi. Ozonizační produkty organických látek jsou snáze biologicky odbouratelné a mohou být odstraněny v důsledku biologické aktivity na filtrech. Zbylý rozpuštěný ozon je odstraňován v nádržích s dostatečnou retencí nebo na filtrech s AU.

Nanoželezo

Nanoželezo je čisté práškové železo s tak malými částečkami, že se jejich rozměry musí udávat v nanometrech. Když železo rezne, je oxidováno, a proto musí být něco jiného redukováno – a to je většinou znečisťující látka. Nanorozměr přispívá k tomu, že to železo reaguje rychleji. Druhá výhoda zmenšení částic do velikosti nano je, že nanoželezo se může v hornině pohybovat, může migrovat, může téci s tou kontaminovanou znečištěnou vodou a tím pádem ji může lépe a efektivně čistit.

Princip technologie je založen na kontaktu znečištěné vody a nanočástic železa o rozměru 40 až 100 nanometrů ve speciálním reaktoru.

Nová technologie má kromě nižší pořizovací ceny a menších nákladů na provoz ještě řadu dalších předností. Jedná se především o malý rozměr zařízení, které se díky tomu, že nepotřebuje velké sedimentační nádrže, vejde do několika metrů čtverečních. Nezanedbatelnou výhodou technologie je podle rovněž skutečnost, že odpadním produktem transformace nanoželeza je netoxický oxid železnato-železitý. Ten lze díky specifickým magnetickým vlastnostem snadno separovat a použít tak pro další recyklaci.

Vyvinutý reaktor svým konstrukčním řešením dovoluje aplikaci nanoželeza při čištění podzemních vod, odpadních průmyslových vod, ale také znečištěných povrchových a pitných vod.

4.2 PESTICIDY

Pesticidy jsou chemikálie používané proti škodlivým živočichům, plevelům a parazitickým houbám, které ohrožují zemědělské, zahradní a lesní rostliny, zásoby potravin a zemědělských produktů, průmyslové materiály (textil, kůži, dřevo), užitečná zvířata nebo i samotného člověka.

Problematika a vliv na povrchové a podzemní vody těchto látek je velmi složitá. Prvním velmi významným kritériem jsou fyzikální a chemické vlastnosti. Skupinu pesticidů nelze shrnout do jediné svými vlastnostmi blízké skupiny látek. Pesticidy se vyznačují svou vysokou toxicitou, stálostí a schopností bioakumulace, proto když se dostanou do živé přírody, představují přímou hrozbu přírodní vodě, půdě a lidskému zdraví.

Podle cílových škodlivých činitelů dělíme pesticidy na:

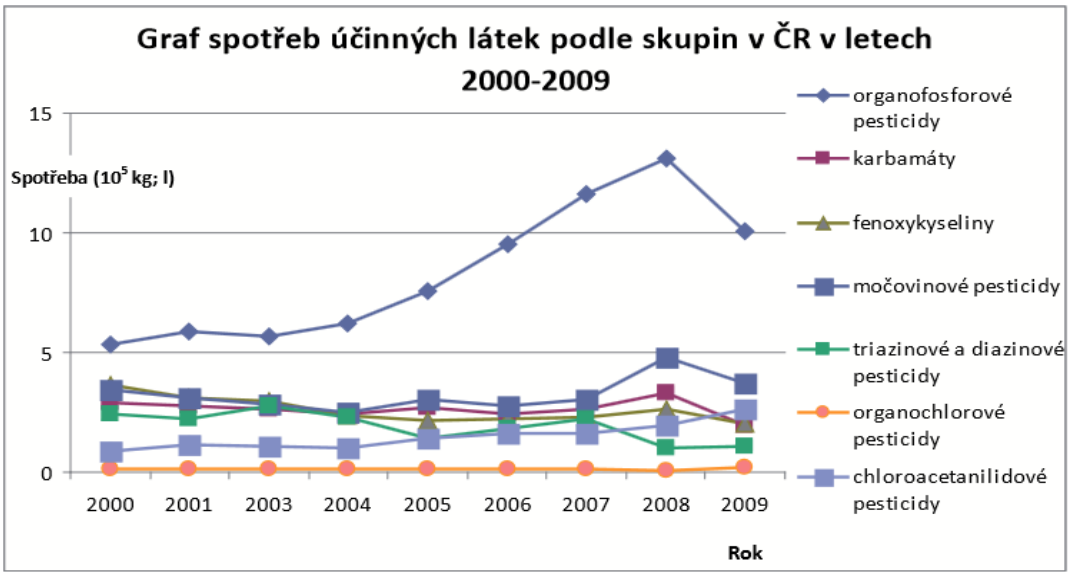
- insekticidy, fungicidy, herbicidy, muluskocidy, rodentocidy, nematocidy, algicidy, slimicity, příbuzné produkty a jejich metabolity, rozkladné nebo reakční produkty.

Podle chemické struktury lze pesticidy dělit na:

- organochlorové pesticidy, karbamáty, pyrethoidy, dithiokarbamáty, ftalimidy, fenoxyaůkanové kyseliny, kvartekní amonné sloučeniny, triaziny.

Z celkového seznamu je v ČR 6 nejvýznamnějších pesticidů, kterým musí být věnována zvýšená pozornost. Je to: alachlor, atrazin, chlorpyrifost, isoproturon, simazin a trifluralin. Mezi další relativně nebezpečné látky, které se v současné době používají, jsou hexagon a terbutryn.

Pesticidy pronikají do povrchových i podzemních vod díky aplikaci chemikálií proti plevelu, dešťovou vodou, průsakem nebo po haváriích způsobených nesprávnou manipulací s pesticidy.



Obr. 4.2 Graf zobrazují spotřebu a zastoupení nejčastěji aplikovaných skupin účinných látek na území ČR v uplynulých letech [13]

4.2.1 Výskyt

Výskyt pesticidů ve vodách (včetně zdrojů pro PV) je stále významný problém, které musí provozovatelé vodovodů řešit. S rozšířením aplikace pesticidů vzniklo však i mnoho problémů. Dostalo se do oběhu tisíce tun chemických sloučenin, mnohdy dosti toxických nebo s jinými nežádoucími vlastnostmi. Dnes se tyto přípravky používají na 95% zemědělské půdy a aplikací v železniční dopravě. Ovlivňují všechny složky (voda, vzduch, půda, ale i rostliny a živočichové). Pesticidy, které se používají na velkých plochách, mohou být spláchnuty prudkými dešti do toků řek, rybníků a oceánů. Mohou se stát zdrojem znečištění povrchových i podzemních vod. Zdrojem znečištění se mohou stát havárie OV, které jsou způsobeny únikem užívaných pesticidů. Rozprášené pesticidy, které nedosáhnou rychle povrchu země nebo hladiny vody mohou být větrem unášeny ve velkých množstvích do značné dálky. Průnik pesticidů v půdě je zpravidla malý, ale při záplavách mohou být odplaveny do velkých vzdáleností.

Pesticidy ve výrobě krmiv jsou používány pro zvýšení výnosu. Značné množství se nachází v kukuřici a sóje.

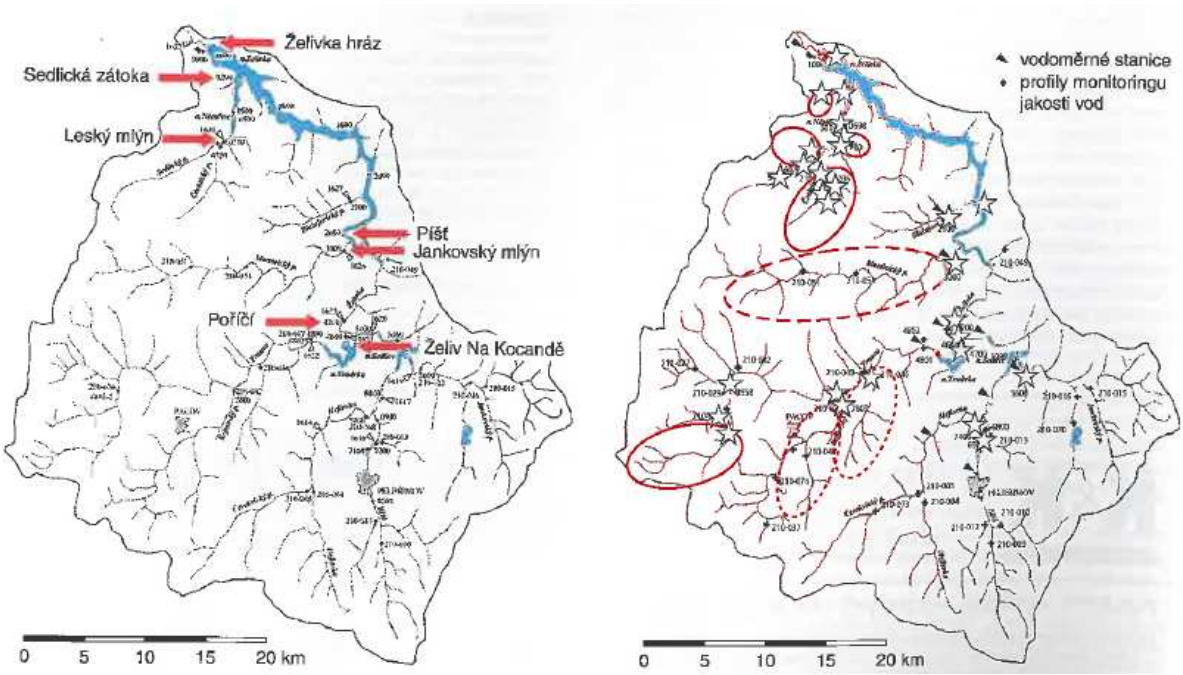
Jako příklad lze uvést několik lokalit, kde se pesticidy vyskytují ve varovných hodnotách:

Vodárenská nádrž Švihov (pro úpravu vody Želivka)

"Pesticidní látky se v povodí Želivky vyskytují zejména v souvislosti s velkou frekvencí jejich použití v široké škále aplikací. V povodí Želivky jsou z hlediska cíle užití nejzajímavějšími a zároveň nejproblematičtějšími plodinami kukuřice a řepka olejka. Z hlediska aplikovaných látek se pro "úspěšné" pěstování těchto plodin používá především terbuthylatin, acetochlor, metolachlor, dimetachlor, cholrmequat, cerbendazin, glyphosate, chorpyrifos a další. Běžné přípravky jsou obvykle založeny na paralelním působení 2-3

účinných látek. Ty mají rozdílnou kinetiku rozpadu. V dřívějších letech se nejvíce používaly látky simazin a atrazin, jejichž použití bylo pro jejich výraznou toxicitu zakázáno, přesto se v některých povrchových vodách dosud vyskytují jejich metabolity.

Monitoring dusíkatých pesticidů probíhá v povodí VN Švihov již od roku 2005. Vzhledem k vysokým nálezům některých pesticidů byl v roce 2010 tento monitoring rozšířen o tzv. screeningový (vyhledávací) monitoring.



Obr. 4.3 Schéma monitoringu dusíkatých pesticidů, vlevo od roku 2009, vpravo doplněn screeningový monitoring – 2010 [13]

Během posledních let došlo k posunu ve složení surové vody v nádrži; začaly se zde objevovat ve vyšších koncentracích nežádoucí látky, jako jsou pesticidy, i když se jedná o chráněné povodí. V nádrži Švihov u hráze, kde je i odběr surové vody pro ÚV Želivka jsou to především herbicidy na bázi fenylmočoviny, alachloru nebo triazinu, přičemž v přítocích do jezera před jejich naředěním se jedná o koncentrace až závratné.

V současné době je pitná voda v ÚV Želivka vyráběna dle technologických postupů v souladu se schváleným provozním řádem podle zákona č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví v platném znění. Kvalita vody na výstupu z ÚV Želivka vyhovuje vyhlášce č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody s výjimkou sezónních látek.

Snižování obsahu pesticidních látek je v současnosti dosaženo ozonizací vody na výstupu z úpravny vody Želivka. U terbuthylazinu se dosahuje snížení koncentrace v průměru až o 30%". [13]

Úhlava – zdroj pitné vody pro Plzeň

"Od poloviny devadesátých let minulého století bylo zahájeno ve Vodárně Plzeň, a.s., v souladu s aktuálními normovanými a následně právními předpisy pro pitnou vodu sledování vybraných pesticidních látek. S rozvojem analytických metod došlo postupně k rozšíření spektra sledovaných pesticidních látek a zvýšení četnosti sledování. Dnes Vodárna Plzeň, a.s., sleduje 42 jednotlivých pesticidních látek. V letech 2009 a 2011 byl

zjištěn masivní záchyt nejvíce používaných pesticidů v povodí Úhlavy (terbutylazin, acetochlor, metolachlor, metazachlor, chlortoluron) ve varovně vysokých koncentracích.

Znečištění těmito látkami je původem ze zemědělství, prověřeno bylo také užívání pesticidů v ochranném pásmu vodního zdroje. Koncentrace se zvyšují zejména v období přívalových srážek, kdy dochází k erozním splachům.

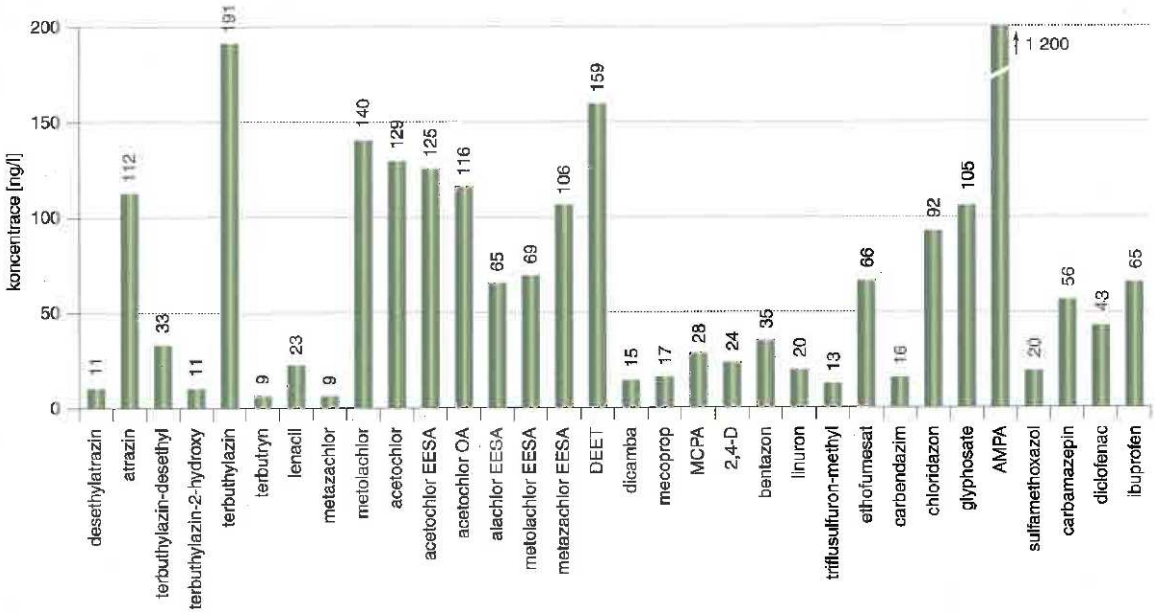
Vzestupný trend vývoje znečištění pitné vody pesticidními látkami měl následně dopad i na nárůst koncentrace těchto látek v pitné vodě, neboť dostupné technologické procesy ve Vodárně Plzeň nejsou dostatečně účinné pro odstranění pesticidů

V souvislosti s nárůstem pesticidů v Úhlavě a s ohledem na stav technologie Vodárny Plzeň byla Vodárna Plzeň nucena požádat Krajskou hygienickou stanici (místně příslušný orgán ochrany veřejného zdraví – OOVZ) v září 2011 o určení mírnějšího hygienického limitu pro terbutylazin, acetochlor, metolachlor, metazachlor, chlortoluron a sumu pesticidních látek. Provozovatel je povinen dodržet výhledově limitní koncentrace parametrů daných platnými právními předpisy a tak je plánovaná rekonstrukce ÚV Plzeň jako konečné řešení." [13]

Povodí Labe

"Třetí oblastí s varovnými koncentracemi reziduí pesticidních látek jsou vodní toky v oblasti povodí Labe. Shrnutí vychází z monitorování této oblasti laboratoří Povadí Labe, s.p., kdy ve vodě byly nejčastěji nalézány tyto pesticidy: terbutylazin, acetochlor, metolachlor, metazachlor, chlortoluron, isoproturon a jejich metabolity.

O uvedených nálezech nejlépe vypovídá graf na Obrázku 4.2.1.2., kde jsou znázorněny výsledky zjištěné v profilu Labe Lysá v červnu 2011." [13]



Obr. 4.4 Nález pesticidních látek v profilu Labe – Lysá [13]

4.2.2 Negativní vliv

Při hodnocení nebezpečnosti pesticidů na povrchové a podzemní vody je nutno vycházet ze dvou odlišných přístupů:

- nebezpečnost pesticidů ve vodách pro pitné účely (tj. pro člověka)
- nebezpečnost pro biologická společenství v povrchových vodách.

Negativní účinek pesticidů na ŽP

Ryby – toxický účinek je větší, pokud se dostanou tyto látky do stojatých vod. Citlivost ryb na pesticidy je různá (pstruh je citlivější než kapr). Známky intoxikace je například obtížné dýchání, narušená koordinace pohybu, hromadná úmrtí. Pesticidy také ovlivňují reprodukční orgány. Toxickým účinkům je vystavena celá vodní fauna.

Volně žijící zvířata – vysoká zvěř žije v otevřeném prostoru, proto je bezprostřední kontakt s pesticidy omezen. Nejčastěji se zvěř intoxikuje prostřednictvím konzumace kontaminované potravy a vody. V případě znečištění životního prostředí pesticidy se vyskytují tato rizika:

- Omezení reprodukčních funkcí v důsledku nižší plodnosti či nižší schopnosti kladení vajec
- Insekticidy tlumí nervový systém zpěvného ptactva, tím zároveň tlumí jejich rozmnožovací schopnost
- Nepřímé riziko pro lidské zdraví v důsledku zbytkového množství pesticidů v produktech z volně žijící zvěře
- Vážná otrava končící smrtí (někdy celá stáda volně žijících zvířat nebo hejna ptáků).

Negativní účinek pesticidů na zdraví lidí

Pesticidy se dostávají do organismu:

- Prostřednictvím dýchacího systému (vdechnutím aerosolů)
- Prostřednictvím zažívacího systému (v případě požití nebo konzumací kontaminovaného jídla či vody)
- Přes kůži (při práci s pesticidy a při koupání se ve znečištěných vodních nádrží)

Nadměrné používání pesticidů a jiných cizorodých látek se projevuje v konečné fázi zvýšenou zátěží organismů a narušení jejich fyziologických procesů.

4.2.3 Ochrana před znečištěním

- Snížení užívání pesticidů
- Zákaz některých účinných látek
- Revize kritérií pro udělování povolení (registrace) účinných látek
- Školení a udílení licencí jednotlivcům aplikujícím pesticidy
- Snížení dávkování a úprava harmonogramu aplikace pesticidů k efektivnějšímu využití účinných látek rostlinami, redukce preventivních postřiků

- Testování a schvalování postřikovacích zařízení
- Omezení plošných postřiků
- Povinnost evidence aplikace pesticidů
- Ekologická daň na pesticidy
- Prosazování mechanických a biologických alternativ k využívání pesticidů
- Omezování vybraných pesticidů v OP vodních zdrojů a jejich kontrola
- Lepší využití půdy
- Úprava krmiva pro dobytek a lepší nakládání s odpady

4.2.4 Zjištění množství pesticidů ze vzorku

Kapalinová chromatografie

"Chromatografie je separační technika založená na rozdělování složek směsi mezi dvě fáze – stacionární (nepohyblivá) a mobilní (pohyblivá). U kapalinové chromatografie je mobilní fáze kapalná. Stacionární fází může být kapalina (kapalinová rozdělovací chromatografie, LLC), gel (GPC) nebo pevná fáze". [9]

Tab. 4.2 Rozdělení kapalinové chromatografie [9]

Mobilní fáze	Stacionární fáze	Separační mechanismus	Chromatografická technika
Kapalina	Kapalina	Rozdělování, rozdělovací rovnováha Sítový efekt	Kapalinová rozdělovací chromatografie Papírová a Tenkovrstvá chromatografie Gelová permeační chromatografie Tenkovrstvá chromatografie na gelech
Kapalina	Tuhá látka	Adsorpce, adsorpční izoterma Iontová výměna Biospecifická reakce	adsorpční chromatografie Tenkovrstvá chromatografie Iontově výměnná chromatografie Afinitní chromatografie

"U LLC je separačním mechanismem rozdělování, v případě GPC probíhá separace na základě velikosti částic. Pevná fáze se může chovat jako adsorbent nebo jako iontoměnič. V kapalinové chromatografii rozlišujeme systémy s normálními fázemi a systémy s obrácenými fázemi. V systémech s normálními fázemi je stacionární fáze polární (např. silikagel) a mobilní fáze nepolární (např. hexan). U systémů s obrácenými fázemi je tomu naopak – stacionární fáze je nepolární (např. silikagel obsahující alkylové řetězce), mobilní fáze polární (např. voda). Vhodnými detektory pro kapalinovou chromatografii jsou hmotnostní detektor, UV-VIS detektor, refraktometrický detektor, fluorescenční detektor nebo elektrochemický detektor. Hmotnostní detektor opět zaujímá významné postavení. Při jeho spojení s kapalinou chromatografií se jako ionizační technika uplatňuje

elektrosprej (ESI), chemická ionizace za atmosférického tlaku (APCI) a fotoionizace za atmosférického tlaku (APPI). Výhodné je použití APCI, protože je vysoce citlivá a robustní, má vysokou ionizační účinnost a nízkou vnímavost k interferencím matrice. Kapalinová chromatografie je vhodná pro polární a nabité sloučeniny. V mnoha případech se uplatňuje vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC)". [9]

Obr. 4.5 Foto kapalinové chromatografie z Orlické laboratoře, s.r.o. v České Třebové

GCMS- Grüne Content Management System

"Principiálně každý hmotnostní spektrometr pracuje ve třech v sérii zařazených etapách. První z nich lze chápat jako převedení studované látky do plynného stavu, druhá fáze je chápána jako ionizace vzniklé plynné fáze a závěrečnou etapou je její rozdělení podle hmotnosti iontů. V průběhu ionizace získají molekuly téměř vždy dostatečné množství vibrační energie k tomu, aby mohly alespoň do určité míry fragmentovat. Výsledek takového rozpadu je vznik jednodušších iontů vedle neutrálních molekul a radikálů. Strukturní informace je obsažena v čárovém spektru, kde je vynesena závislost efektivní hmotnosti ionizované částice – m/z na relativní intenzitě (abundance)." [9]

Obr. 4.6 Foto GCMS Orlické laboratoře, s.r.o. v České Třebové

4.2.5 Vlastní odstranění

"Běžná dvoustupňová ÚV není schopna rozpuštěné pesticidní látky odstraňovat s požadovaným účinkem. Jako jedna z možností provozovatele ÚV je doplnění technologie o vhodný separační stupeň. Mezi možné způsoby účinného odstranění pesticidních látek patří adsorpce na aktivním uhlí, membránové techniky a oxidace ozonem, popř. směsí ozonu a peroxidu vodíku (AOP). Lze říci, že adsorpce na vhodném granulovaném uhlí (GAU) patří mezi nejúčinnější a nejčastěji aplikované technologie pro uvedený účel". [14]

Adsorpce na AU

"Adsorpce je proces, při kterém se na povrchu pevné látky (adsorbentu) ponořené do roztoku samovolně zvyšuje koncentrace látek (adsorbátů) přítomných v tomto roztoku. V technologii vody se jako adsorbent nejčastěji používá aktivní uhlí, a to buď v granulované (GAU) nebo práškové formě (PAU)". [7]

Účinnost adsorpce závisí na vlastnostech kontaminantu (náboj, polarita a velikost), na vlastnostech adsorbentu (struktura pórů a povrchová chemie pórů), na vlastnostech prostředí (teplota, pH,…), dále v případě PAU na jeho dávce a době kontaktu a v případě GAU na jeho stáří.

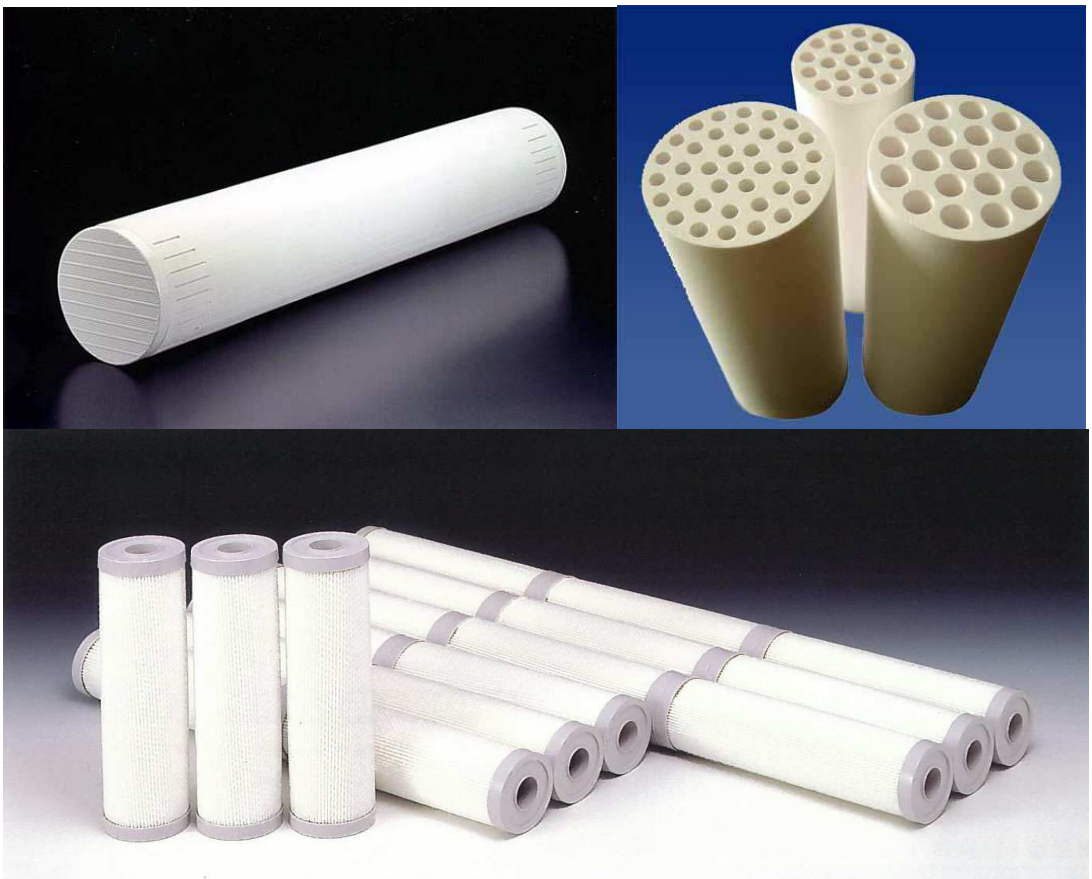
Membránové techniky

Membránové procesy využívají k odstranění kontaminantů selektivní propustnosti membrán. Propustnost membrány je dána zejm. velikostí jejích pórů. Na základě velikosti pórů membrány rozdělujeme tyto typy membránových procesů na mikrofiltraci (MF), ultrafiltraci (UF), nanofiltraci (NF) a reverzní osmóza (RO). Základní parametry jednotlivých typů membrán jsou uvedeny v Tabulce 4.2.5.

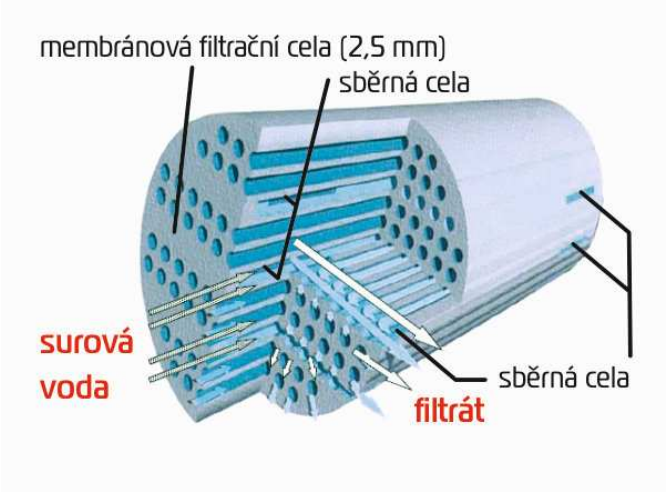
Tab. 4.3 Velikost pórů a dělící schopnost MF, UF, NF a RO membrán [3]

Typ membrány	Velikost pórů (nm)	Dělící schopnost (Dalton)	Separace
MF	>60	–	–
UF	1,5– 0	1 000–100 000	koloidní částice, bakterie, viry, huminové látky
NF	0,5–1,5	100–1 000	viry, huminové látky, molekuly, Ca^{2+}, Mg^{2+}
RO	<0,5	<100	molekuly, ionty

"Účinnost membránových procesů závisí na vlastnostech kontaminantu (molární hmotnost, náboj, tvar molekuly, polarita a difúzní koeficient), na vlastnostech membrány (velikost pórů, která určuje dělící schopnost membrány; povrchový náboj a polarita) a na jejím stáří a na vlastnostech vodné matrice (pH, iontová síla, tvrdost, organické látky)". [3]



Obr. 4.7 Typy membrán [3] [16]



Obr. 4.8 Princip membrán

Oxidační procesy

Jako činidlo při oxidačních procesech se nejčastěji používá chlor, oxid chloričitý, chloramin a ozon. Účinnost oxidace závisí na struktuře kontaminantu, na dávce oxidačního činidla a na době kontaktu. Na účinnost procesu lze usuzovat z rychlostní konstanty dané sloučeniny. Čím je rychlostní konstanta vyšší, tím ochotněji bude reakce probíhat.

"Chloramin reaguje s většinou mikropolutantů neochotně. Ozon, chlor a oxid chloričitý jsou selektivní oxidační činidla. Reagují pouze se sloučeninami obsahujícími neproponované aminoskupiny, aktivované substituované aromatické systémy a funkční skupiny obsahující síru. Ozon navíc reaguje i se sloučeninami, v jejichž molekulách jsou přítomny slabě aktivované aromatické systémy nebo dvojné vazby. Rychlost oxidace ve většině případů klesá v pořadí ozon - oxid chloričitý - chlor.

Při běžně používaných dávkách oxidovadla většinou dochází pouze k částečné přeměně kontaminantu. Z tohoto důvodu je třeba hlídat, zda během oxidace skutečně dochází k významnému snížení biologické aktivity, a zda během ní nevznikají jiné toxické sloučeniny.

Mineralizace lze dosáhnout pouze extenzivní oxidací, ta se ale z ekonomických důvodů při úpravě vody běžně nepoužívá". [11]

oxidace ozonem

Ozon je silné oxidační činidlo, může reagovat se širokým spektrem látek, které se vyskytují ve vodě.

Může se použít k oxidaci železa, manganu, síry, dusitanů, dále k odstranění virů a bakterií a v neposlední řadě i k eliminaci koncentrace pesticidních látek. Přeměňuje organické látky na biologicky odbouratelné organické látky, které mohou být adsorbovány na GAU.

Účinná dávka O_3 je (podle typu molekul daného pesticidy) 1-4mg/l po dobu 8-10 minut. Příklady účinku dávky ozonu jsou uvedeny v Tabulce 4.2.5.1.

Tab. 4.4 Účinnost působení ozonizace na jednotlivé pesticidy [14]

	1 mg/l	2 mg/l	3 mg/l	4 mg/l
acetochlor	48 %	69 %	76 %	–
alachlor	70 %	71 %	78 %	79 %
atrazin	13 %	30 %	40 %	56 %
lindan	< 5 %	< 5 %	< 5 %	< 5 %
metolachlor	45 %	63 %	70 %	–
terbutryn	< 99 %	< 99 %	< 99 %	< 99 %
AMPA	< 86 %	< 86 %	< 86 %	< 86 %
glyphosate	< 94 %	< 94 %	< 94 %	< 94 %

Oxidace směsí ozonu a peroxidu vodíku (AOP)

"Pokročilé oxidační procesy umožňují oxidaci sloučenin, u nichž jsou běžná oxidační činidla neúčinná. Oxidačním činidlem jsou OH radikály, které reagují rychle s většinou organických sloučenin. AOP zahrnují např. kombinace UV/H_2O_2, O_3/H_2O_2 nebo Fentonův proces". [11]

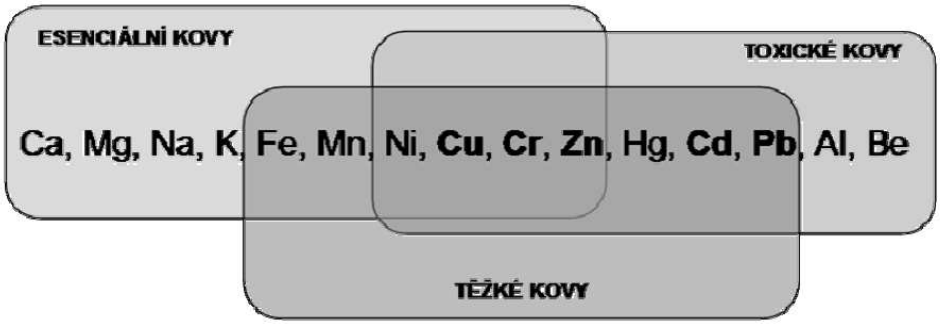
4.3 TĚŽKÉ KOVY

"Ne všechny kovy jsou prostředí a živým organismům nebezpečné. Některé, zejména Ca, Mg, K, Na, Fe a Mn, jsou dokonce pro biologické funkce nezbytné. Takovéto kovy se označují jako esenciální.

Ale esenciálními prvky pro organismus jsou i kovy, které, vyskytují-li se v prostředí ve vyšších koncentracích, mohou působit toxicky a je tedy možné je současně označovat jako kovy toxické. Jiné z kovů, např. Hg, Cd a Pb jsou nebezpečné v každém případě a živému organismu jsou cizí a neprospívají mu ani v nepatrném množství. Zde je označení toxické kovy zcela na místě.

A konečně, existuje poměrně užívaný pojem těžké kovy. Z chemického hlediska jsou to kovy s hustotou větší než 5000 kg.m^{-3}, jejichž soli se srážejí sulfidem sodným za vzniku málo rozpustných sulfidů".[17]

Provázanost a překryv jednotlivých skupin ukazuje Obr. 8.



Obr. 4.9 Vybrané kovy a jejich zařazení do jednotlivých skupin [17]

Znečištění těmito látkami patří z hlediska zdravotních rizik k nejnaléhavějšímu ekologickému problému celého světa. Těžké kovy jsou v důsledku své toxicity, biologické aktivity a schopnosti akumulovat se velkou potencionální hrozbou vodním ekosystémům, biodiverzitě a lidskému zdraví.

4.3.1 Výskyt

Přirozeným zdrojem jejich výskytu je goelogické podloží. Nejčastěji tyto látky znečišťují vody tak, že jsou vypuštěny z malých závodů, laboratoří a zemědělských podniků přímo do odpadních systémů bez předchozího vyčištění. Dále můžou být vody kontaminovány díky nedostatečnému systému zachycování dešťových vod v průmyslových objektech, neodpovídající skladování a používání odpadů z ČOV, které obsahují tyto látky nebo z nebezpečného průmyslového odpadu, který je ukládán na neodpovídajících a nehlídaných místech.

V ČR se vyšší obsahy arzenu vyskytují především ve Středočeském plutonu (oblast od Říčan ke Klatovům, na západ zasahující až Plzeňsko) a rudná naleziště, např. na Šumavě, v Orlických horách, v Jeseníku, v Krušných horách, ale i v okolí Brna. Arzen často provází výskyt radonu.

4.3.2 Negativní vliv

Těžké kovy s neprahovou koncentrací v povrchových a podzemních vodách jsou potencionálním rizikem. Schopnost tvořit stabilní sedimenty vysoce toxických organokovových sloučenin má nepříznivý vliv na biologickou rovnováhu vodních ekosystémů. Způsobují změnu kvality pitné vody, znečišťují vody pro zavlažování zemědělských plodin a tak dále.

Určitou negativní vlastností toxických kovů je, že nemohou být ze složek životního prostředí odstraněny, ovlivnit můžeme pouze tu část toxických kovů, která je produkována z antropogenních zdrojů.

Těžké kovy pronikají do lidského organismu skrze dýchací a zažívací ústrojí, sliznici a kůži.

Negativní účinek jednotlivých prvků

Olovo – akumuluje se v kostech a v centrálním nervovém systému, odtud se dostává do krve a způsobuje poškození jater a ledvin, krvetvorby, cév mozku, snižuje schopnost soustředit se a způsobuje stavy úzkosti. Olov má toxický účinek na flóru a faunu, což představuje nepřímou hrozbu i pro člověka v důsledku konzumace kontaminovaných jídla.

Kadmium – nebezpečný kov s vlastností bioakumulace a systematickým toxickým účinkem na savce i lidi. Do těla proniká přes dýchací systém a zažívací trakt. Kadmium má neurotický účinek, je silný alergen, má negativní vliv na reprodukci, akumuluje se v ledvinách, odtud uvolňuje ionty kadmia, které zapříčiňují další poškození organismu. Kadmium má v pozdějším stádiu intoxikace mutantní a karcinogenní účinek.

Chrom – proniká do organismu přes dýchací ústrojí, zažívací systém nebo přes kůži. Sloučeniny chromu pronikají do těla velice rychle a ukládají se v plicích, játrech, slinivce břišní a slezině. Chronická intoxikace může mít tyto následky: nežádoucí změny dýchacího systému, zánět žaludku, vředy v zažívacím traktu. Chrom je dále rakovinotvorný, silný

alergen a má negativní vliv na reprodukci. Má toxický účinek na faunu a floru, což představuje nepřímou hrozbu i pro člověka v důsledku konzumace kontaminovaných jídla.

Měď – Má negativní účinky na zemědělské plodiny a zvířata. Do lidského těla vniká prostřednictvím inhalace a konzumací kontaminovaného jídla. Akutní a chronické důsledky intoxikace zahrnují: poškození žaludku a střev, selhání jater a ledvin, chudokrevnost. Měď se snadno rozpouští a snadno se usazuje v říčních sedimentech a je toxická pro většinu ryb a vodních rostlin.

Nikl – Do těla se dostává i mimo jiné skrz kůži během koupání ve vodě znečištěné tímto prvkem. Má bioakumulační vlastnosti, je toxický pro savce a člověka. Poškozuje periferní a centrální mozkový systém, krvetvorbu, ledviny a játra. Nikl je příčinou alergických dýchacích a kožních onemocnění.

Rtuť – Do těla se dostává inhalací rtuťových výparů, má silný toxický účinek na nervový systém a negativně ovlivňuje krvetvorbu.

Arzen – je velmi toxický těžký kov, poškozující téměř všechny tělesné orgány a funkce. Těžce poškozuje krvetvorbu, činnost střev, žaludku a nervového systému. Negativně ovlivňuje kosti, játra a ledviny.

Kyanidy – extrémně toxické sloučeniny. Toxický účinek u lidí i zvířat dosahuje okamžitě, a to i u velmi malých dávek. Akutní příznaky je silné dušení, třes a rychlá ztráta vědomí. Smrt nastává téměř okamžitě. Symptomy chronické intoxikace jsou narušení štítní žlázy a nervového systému a úbytek váhy.

4.3.3 Ochrana před znečištěním

- Redukce znečištění vodních zdrojů toxickým odpadem
- Omezení emisí těžkých látek z průmyslových závodů
- Vývoj, výroba a rekonstrukce lokálních ČOV pro průmyslové závody a jinde, kde dochází k vypouštění OV do vodních nádrží a do kanalizačního systému
- Řízení a kontrola procesu ukládání kalů z MČOV, které obsahují tyto znečišťující látky
- Výstavba řízených skládek TO
- Monitoring plošných zdrojů znečištění
- Uzavření neřízených skládek
- Modernizace a doplnění národních krizových plánů pro případ přírodních katastrof a průmyslových havárií
- Nekompromisní implementace administrativních a finančních nástrojů vedoucích ke snížení toxických emisí (tj. zavedení systému "znečišťovatel platí")

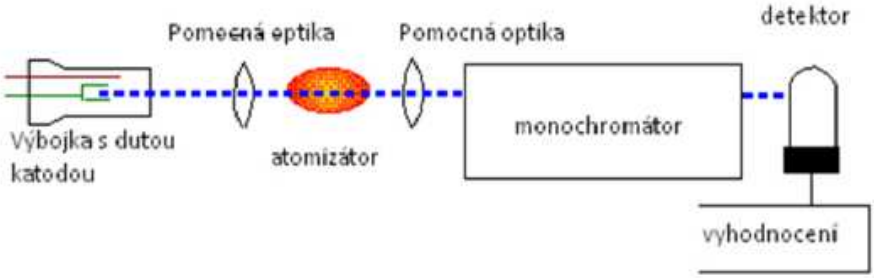
4.3.4 Zjištění množství těžkých kovů ze vzorku

Atomová absorpční spektometrie - AAS

Principem je absorpce záření volnými atomy v plynném stavu, které vznikají v atomizátorech. Volné atomy v plynném stavu absorbují fotony určité energie, záření o

určité vlnové délce. Energetická hodnota fotonů je charakteristická pro určitý druh atomů a počet absorbovaných fotonů je mírou množství stanovovaných atomů. Metoda umožňuje stanovení více než 60 prvků, kovových prvků polokovů.

Monochromatické záření vhodného zdroje je absorbováno volnými atomy stanovovaného prvku v základním stavu. Neabsorbované záření prochází monochromátorem, dopadá na fotonásobič a vzniklý proudový signál je po zesílení indikován elektrickým indikátorem, digitálním záznamem nebo registrován jako absorpce nebo absorbance. Vhodným zdrojem atomů ve volném stavu jsou plameny nebo elektrotermické atomizátory. Primární záření je modulováno, aby nerušila spojitá emise atomizátoru nebo souběžně probíhající emise atomů.



Obr. 4.10 Schéma AAS [10]

Obr. 4.11 Foto AAS z Orlické laboratoře, s.r.o. v České Třebové

4.3.5 Vlastní odstranění

Nanoželezo

Princip je takový, že se z toxických látek, nebezpečných pro člověka nebo živé organismy, stanou látky méně toxické. S organickými látkami většinou železo reaguje tak, že látka zmizí a stane se z ní jiná netoxická látka. Železo je schopné odbourávat i znečištění na bázi toxických kovů. Kov, třeba i těžký, bude pořád kov, jen se změní jeho forma. Železo je schopné kov převést do takové formy, že není rozpustné ve vodě a tím pádem už dále neohrožuje své okolí.

Aplikace lignitu jako sorbentu

Průmyslovou činností se často uvolňují do vod těžké kovy, které musí být následně odstraněny, aby se eliminoval negativní dopad na životní prostředí pro jejich toxicitu a schopnost akumulace. Řešením může být využití lignitu jako sorbentu, který je oproti běžným materiálům a metodám účinný, levný a ekologicky šetrný k životnímu prostředí.

"Pro vlastní studium byl používán jihomoravský lignit z dolu Mír v Mikulčicích, jehož úprava spočívala pouze v pomletí na částice v průměru menší než 0,2 mm. Z těžkých kovů byly zvoleny pro sorpci ionty mědi Cu, zinku Zn, kadmia Cd a olova Pb. Všechny experimenty byly prováděny vsázkovým způsobem a ionty kovů byly sorbovány jako směs (na rozdíl od většiny prací, kde sledují sorpční vlastnosti pouze pro jednotlivé kovy). Koncentrace kovů byly stanoveny pomocí plamenového atomového absorpčního spektrometru AAS.

Ze sorpční kinetiky vyplynulo, že sorpce je ukončena v podstatě během 2 hodin. Pro naše experimenty jsme přesto používali dobu 24 hodin.

Adsorpční kapacity byly:

- Pb 39 mg/g, Cu 26 mg/g, Zn 15 mg/g a Cd 5 mg/g.

Výsledky jasně ukazují, že olovo má největší afinitu k lignitu. V případě kadmia bylo pozorováno, že při vyšší koncentraci iontů se sorpce Cd začala snižovat, až se přestalo zcela sorbovat.

Experimenty byly pro srovnání rovněž provedeny i pro jednotlivé kovy v roztoku a byly získány následující adsorpční kapacity pro

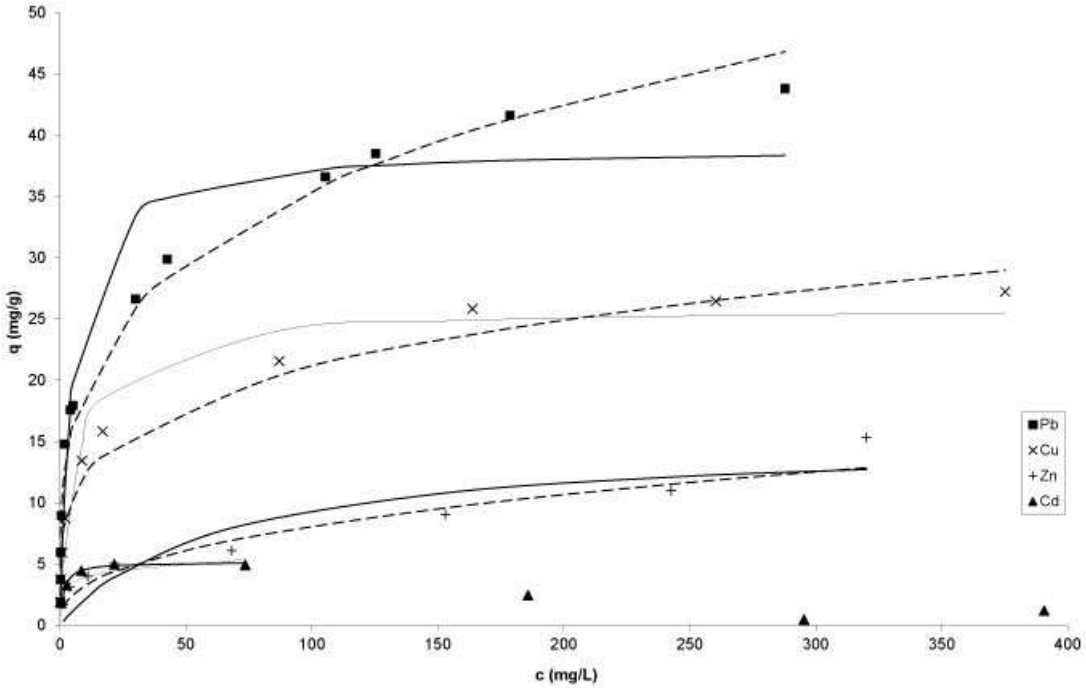
- Pb 98 mg/g, Cd 60 mg/g, Zn 50 mg/g a Cu 30 mg/g.

Z výsledků je jasně patrné, že v případě sorpce kovů ze směsi se uplatňuje konkurence mezi jednotlivými kovy a je potřeba s ní počítat v reálných vodách určených k detoxikaci.

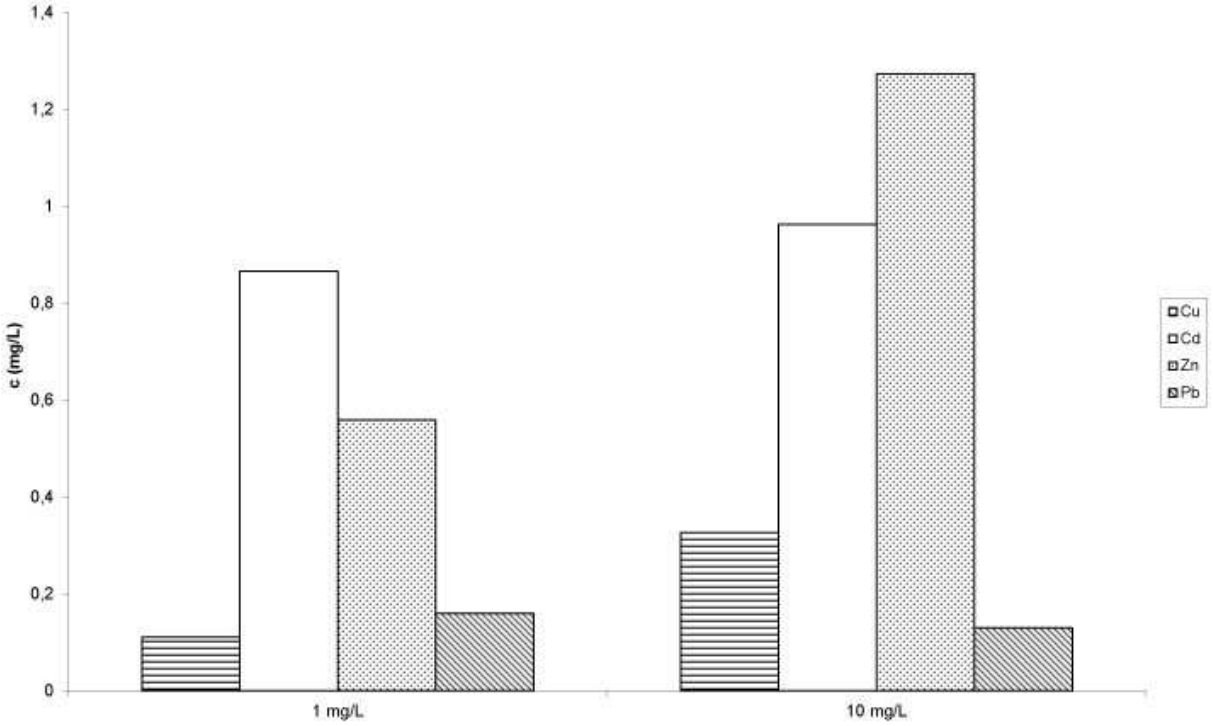
Vhodnost lignitu jako sorbentu pro odpadní vody byla prokázána i v případě nízkých koncentrací kovů 1 a 10 mg/l, a to už u poměrně malých navážek lignitu (zvláště v případě Cu, Zn a Pb iontů).

Vliv teploty na sorpci byl pro Pb, Cu a Cd zanedbatelný, byl pozorován pouze nepatrný pokles v adsorpční kapacitě. Naopak tomu bylo u zinku, kde s rostoucí teplotou rostla i adsorpční kapacita.

Z uvedených experimentů bylo tedy potvrzeno, že jihomoravský lignit se jeví jako atraktivní materiál pro ošetřování vod obsahující těžké kovy – zvláště v nízkých koncentracích". [10]



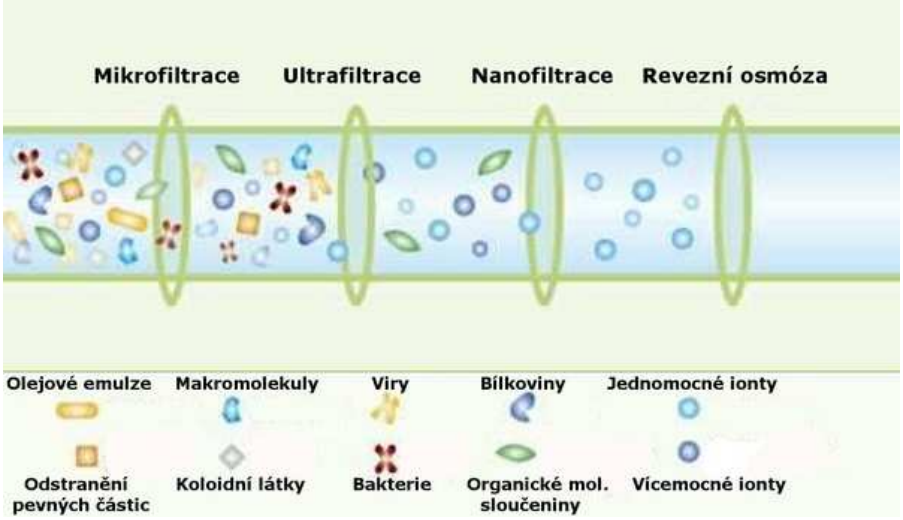
Obr. 4.12 Závislost adsorpční kapacity na koncentraci kovů ze směsi [10]



Obr. 4.13 Rovnovážná koncentrace kovů ve vodě při sorpci směsi kovů o nízké počáteční koncentraci [10]

Membránové procesy (reverzní osmóza, nanofiltrace, ultrafiltrace a mikrofiltrace

Membránové procesy využívají k odstranění kontaminantů selektivní propustnosti membrán. Propustnost membrány je dána zejména velikostí jejích pórů. Na základě velikosti pórů membrány rozdělujeme tyto typy membránových procesů na mikrofiltraci (MF), ultrafiltraci (UF), nanofiltraci (NF) a reverzní osmóza (RO).



Obr. 4.14 Princip membrán [15]

5 ZÁVĚR

V práci jsou soustředěny poznatky získané z dostupných informačních zdrojů, o vlastnostech a výskytu hormonů, pesticidů a těžkých kovů ve zdrojích pitné vody. Jsou popsány metody zjištění množství ze vzorku vody a následné možnosti odstranění.

I přesto, že se látky vyskytují v malém množství ($ng \cdot l^{-1}$, ojediněle $\mu g \cdot l^{-1}$), je třeba současné situaci věnovat pozornost. Problematika lidského zdraví v důsledku vystavení těmito látkami z pitné vody není dosud zcela objasněna.

Účinnost úpravárenského procesu při odstraňování zmíněných látek je nepochybně závislá na fyzikálně-chemických vlastnostech. Pro specifické látky je běžná dvoustupňová úpravna vody nedostačující, proto musíme použít další čistící proces. Z dostupných informací lze říci, že pro odstranění hormonů lze aplikovat membrány, adsorpční procesy (GAU, PAU), ozonizaci nebo nanoželezo. U pesticidů můžeme použít adsorpci na AU, membránové techniky nebo oxidační procesy, a to zejména oxidace ozonem a směs ozonu a peroxidu vodíku. Pro odstranění těžkých kovů ze zdrojů pitné vody je vhodné nanoželezo, použití lignitu jako sorbentu a také membránové techniky.

POUŽITÁ LITERATURA

[1] American Water Works Association. *Water Quality and Treatment : A Handbook of Community Water Supplies*. Fourth Edition. New York : McGraw-Hill, 1990. 1193 s. ISBN 0-07-001540-6.

[2] *EPA United States Environmental Protection Agency.* [online]. [cit. 2013-04-12]. Dostupné z: http://water.epa.gov/drink/contaminants/

[3] *Direct Industry.* [online]. [cit. 2013-05-12]. Dostupné z: http://www.directindustry.com/prod/pall/ceramic-membranes-for-ultra-filtration-12558-559785.html

[4] *ALS Environmental.* [online]. [cit. 2013-05-12]. Dostupné z WWW: <http://www.alsglobal.eu/eng/default.asp?Site=EU&Division=ENV >

[5] *Evropa: Sumaries of EU legislation.* [online]. [cit. 2013-05-12]. Dostupné z WWW: <http://europa.eu/legislation_summaries/environment/water_protection_management/l28139_en.htm>

[6] MIKEŠ, Jan. *Riziková analýza úpraven vody*. Brno, 2010. 145 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.

[7] TÖLGYESSY, J., PLATRLK, M.: *Technológia vody, ovzdušia a tuhých odpadov*. 1. vyd. [s.l.] : Vydavatestvo STU Bratislava, 1994. 283 s. ISBN 80-227-0465-2.)

[8] CHURÁČEK, J., KOTRLÝ, S.: *Analytická chemie II*. Odpov_dný redaktor Josef Panchartek. 1. vyd. Pardubice : [s.n.], 1983. 189 s.)

[9] *Ústav vodního hospodářství obcí* [online]. 2010 [cit. 2010-11-08]. Dostupné z WWW: <water.fce.vutbr.cz>.

[10] CHEMPOINT: Vědci pro průmysl a praxi. [online]. [cit. 2013-05-12]. Dostupné z WWW: <http://www.chempoint.cz/odstraneni-tezkych-kovu-z-vod-aplikaci-lignitu-jako-sorbentu>

[11] Katedra analytické chemie: Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci. [online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupné z WWW: < http://ach.upol.cz/cs/>

[12] Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka: veřejná výzkumná instituce. [online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupné z WWW: < http://www.vuv.cz/>

[13] Státní rostlinolékařská správa. [online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupné z WWW: <http://eagri.cz/public/web/srs/portal/>

[14] Pesticidy ve zdrojích vody, možnosti odstranění; národní akční plán (NAP) k zajištění udržitelného používání pesticidů v ČR. *Sovak: časopis oboru vodovodů a kanalizací*. Jílové u Prahy: J. Fučíková, roč. 2012, č. 12.

[15] Česká membránová platforma. [online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupné z WWW: <http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/tlakove-membranove-procesy>

[16] HEBERER, T.: Occurrence, fate, and removal of pharmaceuticals residues in the aquatic environment: a rewiew of recent research data. Toxicology Letters. 2002, vol. 131, s. 5-17. Dostupný z WWW: <www.elsevier.com>

[17] *Analýza těžkých kovů v sedimentech vodních toků*. České vysoké učení technické v Praze, Stavební fakulta. Vedoucí práce Mgr. Jana Nábělková, Ph.D.

[18] AQUA AUREA: vodní filtry i pro kojence. [online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupné z WWW <http://www.aqua-aurea.cz/o-vode.php>

[19] *Wikipedia* [online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Znečištění_vody>

[20] *Aquasana* [online]. [cit. 2013-05-21]. Dostupné z WWW: http://aquasana.webgarden.cz/temata/estrogeny-zenske-hormony-ve

[21] *GeoHAZARDY: katalog geologických rizik* [online]. [cit. 2013-05-21]. Dostupné z WWW: <http://www.geology.cz/aplikace/geohazardy/katalog/geohazard-14/>

[22] *NAŠE VODA: INFORMAČNÍ PORTÁL O VODĚ* [online]. [cit. 2013-05-21]. Dostupné z WWW: <http://www.nase-voda.cz/lidske-hormony-meni-pohlavi-zivocichu-zijicich-ve-vode/>

[23] *Živiny a toxické látky ve vodě a způsoby jejich odstraňování: sborník textů*. Brno: Unie pro řeku Moravu ve spolupráci s Ekologickým institutem ČSOP Veronica, 2004, 30 s. ISBN 80-239-4379-0.

[24] Pitná voda 2004: sborník konference : 7. pokračování konferencí Pitná voda z údolních nádrží, 7.6.-10.6. 2004 v Táboře. Vyd. 1. Editor Jaroslav Ungermann. České Budějovice: W, 2004, 418 s. ISBN 80-239-2936-4.

[25] HRDLIČKA, Aleš a Jiří DŘÍMAL. Využití ozonizace v úpravě vody a čištění odpadních vod.

[26] OLEJNÍČKOVÁ, Zuzana. *Odstraňování reziduí specifického antropogenního znečištění vodyorganickými látkami s hormonálními účinky při úpravě na vodu pitnou*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2011, 73 s.

SEZNAM TABULEK

Tab. 3.1 Znečisťující látky v pitné vodě [2]. 12
Tab. 3.2 Znečisťující látky v pitné vodě - pokračování [2]. 13
Tab. 4.1 Velikost pórů a dělící schopnost MF, UF, NF a RO membrán [3] 16
Tab. 4.2 Rozdělení kapalinové chromatografie [9] 22
Tab. 4.3 Velikost pórů a dělící schopnost MF, UF, NF a RO membrán [3] 25
Tab. 4.4 Účinnost působení ozonizace na jednotlivé pesticidy [14] 27

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2.1 Vypouštění odpadních vod v ČR v letech 1980-2011 [2] 11

Obr. 4.1 Znázornění možných způsobů kontaminace, upraveno dle [16] 14

Obr. 4.2 Graf zobrazují spotřebu a zastoupení nejčastěji aplikovaných skupin účinných látek na území ČR v uplynulých letech [13] 18

Obr. 4.3 Schéma monitoringu dusíkatých pesticidů, vlevo od roku 2009, vpravo doplněn screeningový monitoring – 2010 [13] 19

Obr. 4.4 Nález pesticidních látek v profilu Labe – Lysá [13] 20

Obr. 4.5 Foto kapalinové chromatografie z Orlické laboratoře, s.r.o. v České Třebové..... 23

Obr. 4.6 Foto GCMS Orlické laboratoře, s.r.o. v České Třebové 24

Obr. 4.7 Typy membrán [3] [16] 25

Obr. 4.8 Princip membrán 26

Obr. 4.9 Vybrané kovy a jejich zařazení do jednotlivých skupin [17] 27

Obr. 4.10 Schéma AAS [10] 30

Obr. 4.11 Foto AAS z Orlické laboratoře, s.r.o. v České Třebové 30

Obr. 4.12 Závislost adsorpční kapacity na koncentraci kovů ze směsi [10] 32

Obr. 4.13 Rovnovážná koncentrace kovů ve vodě při sorpci směsi kovů o nízké počáteční koncentraci [10] 32

Obr. 4.14 Princip membrán [15] 33

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AOP	advanced oxidation processes, pokro_ilé oxida_ní procesy
APPI	atmospheric pressure photoionization, fotoionizace za atmosférického tlaku
CE	celoživotní expozice
CI	chemical ionization, chemická ionizace
CLLE	continous liquid-liquid extraction, kontinuální extrakce kapalina-kapalina
ČOV	čistírna odpadních vod
DE	denní expozice
DOC	diluted organic carbon, rozpuštěný organický uhlík
ECD	electron capture detector, detektor elektronového záchytu
EDCs	endocrine-disrupting compounds, endokrinní disruptory
EI	electron ionization, elektronová ionizace
GAU	granulované aktivní uhlí
HPLC	high performance liquid chromatography, vysokoú_inná kapalinová chromatografie
LC	liquid chromatography, kapalinová chromatografie
LLC	liquid-liquid chromatography, kapalinová rozd_lovací chromatografie
LLE	liquid-liquid extraction, extrakce kapalina-kapalina
LOD	limit of detection, mez detekce
LOQ	limit of quantification, mez stanovitelnosti
MASE	microwave assisted solvent extraction, mikrovlnná extrakce
MDTD	minimální denní terapeutická dávka
MF	mikrofiltrace
MK	maximální koncentrace
MS	mass spectrometry, hmotnostní spektrometrie
MS-MS	tandem mass spectrometer, tandemový hmotnostní detektor
NF	nanofiltrace
NOM	natural organic matter, p_írodní organické látky
PACU	práškové aktivní uhlí
PCB	polychlorované bifenyly
PD	počet dní
PPCPs	pharmaceuticals and personal care products
PSE	pressurized solvent extraction, tlaková extrakce rozpouštědlem
RO	reverzní osmóza
RP-HPLC	reverse-phase high-performance liquid chromatography, vysokoúčinná kapalinová chromatografie s obrácenými fázemi
SFE	supercritical fluid extraction, nadkritická fluidní exttrakce
SPE	solid-phase extraction, extrakce tuhou fází
UF	ultrafiltrace
UPV	úpravna pitné vody
USE	ultrasonic extraction, extrakce v ultrazvukové lázni relativní koncentrace
VN	vodní nádrž

SUMMARY

The paper concentrates knowledge gained from the information sources available on the characteristics and location of hormones, pesticides and heavy metals in drinking water sources. Describes the methods used to determine the amount of water sample and subsequent removal options.

Despite the fact that the substance found in small quantities (ng • L-1, rarely μ g • l-1), it is necessary to pay attention to the current situation. The issue of human health from exposure to these substances in drinking water is not yet fully understood.

The effectiveness of the preparation process for the removal of these substances is undoubtedly dependent on the physico-chemical properties. For specific substance is a normal two-stage water treatment insufficient, so we have to use another cleaning process. From the information available it can be said that the removal of hormones can be applied to the membrane, adsorption processes (GAU, PAU), ozonation or nanoiron. The pesticide can be used to AU adsorption, membrane technology, or oxidation processes, in particular oxidation with ozone and the mixture of ozone and hydrogen peroxide. To remove heavy metals from drinking water sources should nanoiron, the use of lignite as a sorbent and membrane technology.

Prohlášení:

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané práce je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 30.1.2013

……

podpis autora

Radka Tázlerová

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STAVEBNÍ

POPISNÝ SOUBOR ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Vedoucí práce	Ing. Tomáš Kučera, Ph.D.
Autor práce	Radka Tázlerová
Škola	Vysoké učení technické v Brně
Fakulta	Stavební
Ústav	Ústav vodního hospodářství obcí
Studijní obor	3647R015 Vodní hospodářství a vodní stavby
Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Název práce	Odstraňování specifického znečištění při úpravě vody
Název práce v anglickém jazyce	Removal of Specific Pollution in Water Treatment
Typ práce	Bakalářská práce
Přidělovaný titul	Bc.
Jazyk práce	Čeština
Datový formát elektronické verze	PDF
Anotace práce	Předkládaná bakalářská práce se zabývá problémem výskytu specifického znečištění ve zdrojích pitné vody a možnostmi odstranění těchto látek během úpravy vody na vodu pitnou. Pozornost byla zaměřena na hormony, pesticidy a těžké kovy. Byly popsány jejich vlastnosti, výskyt, vliv na životní prostředí a člověka.
Anotace práce v anglickém jazyce	The present work deals with the specific problem of pollution in drinking water sources and potential removal of these substances in water treatment for drinking water. Attention was focused on hormones, pesticides and heavy metals. There have been reports of their properties, occurrence, impact on the environment and humans.
Klíčová slova	**Pitná voda, znečištění, úprava vody, hormony, pesticidy, těžké kovy.**
Klíčová slova v anglickém jazyce	**Drinking water, pollution, water treatment, hormones, pesticides, heavy metals.**