

# KONCENTRACE PESTICIDŮ PODÉL TECHNOLOGICKÉ LINKY ÚPRAVNÝ S OZONIZACÍ A FILTRACÍ AKTIVNÍM UHLÍM

**Doc. Ing. Petr Dolejš, CSc.<sup>1,2)</sup>, Ing. Pavel Dobiáš<sup>1)</sup>, Doc. Ing. Vladimír Kočí,  
Ph.D.<sup>3)</sup>, Ing. Tomáš Ocelka<sup>4)</sup>, Mgr. Roman Grabic, Ph.D.<sup>4)</sup>**

<sup>1)</sup> W&ET Team, Box 27, Písecká 2, 370 11 České Budějovice  
p.dolejs@tiscali.cz, pavel.dobias@post.cz

<sup>2)</sup> FCh VUT v Brně

<sup>3)</sup> Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
vladimir.koci@vscht.cz

<sup>4)</sup> Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, chemická laboratoř, budova VÚHŽ  
739 51 Dobrá 240, tomas.ocelka@zuova.cz, roman.grabic@zuova.cz

## Úvod

Kontaminace vod pesticidy představuje jeden z nebezpečných typů jejich plošného znečištění. Kromě starých zátěží půdy a vody chlorovanými pesticidy jsou ve vodách přítomny místy i zvýšené koncentrace některých dosud povolených pesticidů, o jejichž škodlivosti se v poslední době vedou odborné debaty jak na úrovni EU tak v USA a jiných státech, kde jsou běžně používány.

Přehled o problematice pesticidů je možné nalézt např. v [1]. V rámci systému monitorování byla v roce 2005 sledována kvalita pitné vody ve většině veřejných vodovodů v ČR. Dodržování jednotlivých ukazatelů jakosti pitné vody bylo hodnoceno odděleně pro oblasti zásobující do 5 000 obyvatel (menší oblasti) a nad 5 000 obyvatel (větší oblasti).

Z celkového počtu stanovení bylo zjištěno 1,0 % stanovení s překročením nejvyšší mezní hodnoty (NMH) a mezní hodnoty (MH) u oblastí větších, u oblastí menších pak 3,0 % stanovení. Téměř 6,4 milionu obyvatel (67 %) bylo v roce 2005 zásobováno pitnou vodou z distribuční sítě, ve které nebylo zjištěno žádné překročení nejvyšší mezní hodnoty. Překročení NMH nejméně u jednoho ukazatele u všech provedených stanovení bylo zjištěno ve vodovodech zásobujících 80 000 obyvatel.

Překročení NMH u zdravotně nejvýznamnějších ukazatelů bylo v ČR nejčastěji nalezeno u herbicidu, který je značně perzistentní - atrazinu (3,9 %). Akutní poškození zdraví obyvatelstva sledovanými kontaminanty zjištěno však nebylo.

Dokonce i v podzemních vodách (stanovení prováděna v celé ČR) byla koncentrace atrazinu i desethylatrazinu překročena u 2,5 % analyzovaných vzorků, 1,7 % vzorků měla nadlimitní koncentrace hexazinonu.

Monitoring kvality podzemních a povrchových vod v rámci EU ukázal, že nejčastěji detekovanou skupinou pesticidů, překračující limity dané direktivou EU, jsou herbicidy, a proto je této skupině věnována zvýšená pozornost. Nejčastěji se v povrchových vodách vyskytovaly isoproturon, mecoprop či MCPA a v podzemních vodách atrazin a rovněž isoproturon.

Pro rezidua herbicidů zůstávající na povrchu půdního profilu je smyv do povrchových vod dominantním procesem pohybu. Tyto ztráty mohou činit až 5 % aplikační dávky, ale obvykle nepředstavují více než 1 %. Vyšší ztráty povrchovým smyvem jsou charakteristické pro půdy s malou vodostí půdních agregátů a jemnou strukturou. Půdy s dobrou strukturou umožňují infiltraci vody a rovněž vysoký obsah organické hmoty v půdě zvyšuje sorpci herbicidů. Srážky o vysoké intenzitě se podílejí především na smyvu herbicidů do povrchových vod. Teoreticky budou z půdního profilu snadno vyplavovány takové látky, které jsou značně rozpustné, mají dlouhou dobu perzistence a jejich aplikační dávky jsou vysoké. Takové jsou dnes už nahrazovány látkami s menšími dopady na životní prostředí. K vyplavování dochází prostřednictvím makropórů, tzn., že pro intenzitu vyplavování je důležitá struktura půdy a rovněž srážkové poměry. Řada oblastí ČR patří k oblastem s nepromyvným půdním režimem, kdy je – např. na rozdíl od zemí s přímořským klimatem – riziko vyplavování nízké. Snadno vyluhovatelnými látkami jsou např. dicamba, 2,4 D nebo picloram.

Uvedené skutečnosti byly proto důvodem, abychom se při úpravě vody z řeky Úhlavy na ÚV Plzeň zaměřili na možnosti snížení možnosti průniku pesticidů do upravené vody a navrhli doplnění technologické linky o takový proces, který průniku zabráni resp. ho omezí natolik, že voda bude vždy splňovat požadované kvalitativní parametry.

K dosažení úkolu z předchozího odstavce je nezbytné opírat se o odpovídající analytické zázemí. Vedle běžných bodových odběrů vzorků je nezbytné sledovat výskyt pesticidů kontinuálně a mít k dispozici určitou sumaci jejich koncentrací v čase.

## **Metodika**

Experimentální uspořádání modelových pokusů s aktivním uhlím je uvedeno v předcházejícím příspěvku v tomto sborníku a je shodné s metodikou pro tento příspěvek. Modelové poloprovozní zařízení bylo uvedeno do chodu 28.12.2006. Od této doby přes náplň aktivního uhlí procházela voda z úpravny vody Plzeň odebíraná po provozní ozonizaci. Dne 12.1.2007 bylo osazeno první pasivní sledování polárních látek (označované POCIS). Bylo osazeno na pěti bodech technologické linky úpravny a modelového poloprovozu. Sledovanými místy byla:

- surová voda
- voda po pískové filtraci
- voda po ozonizaci a
- voda odtékající z obou kolon poloprovozního modelu s granulovaným aktivním uhlím

## **Výsledky analýz pesticidů metodou POCIS**

Na obr. 1 je uveden příklad výsledků zjištěných koncentrací vybraných pesticidů, pro které jsou již k dispozici přepočty na průměrné koncentrace ve vodě za analyzované

období. Jsou vidět nalezené koncentrace v jednotlivých bodech technologické linky úpravní a po průchodu filtry s aktivním uhlím.

Další výsledky jsou již vyjádřeny v ng/POCIS, to znamená v látkovém množství v jednom vzorkovači. Přepočty na koncentrace v analyzované vodě je zatím k dispozici jen pro několik látek. Přepočty na koncentrace jsou postupně doplňovány náročnými kalibračními měřeními jak u nás tak v řadě laboratoří ve světě a budou v odborné literatuře postupně k dispozici.

Na obr. 2 jsou základní vstupní hodnoty pesticidů analyzované v odběrech ze surové vody řeky Úhlavy, které měly stabilně výsledky odlišné od meze detekce použité analytické metody.

Další dva obrázky (obr. 3 a 4) ukazují zjištěné hodnoty pesticidů po pískové filtraci a po ozonizaci. Hodnoty po průchodu kolonami s aktivním uhlím byly vesměs nulové, jak dokumentuje obrázek 5. Srovnáním obrázků 2 až 4 vidíme, jak se mění zjištěná množství pesticidů podél současné technologické linky úpravní. Je vidět, že v některých případech dochází k určité separaci pesticidů detekovaných POCIS jak pískovou filtrací, tak poté následnou ozonizací.

U zjištěné částečné separace pesticidů sedimentací a pískovou filtraci můžeme hypoteticky uvažovat o mechanismu sorpce jejich rozpuštěné formy na vločkovité agregáty, které se tvoří v systému upravované vody po přidavku koagulantu. Naopak ozonizace však může pravděpodobně ovlivňovat koncentrace zjištěné POCIS tím, že může nastávat částečná destrukce koloidů či makromolekul organických látek, na kterých mohou být pesticidy komplexovány. Rozrušením těchto komplexů působením razantního oxidačního činidla (ozónu) může možná dojít k uvolňování molekul pesticidů do rozpuštěné formy, která je zachytitelná právě sorpcí na POCIS. Tuto hypotézu bude však nezbytné ještě řádně testovat.

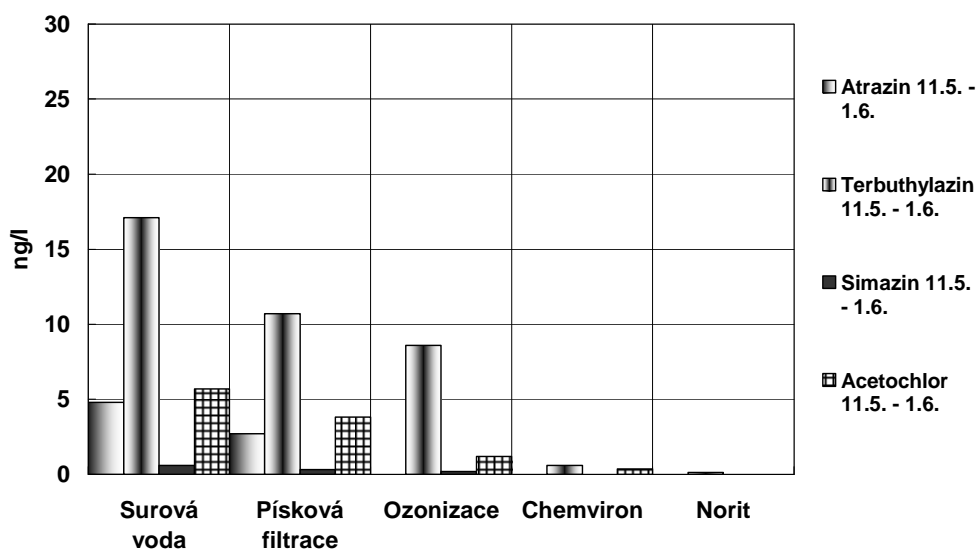
Vidíme také zřetelnou sezónní dynamiku výskytu pesticidů. Z nalezených průměrných koncentrací je možné odvodit, že mohou být krátká časová období, ve kterých může v současné technologické lince docházet k překročení NMH jednotlivých pesticidů či jejich sumy, jak je limituje Vyhláška 252/2004 Sb.

Srovnáním získaných výsledků jsme zjistili, že obě kolony s aktivním uhlím odstraní téměř veškeré pesticidy, které se na ně po ozonizaci dostávají. Pokud se zaměříme na vzájemné posouzení obou druhů aktivního uhlí, lze říci, drobné rozdíly není možné korektně vykládat jako lepší adsorpční schopnosti jednoho nebo druhého uhlí. Protože se oba vzorky lišily zrnitostí, bylo tomu také potřeba přizpůsobit jejich intervaly praní. U obou typů aktivního uhlí jsou zbytkové koncentrace v mnoha případech buď zcela na nule nebo vykazují velmi nízké hodnoty, které mohou být ovlivněny režimem průtoku filtry v průběhu každé expozice jednotlivých POCIS v různých obdobích.

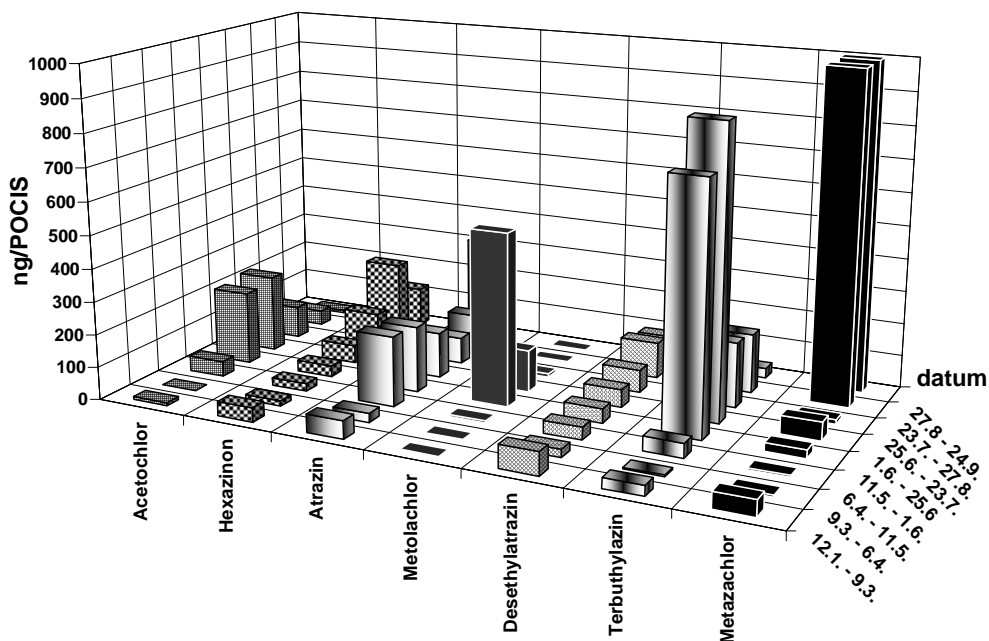
### **Diskuse k možnostem uplatnění poznatků pro hodnocení úpraven pitné vody**

Získané výsledky jednoznačně prokázaly, že stupeň sorpce na granulovaném aktivním uhlím by výrazně zkvalitnil upravenou pitnou vodu, kterou úpravná vody Plzeň produkuje. Také by zvýšil odolnost celé technologické linky oproti možným důsledkům většiny druhů nárazového znečištění, které by se mohlo objevit v řece Úhlavě.

**Období 11.5. - 1.6. 2007**



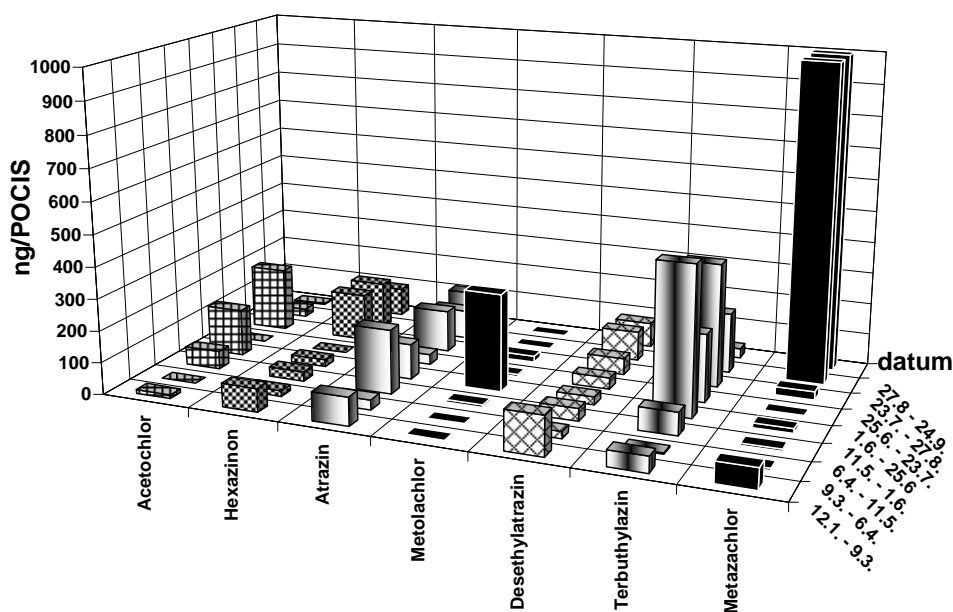
**Obr. 1. Koncentrace vybraných pesticidů ve sledovaných místech technologické linky**



**Obr. 2. Množství pesticidů v surové vodě v Úhlavě (vyjádřené v látkovém množství v POCIS) v časové řadě odběrů**

Protože získané výsledky jsou velmi povzbudivé a účinnost jednometrové náplně granulovaného aktivního uhlí je na lokalitě ÚV Plzeň velmi vysoká, nabízí se potenciální možnost využít sorpce ještě v době než bude zbudován plnohodnotný stupeň

filtrace granulovaným aktivním uhlím. Zajímavým řešením by mohla být realizace dvouvrstvých filtrů, které by jako horní vrstvu náplně nad pískem měly vrstvu granulovaného aktivního uhlí. Je samozřejmé, že toto řešení by nenahradilo plnohodnotně filtry s granulovaným aktivním uhlím. Bylo by také nezbytné návrh a jeho technologické parametry propracovat poloprovozními experimenty, ale jeho velkou výhodou by bylo, že by bylo možné toto řešení propracovat tak, aby bylo realizovatelné ve velmi krátké době a téměř bez investičních prostředků (vyjma nákladů na vlastní náplň granulovaného aktivního uhlí). Tím by bylo možné využívat procesu sorpce mikropolutantů na aktivním uhlí již ve velmi krátké době, dlouho před případnou realizací filtrů s aktivním uhlím.

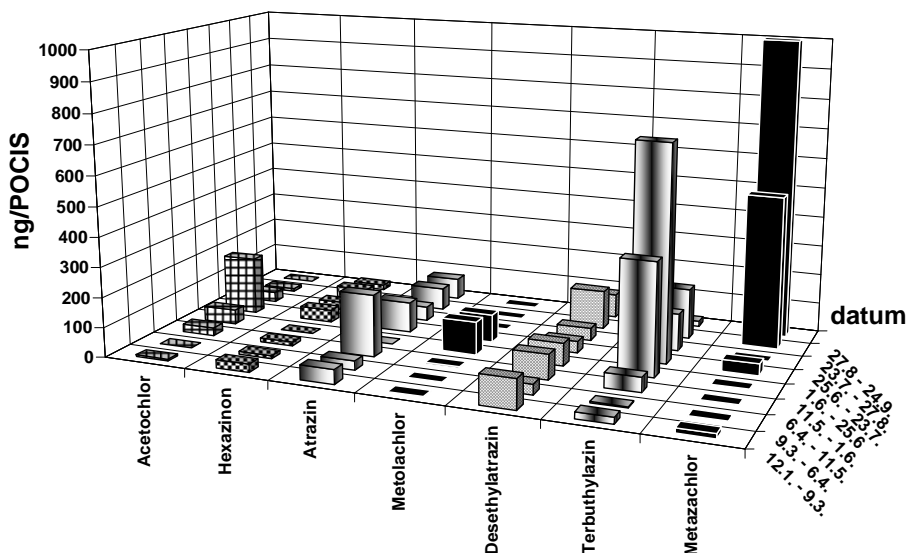


Obr. 3. Množství pesticidů ve vodě po sedimentaci a pískové filtraci (vyjádřené v látkovém množství v POCIS) v časové řadě odběrů

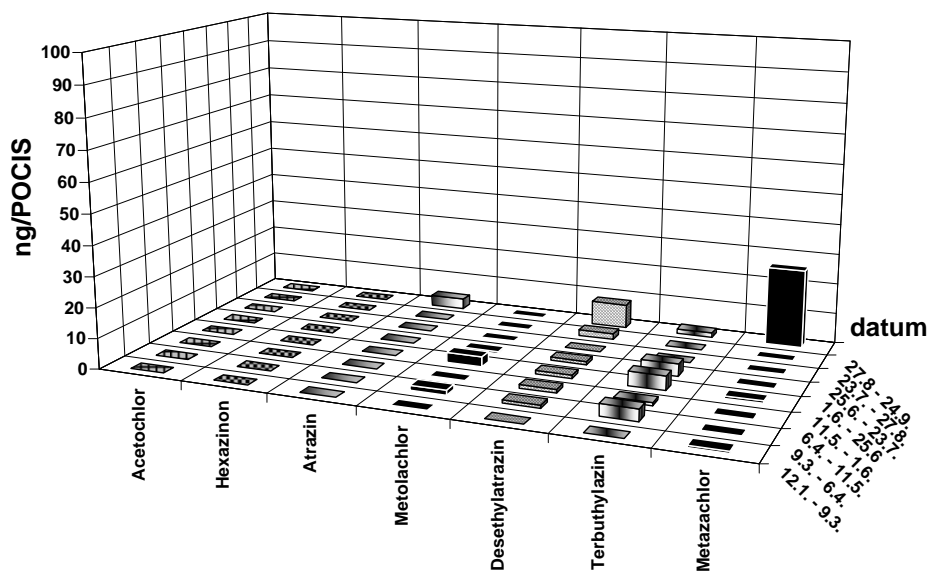
### Závěry z analýz mikropolutantů pomocí pasivních odběrových zařízení POCIS

- Analýza mikropolutantů pomocí pasivních odběrových zařízení POCIS ukazuje, jaké výhody mohou mít pro sledování jak kvality surové vody tak i separace mikropolutantů podél technologické linky úpravy. Poskytují průměrné údaje za sledované období a ty jsou významné z hlediska, že stejně tak i odběratel pitné vody je exponován průměrným hodnotám mikropolutantů a ne náhodným výkyvům, které mohou být zachyceny při odběru bodových vzorků.
- V surové vodě se vyskytuje několik pesticidních látek v koncentracích významných pro kvalitu pitné vody.
- Pesticidy v surové vodě vykazují různou sezónní dynamiku.
- Koncentrace pesticidů není nijak výrazně snižována současnou ozonizací.
- Klasická úprava koagulací, sedimentací a pískovou filtrací má určitou separační účinnost i vzhledem k některým sledovaným mikropolutantům.
- Nejsou žádné údaje o tom, jaké jsou produkty ozonizace molekul pesticidů.

- Oba filtry s aktivním uhlím byly i po 10 měsících provozu, který simuluje přetížení běžných provozních filtrů s aktivním uhlím na 150 % látkového zatížení, velmi účinnou bariérou průniku pesticidů do upravené vody.
- Po průchodu kolonami s aktivním uhlím se prakticky všechny údaje o množství analyzovaných mikropolutantů snižují o jeden až dva řády. To je z hlediska studovaných procesů velmi významné, protože to dává zásadní informaci o pozitivních důsledcích, které by mělo zařazení adsorpce do technologické linky úpravy vody Plzeň pro kvalitu upravené vody.



Obr. 4. Množství pesticidů ve vodě po ozonizaci (vyjádřené v látkovém množství v POCIS) v časové řadě odběrů



Obr. 5. Množství pesticidů ve vodě po filtraci aktivním uhlím (vyjádřené v látkovém množství v POCIS) v časové řadě odběrů

Literatura:

1. Kolektiv: Zpráva o stavu životního prostředí České republiky v r. 2005. CENIA, Praha 2006.