

# PROVOZNÍ ZKUŠENOSTI S ODSTRAŇOVÁNÍM TRIAZINOVÝCH HERBICIDŮ NA GAU

**Ing. Pavel Král, Ph.D.**

Královéhradecká provozní a.s., Víta Nejedlého 893, 500 03 Hradec Králové  
e-mail: pavel.kral@khp.cz

## ÚVOD

I přesto, že užití pesticidních látek je v ČR již několik let zakázáno, je díky řadě historických ekologických zátěží problematika jejich výskytu v pitných vodách stále jedním ze zásadních problémů provozovatelů zdrojů pitných vod a vodovodů. Společnost Královéhradecká provozní a.s. provozuje dva podzemní zdroje pitné vody, které jsou zasaženy kontaminací těmito látkami a aktivně se podílí na hledání řešení k odstranění tohoto problému.

Předložený příspěvek shrnuje poznatky z provozu modelového a provozního zařízení k odstraňování těchto látek na granulovaném aktivním uhlí.

## METODY ODSTRANĚNÍ PESTICIDNÍCH LÁTEK Z PITNÉ VODY

Pro Českou republiku je stanovena limitní koncentrace obsahu jednotlivých pesticidů v pitné vodě na hodnotu 0,1 µg/l (nebo 100 ng/l). Dále suma všech pesticidních látek musí být do hodnoty 0,5 µg/l. [1]

Možnosti odstranění triazinových herbicidů a jejich metabolitů jsou různé: sorpce na aktivním uhlí, reverzní osmóza, UV záření, oxidačními procesy (ozon [2], peroxid vodíku), tzv. pokročilé oxidační procesy (ozon/peroxid vodíku, ozon/UV záření). Studiu těchto technik je věnována ve světě dlouhodobá trvalá pozornost. S výjimkou prosté sorpce na aktivním uhlí tyto metody však obvykle představují nemalé investice a provozně náročná zařízení. To platí zejména o kombinovaných oxidačních procesech, které jsou však při vyšších koncentracích pesticidů obvykle jediným doporučeným spolehlivým řešením. [3]

## Prameniště A – poloprovozní test

Prvním ze zasažených pramenišť je oblast s velmi kvalitní měkkou pitnou vodou, ze které je povoleno čerpání až 25 l/s. V roce 2005 se zde však objevila poměrně výrazná kontaminace atrazinem a jeho produktem rozkladu - desethylatrazinem. Vodovod v této oblasti byl proto řešen náhradním zásobením z vodárenské soustavy a intenzivně se hledá řešení. Součástí toho jsou i plány na výstavbu úpravní pro odstranění atrazinů.

Toto prameniště se skládá ze dvou zdrojových oblastí. Jedna z nich je zasažena pesticidy výrazně více (celková koncentrace pesticidních látek okolo 1,5 – 2,0 µg/l) než druhá (celková koncentrace pesticidních látek okolo 0,7 µg/l). V první vlně byla uvažována úprava celého zdroje technologií ozonizace a UV záření s následnou sorpcí zbytkových produktů na GAU. Během pilotního pokusu se však objevily problémy s oxidací přítomných bromidů v pitné vodě na bromičnany. Také proto byla jako další posuzovaná varianta zvolena možnost úpravy pouze méně kontaminované zdrojové oblasti na granulovaném aktivním uhlí. Druhá zdrojová oblast by se eventuálně

upravovala v druhé fázi složitější oxidační technikou. Bude ovšem velmi záležet na vývoji kontaminace ve zdroji.

V roce 2008 tedy bylo na méně kontaminované části prameniště rozhodnuto o **provedení dlouhodobého poloprovozního testu kapacity granulovaného aktivního uhlí**. Cílem testu bylo **ověřit dlouhodobější provoz a reálné náklady související s výměnou aktivního uhlí**.

Pro pokus byl použit ručně ovládaný plastový filtr o průměru 10" zapůjčený od společnosti Culligan. Filtr byl umístěn na výtlačk vody z prameniště na aerační kolony na nedaleké úpravně vody (vzdálenost cca 2 km od prameniště). Důvodem umístění byla zejména dostupnost zařízení a také prostor pro eventuelní vybudování úpravny.

### **NÁVRH VELIKOSTI TESTOVACÍ KOLONY**

Při přípravě tohoto zkušebního testu bylo nutné vzít v potaz fakt, že ze zdroje je pravidelně čerpáno do sítě pouze 8 hodin denně. Navíc objem uhlí v koloně nemohl být z důvodu dostatečné vypovídací hodnoty testu neúměrně snižován. To společně s reálnými koncentracemi atrazinů vedlo k jediné možnosti – test s předpokládanou délkou trvání cca 4 měsíce.

Do zkušebního filtru bylo umístěno cca 7 kg granulovaného aktivního uhlí. Za filtrem byl instalován vodoměr pro sledování množství prošlé vody. Pro výpočet byl použit součet průměrných hodnot atrazinu a desetylatrazinu v roce 2008, který činil 0,337 µg/l.

*Průtok zkušebním filtrem:*

$Q = 930 \text{ l/h}$  ( $F = 19 \text{ m/h}$ ),  $Q_d = 7,44 \text{ m}^3/\text{den}$  (8 hodin denně)

*Teoretická kapacita filtru:*

7 kg GAU => pro zdroj S10 830 m<sup>3</sup> upravené vody => přibližně 112 dní



**Obr. 1. Použitá testovací kolona GAU v prameništi A**

Problémem těchto předpokladů byl fakt, že teoretická kapacita aktivního uhlí pro atrazin byla převzata z dat na internetu a nikoliv ze specifikace dodaného aktivního uhlí (pro něj nebyl tento údaj k dispozici). Z tohoto důvodu bylo od samého začátku nutné považovat údaj o teoretické kapacitě GAU za velmi orientační.

### Základní data o testu

Zahájení testu (umístění kolony GAU) říjen 2008

Ukončení testu (prokazatelný průraz atrazinu): K průrazu do data vypracování tohoto příspěvku nedošlo. Kapacita GAU je evidentně výrazně vyšší než byl teoretický předpoklad. Test pokračuje.

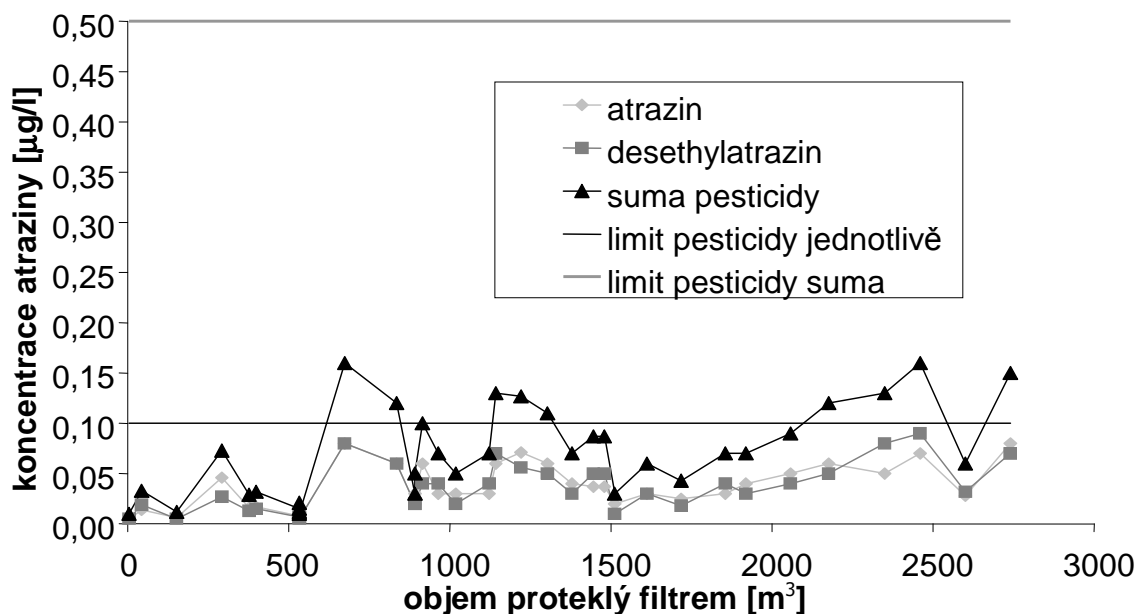
Průtok filtrem: 0,8 – 1,0 m<sup>3</sup>/hod

Počet hodin čerpání na filtr se měnil dle nastavení čerpání zdroje o 4 do 8 hodin denně. Průtok filtrem 3 – 8 m<sup>3</sup>/den. K vyhodnocení byla uvažována závislost koncentrace pesticidů na objemu proteklém filtrem. Závislost časovou nelze vzhledem k proměnlivému čerpání uvažovat.

### ANALYTICKÉ SLEDOVÁNÍ KVALITY SUROVÉ A UPRAVENÉ VODY

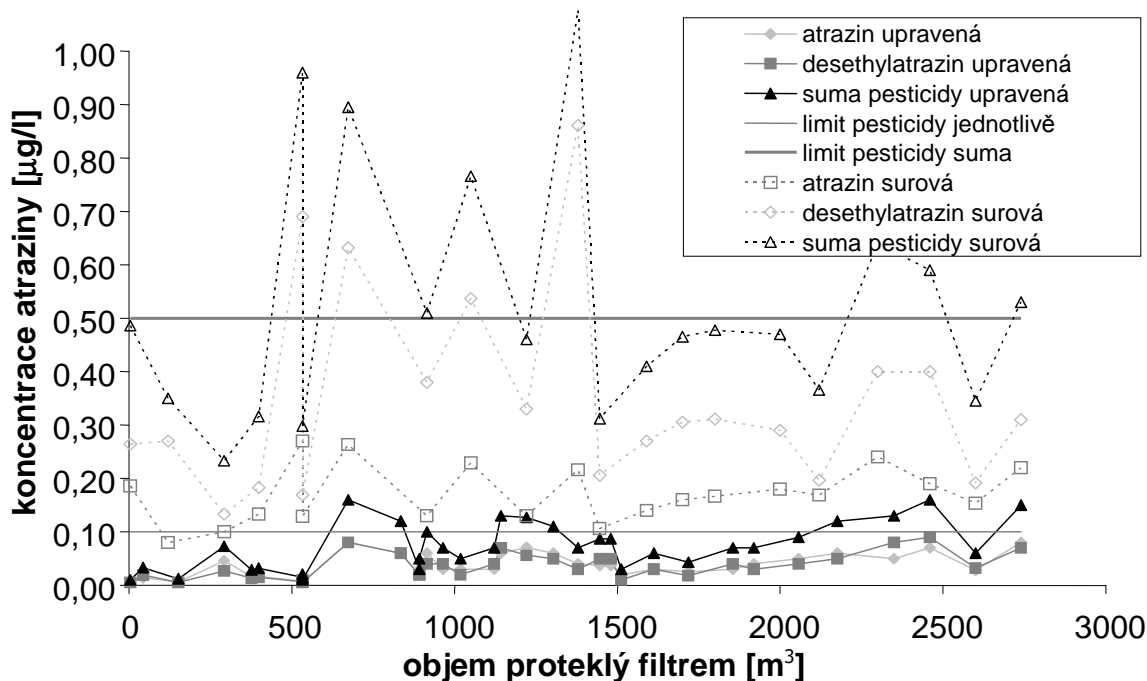
Kvalita upravené vody za filtrem byla sledována v intervalech určených plánem vzorkování. Poté co nedošlo k průrazu atrazinu v předpokládaném období, bylo vzorkování na náklady provozovatele prodlouženo s menší četností. Cílem je vyčkat reálného zhoršení kvality vody nad limity pro pitnou vodu dané vyhláškou 252/2004 Sb. Všechny analýzy pochází z jedné akreditované laboratoře

Změřené výsledky byly vyneseny v závislosti na objemu vody proteklé testovacím filtrem do grafu na obrázku 2. Jak je patrné, během testu zatím ani po více než 2500 m<sup>3</sup> vody testovací kolonou nedošlo k prolomení hranice kvality vody pro jednotlivé pesticidy, ani pro sumu pesticidů. Přitom předpoklad průrazu byl 850 m<sup>3</sup>.



**Obr. 2. Sledování kvality upravené vody během testu kapacity GAU**

Kromě toho bylo během testu identifikováno jisté kolísání kvality vyrobené vody, které je možné vysvětlit, pokud se výsledky vynesou do grafu pro srovnání s kvalitou vody surové – viz. obrázek 3 na následující straně. Zjištěné výkyvy kvality upravené vody poměrně dobře korespondují s výkyvy v kvalitě vody surové.



**Obr. 3. Sledování kvality upravené vody během testu kapacity GAU v porovnání s kvalitou vody surové**

### ZÁVĚR Z POLOPROVOZNIHO MODELU

Během poloprovozního testu na prameništi A se ukázalo, že sorpce na granulovaném aktivním uhlí je dostačující technologií pro odstranění pesticidních látek ve zdroji na limity dané vyhláškou 252/2004 Sb.

Oproti předpokladu však nedošlo k průrazu kapacity filtru po předpokládaných 850 m<sup>3</sup> upravené vody, ale voda i po 2500 m<sup>3</sup> splňuje požadavky na kvalitu pitné vody. Příčinou tohoto stavu je dle našeho názoru nejenom nepřesný výchozí údaj o kapacitě aktivního uhlí, ale také extrémně čistá pitná voda, které neobsahuje žádné další látky, které by snižovaly sorpční kapacitu aktivního uhlí. Kvalita vyrobené vody kolísá s proměnlivou kontaminací polutantu ve zdroji.

**Tento test jednoznačně poukázal na nutnost provedení poloprovozních experimentů před kvalifikovaným návrhem kapacity úpravy a to i v případě tak jednoduchého zařízení jakým je filtrační jednotka GAU.**

### Prameniště B – okamžitá instalace provozního zařízení

Koncem roku 2008 byla v prameništi s výkonem cca 0,3 l/s, které **je jediným zdrojem pitné vody** pro obec s **cca 100 obyvateli** identifikována kontaminace **lesnickým herbicidem hexazinon**. Stalo se tak při pravidelném úplném rozboru, který se vzhledem k velikosti vodovodu provádí jedenkrát za 2 roky.

Vzhledem k tomu, že **nebylo možné náhradní zásobení** a výjimka KHS byla udělena pouze krátkodobě, bylo ihned a to i na základě úspěšných poloprovozní testů z výše zmíněného prameniště A rozhodnuto o **instalaci úpravy vody na aktivním uhlí** (50 kg ve filtru) **s následnou chlorací**. Díky vstřícnému přístupu firmy Culligan Czech s.r.o. se to podařilo v čase jednoho měsíce.

V tomto případě se jednalo o velmi rychlou instalaci, jejímž cílem bylo vzhledem k pouze měsíční výjimce od KHS zajistit zásobení vodovodu pitnou vodou. Proto bylo

nutné velikost zařízení i hmotnost aktivního uhlí v něm navrhnout dle teoretického výpočtu. Zařízení bylo navrženo tak, že by se **aktivní uhlí měnilo jedenkrát za dva roky**.

Už při návrhu zařízení bylo ze strany provozovatele upozorňováno na **složení surové vody, ve které jsou zvýšené koncentrace železa a manganu** na hranici hygienického limitu. Dodavatel nepředpokládal výraznější problémy a sorpci, nicméně nebyl časový prostor toto podrobněji zvažovat a testovat.

Po uvedení zařízení do provozu v lednu 2009 bylo dle dohody s KHS zahájeno pravidelné sledování pesticidů v intervalu jedenkrát týdně po dobu prvních dvou měsíců a následně 1 x měsíčně. KHS dále udělila po hodnocení zdravotních rizik pesticidu ve vodovodu výjimku z limitu dle vyhlášky až do hodnoty pro parametr hexazinon 1,0 µg/l. Naše společnost - jako provozovatel zařízení - přesto přislíbila vyvinout maximální snahu a s pomocí instalovaného zařízení udržet hodnoty pesticidu pod limitem vyhlášky 252/2004 Sb. 0,1 µg/l.

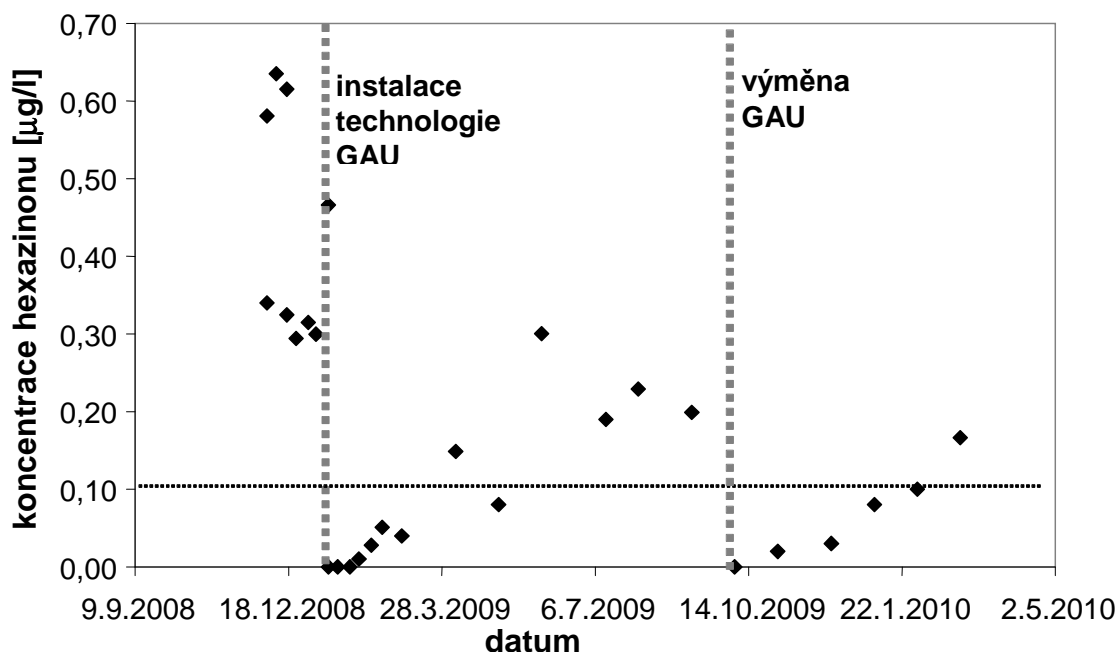


**Obr. 4. Instalace provozní úpravy malého zdroje (0,3 l/s) filtrací na GAU s následnou chlorací v prameništi B**

Výsledky sledování kvality vody ve vodovodu jsou na obrázku 5. Je patrné, že oproti předpokladu výměny náplně GAU jedenkrát za dva roky došlo během cca 3 měsíců k překročení limitu pro pitnou vodu 0,1 µg/l a dalšímu následnému růstu koncentrace pesticidu ve vodovodu.

Při testování vzorku aktivního uhlí z kolony se potvrdilo podezření – to je zanesení filtru sorpcí železa a manganu ze zdroje. Následně byla zkoušena regenerace aktivního uhlí louhováním v 5% roztoku kyseliny citrónové, nicméně nakonec bylo vzhledem k nutnosti zajištění plynulého zásobení vodovodu a problematické regeneraci aktivního uhlí rozhodnuto, že ekonomicky nepřijatelnější bude aktivní uhlí zcela vyměnit za nové. To se v současné chvíli na zdroji plánuje provádět dvakrát ročně. Životnost

aktivního uhlí se snažíme prodloužit pravidelným praním filtru. Výhledově se vzhledem k nemalým provozním nákladům na m<sup>3</sup> vyrobené vody připravuje odstavení zdroje a napojení vodovodu na cca 2 km vzdálený větší vodovod.



**Obr. 5. Sledování kvality pitné vody ve vodovodu po filtraci přes GAU**

Z výše prezentovaných provozních zkušeností lze vyvodit následující **závěry**:

- Pro odstranění pesticidních látek z pitné vody při koncentracích do 1,0 µg/l je technologie odstranění pesticidních látek na granulovaném aktivním uhlí naprosto dostatečná a dobře fungující.
- Technologie sorpce pesticidů na GAU je v porovnání s jinými metodami investičně i provozně nejméně náročná.
- Při projekci zařízení a plánování výměny GAU je vždy lepší vycházet z výsledků poloprovozního testu a nikoliv z teoretického výpočtu kapacity GAU.
- Velmi záleží na dalším složení upravované vody.
- Při přípravě projektu je třeba dbát velké obezřetnosti na kolísání kvality ve zdroji, neboť i kvalita vody upravené může takto kolísat.

### Literatura

- [1] Vyhláška 252/2004 Sb. kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.
- [2] Adams C.D., Randtke S.J. (1992). Removal of Atrazine from Drinking Water by Ozonation, *Jour. AWWA*, **84** (9), 91 – 102.
- [3] Hrdlička A., Dřimal J., Šeps J. (2010). Odstranění triazinových herbicidů z pitné vody, *Vodní hospodářství*, **60** (3), 51-52.

### Poděkování

Autor příspěvku děkuje firmě Culligan Czech s.r.o. za konzultace a spolupráci při prováděných testech.