LIFE2Water

# Ověření a vyhodnocení technologií pro terciární dočištění komunálních odpadních vod

## ZÁPIS Z KONFERENCE HYDROANALYTIKA 2015

SOUČÁST VÝSTUPU D6d1 PROJEKTU LIFE2WATER

PART OF DELIVERABLE D6D1 OF LIFE2WATER PROJECT

ZÁŘÍ 2015

www.life2water.cz

AQUA PROCON

Brněnské vodárny a kanalizace a.s.

ALS

# 1. INFORMACE O KONFERENCI

Ve dnech 15. – 16. 9. 2015 se v Hradci Králové uskutečnila odborná konference Hydroanalytika. Cílem této konference je rozšířit informovanost a zlepšit spolupráci mezi pracovníky hydroanalytických laboratoří, výzkumných pracovišť, škol a správních orgánů tak, aby mohly být zhodnoceny kritické připomínky ke stávajícím normám, nařízením a vyhláškám.

Tématické okruhy konference

- Problematika hydroanalytiky ve vztahu k legislativě EU.
- Hydroanalytické metody v normách a legislativě ČR.
- Hydroanalytické metody – novinky, vylepšení dosavadních metod.
- Nové polutanty a jejich analýza.
- Vzorkování vod.
- Zkoušení způsobilosti a akreditace hydroanalytických laboratoří.

# 2. PŘÍSPĚVEK NA KONFERENCI

Na konferenci bylo prezentováno plakátové sdělení a ve sborníku konference byl otištěn příspěvek Odstraňování vybraných chemických látek z vyčištěných komunálních odpadních vod.

# SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č.1: Odstraňování vybraných chemických látek z vyčištěných komunálních odpadních vod

Příloha č.2: Posterové sdělení

# ODSTRAŇOVÁNÍ VYBRANÝCH CHEMICKÝCH LÁTEK Z VYČIŠTĚNÝCH KOMUNÁLNÍCH ODPADNÍCH VOD

Ing. Taťána Halešová[1], Mgr. Marcela Seifrtová Ph.D.[1], Ing. Radka Pešoutová, MSc[2], Ing. Luboš Stříteský[2], Ing. Vladimír Habr, Ph.D.[3], Ing. Robert Hrich[3]

[1] ALS Czech Republic, s.r.o., Na Harfě 336/9, 190 00 Praha 9 – Vysočany, [2]AQUA PROCON s.r.o., Palackého tř. 12, 612 00 Brno, [3]Brněnské vodárny a kanalizace, a.s., Hybešova 254/16, 657 33 Brno

## Abstrakt

Do životního prostředí se vlivem lidské činnosti dostává nezanedbatelné množství cizorodých látek, a proto stále narůstá zájem o kontrolu znečištění vod. V příspěvku jsou představeny výsledky rozsáhlého testovacího monitoringu ze vzorků vyčištěných odpadních vod odebraných na ČOV Brno-Modřice, na jehož základě byly vybrány látky monitorované v projektu LIFE2Water. Mezi prioritně sledované látky byly zahrnuty především potenciální kontaminanty vod, jako jsou pesticidní látky (triazinové pesticidy a jejich metabolity, fenoxyalkanové pesticidy, močovinové pesticidy, karbamátové pesticidy), často používaná léčiva (např. diklofenak, karbamazepin, naproxen, ibuprofen) a steroidní látky (17α-ethinylestradiol, 17β-estradiol a další). Tyto látky jsou sledovány v biologicky vyčištěné odpadní vodě z ČOV Brno-Modřice a následně na odtoku z pilotní jednotky po aplikaci vybraného terciárního stupně dočištění.

## 1. Úvod

Konvenční metody čištění komunálních odpadních vod se zaměřují na odstranění organických látek, snížení koncentrací dusíku a fosforu na míru přijatelnou pro ekosystém daného toku. Zatížení toků negativně působícími chemickými látkami jako například léčivy a pesticidy zůstává vysoké. Do životního prostředí se takto dostává nezanedbatelné množství cizorodých látek, které mohou působit i na jiné (necílové) činitele a iniciovat narušení terestrického či vodního ekosystému (1). Použitím moderních technologií pro terciární dočištění komunálních odpadních vod je možné dosáhnout koncentrací těchto látek v řádu jednotek nanogramů. Pro jejich detekci v odpadních vodách je však nezbytné použití moderních analytických metod. V příspěvku jsou uvedeny výsledky z testovacího monitoringu vyčištěných odpadních vod na ČOV Brno-Modřice a dále prvotní výsledky poloprovozního ověření technologie sonolýzy ozonu.

## 2. Metodika

Výběr sledovaných látek byl proveden na základě analýzy rizik v daném prostředí a byl následně potvrzen opakovaným testovacím monitoringem vzorků biologicky vyčištěných odpadních vod z ČOV Brno-Modřice (Tab. 1,2,3). Nastavení limitů kvantifikace vychází z platných legislativních požadavků na kvalitu vody a ze zadání projektu (2). K vlastnímu testování pilotní jednotky je využívána biologicky vyčištěná odpadní voda z ČOV Brno-Modřice odebíraná ze zásobní nádrže pro přípravu technologické vody. 24 hodinové slévané vzorky jsou odebírány na vstupu do pilotní jednotky (biologicky vyčištěná odpadní voda) a na výstupu z pilotní jednotky pomocí automatických vzorkovačů. Vzorky odpadní vody jsou odebírány v kampaních, jednotlivé kampaně se odvíjí podle počasí, změn osídlení města během roku a změn nastavení pilotní jednotky. Pro stanovení prioritně sledovaných látek jsou využívány chromatografické metody s hmotnostní detekcí typu trojitého kvadrupolu (LC/MS/MS – pesticidní látky, steroidní hormony, léčiva; GC/MS/MS – alkylfenoly a bisfenol A). Tyto multireziduální analýzy umožňují nejen stanovení velkého množství analytů, ale díky citlivosti hmotnostního spektrometru lze dosáhnout požadovaných velmi nízkých limitů kvantifikace 0,01-0,001 μg/L nezbytných k posouzení míry odstranění prioritně sledovaných látek (3).

## 3. Výsledky měření a diskuze

V tabulkách 1 – 3 jsou uvedeny výsledky vstupního monitoringu látek, realizovaném v lednu a opakovaně v červnu 2013 během přípravy návrhu projektu. Na jeho základě byl připraven seznam sledovaných látek. Do seznamu byly rovněž zahrnuty vybrané metabolity, které jsou v životním prostředí často detekovány, na rozdíl od jejich mateřských sloučenin. Pro vstupní monitoring byly využity standardní metody ALS s limity kvantifikace 0,01 – 0,05 µg/L.

Tabulka 1: Výsledky testovacího monitoringu – pesticidní látky

| | **01/2013** | **06/2013** |
|---|---|---|
| **Účinná látka/metabolit** | **µg/L** | **µg/L** |
| 2,4-D | <0,010 | 0,027 |
| Acetochlor | <0,030 | 0,011 |
| Atrazin | 0,040 | 0,020 |
| Atrazin-2-hydroxy | 0,020 | 0,012 |
| Atrazin-desethyl | 0,082 | 0,034 |
| Atrazin-desisopropyl | <0,010 | <0,010 |
| Azoxystrobin | 0,014 | <0,010 |
| Diuron | 0,023 | 0,025 |
| Diuron desmethyl | <0,030 | nebyl sledován |
| Chloridazon | <0,010 | <0,010 |
| Chloridazon-desfenyl | 0,068 | nebyl sledován |
| Chloridazon-methyl-desfenyl | nebyl sledován | nebyl sledován |
| Chlorpyrifos | <0,010 | <0,010 |
| Imidacloprid | 0,036 | 0,027 |
| Isoproturon | <0,010 | 0,018 |
| Isoproturon-desmethyl | <0,010 | <0,010 |
| Isoproturon-monodesmethyl | <0,010 | <0,010 |
| Karbofuran | 0,023 | <0,010 |
| Karbofuran-3-hydroxy | <0,010 | <0,010 |
| MCPA | <0,010 | 0,023 |
| MCPB | <0,010 | <0,010 |
| MCPP | <0,010 | 0,043 |
| Terbuthylazin | 0,011 | 0,021 |
| Terbuthylazin-desethyl | <0,010 | 0,017 |
| Terbuthylazin-hydroxy | 0,017 | 0,022 |
| Terbutryn | 0,010 | 0,014 |

Tabulka 2: Výsledky testovacího monitoringu – farmaceutické látky

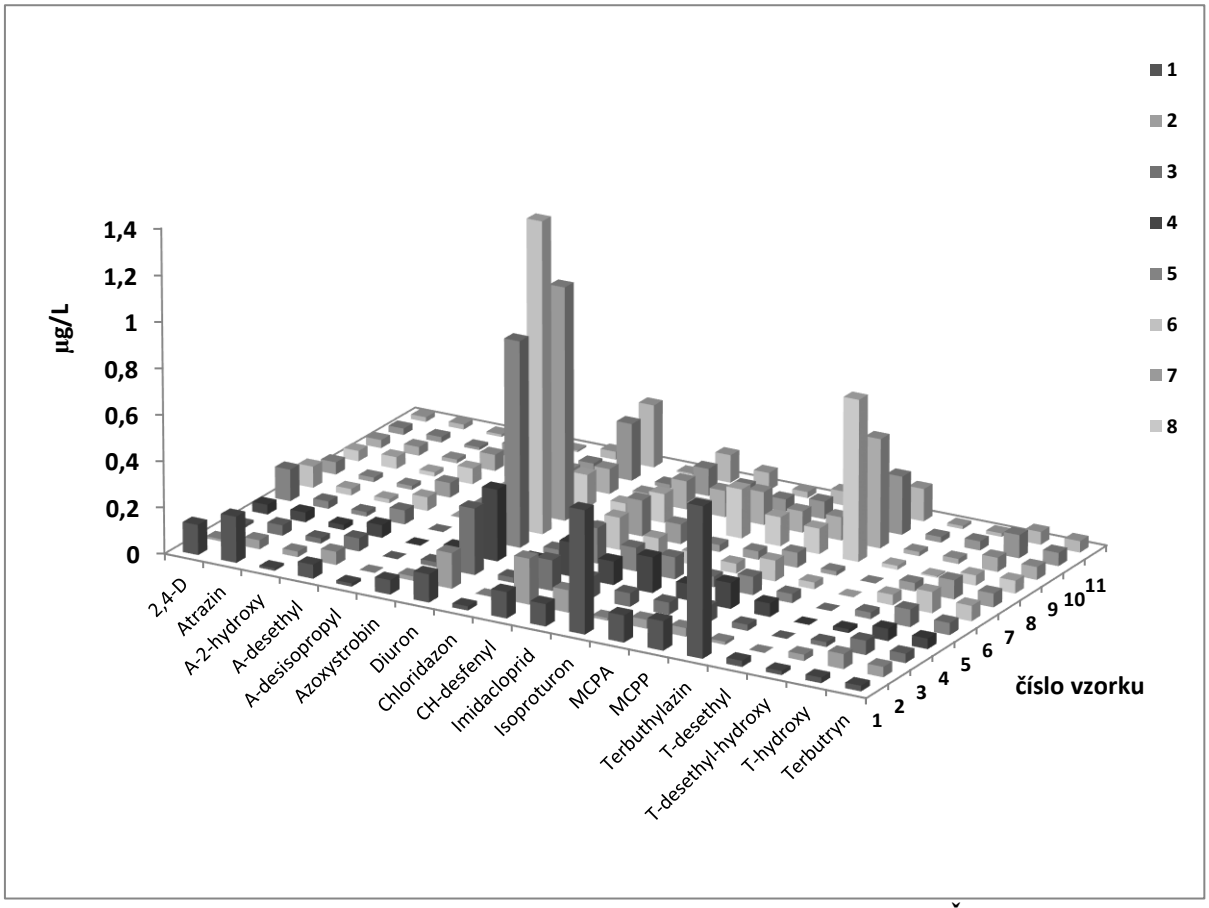
| | **01/2013** | **06/2013** |
|---|---|---|
| **Účinná látka** | **µg/L** | **µg/L** |
| Diklofenak | 1,92 | 0,573 |
| Ibuprofen | <0,010 | 0,01 |
| Iohexol | nebyl sledován | 5,30 |
| Iomeprol | nebyl sledován | 30,00 |
| Iopamidol | nebyl sledován | <0,50 |
| Iopromid | nebyl sledován | 3,30 |
| Karbamazepin | 1,02 | 0,261 |
| Naproxen | nebyl sledován | 0,033 |
| Paracetamol | nebyl sledován | 0,064 |
| Sulfamethoxazol | <0,050 | nebyl sledován |
| Warfarin | 0,03 | 0,029 |

Tabulka 3: Výsledky testovacího monitoringu – steroidní látky

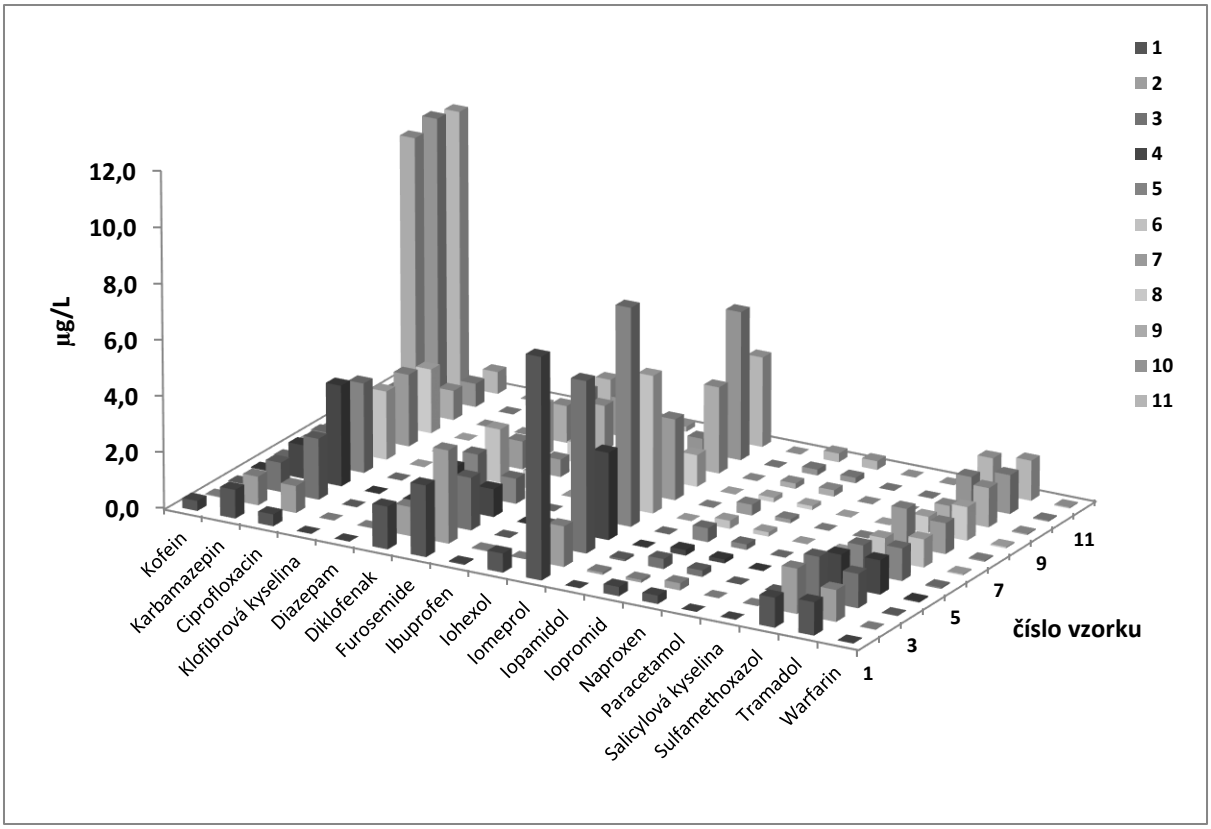
| | 01/2013 | 06/2013 |
|---|---|---|
| **Účinná látka/metabolit** | **µg/L** | **µg/L** |
| 17-α-ethinylestradiol | nebyl sledován | <0,100 |
| 17-β-estradiol | nebyl sledován | 0,041 |
| Estriol | nebyl sledován | <0,050 |
| Estron | nebyl sledován | <0,050 |
| Mestranol | nebyl sledován | <0,050 |

Koncentrace některých prioritně sledovaných látek zejména pak u vzorků na výstupu z pilotní jednotky se pohybují v řádech jednotek mikrogramů. Z tohoto důvodu bylo nezbytné snížit pro potřeby projektu limity kvantifikace (LOQ) sledovaných látek. Tohoto snížení LOQ bylo dosaženo optimalizací nastavení MS detektoru. Byly sníženy limity kvantifikace pro pesticidní látky (z 0,01 na 0,001 µg/L) a pro vybraná léčiva (na hodnotu 0,01 µg/L).

Na obrázku 1 a 2 jsou uvedeny nalezené koncentrace pesticidních látek a léčiv z období duben – srpen 2015 v biologicky vyčištěné odpadní vodě na ČOV Brno-Modřice tj. vstupní vzorek pro pilotní jednotku. Jednotlivé odběry jsou označeny číslem vzorků 1 až 11. Naměřené hodnoty v průběhu roku kolísají, což může být způsobeno rozdílnou spotřebou těchto látek během testovaného období, ale i rozdílnou účinností čištění v předchozích krocích čištění.

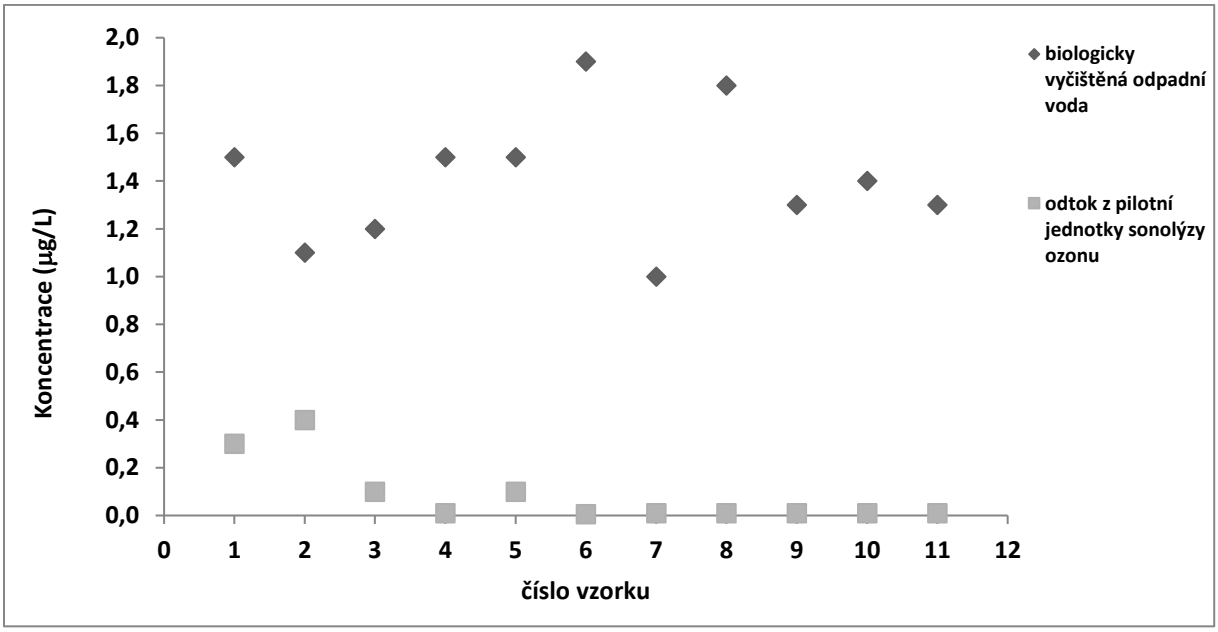



**Obr. 1 koncentrace pesticidních látek v biologicky vyčištěné odpadní vodě na ČOV Brno-Modřice**




**Obr. 2 koncentrace léčiv v biologicky vyčištěné odpadní vodě na ČOV Brno-Modřicích**

Na obr. 3 je uveden příklad optimalizace pilotní jednotky sonolýzy ozonu. Jde o srovnání koncentrací na odtoku z pilotní jednotky sonolýzy ozonu s hodnotami v biologicky vyčištěné odpadní vodě před vstupem do pilotní jednotky. Během testování byly aplikovány různé dávky ozonu v rozmezí 5-10 mg/l $O_3$ a ultrazvuku v rozmezí 0-1,25 kW. V rámci nastavení této pilotní jednotky bylo velmi zajímavé pozorovat úbytek léčivé látky diklofenak na výstupu z pilotní jednotky sonolýzy ozonu, neboť jde o látku nedostatečně odstranitelnou dosavadním způsobem čištění odpadních vod.




**Obr. 3 diklofenak v biologicky vyčištěné odpadní vodě a na odtoku z pilotní jednotky sonolýzy ozonu**

## 4. Závěr

Vzhledem k tomu, že se na trhu vyskytuje velké množství cizorodých látek, je velmi důležité jim věnovat pozornost, monitorovat přítomnost residuí nejen výchozích látek ale také rozkladných produktů. Při volbě analýzy spektra látek je důležité přistupovat k výběru sledovaných parametrů zodpovědně a o neznámém vzorku si zjistit co nejvíce informací, např. provést testovací monitoring na konkrétním vzorku. Je nutné zvolit vhodnou analytickou techniku, která zajistí prověření velkého rozsahu látek spolehlivě s požadovanými limity. Ukazuje se, že v životním prostředí se vyskytují nejen pesticidní látky, ale také léčiva, aby bylo možné chránit zdraví lidí, zvířat a životní prostředí, je zapotřebí najít způsob jak tyto látky z vody odstraňovat a zabránit tak jejich dalšímu šíření.


## Poděkování

Projekt LIFE2Water (LIFE13 ENV/CZ/000475) je spolufinancován Evropskou unií v rámci programu LIFE+.


## Literatura


1. http://www.phytosanitary.org
2. nařízení vlády 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod
3. http://www.life2water.cz
4. Zhang, Y., Geissen, S.U., Gal, C. (2008): Carbamazepine and diclofenac: removal in waste water treatment plants and occurrence in water bodls. Chemosphere, 73: 1151–1161.

# ODSTRAŇOVÁNÍ VYBRANÝCH CHEMICKÝCH LÁTEK Z VYČIŠTĚNÝCH KOMUNÁLNÍCH ODPADNÍCH VOD

Ing. Taťána Halešová[1], Mgr. Marcela Seifrtová Ph.D.[1], Ing. Radka Pešoutová, MSc[2], Ing. Luboš Stříteský[2], Ing. Vladimír Habr, Ph.D.[3], Ing. Robert Hrich[3]

[1]ALS Czech Republic, s.r.o., Na Harfě 336/9, 190 00 Praha 9 – Vysočany, [2]AQUA PROCON s.r.o., Palackého tř. 12, 612 00 Brno, [3]Brněnské vodárny a kanalizace, a.s., Hybešova 254/16, 657 33 Brno

## 1. Úvod

Konvenční metody čištění komunálních odpadních vod se zaměřují na odstranění organických látek, snížení koncentrací dusíku a fosforu na míru přijatelnou pro ekosystém daného toku. Zatížení toků negativně působícími chemickými látkami jako například léčivy a pesticidy zůstává vysoké. Do životního prostředí se takto dostává nezanedbatelné množství cizorodých látek, které mohou působit i na jiné (necílové) činitele a iniciovat narušení terestrického či vodního ekosystému (1). Použitím moderních technologií pro terciární dočištění komunálních odpadních vod je možné dosáhnout koncentrací těchto látek v řádu jednotek nanogramů. Pro jejich detekci v odpadních vodách je však nezbytné použití moderních analytických metod. V příspěvku jsou uvedeny výsledky z testovacího monitoringu vyčištěných odpadních vod na ČOV Brno-Modřice a dále prvotní výsledky poloprovozního ověření technologie sonolýzy ozonu.

## 2. Metodika

Výběr sledovaných látek byl proveden na základě analýzy rizik v daném prostředí a byl následně potvrzen opakovaným testovacím monitoringem vzorků biologicky vyčištěných odpadních vod z ČOV Brno-Modřice (Tab. 1,2,3). Nastavení limitů kvantifikace vychází z platných legislativních požadavků na kvalitu vody a ze zadání projektu (2). K vlastnímu testování pilotní jednotky je využívána biologicky vyčištěná odpadní voda z ČOV Brno-Modřice odebíraná ze zásobní nádrže pro přípravu technologické vody. 24 hodinové slévané vzorky jsou odebírány na vstupu do pilotní jednotky (biologicky vyčištěná odpadní voda) a na výstupu z pilotní jednotky pomocí automatických vzorkovačů. Vzorky odpadní vody jsou odebírány v kampaních, jednotlivé kampaně se odvíjí podle počasí, změn osídlení města během roku a změn nastavení pilotní jednotky. Pro stanovení prioritně sledovaných látek jsou využívány chromatografické metody s hmotnostní detekcí typu trojitého kvadrupolu (LC/MS/MS – pesticidní látky, steroidní hormony, léčiva; GC/MS/MS – alkylfenoly a bisfenol A). Tyto multireziduální analýzy umožňují nejen stanovení velkého množství analytů, ale díky citlivosti hmotnostního spektrometru lze dosáhnout požadovaných velmi nízkých limitů kvantifikace 0,01-0,001 µg/L nezbytných k posouzení míry odstranění prioritně sledovaných látek (3).

## 3. Výsledky měření a diskuze

V tabulkách 1 – 3 jsou uvedeny výsledky vstupního monitoringu látek, realizovaném v lednu a opakovaně v červnu 2013 během přípravy návrhu projektu. Na jeho základě byl připraven seznam sledovaných látek. Do seznamu byly rovněž zahrnuty vybrané metabolity, které jsou v životním prostředí často detekovány, na rozdíl od jejich mateřských sloučenin. Pro vstupní monitoring byly využity standardní metody ALS s limity kvantifikace 0,01 – 0,05 µg/L.

Koncentrace některých prioritně sledovaných látek zejména pak u vzorků na výstupu z pilotní jednotky se pohybují v řádech jednotek mikrogramů. Z tohoto důvodu bylo nezbytné snížit pro potřeby projektu limity kvantifikace (LOQ) sledovaných látek. Tohoto snížení LOQ bylo dosaženo optimalizací nastavení MS detektoru. Byly sníženy limity kvantifikace pro pesticidní látky (z 0,01 na 0,001 µg/L) a pro vybraná léčiva (na hodnotu 0,01 µg/L).
Na obrázku 1 a 2 jsou uvedeny nalezené koncentrace pesticidních látek a léčiv z období duben – srpen 2015 v biologicky vyčištěné odpadní vodě na ČOV Brno-Modřice tj. vstupní vzorek pro pilotní jednotku. Jednotlivé odběry jsou označeny číslem vzorků 1 až 11. Naměřené hodnoty v průběhu roku kolísají, což může být způsobeno rozdílnou spotřebou těchto látek během testovaného období, ale i rozdílnou účinností čištění v předchozích krocích čištění.

Tabulka 1: Výsledky testovacího monitoringu – pesticidní látky

| Účinná látka/metabolit | 01/2013 | 06/2013 |
|---|---|---|
| | µg/L | µg/L |
| 2,4-D | <0,010 | 0,027 |
| Acetochlor | <0,030 | 0,011 |
| Atrazin | 0,040 | 0,020 |
| Atrazin-2-hydroxy | 0,020 | 0,012 |
| Atrazin-desethyl | 0,082 | 0,034 |
| Atrazin-desisopropyl | <0,010 | <0,010 |
| Azoxystrobin | 0,014 | <0,010 |
| Diuron | 0,023 | 0,025 |
| Diuron desmethyl | <0,030 | nebyl sledován |
| Chloridazon | <0,010 | <0,010 |
| Chloridazon-desfenyl | 0,068 | nebyl sledován |
| Chloridazon-methyl-desfenyl | nebyl sledován | nebyl sledován |
| Chlorpyrifos | <0,010 | <0,010 |
| Imidacloprid | 0,036 | 0,027 |
| Isoproturon | <0,010 | 0,018 |
| Isoproturon-desmethyl | <0,010 | <0,010 |
| Isoproturon-monodesmethyl | <0,010 | <0,010 |
| Karbofuran | 0,023 | <0,010 |
| Karbofuran-3-hydroxy | <0,010 | <0,010 |
| MCPA | <0,010 | 0,023 |
| MCPB | <0,010 | <0,010 |
| MCPP | <0,010 | 0,043 |
| Terbuthylazin | 0,011 | 0,021 |
| Terbuthylazin-desethyl | <0,010 | 0,017 |
| Terbuthylazin-hydroxy | 0,017 | 0,022 |
| Terbutryn | 0,010 | 0,014 |

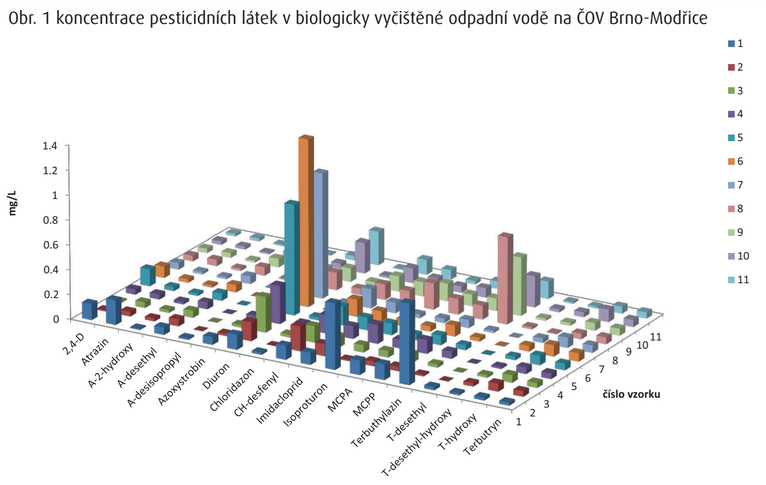
Tabulka 2: Výsledky testovacího monitoringu – farmaceutické látky

| Účinná látka | 01/2013 | 06/2013 |
|---|---|---|
| | µg/L | µg/L |
| Diklofenak | 1,92 | 0,573 |
| Ibuprofen | <0,010 | 0,01 |
| Iohexol | nebyl sledován | 5,30 |
| Iomeprol | nebyl sledován | 30,00 |
| Iopamidol | nebyl sledován | <0,50 |
| Iopromid | nebyl sledován | 3,30 |
| Karbamazepin | 1,02 | 0,261 |
| Naproxen | nebyl sledován | 0,033 |
| Paracetamol | nebyl sledován | 0,064 |
| Sulfamethoxazol | <0,050 | nebyl sledován |
| Warfarin | 0,03 | 0,029 |

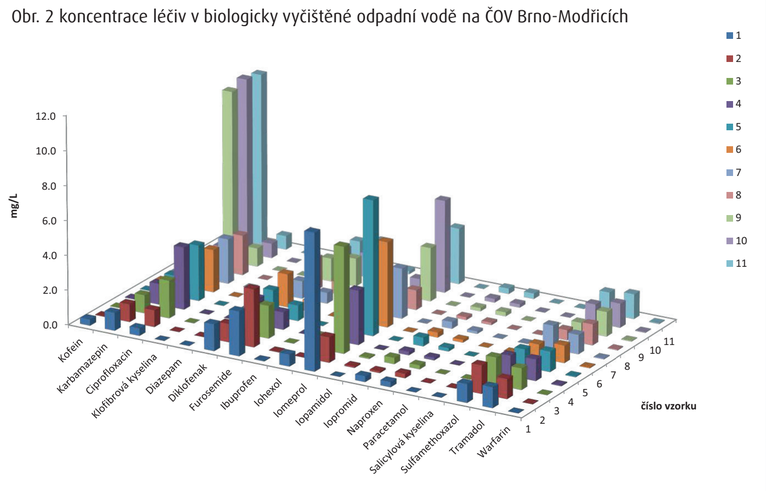
Tabulka 3: Výsledky testovacího monitoringu – steroidní látky

| Účinná látka/metabolit | 01/2013 | 06/2013 |
|---|---|---|
| | µg/L | µg/L |
| 17-α-ethinylestradiol | nebyl sledován | <0,100 |
| 17-β-estradiol | nebyl sledován | 0,041 |
| Estriol | nebyl sledován | <0,050 |
| Estron | nebyl sledován | <0,050 |
| Mestranol | nebyl sledován | <0,050 |

Obr. 1 koncentrace pesticidních látek v biologicky vyčištěné odpadní vodě na ČOV Brno-Modřice

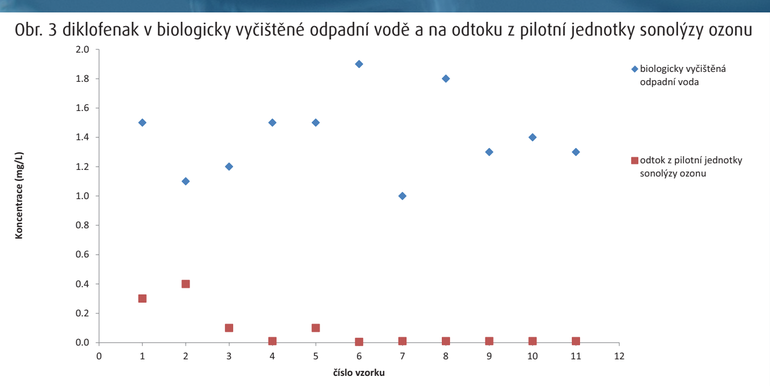



Obr. 2 koncentrace léčiv v biologicky vyčištěné odpadní vodě na ČOV Brno-Modřicích




Na obr. 3 je uveden příklad optimalizace pilotní jednotky sonolýzy ozonu. Jde o srovnání koncentrací na odtoku z pilotní jednotky sonolýzy ozonu s hodnotami v biologicky vyčištěné odpadní vodě před vstupem do pilotní jednotky. Během testování byly aplikovány různé dávky ozonu v rozmezí 5-10 mg/l O3 a ultrazvuku v rozmezí 0-1,25 kW. V rámci nastavení této pilotní jednotky bylo velmi zajímavé pozorovat úbytek léčivé látky diklofenak na výstupu z pilotní jednotky sonolýzy ozonu, neboť jde o látku nedostatečně odstranitelnou dosavadním způsobem čištění odpadních vod.

Obr. 3 diklofenak v biologicky vyčištěné odpadní vodě a na odtoku z pilotní jednotky sonolýzy ozonu



## 4. Závěr

Vzhledem k tomu, že se na trhu vyskytuje velké množství cizorodých látek, je velmi důležité jim věnovat pozornost, monitorovat přítomnost residuí nejen výchozích látek ale také rozkladných produktů. Při volbě analýzy spektra látek je důležité přistupovat k výběru sledovaných parametrů zodpovědně a o neznámém vzorku si zjistit co nejvíce informací, např. provést testovací monitoring na konkrétním vzorku. Je nutné zvolit vhodnou analytickou techniku, která zajistí prověření velkého rozsahu látek spolehlivě s požadovanými limity. Ukazuje se, že v životním prostředí se vyskytují nejen pesticidní látky, ale také léčiva, aby bylo možné chránit zdraví lidí, zvířat a životní prostředí, je zapotřebí najít způsob jak tyto látky z vody odstraňovat a zabránit tak jejich dalšímu šíření.

Poděkování
Projekt LIFE2Water (LIFE13 ENV/CZ/000475) je spolufinancován Evropskou unií v rámci programu LIFE+.

## Literatura

1. http://www.phytosanitary.org
2. nařízení vlády 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod
3. http://www.life2water.cz
4. Zhang, Y., Geissen, S.U., Gal, C. (2008): Carbamazepine and diclofenac: removal in waste water treatment plants and occurrence in water bodls. Chemosphere, 73: 1151–1161.

www.alsglobal.cz