

**MENDELOVA UNIVERZITA V BRNĚ**  
**AGRONOMICKÁ FAKULTA**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**BRNO 2015**

**Bc. RENATA HORÁKOVÁ**

**Zadání diplomové práce:**

## Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem práci „Hodnocení účinnosti odstraňování tenzidů z odpadních vod na vybrané čistírně odpadních vod“ vypracovala samostatně a veškeré použité prameny a informace uvádím v seznamu použité literatury. Souhlasím, aby moje práce byla zveřejněna v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů a v souladu s platnou *Směrnici o zveřejňování vysokoškolských závěrečných prací*.

Jsem si vědoma, že se na moji práci vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, a že Mendelova univerzita v Brně má právo na uzavření licenční smlouvy a užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

Dále se zavazuji, že před sepsáním licenční smlouvy o využití díla jinou osobou (subjektem) si vyžádám písemné stanovisko univerzity, že předmětná licenční smlouva není v rozporu s oprávněnými zájmy univerzity, a zavazuji se uhradit případný příspěvek na úhradu nákladů spojených se vznikem díla, a to až do jejich skutečné výše.

V Brně dne:.....

.....

podpis

## **PODĚKOVÁNÍ**

Chtěla bych touto cestou poděkovat panu doc. Ing. Tomáši Vítězovi, Ph.D. a vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Trávníčkovi, Ph.D. za cenné připomínky a rady při zpracování této práce.

Dále chci poděkovat své rodině za podporu při studiu na vysoké škole.

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce na téma „Hodnocení účinnosti odstraňování tenzidů z odpadních vod na vybrané čistírně odpadních vod“ na začátku seznamuje s pojmem tenzidy, jejich definicí, jaké jsou druhy a vlastnosti tenzidů, s jejich odbouratelností a vlivem na životní prostředí. V experimentální části je nejprve popsána čistírna odpadních vod v Ivančicích, na které byly během jednoho roku odebrány vzorky odpadních vod na přítoku a odtoku. Je popsán plán odběrů vzorků a dále metoda stanovení aniontových tenzidů a jak byly výsledky rozborů zpracovány.

V části výsledky jsou zařazeny do tabulek a grafů všechny hodnoty, které byly naměřeny a vzájemně porovnány a nakonec i statisticky vyhodnoceny.

Následuje diskuze k nalezeným hodnotám a nakonec porovnání s jinými vědeckými pracemi na stejné téma.

V závěru se hovoří o tom, zda práce obsáhla dané téma, splnila očekávání a bylo dosaženo vytýčeného cíle.

**Klíčová slova:** aniontové tenzidy, biologická odbouratelnost, surfaktant

## **ABSTRACT**

This diploma work "Evaluation of the effectiveness of surfactants removal from wastewater at selected wastewater treatment plant" at the beginning introduces the concept of surfactants, by their definition, what are types and properties of surfactants, their degradability and environmental impact.

In the experimental part is described first wastewater treatment plant in Ivancice, which were within a year of sampled wastewater influent and effluent. It describes the sampling plan and method of determination of anionic surfactants and how the results of the analyzes processed.

In the results are included in tables and graphs, all values that were measured and compared with each other and ultimately statistically evaluated. The following is a discussion of values and ultimately found compared with other scientific works on the same topic.

At the end of the talk about whether the work encompassed the subject, met expectations and achieve the goals.

**Key words:** anionic surfactants, biodegradability, surfactant

## OBSAH:

<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>2. CÍL PRÁCE</b> .....	<b>10</b>
<b>3. LITERÁRNÍ PŘEHLED</b> .....	<b>11</b>
<b>3.1 Tenzidy</b> .....	<b>11</b>
<b>3.2 Rozdělení tenzidů</b> .....	<b>12</b>
<b>3.2.1 Původ</b> .....	<b>12</b>
<b>3.2.1.1 Biotenzidy (biosurfaktanty)</b> .....	<b>12</b>
<b>3.2.1.2 Syntetické tenzidy</b> .....	<b>14</b>
<b>3.2.2 Charakter náboje</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2.2.2 Aniontové tenzidy</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2.2.2.1 Mýdla</b> .....	<b>16</b>
<b>3.2.2.2.2 Alkylsulfáty</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2.2.2.3 Alkylsulfonáty a alkensulfonáty</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2.2.2.4 Alkylbenzensulfonáty (ABS)</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2.2.2.5 Sulfatované neiontové tenzidy</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2.2.3 Neiontové tenzidy</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2.2.4 Kationtové tenzidy</b> .....	<b>20</b>
<b>3.2.2.5 Amfolytické (amfoterní) tenzidy</b> .....	<b>21</b>
<b>3.2.2.6 Gemini tenzidy</b> .....	<b>21</b>
<b>3.2.2.7 Ligninsulfonany</b> .....	<b>21</b>
<b>3.3 Přířady</b> .....	<b>22</b>
<b>3.4 Vlastnosti tenzidů</b> .....	<b>23</b>
<b>3.4.1 Pěnivost</b> .....	<b>23</b>
<b>3.4.2 Sorpční schopnost</b> .....	<b>23</b>
<b>3.4.3 Toxicita</b> .....	<b>24</b>
<b>3.5 Biodegradabilita</b> .....	<b>25</b>
<b>3.5.1 Degradace tenzidů</b> .....	<b>25</b>
<b>3.5.2 Chemické reakce</b> .....	<b>27</b>
<b>3.5.3 Faktory ovlivňující rozklad tenzidů</b> .....	<b>29</b>

3.6 Tenzidy a životní prostředí .....	29
<b>4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>30</b>
4.1 ČOV Ivančice .....	30
4.1.3.1 Popis rekonstruované technologické linky .....	31
4.2 Metoda odběrů vzorků a rozborů .....	33
4.2.1 Odběr vzorků .....	33
4.2.1.1 Plán odběru vzorků .....	33
4.2.2 Chemická analýza vzorků .....	35
4.2.2.1 STANOVENÍ ANIONAKTIVNÍCH TENZIDŮ FOTOMETRICKY .....	35
4.3 Zpracování výsledků rozborů .....	42
<b>5. VÝSLEDKY .....</b>	<b>43</b>
5.1 Shewardovy regulační diagramy .....	50
<b>6. DISKUZE .....</b>	<b>54</b>
6.1 Srovnání výsledků práce .....	54
6.1.1 měření účinnosti odbourávání aniontových tenzidů na mechanicko-biologické čistírně odpadních vod v Táboře z roku 2008. ....	54
6.1.2 bakalářská práce P. Švece z VÚT Brno .....	54
6.1.3 laboratorní studie zkoumání účinků odbourávání tenzidů na různých druzích půdy .....	55
6.1.4 diplomová práce Zajícová M. - hodnocení obsahu tenzidů ve vodách .....	55
6.1.5 porovnání a zhodnocení této diplomové práce .....	55
<b>7. ZÁVĚR .....</b>	<b>56</b>
<b>POUŽITÁ LITERATURA .....</b>	<b>57</b>
<b>SEZNAM ZKRATEK .....</b>	<b>60</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>61</b>
<b>SEZNAM GRAFŮ .....</b>	<b>61</b>
<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>62</b>
<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>63</b>



## 1. ÚVOD

Voda je nezbytnou podmínkou existence života na Zemi, její plocha je více než  $\frac{3}{4}$  zemského povrchu, z čehož více jak 96 % připadá na vodu vázanou v oceánech a pouze necelých 6 % je voda sladká. Nedostatek srážek v některých zemích má obrovský negativní dopad na lidskou populaci. Téměř tři miliony lidí ročně umírá na choroby způsobené kontaminovanou vodou a špatnou hygienou související s nedostatkem vody. Problémy se získáváním pitné vody má stále větší část civilizovaného světa a to v důsledku neustále se zvyšujícího antropogenního znečišťování podzemních a povrchových vod. [6,12]

Česká republika je významnou pramenitou oblastí. Řeky České republiky odvádějí vodu do tří moří (Severního, Černého a Baltského). Velké množství vody se spotřebuje v zemědělství a průmyslu, ale také v domácnostech. Se zvyšující se životní úrovní se rovnoměrně zvyšuje i spotřeba pitné vody, která je následně vypouštěna jako voda odpadní. Tato pak obsahuje značné množství kontaminantů ohrožujících životní prostředí, tím i zdraví člověka a ostatních živých organismů. [12]

Jedním z celé řady kontaminantů jsou i tenzidy. Ty jsou hlavní složkou pracích a čistících prostředků, v různém množství jsou také obsaženy i v kosmetických přípravcích. Prací, čistící a kosmetické prostředky jsou používány denně téměř na celém světě. Bezprostředně po použití se s vodou dostávají do povrchových vod. Odpadní vody jsou převážně biologicky čištěny, může zde tedy nastat problém při vyšším obsahu, jako je pění na čistírnách odpadních vod a dále eutrofizace povrchových vod. Tenzidy byly největším problémem v šedesátých a sedmdesátých letech, v současné době se používají především biologicky dobře odbouratelné typy tenzidů. [12]

Problémy znečišťování vod a hospodaření s vodou jsou v České republice řešeny legislativou a to Zákonem o vodách č. 254/2001 Sb. Účelem tohoto zákona je chránit povrchové a podzemní vody, stanovit podmínky pro hospodárné využívání vodních zdrojů a pro zachování i zlepšení jakosti povrchových a podzemních vod, vytvořit podmínky pro snižování nepříznivých účinků povodní a sucha a zajistit bezpečnost vodních děl v souladu s právem Evropských společenství. Zákon přispívá k zajištění zásobování obyvatelstva pitnou vodou a k ochraně vodních ekosystémů a na nich přímo závislých suchozemských ekosystémů. [13]

## 2. CÍL PRÁCE

Cílem této práce je hodnocení účinnosti odstraňování aniontových tenzidů z odpadních vod na čistírně odpadních vod Ivančice. (projektové zatížení 20 000 EO). V průběhu jednoho roku je sledováno znečištění splaškových odpadních vod aniontovými tenzidy.

Práce obsahuje teoretickou a praktickou část. Na ČOV byly během jednoho roku odebrány vzorky odpadní vody na přítoku a souběžně na odtoku. Byly provedeny rozborů vzorků v laboratoři a výsledky následně vyhodnoceny. Práce obsahuje i výsledky rozborů aniontových tenzidů z ČOV Ivančice z minulých let, dále jsou zde uvedeny výsledky aniontových tenzidů největšího znečišťovatele z posledních let. Na závěr bude z dosažených výsledků vyhodnocena biologická odbouratelnost, které je ČOV Ivančice samovolně schopna.

### 3. LITERÁRNÍ PŘEHLED

#### 3.1 Tenzidy

Název tenzid (tensit, surfaktant, saponát) se používá pro povrchově aktivní látky (PAL), dříve nazývané kapilárně aktivní látky. Tenzidy patří mezi organické látky, které se již při nízké koncentraci hromadí (adsorbují) na fázovém rozhraní a snižují tak povrchovou (mezifázovou) energii. Označení surfaktanty je převzaté z angličtiny, zatímco název tenzidy je z němčiny. Synteticky připravené tenzidy se nazývají saponáty. [5,6]

Tenzidy obecně snižují povrchové napětí rozpouštědel, usnadňují tak rozpouštění a odstraňování nečistot. Proto se často používají v čistících a pracích prostředcích.

Proces praní a mytí je převedení nečistot z povrchu materiálu do prací lázně (obr.č.1). Spočívá v tom, že nečistoty, které jsou zpravidla nepolárního (hydrofobního) charakteru, je pro odstranění z povrchu látky nutné převést do vodného roztoku. To umožňuje tenzid, který se jedním (nepolárním) koncem naváže na nepolární nečistoty a druhým koncem (polárním) na molekuly vody. Částice nečistot jsou obklopeny molekulami tenzidu a tím rozptýleny ve vodném roztoku. Tak jsou nečistoty z povrchu materiálu odstraněny a mohou být odplaveny vodou. K uvolnění a odstranění nečistot přispívá také pěna způsobená tenzidy, která absorbuje uvolněné částice a odnáší je na povrch lázně. [5,12]

V soustavě kapalina-plyn se v důsledku této adsorpce snižuje povrchové napětí, v soustavě kapalina-kapalina anebo kapalina-pevná látka se snižuje mezifázové napětí na fázovém rozhraní. [6]

## 3.2 Rozdělení tenzidů

- dle původu
- dle charakteru náboje

### 3.2.1 Původ

Povrchově aktivní látky ve vodách mohou být buď přírodního nebo antropogenního původu.

Přírodní původ je biologický a hovoří se proto o *biotenzidech* (biosurfaktantech).

Antropogenní původ (*syntetický*) jsou tenzidy uměle připravené. [15]

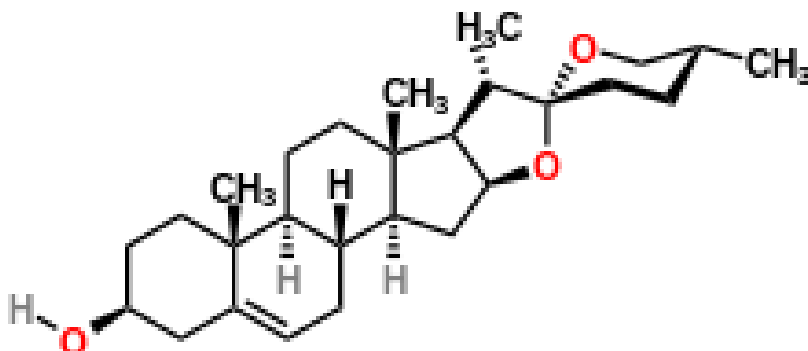
#### 3.2.1.1 Biotenzidy (biosurfaktanty)

Přírodního původu jsou např. *saponiny* obsažené v odpadních vodách z cukrovarnického průmyslu, jsou ale i součástí jiných rostlin, např. mydlice lékařské (*Saponaria officinalis*), divizny, semene kaštanu koňského, kopřivách, špenátu, pískavice řecké seno (obr.č.2) a další.

Řepa obsahuje asi 0,1% saponinu, ale výrobky z cukru mohou dosáhnout koncentrace v odpadních vodách až 5 mg/l.

Saponiny patří mezi fytoosteroly, jedny z velmi mnoha sekundárních metabolitů z přírodních zdrojů, hojně se nacházející u různých druhů rostlin. Jde o amfipatické glykosidy, podobně jako mýdla vyvolávají tvorbu pěny ve vodných roztocích a mají čisticí účinky. Po požití dráždí sliznici trávicího ústrojí, zvyšují tvorbu moči. Známým terapeutickým příkladem je kardioaktivní látka digoxin, získávaná z běžně se vyskytujícího náprstníku. Způsobuje hemolýzu červených krvinek. [ 8,15]

Obrázek č. 2



Diosgenin, saponin z rostliny pískavice řecké seno (*Trigonella foenum-graecum*) [16]

Biotenzidy jsou syntetizované bakteriemi, houbami a kvasinkami při růstu na různých substrátech, hlavně na substrátech hydrofobních, aby umožnily jejich penetraci do buňky. Hydrofobní část molekuly tvoří obvykle delší alifatický řetězec a hydrofilní část sacharidy, polyalkoholy, polysacharidy, peptidy aj. [6]

Z hlediska chemické struktury lze biotenzidy rozdělit do několika skupin:

- glykolipidy
- lipopeptidy
- fosfolipidy
- sulfolipidy aj.

Některé mají i průmyslové využití, třeba u ropných havárií. [6]

Z vodohospodářského hlediska má značný význam tvorba biologických pěn při čištění odpadních vod v aktivaci. Pěnění často doprovází procesy čištění s odstraňováním nutrietů. Pěnění je způsobeno dominantním výskytem některých mikroorganismů, např. *Microthrix parvicella*, *Nocardia* a *Nostocoida limicola*, které produkují biotenzidy. Biologické pěny obsahují mikroorganismy, jejichž hydrofobní buňky fixují na svém povrchu bublinky plynu. Dochází ke vznosu vzniklého shluku pevných látek (nejčastěji vláknitých mikroorganismů) se vzduchem k hladině, kde se

projevuje pěněním. To bývá podpořeno přítomností syntetických povrchově aktivních látek nebo biotenzidů. Původ tohoto pěnění musí být rozlišován od pěnění z tenzidů přítomných v pracích a čistících prostředcích. Na rozdíl od pěn vzniklých při vyšších koncentracích tenzidů jsou biologické pěny stabilnější a lze je jen obtížně rozrazit sprchováním. [6]

Dalším zdrojem povrchově aktivních látek jsou papírenské odpadní vody obsahující klíždla na bázi pryskyřičných mýdel (jde o bicyklické diterpeny, např. kyselinu abietovou). [6]

### ***3.2.1.2 Syntetické tenzidy***

Průmyslově vyrobené tenzidy jsou většinou směsí tenzidů, vody, síranu sodného apod., proto se spíše hovoří o aktivní látce obsažené v různých prostředcích.

Tenzidy jsou hlavní součástí (aktivní látkou) v pracích, čistících, mycích, emulgačních, dispergačních a pěnících prostředcích. Tyto prostředky (detergenty) obsahují mimo tenzidů ještě další přísady, které zlepšují a doplňují jejich účinky. V pracích prostředcích připadá na tenzidy nejvýše jedna třetina z veškerých látek. Tenzidy tedy vykazují povrchovou aktivitu, která se projevuje pěněním jejich vodných roztoků. Tenzidů je řada druhů a jejich vývoj není u konce. Využívají se hlavně ty s převažující účinností prací, čistících, pěnících, emulgačních a dispergačních. Výrobci se snaží vyvíjet nové tenzidy, které by nejenom splňovaly nároky na jejich účinnost, ale také se snaží zvyšovat jejich biologickou odbouratelnost v prostředí. [6]

### 3.2.2 Charakter náboje

Základem molekuly tenzidů je dlouhý řetězec uhlíkatých atomů ( 16, 18 nebo 20), který je hydrofobní a na jednom konci nese skupinu, která je hydrofilní ( karboxylová, síranová, siřičitanová, amoniová a řada dalších). Podle charakteru hydrofilní skupiny se tenzidy rozdělují na dva základní typy:

- Ionogenní (iontové, ionické) – mají náboj
- Neionogenní (neiontové, neionické) – bez náboje

**Iontové** dále dělíme na :

- Anionaktivní (anionické, aniontové)
- Kationaktivní ( kationické, kationové)
- Amfolytické ( amfoterní)

V této práci budou používány názvy z posledních let – tenzidy aniontové, kationtové a neiontové.

Aniontové tenzidy disociují na povrchově aktivní anion, kationové na povrchově aktivní kation, neiontové tenzidy nedisociují a rozpouštějí se solvatací většího počtu hydrofilních skupin a amfolytické tenzidy mohou nabývat charakteru aniontových i kationových v závislosti na hodnotě pH. [6,10]

#### 3.2.2.2 Aniontové tenzidy

Jsou nejrozšířenější a nejpoužívanější. Do této skupiny patří mýdla, alkylsulfáty, alkansulfonáty, alkensulfonáty, alkylbenzensulfonáty, sulfatované neiontové tenzidy a jiné.

Aniontové tenzidy disociují ve vodě za vzniku iontů – kationtů (obvykle alkalických kovů) bez pracího účinku a aniontů, jejichž molekuly obsahují již dříve zmíněné hydrofobní a hydrofilní části. [6]

### 3.2.2.2.1 Mýdla

Mýdla jsou nejznámější z této skupiny. Jsou to soli vyšších alifatických kyselin přírodního původu obvykle s přímým uhlíkatým řetězcem C<sub>16</sub> až C<sub>18</sub>. Obecné označení R.COONa nebo R.COOK. Tato struktura je příčinou jejich snadné biologické rozložitelnosti, protože přímý alifatický řetězec podléhá postupně biochemické β-oxidaci, při které se odštěpují molekuly snadno biologicky rozložitelné kyseliny octové. Mýdlo tvoří ve vodném roztoku s ionty vápníku a hořčíku málo rozpustné sloučeniny, které již nevykazují povrchovou aktivitu (1 g Ca sráží asi 14 g mýdla, jako palmitan sodný). Tomuto srážení lze zabránit přidáním různých komplexotvorných látek do pracích prostředků.

Mýdlo je z vodohospodářského hlediska nezávadné. [4]

Vápník a hořčík se ve vodách převážně vyskytují jako jednoduché ionty Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup>. Hořčík je ve vodách obvykle zastoupen méně než vápník, běžný je poměr Ca : Mg kolem 4, výjimečně lze v některých málo mineralizovaných podzemních vodách nalézt vyšší koncentrace hořčíku než vápníku, např. v balené Dobré vodě.

Ve spojitosti s vápníkem a hořčíkem se v technologii vody hovoří často o tzv. tvrdosti vody, která vyjadřuje součet obsahu vápníku a hořčíku. Větší význam než celkové zastoupení koncentrace vápníku a hořčíku má v některých případech jejich poměrné zastoupení, což se odráží v různých systémech klasifikace chemického složení vod. Rovněž zastaralé jsou i názvy tvrdost přechodná, stálá, uhličitanová a neuhličitanová, které již ze základní literatury vymizely. Stejně zastaralé je i vyjadřování tvrdosti vody v německých, anglických, francouzských či amerických stupních, které se liší ve svých definicích. Německý stupeň (°něm, °DH, °dH) byl definován jako koncentrace 10 mg CaO, resp. 7,2 mg MgO v 1 litru vody. Anglický stupeň (°Clark) byl definován jako koncentrace 14,3 mg CaCO<sub>3</sub> v 1 litru vody (1 grain CaCO<sub>3</sub> per imperial gallon). Francouzský stupeň byl definován jako koncentrace 10 mg CaCO<sub>3</sub> v 1 litru vody a americký stupeň jako koncentrace 1 mg CaCO<sub>3</sub> v 1 litru vody. Později byla tvrdost vyjádřena také v miligramekvivalentech (milivalech, mval) v 1 litru vody. Na některých návodech k pračkám a myčkám nádobí je možno se ještě setkat s některými z těchto starých názvů pro požadavky dávkování čistícího prostředku v závislosti na tvrdosti vody. Pro tyto různé přepočty platí tyto vztahy:

$$1 \text{ mmol/l} = 2 \text{ mval/l} = 5,6 \text{ °něm} = 7,02 \text{ °angl} = 10 \text{ °franc} = 100 \text{ °amer} \quad [6]$$



### 3.2.2.2.2 Alkylsulfáty

Vyrábějí se sulfatací vyšších alifatických alkoholů C<sub>10</sub> až C<sub>18</sub>. Vznikají sloučeniny obecného vzorce R-CH<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>Na. Charakteristické je postavení sulfátové skupiny –O-SO<sub>3</sub>Na na konci řetězce. Tato skupina snadno podléhá biologické hydrolýze. Pokud je alkyl lineární, podléhají alkylsulfáty snadnému biologickému rozkladu, proto jsou z vodohospodářského hlediska málo závadné. Alkylsulfáty vápníku a hořčíku jsou ve vodě poměrně rozpustné (na rozdíl od mýdla). [6]

### 3.2.2.2.3 Alkylsulfonáty a alkensulfonáty

Jsou charakteristické vazbou –C-S-, která na rozdíl od vazby –C-O-S- (např. v alkylsulfátech) nepodléhá hydrolýze. Sulfonací vyšších alkanů a alkenů (přicházejí v úvahu jako náhrada za biologicky těžko rozložitelné aniontové typy) vznikají sloučeniny obecného vzorce R<sup>1</sup>-CH(SO<sub>3</sub>Na)-R<sup>2</sup>. Jde obvykle o směs derivátů s blíže neurčeným počtem sulfoskupin v molekule. Pokud je alkyl přímý, jsou biologicky poměrně snadno rozložitelné a z vodohospodářského hlediska jsou málo závadné. [6]

### 3.2.2.2.4 Alkylbenzensulfonáty (ABS)

Jsou nejčastěji používané aniontové tenzidy. Aromatické jádro je v nich vázáno na sekundární uhlíkový atom : (R<sup>1</sup> R<sup>2</sup>)=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Na. Připravují se alkylací benzenu uhlovodíkovými frakcemi C<sub>10</sub> až C<sub>18</sub> z ropy a jeho sulfonací. ABS s rozvětvenými alkyly jsou biologicky těžko rozložitelné (β – oxidace těchto alkyků probíhá obtížně), a proto jsou z vodohospodářského hlediska nepřijatelné. V současné době převažuje výroba ABS s lineárními alkyly, označovaných lineární alkylbenzensulfonáty (LABS, LAS). Jejich biologická rozložitelnost je za aerobních podmínek přijatelná, i když jsou výhrady k její rychlosti a stupni. Za anaerobních podmínek jsou však poměrně stabilní. [6]

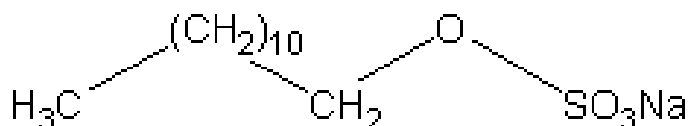
### 3.2.2.2.5 Sulfatované neiontové tenzidy

Mají aniontový charakter, především sulfatované alkylpolyethylenglykolethery :  
 $R-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2-O-SO_3Na$

Obvykle s počtem kovaných molekul etylenoxidu (oxisíranu) do pěti.

Sulfatované neiontové tenzidy nacházejí uplatnění především v kosmetické chemii. [6]

Obrázek č. 5



Příkladem aniontového tenzidu je dodecylsulfát sodný [ 18 ]

Tyto tenzidy vynikají zejména svou šetrností k pokožce a účinností při nízkých teplotách. Proto se používají jako prací prostředek pro jemné prádlo a vlnu, tělové a vlasové šampony, tekutá mýdla, ruční mycí prostředky na nádobí a přísady do koupelových pěn. Pro lepší prací účinnost se kombinují s neiontovými tenzidy. Směs látek je v tomto případě účinnější než jednotlivé složky samy o sobě. [6]

### 3.2.2.3 Neiontové tenzidy

Obsahují jako hydrofilní skupinu aminoskupiny (-NH<sub>2</sub>), etherické skupiny (-O-) a hydroxylové skupiny (-OH), které tvoří s molekulami vody vodíkové můstky, což umožňuje rozpustnost těchto látek ve vodě.

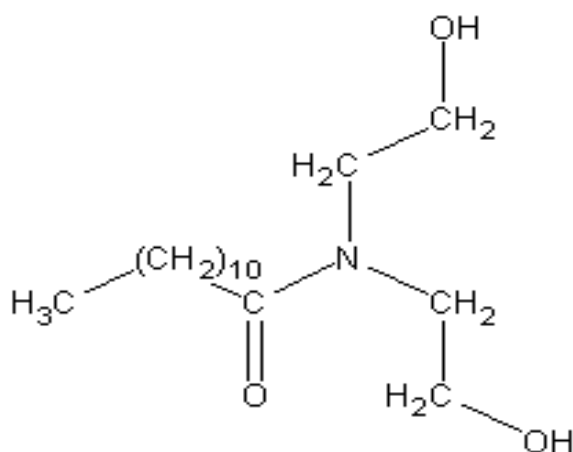
Mezi neiontové tenzidy patří především oxyethylenáty alkoholu, fenolů, kyselin, amidů a aminů s etherovým, aminovým, amidovým nebo esterovým můstkem spojujícím hydrofilní polyoxyalkylenový řetězec s částí hydrofobní.

Mezi hlavní neiontové tenzidy patří:

Alkylpolyethylenglykolethery	$R-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_n H$
Alkylfenolpolyethylenglykolethery	$R-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_n H$
Acylpolyethylenglykolethery	$R-CO-O-(CH_2-CH_2-O)_n H$
Acylamidopolyethylenglykolethery	$R-CO-NH-(CH_2-CH_2-O)_n H$

Značný význam mají neiontové tenzidy na bázi polyhydroxysloučenin, jejichž hydrofilní i hydrofobní část je dobře biologicky rozložitelná. Jsou to alkylpolyglykosidy (APG), které mají poměrně universální využití. [6]

**Obrázek č. 6**



Příkladem neiontového tenzidu je diethanolamid kyseliny laurové [18]

Tyto tenzidy se používají zejména v textilním průmyslu, kosmetice, zemědělství a potravinářství. Jsou netoxické a snadno biologicky odbouratelné. Příkladem použití jsou prostředky na chemické čištění látek, šamponů, pleťových krémů, zubních past, krmiv pro hospodářská zvířata (zlepšují stravitelnost tuků), přísad při výrobě pečiva (zabraňují usychání pečiva). [6]

### 3.2.2.4 Kationtové tenzidy

Z kationových tenzidů mají největší význam kvarterní amoniové a pyridinové sloučeniny, které mají v molekule alespoň jeden dlouhý hydrofobní řetězec, např.:

Hexadecyl (trimethyl) amonium-chlorid  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Cl^-$

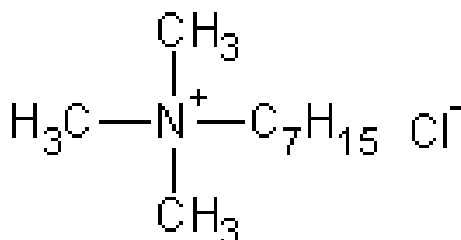
Hexadecylpyridinium-bromid  $C_{16}H_{33}C_5H_5N^+Br^-$

Benzyl (dodecyl) dimethylamonium-chlorid  $C_{12}H_{25}(CH_3)_2C_6H_5CH_2N^+Cl^-$

Z ekologického hlediska jsou výhodnější tzv. esterquaty. Jsou to kvarterní sloučeniny, které obsahují v hydrofobním alifatickém řetězci esterovou vazbu, která snáze podléhá biologickému rozkladu.

Pozitivně nabitou povrchově aktivní částí molekuly se adsorbují na negativně nabitých površích látek, např. půdy, skla, tkanin apod. a udělují jim hydrofobní charakter. Proto se skoro neuplatňují v detergenčních procesech, mají účinky hlavně dispergační a mikrobicidní (používají se jako antiseptika a dezodoranty). Dále vykazují změkčovací a antistatické účinky na textilní vlákna a působí také jako inhibitory koroze. Jsou součástí avivážních a máchacích prostředků. (avivážní prostředek dodává textilnímu vláknu požadovanou jakost z hlediska omaku a lesku). [6,11]

#### **Obrázek č. 7**



Příkladem kationových tenzidů je trimethylheptylamonium chlorid [18]

### 3.2.2.5 Amfolytické (amfoterní) tenzidy

Nejsou příliš používané, protože jejich výroba je příliš drahá. Vyrábějí se z rostlinných produktů, zejména z kokosového a palmového oleje.

Charakterizuje je přítomnost dvou hydrofilních skupin, kyselá a zásaditá, které molekule udělují amfoterní charakter. V alkalickém prostředí se chovají jako aniontové tenzidy a v kyselém jako kationtové. V molekule musí být alespoň jeden dlouhý alifatický řetězec.

Mezi hlavní typy patří : alkylbetainy, např.:  $R-N^+(CH_3)_2-CH_2-COO^-$ , dále např. sulfobetainy (místo karboxylové skupiny je sulfoskupina), acylaminoalkylbetainové deriváty a jiné.

Mají velmi dobré prací a čistící schopnosti, nacházejí uplatnění v kosmetickém průmyslu a jako avivážní antistatické prostředky s mikrobicidními účinky. Jejich předností je, že se dají kombinovat se všemi ostatními typy tenzidů. [6]

### 3.2.2.6 Gemini tenzidy

Jsou novou skupinou tenzidů obsahujících obecně dvě hlavní hydrofilní skupiny a dva hydrofobní řetězce. Tato struktura je příčinou jejich zvláštních fyzikálně chemických vlastností, kterými se odlišují od běžných tenzidů. Mají nižší hodnoty kritické micelární koncentrace a více snižují povrchové napětí.

Patří mezi ně např. aniontové dialkylaryldisulfonáty. Sulfoskupina je zde vázána především na alkyly. Podobné typy lze připravit i na bázi sacharidů, které mají vynikající biologickou rozložitelnost, nejsou toxické a bez dermatologických problémů. [4,6]

### 3.2.2.7 Ligninsulfonany

Zvláštní skupinu povrchově aktivních látek tvoří **ligninsulfonany**, které vznikají při výrobě sulfitové celulózy reakcí dřevěné hmoty obsahující až 30% ligninu

s hydrogensířičitany. Vzniklé ligninsulfonany jsou hnědě zbarvené vysokomolekulární látky, které mají aromatický charakter. V molekule je přítomno až osm sulfoskupin. Tato struktura je příčinou jejich povrchové aktivity, která se projevuje pěněním ve vodě. Ligninsulfonany se používají ve vrtných výplachových kapalinách, jako flotační a dispergační látky. Jsou biologicky značně rezistentní, takže přetrvávají ve vodě dlouhou dobu. [4,6]

### 3.3 Přísady

Prací a čisticí přípravky obsahují kromě tenzidů i přísady, které zlepšují a doplňují vlastnosti tenzidů. Patří sem aktivační přísady, pomocné přísady a plnicí přísady (plnidla).

- **Aktivační přísady** – komplexotvorné látky, uhličitany, křemičitany, bělicí látky, enzymy a antiredepoziční látky (mají schopnost zabránit zpětnému usazování nečistoty na tkanině).
- **Pomocné přísady** – optické zjasňovací prostředky, inhibitory koroze, antistatické látky, parfémové kompozice, barviva apod.
- **Plnicí přísady** – slouží k dosažení vhodné prodejní formy a koncentrace jednotlivých složek. Nejčastěji se používá síran sodný a chlorid sodný. [6]

### 3.4 Vlastnosti tenzidů

Vlastnosti tenzidů vyplývají z jejich povrchově aktivních vlastností, které jsou příčinou *pěnění* vody za turbulentních podmínek. *Sorpční schopnost* – hromadění v čistírenských kalech a sedimentech. *Toxicita* některých druhů – především kationových tenzidů. [6]

#### 3.4.1 Pěnivost

Závisí na chemické struktuře tenzidu. Roztoky tenzidů ve vodě začínají pěníť při koncentracích vyšších než  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ , vyšší pěnivosti je dosahováno při koncentraci nad  $3 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Pěnění na biologických čistírnách odpadních vod a na turbulentních místech toků bylo hlavním vodohospodářským problémem padesátých a šedesátých let, který vedl k legislativním opatřením a k tendenci vyrábět hlavně jen biologicky odbouratelné typy tenzidů, které odstraňovaly čistírny odpadních vod a na tocích při pochodech samočištění. (pěnění bývalo tak velké, že některé čistírny odpadních vod byly zcela pokryty pěnou a lodě se na některých řekách pod turbulentními místy pohybovaly v metrové vrstvě pěny). [6,10]

#### 3.4.2 Sorpční schopnost

Sorpce = zachycování složky kapalně nebo plynně směsi (sorbátu) na povrchu tuhé fáze (absorbent) vlivem buď chemických vazeb (chemisorpce), nebo sil nevazebné interakce (adsorpce). [5]

Velké sorpční schopnosti mají kationové tenzidy. Často prokazované poměrně velké koncentrace tenzidů na tuhých fázích souvisejí se stabilitou některých druhů (např. alkylbenzensulfonátů a oxyethylovaných alkylfenolů) za anaerobních podmínek. [6]

### 3.4.3 Toxicita

Toxicky se projevují hlavně kationtové tenzidy, které se často používají jako dezinfekční prostředky. Toxicky působí také oxyethylenáty alkylfenolů včetně jejich produktů metabolismu. Byly prokázány jejich estrogenní vlivy, což vedlo v řadě zemí k zákazu nebo omezení jejich používání. Dalším důvodem je jejich relativní biologická stabilita. Z uvedených důvodů jsou oxyethylenáty nonylfenolu uvedeny v seznamu nebezpečných chemických látek a nebezpečných chemických přípravků, jejichž uvádění na trh je zakázáno nebo omezeno (vyhláška MŽP č. 221/2004 Sb.). [5,6]

Sloučeniny vykazující estrogenní aktivitu se běžně vyskytují v odpadních vodách. Jedná se o rozsáhlou skupinu látek antropogenního i přírodního původu, které mají určité strukturní rysy podobné jako hormon estrogen a v důsledku jsou schopné jej imitovat. Patří do skupiny endokrinních disruptorů, které interferují se syntézou, sekrecí, transportem, vazbou, účinkem nebo rozkladem přirozených hormonů, jež jsou v těle zodpovědné za homeostázi, reprodukci, vývoj nebo chování. Některé endokrinní disruptory jsou účinné i při koncentracích podstatně nižších než jaké se projevují toxicitou, což koresponduje s extrémně nízkou koncentrací hormonů v krvi a s jejími minimálními změnami, které postačují k regulaci orgánů. Proto i stopové koncentrace endokrinních disruptorů v životním prostředí mohou mít významný dopad na živé organismy. Vztah mezi expozicí člověka endokrinními disruptory a rostoucím výskytem některých nemocí, poruch reprodukčního systému nebo vývojových vad plodu je v současné době předmětem výzkumu. Dosud bylo identifikováno asi 50 různých sloučenin, které lze zařadit do kategorie endokrinních disruptorů. Z hlediska výskytu ve vodách jsou tyto látky téměř všude přítomné. Vzhledem k širokému měřítku použití a současně biologické stabilitě a nezanedbatelné estrogenní aktivitě patří alkylfenoly mezi nejzávažnější environmentální estrogény. Estrogenní působení nonylfenolu na ryby bylo prokázáno např. na lososech, na kaprech, na halančících. Vůči směsným kulturám mikroorganismů přítomných v aktivovaném kalu, v povrchových vodách nebo v půdě jsou alkylfenoly velmi rezistentní. Ve značné míře se adsorbují na sedimenty, půdní částice a organickou hmotu v kalových agregátech, což snižuje jejich biologickou dostupnost pro mikroorganismy a současně mobilitu v prostředí. Biodegradace alkylfenolů je podmíněna dostatečným přístupem kyslíku, proto v sedimentech nebo



půdě probíhá rozklad pomalu. Anaerobně stabilizovaný kal z ČOV obvykle obsahuje vysoké koncentrace nonylfenolu, který se v případě aplikace kalu na zemědělskou půdu dostává do půdy.[11]

### **3.5 Biodegradabilita**

Pojmem biodegradabilita se všeobecně označuje biochemický rozklad látek způsobený účinkem živých mikroorganismů. V přírodě nejdůležitější mikroorganismy z hlediska biochemické degradace jsou bakterie. Určité druhy bakterií jsou schopny intermediárně metabolizovat i tenzidy, které využívají jako zdroj energie a také jako stavební látky na biosyntézu vlastního těla. Zpravidla jde o technické směsi více kultur, které biochemickou oxidací rozkládají molekulu tenzidu na jednoduché sloučeniny.

Tenzid musí mít určitou chemickou strukturu, která způsobuje jeho povrchové vlastnosti. Při ztrátě povrchových vlastností v důsledku štěpení mikroorganismem můžeme hovořit o primární biodegradabilitě, která se velmi často považuje za kritérium biologické odbouratelnosti tenzidů.

Z ekologického hlediska je potřebné, aby se dosáhla totální odbouratelnost tenzidů a jejich rozklad na konečné produkty látkové přeměny, tedy oxid uhličitý, vodu, dusičnany, sírany ,resp. Normální produkty spojené s metabolismem mikroorganismů. Metabolické produkty jsou obvykle relativně rezistentní proti další biodegradabilitě. [7]

#### **3.5.1 Degradace tenzidů**

- **Primární degradace**

vede ke změnám chemické struktury látky, které postačují k eliminaci povrchově aktivních vlastností. Primární degradace je často považována za kritérium biologické odbouratelnosti tenzidů, z ekologického hlediska je však potřebné, aby se dosáhlo totální odbouratelnosti tenzidů.

- **Totální degradace**

zde jsou látky kompletně odstraněny ze životního prostředí. Dochází k jejich přeměně na konečný produkt jako je voda, oxid uhličitý, anorganické soli nebo další látky, které jsou přirozenými vedlejšími produkty biologické aktivity.

Totální degradace se obvykle vyjadřuje v DOC (dissolved organic carbon – rozpuštěný organický uhlík). Dalším kritériem pro biologický rozklad je stanovení BSK nebo stanovení produkce oxidu uhličitého. Podle výsledků hodnocení BSK (biologická spotřeba kyslíku) jsou tenzidy rozdělovány na měkké, odbouratelné a tvrdé. [16]

- **Měkké tenzidy**

jsou během 14 dnů odbourány z více jak 90 %. Mezi měkké tenzidy patří monoalkylsulfáty, n-alkansulfonany, n-alkensulfonany a peptidy nebo sacharidy s navázaným vyšším lineárním alkanovým řetězcem.

- **Odbouratelné tenzidy**

během 14 dnů se rozloží z 35 – 90 %. Jejich biologická degradace je pomalejší, ale možná. Mezi odbouratelné tenzidy patří LABS a nepříliš vysokomolekulární polyethylenoxidové sloučeniny.

- **Tvrdé tenzidy**

degradují pomalu, během 14 dnů se odbourají z méně než 35 %. Tvrdými tenzidy jsou např. rozvětvené LABS a vysokomolekulární polyethylenoxidové sloučeniny.

Mýdla jako soli vyšších mastných kyselin jsou biologicky velmi lehce odbouratelné.

Alkylbenzensulfonany s rozvětvenými řetězci jsou těžko rozložitelné, proto v současnosti převažuje výroba lineárních alkylbenzensulfonanů. Jejich biologická rozložitelnost je přijatelná, i když existují výhrady k jejich rychlosti a stupni rozložitelnosti. [16]

### 3.5.2 Chemické reakce

Biochemický mechanismus degradability organických sloučenin má analogický průběh i u tenzidů. Všechny rozkladné chemické reakce při odbourání tenzidů jsou katalyzované enzymaticky. Při rozkladu hydrofobního alifatického řetězce anebo aromatického zbytku tenzidu se uplatňují analogické reakční mechanismy jako při alkanových uhlovodících:

- $\omega$ - oxidace alkylu
- $\beta$ - oxidace alkylu
- oxidace aromatického jádra

#### **$\omega$ - oxidace (terminální) alkylu**

Je první stupeň degradace a lokalizuje se na terminální volnou skupinu hydrofobního alkylového řetězce. Mnoho bakteriálních kultur má schopnost odbourat alkany, některé preferují kratší, jiné delší řetězce uhlovodíků.

Počáteční útok na alkany se 6 a více uhlíky se projevuje na terminální skupině  $\text{CH}_3$ , přičemž přímo vznikají příslušné alkoholy, resp. mastné kyseliny (oxigenace), anebo nastává dehydrogenace a oxidace.

Biologický mechanismus se známou tvorbou jednotlivých meziproduktů není znám, jen se dá předpokládat, že průběh  $\omega$ -oxidace tenzidů je ovlivněný:

- druhem mikroorganismů
- délkou alkylového řetězce
- strukturou alkylu
- podmínkami prostředí

Je hodně důkazů, že adice molekulového kyslíku na alkylový řetězec je enzymaticky katalyzovaná a primárně vzniká hydroperoxid, který po konverzi přechází na aldehyd a kyselinu karboxylovou. Problematičtější je mechanismus dehydrogenace za tvorby dvojité vazby. [7]

#### **$\beta$ -oxidace alkylu**

Po oxidaci terminální skupiny alkylu probíhá obyčejná  $\beta$ -oxidace, tj. zkrácení alkylového řetězce o dva uhlíky.

Tento mechanismus můžeme preferovat vzhledem k tomu, že mastné kyseliny s párovým počtem uhlíkových atomů v živých buňkách jsou degradované procesem  $\beta$ -oxidace prakticky ve všech organismech, u všech živočichů, rostlin a mikroorganismů. Oxidací uhlíkového řetězce mastné kyseliny se rozštěpí alkyl a potom následuje adice acetylových skupin, které se používají na energetické účely anebo na biosyntézu buňky. Jde o sérii enzymaticky katalyzovaných reakcí.

Zjistilo se, že v případě rozvětvení na  $\beta$ -uhlíku nemůže probíhat  $\beta$ -oxidace, protože tvorba  $\beta$ -ketoskupiny by vyžadovala přítomnost pětimocného uhlíku. Existuje však jiná varianta degradace, která se zjistila ve spojitém tkanivu ledvin. Zde probíhají postupně odbourávání uhlíkového řetězce  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  a potom  $\beta$ -oxidace. Je to jedna z alternativ degradace rozvětvených řetězců, které mohou mít svou analogii i v tenzidech. [7]

### **Oxidace aromatického jádra**

Aromatické jádro se vyskytuje ve všech živých systémech (např. v aromatických aminokyselinách). I když ho organismy živočichů neumí syntetizovat, musí být součástí potravy (esenciální aminokyseliny). Ve všech organismech je přítomný metabolický mechanismus degradace aromatických sloučenin. Štěpení aromatického kruhu probíhá oxidací molekulovým kyslíkem za enzymatické katalýzy.

#### Jako příklad lze uvést biodegradaci alkansulfonanů

Lineární primární i sekundární alkansulfonany a alkensulfonany jsou všeobecně dobře biodegradabilní v čisté formě.

Čisté lineární primární alkansulfonany s délkou řetězce  $C_{10}$  až  $C_{16}$  se úplně zdegradují za 6 dní bakteriemi *Escherichia coli*. Při výzkumu se zjistilo, že lépe a rychleji se odbourávají alkansulfonany. Delší řetězce se odbourávají pomaleji. [7]

#### Biodegradace mýdla

Mýdla jako soli mastných kyselin jsou biologicky velmi lehce odbouratelné. V rozmezí 6 až 24 hodin se odbourá asi 50 %. U mýdel však nepřichází v úvahu primární degradace. Za normálních podmínek se v recipientu vysráží ve formě nerozpustných vápenatých a hořečnatých solí mastných kyselin. Jejich biodegradabilita má význam při odstraňování organických nerozpustných podílů odpadních vod. [7]

### 3.5.3 Faktory ovlivňující rozklad tenzidů

Odstranění tenzidů z vodných roztoků technickými heterogenními kulturami mikroorganismů umožňují dva vzájemně se podmiňující procesy:

a) *biochemický rozklad*

při tom je tenzid substrátem metabolismu mikroorganismů. Ty při tom rostou. Základním kritériem schopnosti odbourávání tenzidů je biochemická aktivita dané kultury.

b) *sorpce tenzidu na aktivovaný kal*

Má podíl při biologickém rozkladu na odstranění tenzidu z roztoku. Na sorpční vlastnosti kalu má vliv jeho povrchová aktivita, která závisí na velikosti specifického povrchu, charakteru interakce tenzidu a biopolymerů tvořících kal. Odstranění tenzidu je dále ovlivněno kalem, jeho schopností bioflokulace a rychlosti sedimentace.

Při odstraňování tenzidů z roztoku v podmínkách biologického čištění odpadních vod jde o velmi složité procesy založené na biochemických a fyzikálně-chemických jevech biomasy aktivovaného kalu. [7]

### 3.6 Tenzidy a životní prostředí

Vztah tenzidů k životnímu prostředí je velmi úzce spjatý. Je to dáno jejich masivním používáním v průmyslu i v domácnostech. PAL jsou odpovědné za výskyt pěn v řekách, hlavně v místech se zvýšenou turbulencí. Pěna na hladině zhoršuje prosvětlení vodních vrstev a brání přirozené výměně plynů mezi vodou a atmosférou. Nedostatkem kyslíku trpí organismy. Tenzidy se také váží do půdy a do sedimentu a mohou se dostat do podzemních vod. Díky opatřením lze snížit negativní vliv tenzidů na člověka i na prostředí. Patří k nim především snížení používání pěnotvorných tenzidů, výroba biologicky odbouratelných tenzidů a používání odpěňovačů. Velmi důležité je biologické čištění městských odpadních vod. Pomocí biologického čištění s aktivovaným kalem se odstraní 95 – 99 % tenzidů. [17]

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 ČOV Ivančice

Tato práce se zabývá biologickou odbouratelností aniontových tenzidů na čistírně odpadních vod v Ivančicích.

ČOV Ivančice je po rekonstrukci, která skončila v listopadu 2012. Rekonstrukce probíhala v rámci projektu Zlepšení kvality vod v řekách Jihlava a Svratka nad nádrží Nové Mlýny. Rekonstrukci prováděla specializovaná firma Královopolská RIA a.s. Cílem bylo dosažení plného souladu s požadavky nařízení vlády ČR č.61/2003 Sb. ve znění nařízení vlády č.229/2007 Sb. a s direktivou EU 91/271/EEC pro komunální odpadní vody.

Původní ČOV Ivančice byla uvedena do provozu v 90-tých letech jako mechanicko-biologická. Projektovaná byla na kapacitu 13 950 EO. [14]

Nyní jsou projektovány tyto parametry:

<b>Název</b>	<b>Označení</b>	<b>Jednotka</b>	
Průměrný bezdeštný denní přítok	Q24,0	m <sup>3</sup> /den	<b>2 834,4</b>
Přítok vod balastních	QB	m <sup>3</sup> /den	<b>814,9</b>
Průměrný bezdeštný denní přítok	Q24	m <sup>3</sup> /den m <sup>3</sup> /hod l/s	<b>3 649,3</b> <b>152,1</b> <b>42,2</b>
Maximální bezdeštný denní přítok	Qd	m <sup>3</sup> /hod l/s	<b>181,6</b> <b>50,4</b>
Maximální bezdeštný hodinový přítok	Qh,max	l/s	<b>91,4</b>
Minimální bezdeštný hodinový přítok	Qmin	l/s	<b>25,3</b>
Maximální „dešťový“ hodinový průtok přes biologickou část ČOV	Qh,max do AN	l/s	<b>156,3</b>
Celková produkce BSK5	BSK5	kg/den	<b>1 158,2</b>
Celkový počet EO (60g/os*den)	EO	-	<b>19 303</b>
Celková produkce CHSK	CHSK	kg/den	<b>2 316,4</b>
Celková produkce NL	NL	kg/den	<b>1 061,7</b>
Celková produkce Nc	Nc	kg/den	<b>212,3</b>
Celková produkce Pc	Pcelk	kg/den	<b>48,3</b>

Na ČOV Ivančice jsou kromě dříve napojených místních částí Alexovice, Němčice a Letkovice ještě i obec Dolní Kounice, Moravské Bránice, Nové Bránice, dále obce Oslavany a Padochov a v budoucnu i Budkovice, Hrubšice a Řeznovice. [14]

#### ***4.1.3.1 Popis rekonstruované technologické linky***

Čistírna odpadních vod je navržena jako mechanicko-biologická s technologií nízkozatížené aktivace s biologickou nitrifikací a denitrifikací a s chemickým srážení fosforu.

Rekonstruovány byly tyto provozní soubory:

- **Mechanický stupeň**

Na přítoku do hrubého předčištění byl vybudován nový lapák štěrku a mechanicky stírané hrubé česle. Zachycený štěrk a shrabky budou ukládány do kontejneru a likvidovány na skládce. Odpadní vody budou odtékat dále do rekonstruované šnekové čerpací stanice. Za čerpací stanicí následují jemné česle se strojním stíráním. Shrabky z česlí budou strojně automaticky lisovány a dopravovány do kontejneru. V objektu je umístěn automatický odběrák vzorků na přítoku. Odpadní vody dále odtékají do dvojice stávajících vírových lapáků písku, které jsou rekonstruovány. Zachycený písek se těžší mamutkami do společného potrubí, kterým odtéká směs vody a písku do separátoru písku. Odvodněný písek se ukládá do kontejneru. Na přítoku do ČOV bude dále umístěna jímka svozového kalu ze septiků se samostatnými česlemi, průtokoměrem, s čerpadlem a s automatickou registrací dovážených septických vod. [14]

- **Biologický stupeň**

Z lapáků písku odpadní voda odtéká nově upraveným potrubím na biologickou linku k její nové čerpací stanici, která zabezpečuje čerpání do nové hydraulické úrovně aktivačních nádrží. Z čerpací stanice je odpadní voda vedena potrubím do

rozdělovacího objektu před vlastními aktivačními nádržemi. Aktivační soustava je tvořena systémem nádrží simultánní nitrifikace a denitrifikace. Denitrifikace a nitrifikace je řešena ve třech nových samostatných směšovacích nádržích. Aerační systém na ČOV je jemnobublinný s membránovými elementy. Vznos aktivační směsi v oběhových nádržích zabezpečují vrtulová míchadla. Aktivační směs odtéká z nádrží přes odtokové komory vybavené přeřadovými hranami do rozdělovacího objektu před dosazovací nádrže. Odstraňování fosforu je prováděno simultánním srážením s možností dávkování koagulantu před aktivaci a před dosazovací nádrže.

Z rozdělovacího objektu přitéká aktivační směs do dosazovacích nádrží. Nové kruhové dosazovací nádrž mají průměr 21 m. Usazený kal gravitačně odtéká do kalové komory a odsud je jako vratný kal odčerpáván do rozdělovacího objektu před aktivační nádrže. Plovoucí kal je z hladiny stahován klasickým stíracím vybavením do přítokové stoky. Vyčištěná odpadní voda z dosazovacích nádrží odtéká do recipientu Jihlava přes rekonstruovaný měrný žlab a povodňovou čerpací stanicí do odtokového potrubí ukončeného výustním objektem. Vedle měrného objektu je osazen automatický odběrák vzorků vody. [14]

- **Kalové hospodářství**

Přebytečný kal je čerpán samostatně přímo z dosazovacích nádrží do kalového hospodářství - na mechanické zahuštění. Součástí zahušťovací linky je také stanice na přípravu flokulantu. Po zahuštění je kal čerpán do uskladňovacích nádrží. Uskladněný stabilizovaný kal je čerpán vřetenovým čerpadlem na odvodnění. Odvodňování kalu je mechanické na odstředivce. Odvodnění kalu se předpokládá cca na 23-25 procent sušiny. Odvodňovací odstředivka je umístěna v místnosti odvodnění kalu a odvodněný kal je dopravníkem ukládán do kontejneru nebo pokud nebude přímo odvážen z areálu může být uskladněn na skládkové ploše kalu. Odvodněný kal je z ČOV odvážen firmou oprávněnou k nakládání s odpady. [14]



## 4.2 Metoda odběrů vzorků a rozborů

### 4.2.1 Odběr vzorků

Vzorky odpadní vody byly odebírány během jednoho roku na přítoku na ČOV Ivančice a na odtoku z ČOV. Množství a typ odebíraných vzorků byl vybrán tak, aby korespondoval se vzorky odebíranými na ČOV Ivančice. Plán odběrů ČOV Ivančice byl stanoven na základě rozhodnutí vodoprávního úřadu (dle tohoto rozhodnutí o vypouštění odpadních vod z ČOV Ivančice do recipientu Jihlava je povinen provozovatel doložit za jeden kalendářní rok výsledky rozborů 26 vzorků odpadní vody s akreditovaným rozbořem uložených ukazatelů). Byly stanoveny 24 hodinové směsné vzorky odebírané po 2 hodinách na přítoku ( vzorek typu B) a 24 hodinové směsné vzorek odebíraný po 2 hodinách průtokově závislé (vzorek typu C).

Na odebírání experimentálních vzorků byl vytvořen plán odběru vzorků dle ČSN EN ISO 5667, podle kterého se odběry řídily. Norma ČSN EN ISO 5667 má více částí, plány vzorkování řeší část 1, v části 3 se hovoří o manipulaci a konzervaci odebíraných vzorků, o typech odběrů – A – 2 hodinový směsný vzorek odebíraný po 15 minutách, B – 24 hodinový směsný vzorek odebíraný po 2 hodinách a typ C – 24 hodinový proporční vzorek odebíraný po 2 hodinách. [2]

#### 4.2.1.1 Plán odběru vzorků

Plán odběru vzorků se řídil těmito body:

##### 1. Stanovení cíle vzorkování

Odběry reprezentativních vzorků odpadní vody na přítoku a na odtoku z ČOV Ivančice

##### 2. Místní šetření

Na ČOV Ivančice byly určeny přesně místa odběrů – na přítoku je to česlovna za jemnými česlemi a na odtoku měrný žlab. Zde je umístěno stacionární odběrové zařízení (SIMLPY SAMPLER STACIONARY) napojené na sondu měření průtoku, podle kterého je následně odebráno příslušné množství vzorku.

Byla zhodnocena přístupnost míst odběrů a stanovena příslušná opatření k tomu, aby byly dodrženy zásady BOZP pro bezpečný pohyb na těchto místech.

3. Určení četnosti odběrů vzorků na přítoku a na odtoku

Vzorky byly odebírány dle možností jedenkrát až dvakrát měsíčně.

4. Kvalita vzorkování

Směsný vzorek na přítoku byl odebírán stacionárním vzorkovačem umístěným v česlovně, po 24 hodinách byl celý objem rozmíchán a rozdělen do vzorkovnic na další stanovení. Na stanovení aniontových tenzidů jsou to skleněné lahve o objemu 250 ml. Vzorky jsou uloženy do chladících boxů a dopraveny do laboratoře. Konzervace se prováděla pouze tehdy, když nebyla možnost provést rozbor do jednoho dne od odběru.

Stejně bylo naloženo se vzorkem na odtoku.

Během ročního vzorkování bylo provedeno několik kontrolních stanovení (duplicitních).

5. Bezpečnost a hygiena práce

Při odběrech vzorků a manipulaci s nimi byly dodržovány bezpečnostní předpisy spojené s odběry vzorků a byly používány ochranné pracovní pomůcky – rukavice, pracovní obuv, pracovní oblečení a následná dekontaminace odběrného zařízení.

6. Dokumentace

Při odběrech vzorků byla provedena fotodokumentace odběrového zařízení, o každém odběru byl proveden záznam, použité vzorkovnice byly řádně označeny, použité chladící boxy byly označeny. [2]

## 4.2.2 Chemická analýza vzorků

Aniontové a neiontové tenzidy se mohou vyskytovat ve vodě vedle sebe, u směsí aniontových a kationových tenzidů tomu tak však není. Mezi těmito tenzidy může za určitých podmínek docházet k vzájemné interakci za vzniku inaktivních sloučenin, které již nevykazují povrchovou aktivitu. Vzájemná reaktivita závisí na chemické struktuře tenzidů a jejich koncentračních poměrech. Pozitivně reagují pouze tenzidy s výrazně kationovými a aniontovými vlastnostmi.

Ve vodách se obvykle sumárně stanovují pouze tenzidy aniontové, protože stanovení neiontových tenzidů je komplikované a zatížené značnou chybou. [16]

Postup stanovení se řídil dle standardního operačního postupu (SOP) č. 26 – stanovení anionaktivních tenzidů fotometricky. Tento SOP byl vytvořen v laboratoři VODÁRENSKÉ AKCIOVÉ SPOLEČNOSTI a.s., na technické divizi, kde je platný a je používán pro stanovení anionaktivních tenzidů. Laboratoř technické divize je certifikována akreditační společností ČIA a od roku 2010 je akreditovanou laboratoří. Laboratoř má také platný certifikát QMS (systém kvality) a EMS (systém environmentálního managementu), fungují řízené dokumenty, mezi které jsou zařazeny i standardní operační postupy. [9]

### **4.2.2.1 STANOVENÍ ANIONAKTIVNÍCH TENZIDŮ FOTOMETRICKY**

Přírodní a syntetické aniontové povrchově aktivní látky (tenzidy) mohou být stanoveny jako aktivní látky reagující s methylenovou modří - methylene blue active substance - MBAS.

Při tvorbě metodiky se vycházelo z norem a předpisů:

1.ČSN EN 903 Jakost vod- Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří (MBAS), 1996 (vyjma čl.7.1)

Metodika je použitelná pro analýzu pitné, povrchové i odpadní vody v koncentračním rozmezí od 0,1 mg/l do 8,0 mg/l. Za zkušebních podmínek reagují převážně organické sulfonany a sulfáty, mohou se však projevit některé rušivé vlivy, které zvyšují nebo naopak snižují výsledky stanovení. Možné rušivé vlivy jsou popsány v ČSN EN 903, kapitola 9.

Aniontové tenzidy tvoří v alkalickém prostředí s methylenovou modří barevné komplexy. Tyto komplexy se extrahují chloroformem a extrakt se promývá kyselým roztokem methylenové modří. Absorbance separované organické fáze se měří na spektrofotometru.

### **Přístroje a pomůcky**

- UV- VIS spektrofotometr - spektrofotometr CECIL 3215
- pH-metr
- analytické váhy Sartorius A 200 S, tř. přesnosti I
- zařízení na přípravu destilované vody MILI Q<sub>PLUS</sub>
- laboratorní třepačka s regulací frekvence kmitů
- skleněné kyvety optické délky 10mm a 20mm
- odměrné baňky se skleněnou zátkou NZ objemu 25ml, 100ml, 500ml, 1000ml třídy A a K
- skleněné pipety 1ml, 2ml, 10 ml třídy A a K
- skleněné dělicí nálevky 250 ml
- chladnička pro uchovávání vzorků
- pomocné laboratorní sklo a pomůcky

### **Chemikálie a roztoky**

K rozboru se používají výhradně chemikálie potřebné analytické čistoty a destilovaná voda. Postupy přípravy jednotlivých roztoků jsou uvedeny v záznamech - Příprava roztoků.

4.1 Chloroform (CHCl<sub>3</sub>)

4.2 Kyselina sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ρ = 1,84 g.ml<sup>-1</sup>

- 4.3 Neutrální roztok methylenové modři
- 4.4 Kyselý roztok methylenové modři
- 4.5 Tetraboritan sodný ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ), roztok  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$
- 4.5.1 Boritanový tlumivý roztok
- 4.6 Hydroxid sodný  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$
- 4.7 Dodecylsírán sodný ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ ) - zásobní standardní roztok (pro kontrolu kvality měření)
- 4.7.1 Dodecylsírán sodný – pracovní roztok
- 4.8 Dodecylsírán sodný zásobní i pracovní standardní roztoky pro kalibraci - postup přípravy je stejný jako v bodech 4.7 a 4.7.1.
- 4.9 Kyselina dusičná ( $\text{HNO}_3$ ),  $\rho = 1,84 \text{ g.ml}^{-1}$
- 4.10 Kyselina dusičná (1 + 4)

### **Vzorkování, manipulace se vzorkem a jeho příprava**

Vzorkování se provádí v souladu se souvisejícími postupy SP č. 1 – 4 (Vzorkování pitných, odpadních, podzemních a povrchových vod). Pro vzorkování a uchovávání vzorků se používají skleněné lahve objemu 250 ml se skleněnou zátkou. Vzorky se krátkodobě konzervují ochlazením na  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Při uchovávání vzorků nad 24 hodin se vzorky konzervují přidáním 0,5 ml chloroformu na 100 ml vzorku a následným intenzivním protřepáním. Takto konzervovaný vzorek lze přechovávat v chladničce při  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 8 dnů.

### **Postup rozboru**

#### ***Bezpečnostní opatření***

Při práci se dbá na všeobecné zásady bezpečnosti práce, platné pro práci s kyselinami dle ČSN 01 8003 - Zásady pro bezpečnou práci v chemických laboratořích.

Vzhledem k toxicitě chloroformu se doporučuje pracovat v dobře větrané místnosti a dbát na to, aby nedošlo k potřísnění pokožky chloroformem. Nádoby s chloroformem musí být pečlivě uzavírány.

### ***Okolní podmínky rozboru***

Při práci se využívá digestoř, pipetuje se vždy s nástavcem.

### ***Množství vzorku***

U pitných a povrchových vod se zpracovává 100 ml vzorku. Pro odpadní vody se objem vzorku mění podle stupně předpokládaného znečištění. Analyzovaný objem vzorku se vždy doplní na 100 ml destilovanou vodou.

### ***Slepý pokus***

Souběžně s každou sérií vzorků se zpracovává 100 ml destilované vody jako slepé stanovení.

### ***Kalibrace měřícího prostředku před rozbořem***

Ze zásobního standardního roztoku se připraví pracovní standardní roztok . Z pracovního standardního roztoku se připraví řada kalibračních roztoků ( viz Kalibrace ZOA – základní organická analýza ). Každý roztok se kvantitativně převede do předem připravené a označené dělicí nálevky objemu 250 ml. Do dělicí nálevky se přidá 5 ml neutrálního roztoku methylenové modři, 10 ml tlumivého roztoku, 15 ml chloroformu a pokračuje se . Souběžně se zpracuje také slepý pokus s destilovanou vodou.

Absorbance každého roztoku kalibrační řady se změří na spektrofotometru proti chloroformu. Postup a podmínky měření jsou popsány.

Získaná data slouží k vytvoření kalibrační křivky, která se na spektrofotometru Cecil uloží do paměti.

Kalibrace se provádí operativně podle potřeby, např. při změně pracovních podmínek, změně chemikálií nebo nesrovnalosti v měření bodu pro kontrolu kvality.

Koncentrace MBAS pracovního standardního roztoku  $\rho_x$ , vyjádřená v  $\text{mg.l}^{-1}$ , se vypočte podle rovnice

$$\rho_x = \frac{m \cdot f}{V}$$

kde  $m$  je hmotnost MBAS methylesteru kyseliny dodecylbenzensulfonové v mg, použitého pro přípravu zásobního standardního roztoku

$f$  přepočítávací faktor z esteru na sodnou sůl kyseliny dodecylbenzensulfonové (MBAS), zde je  $f = 1,0235$

$V$  objemový přepočítávací faktor, zde je  $V = 20\,000$  ml

### ***Extrakce barevných komplexů***

Do dělicí nálevky se odměří 100 ml vzorku (je-li objem vzorku menší než 100 ml doplní se destilovanou vodou do 100ml). Přidá se 5ml neutrálního roztoku methylenové modři , 10 ml tlumivého roztoku a 15 ml chloroformu .

Do druhé dělicí nálevky se odměří 110 ml destilované vody a 5 ml kyselého roztoku methylenové modři. Směs v první dělicí nálevce se protřepává asi 10 minut na třepačce, mírně a rovnoměrně. Po dokonalém oddělení fází se otáčením dělicí nálevky uvolní kapičky chloroformu ulpívající na stěnách nálevky. Po oddělení fází se chloroformová vrstva vypustí do druhé dělicí nálevky s kyselým roztokem methylenové modři a 15 ml chloroformu a třepe se po dobu 1 minuty ručně rovnoměrně , ale ne příliš intenzivně. Chloroformová vrstva se z druhé dělicí nálevky, po oddělení fází zfiltruje přes skelnou vatu ovlhčenou chloroformem do odměrné baňky o objemu 25 ml. Extrakce v obou dělicích nálevkách se ještě dvakrát opakuje vždy s 5 ml chloroformu.

Chloroformové vrstvy se přidávají do odměrné baňky 25 ml k prvnímu podílu extrakce. Pro filtraci jednoho vzorku se používá stále stejný filtr. Objem roztoku v odměrné baňce se doplní chloroformem po rysku a promíchá.

Současně s každou řadou vzorků se provádí kompletní extrakce slepého stanovení se 100 ml destilované vody a jednoho roztoku pro kontrolu kvality.

### ***Měření a vyhodnocení***

Před každým měřením se obsah odměrné baňky protřepe, kyveta se třikrát vypláchne měřeným roztokem a potom se tímto roztokem naplní. Absorbance vzorků a standardního roztoku se měří na spektrofotometru proti chloroformu.

Podmínky měření - vlnová délka 650 nm

kyvety s optickou délkou 20mm nebo 10mm

Při měření na spektrofotometru Cecil se využívá kalibrační křivka uložená v přístroji. Použitý chloroform se regeneruje destilací.

Použité sklo se důkladně propláchne ve studené tekoucí vodě, potom zředěnou kyselinou dusičnou (4.10) a opět vodou. Následně se myje v centrální umývárně nádobí.

### ***Výpočet a vyjádření výsledku***

Koncentrace anionaktivních tenzidů ve vzorku, vyjádřená jako MBAS v  $\text{mg.l}^{-1}$  n-DSNa, se určí z kalibrační křivky. Vypočte se hodnota MBAS v hmotnostní koncentraci,  $\rho_y$ , v  $\text{mg.l}^{-1}$ , jako dodecylbenzensulfonan sodný podle rovnice

$$\rho_y = \frac{(A-B) \cdot f_2}{V_0}$$

kde  $A$  je absorbance vzorku

$B$  absorbance slepého pokusu



- $f_2$  kalibrační faktor představující hmotnost dodecylbenzensulfonanu sodného v mg, která za daných podmínek odpovídá absorpanci 1,000 (zjištěné z kalibračního grafu)
- $V_0$  objem zkoušeného vzorku v ml odebraného pro analýzu. Při výpočtu se musí brát v úvahu zředění vzorku. Jestliže byl vzorek koncentrován a separován stripováním, odpovídá objemu  $V_0$  100 ml.

### ***Shodnost***

Shodnost P metody může být vyjádřena jako:

$$P = 0,107 \cdot \rho_y + 0,008$$

kde  $\rho_y$  je hmotnostní koncentrace MBAS vyjádřená v  $\text{mg.l}^{-1}$ .

jestliže  $P = 0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ , pak výběrový variační koeficient vychází s  $= \pm 19 \%$ .

### ***Operativní řízení kvality***

Kvalita je řízena proměřováním pomocných bodů pro kontrolu kvality s každou sérií vzorků. Hodnoty bodů jsou vynášeny do regulačního diagramu individuálních hodnot. Současně jsou sledována slepá stanovení. V případě nalezených nadlimitních hodnot se analýza opakuje pro ověření správnosti výsledku. [1,9]

### 4.3 Zpracování výsledků rozborů

Po každém rozboru vzorku byl proveden výpočet dle zadaného vzorce a výsledek zanesen do tabulky. Přítok na ČOV i odtok byl zaznamenán do zvláštní tabulky.

Další tabulka obsahuje hodnoty přítoku, odtoku a vypočtenou biologickou odbouratelnost v procentech.

Z každé tabulky byla vyhodnocena maximální, minimální a průměrná hodnota, medián, směrodatná odchylka a rozptyl.

Ke každé tabulce náleží příslušné grafické zobrazení.

Pro srovnání byly přiloženy výsledky rozborů aniontových tenzidů za posledních 5 let z firmy LANATEX Alexovice, která je jedním z kontrolovaných znečišťovatelů.

Souhrnné srovnání bylo provedeno pomocí Shewardových regulačních diagramů, které se používají k vyhodnocování většího množství hodnot a jejich porovnání. Ze zadaných výsledků jsou vytvořeny regulační diagramy pro vypočtené hodnoty  $X$  a klouzavé rozpětí  $R$ , jsou stanoveny varovné a regulační meze.

## 5. VÝSLEDKY

**Tabulka 1**

*ČOV Ivančice přítok – aniontové tenzidy*

<b>datum odběru</b>	<b>přítok - AT v mg/l</b>
22.11.2013	3,2
5.12.2013	3,43
10.1.2014	3,6
17.1.2014	4,51
3.3.2014	2,56
26.3.2014	3,9
10.4.2014	5,08
25.4.2014	5,54
6.5.2014	4,58
21.5.2014	6,11
20.6.2014	7,76
17.7.2014	5,82
24.7.2014	4,82
31.7.2014	5,9
11.8.2014	6,62
15.8.2014	3,64
28.8.2014	2,21
1.9.2014	3,64
12.9.2014	4,29
25.9.2014	2,79
9.10.2014	3,94

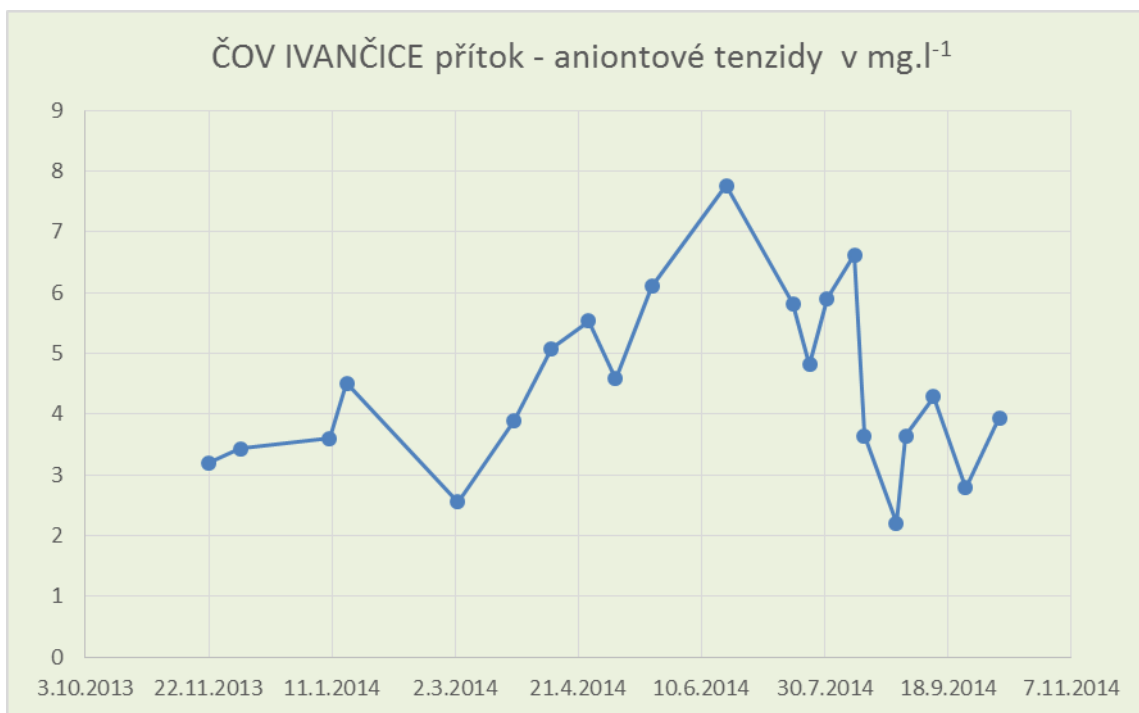
24-hodinové směsné vzorky odebírané na přítoku ČOV Ivančice během jednoho roku a výsledky rozborů aniontových tenzidů v mg.l<sup>-1</sup>.

**Tabulka 2***ČOV Ivančice odtok – aniontové tenzidy*

<b>datum odběru</b>	<b>odtok - AT v mg/l</b>
22.11.2013	0,08
5.12.2013	0,07
10.1.2014	0,11
17.1.2014	0,10
3.3.2014	0,10
26.3.2014	0,13
10.4.2014	0,13
25.4.2014	0,11
6.5.2014	0,09
21.5.2014	0,11
20.6.2014	0,08
17.7.2014	0,13
24.7.2014	0,12
31.7.2014	0,08
11.8.2014	0,12
15.8.2014	0,07
28.8.2014	0,07
1.9.2014	0,08
12.9.2014	0,08
25.9.2014	0,10
9.10.2014	0,10

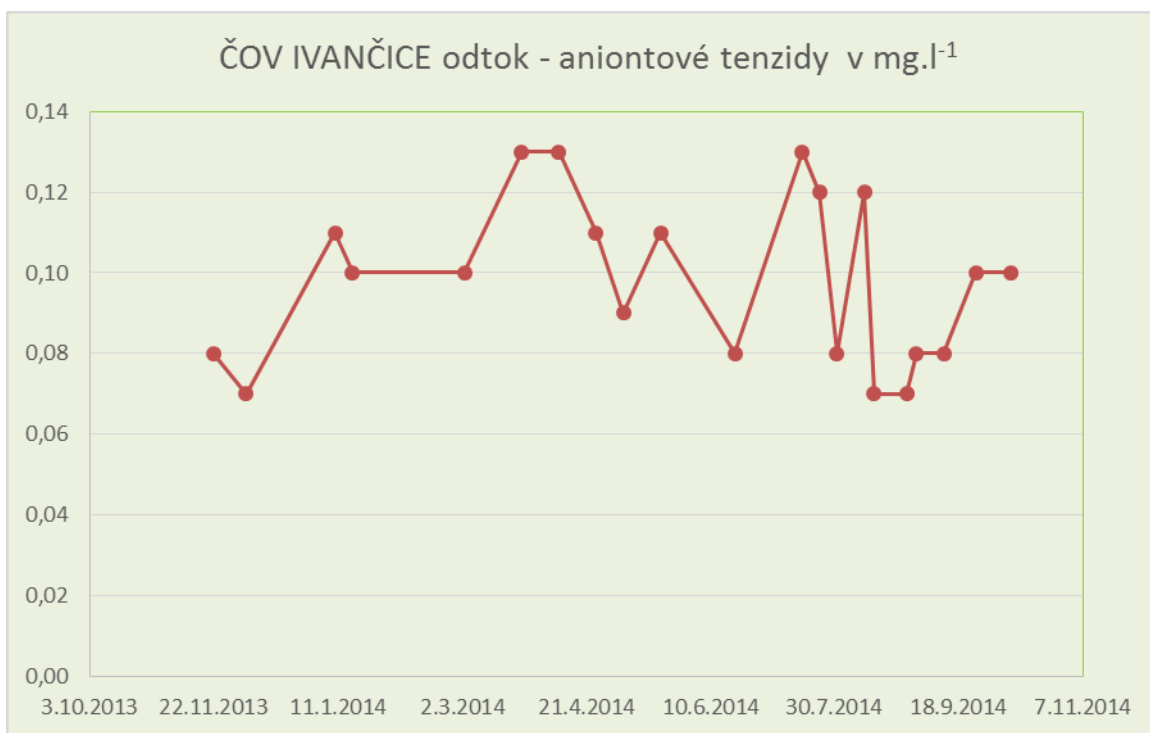
24-hodinové směsné vzorky odebírané na ČOV Ivančice v průběhu jednoho roku a výsledky rozborů aniontových tenzidů v mg.l<sup>-1</sup>.

**Graf 1**



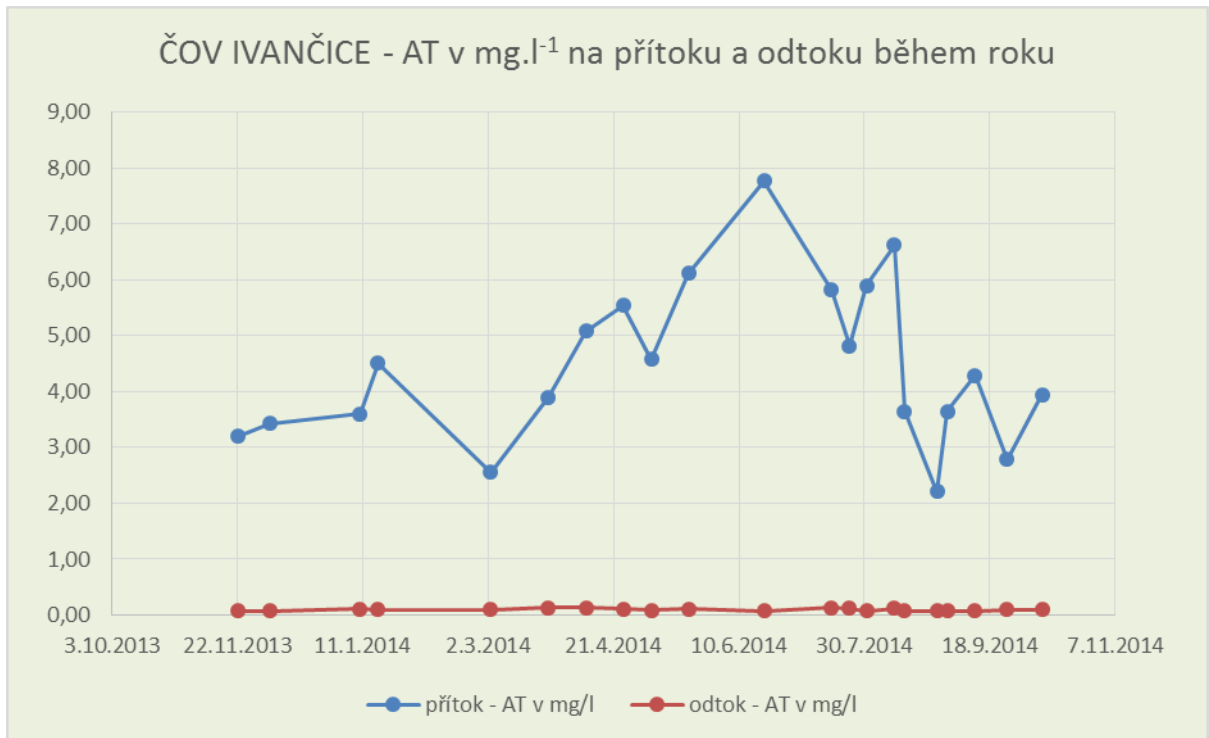
*Aniontové tenzidy na přítoku na ČOV Ivančice*

**Graf 2**



*Aniontové tenzidy na odtoku z ČOV Ivančice*

**Graf 3**



*Aniontové tenzidy na přítoku i na odtoku ČOV Ivančice během jednoho roku*

**Tabulka 3***Biologická odbouratelnost aniontových tenzidů na ČOV Ivančice*

<b>datum odběru</b>	<b>přítok - AT v mg/l</b>	<b>odtok - AT v mg/l</b>	<b>biolog.odbouratelnost v %</b>
22.11.2013	3,20	0,08	97,5
5.12.2013	3,43	0,07	97,9
10.1.2014	3,60	0,11	96,9
17.1.2014	4,51	0,10	97,8
3.3.2014	2,56	0,10	96,1
26.3.2014	3,90	0,13	96,7
10.4.2014	5,08	0,13	97,4
25.4.2014	5,54	0,11	98
6.5.2014	4,58	0,09	98
21.5.2014	6,11	0,11	98,2
20.6.2014	7,76	0,08	98,9
17.7.2014	5,82	0,13	97,8
24.7.2014	4,82	0,12	97,5
31.7.2014	5,90	0,08	98,6
11.8.2014	6,62	0,12	98,2
15.8.2014	3,64	0,07	98,1
28.8.2014	2,21	0,07	96,8
1.9.2014	3,64	0,08	97,8
12.9.2014	4,29	0,08	98,1
25.9.2014	2,79	0,10	96,4
9.10.2014	3,94	0,10	97,5

**Tabulka 4***Statistické vyhodnocení tabulky 3*

<b>průměr</b>	4,47	0,10	96,3
<b>maximum</b>	7,76	0,13	98,9
<b>minimum</b>	2,21	0,07	69,9
<b>medián</b>	4,29	0,1	97,8
<b>rozptyl</b>	1,94	0,02	35,4
<b>směrodatná odchylka</b>	1,39	0,15	5,9

**Tabulka 5***Lanutex Alexovice – aniontové tenzidy v mg.l<sup>-1</sup> [9]*

<b>Rok měsíc</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>
<b>I.</b>	1,1	1,7	2,4	1,6	2,5
<b>II.</b>	0,65	3,3	1	2,4	2,2
<b>III.</b>	0,99	4,7	2,3	4,4	2,1
<b>IV.</b>	1	0,94	0,84	1,9	2,6
<b>V.</b>	3,4	1,2	3	2,1	2,1
<b>VI.</b>	1,5	5,1	3	3,1	1,9
<b>VII.</b>	1,2	3,8	4,4	0,89	1,4
<b>VIII.</b>	1,3	2,5	0,99	1	
<b>IX.</b>	2,1	3,7	4,3	1,8	
<b>X.</b>	1,9	1,7	3	2,1	
<b>XI.</b>	1,4	2,3	0,23	1,4	
<b>XII.</b>	2,5	1,1	0,17	1,7	

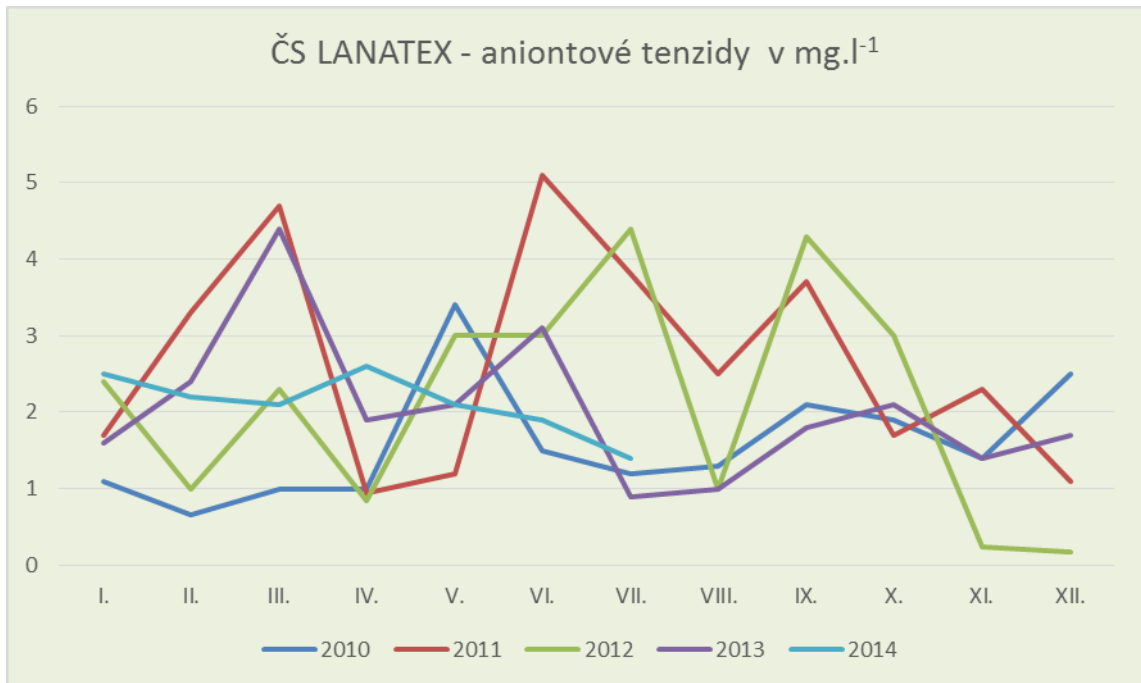
Lanutex Alexovice – údaje aniontových tenzidů v mg.l<sup>-1</sup> za posledních 5 let. Vzorčky odpadních vod odebírané z čerpací stanice v areálu firmy.

Pro srovnání koncentrací aniontových tenzidů na přítoku na čistírnu je zde uvedena tabulka hodnot aniontových tenzidů u jednoho ze znečišťovatelů – LANATEX Alexovice za období pěti let. Z tohoto je patrné, že tento znečišťovatel se podílí pouze malou měrou na celkové koncentraci aniontových tenzidů v odpadních vodách přitékajících na čistírnu Ivančice.

Lanutex Alexovice je firma zabývající se barvením textilií. Jako jeden z předpokládaných větších producentů znečištění, kteří své odpadní vody vypouštějí do kanalizace, je tato firma zařazena do průběžné kontroly odpadních vod. Kontrolu a odběry vzorků provádí provozovatel kanalizační sítě na své náklady.



**Graf 4**



*Aniontové tenzidy na ČS LANATEX Alexovice v průběhu 5 let*

### 5.1 Shewardovy regulační diagramy

Shewardovy regulační diagramy se používají k vyhodnocování výsledků laboratorních rozborů. V následujících tabulkách č. 6 a 7 jsou uvedeny výsledky laboratorních analýz ( $X$ ) v  $\text{mg.l}^{-1}$  a vypočítané klouzavé rozpětí  $R$ , což je rozdíl mezi dvěma po sobě jdoucími hodnotami. Na následných grafech je názorně vidět, jak se výsledky jednotlivých odběrů liší od průměrné hodnoty, dále jejich kolísání směrem nahoru i dolů.

**Tabulka 6**

*Přítok na ČOV Ivančice*

Číslo odběru	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$X - \text{mg.l}^{-1}$	3,2	3,43	3,6	4,51	2,56	3,9	5,08	5,54	4,58	6,11
<b>R – klouzavé rozpětí</b>		0,23	0,17	0,91	1,95	1,34	1,18	0,46	0,96	1,53

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
	7,76	5,82	4,82	5,9	6,62	3,64	2,21	3,64	4,29	2,79	3,94
	1,65	1,94	1	1,1	0,72	2,98	1,43	1,43	0,65	1,5	1,15

Centrální příčka CL

$D = \text{směrodatná odchylka} = 1,39$

$CL = \text{průměr hodnot } X = 4,47$

Horní a dolní varovná mez – HVM a DVM

$$CL \pm 2 D = 4,47 + (2 \cdot 1,39) = 7,25$$

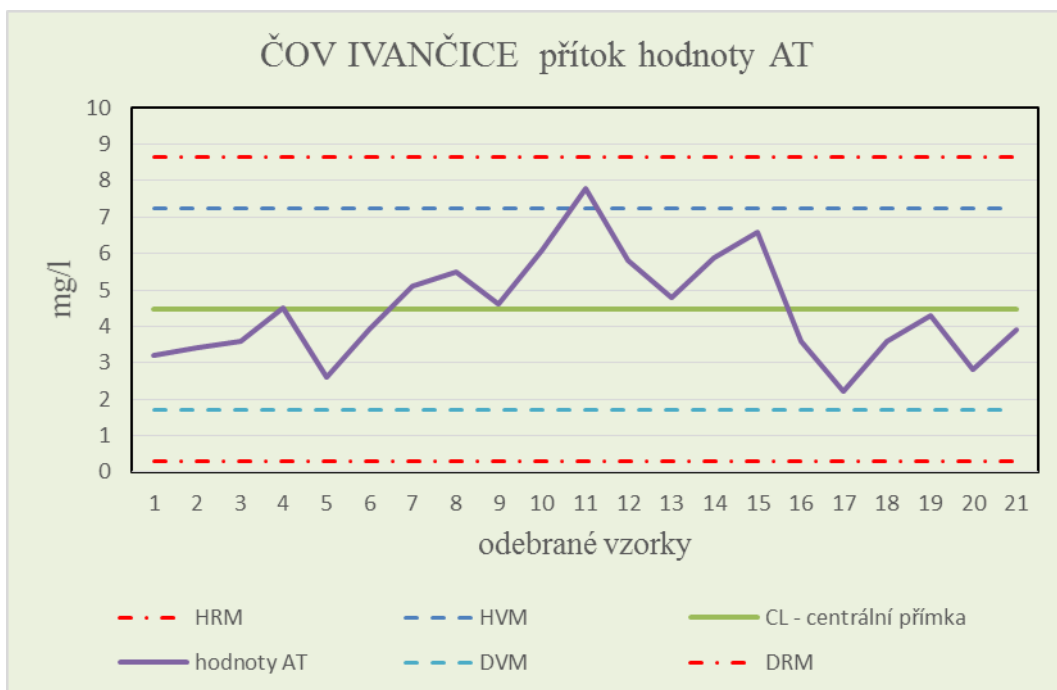
$$= 4,47 - (2 \cdot 1,39) = 1,69$$

Horní a dolní regulační mez – HRM a DRM

$$CL \pm 3 D = 4,47 + (3 \cdot 1,39) = 8,64$$

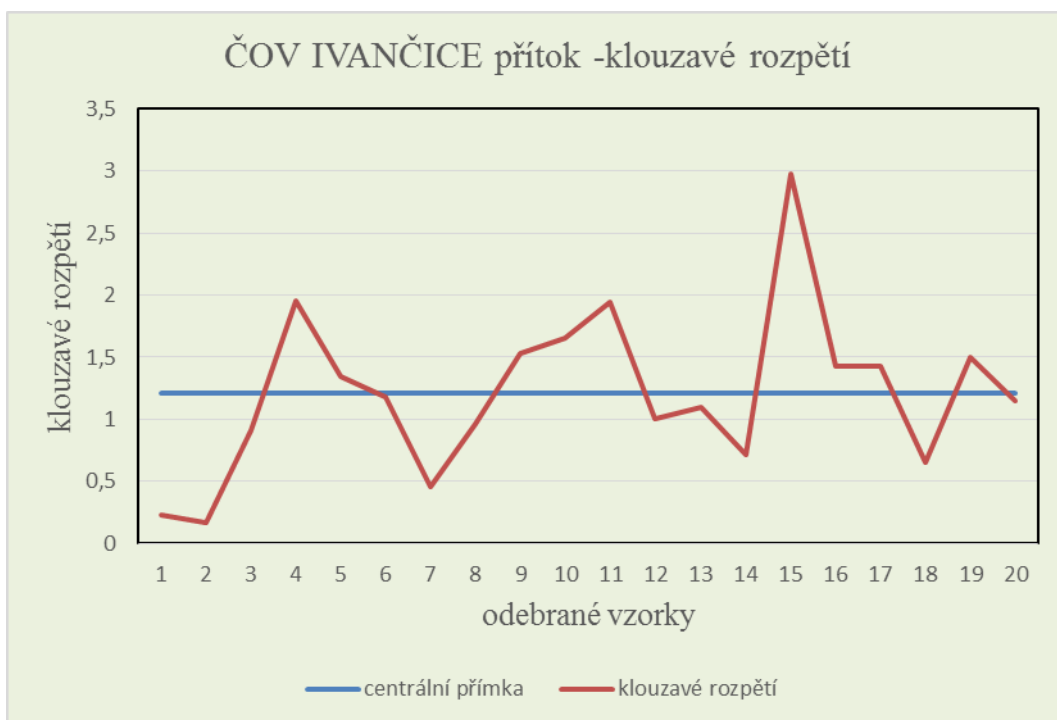
$$= 4,47 - (3 \cdot 1,39) = 0,30$$

**Graf 5**



*Regulační diagram hodnot na přítoku*

**Graf 6**



*Klouzavé rozpětí hodnot na přítoku*

## Tabulka 7

Odtok z ČOV Ivančice

Číslo odběru	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
X – mg.l <sup>-1</sup>	0,08	0,07	0,11	0,10	0,10	0,13	0,13	0,11	0,09	0,11
R – klouzavé rozpětí		0,01	0,04	0,01	0	0,03	0	0,02	0,02	0,02

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
	0,08	0,13	0,12	0,08	0,12	0,07	0,07	0,08	0,08	0,10	0,10
	0,03	0,05	0,01	0,04	0,04	0,05	0	0,01	0	0,02	0

Centrální přímka CL

D – směrodatná odchylka = 0,15

CL = průměr hodnot X = 0,10

Horní a dolní varovná mez – HVM a DVM

$$CL \pm 2 D = 0,10 + (2 \cdot 0,15) = 0,4$$

$$= 0,10 - (2 \cdot 0,15) = - 0,20$$

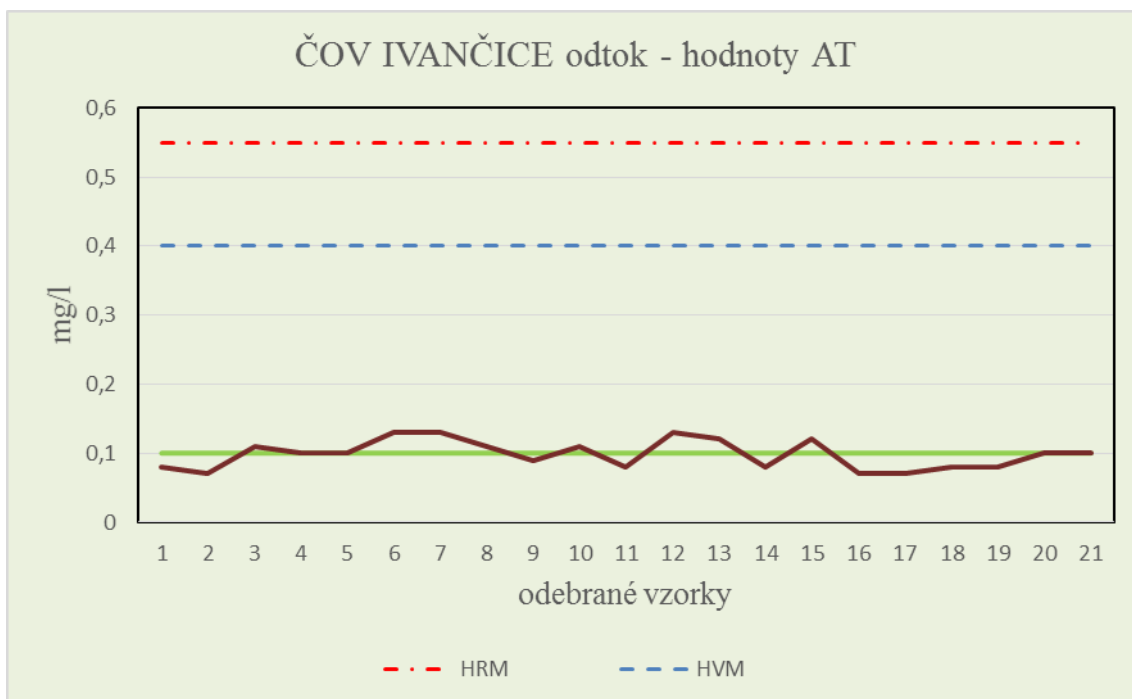
Horní a dolní regulační mez – HRM a DRM

$$CL \pm 3 D = 0,10 + (3 \cdot 0,15) = 0,55$$

$$= 0,10 - (3 \cdot 0,15) = - 0,35$$

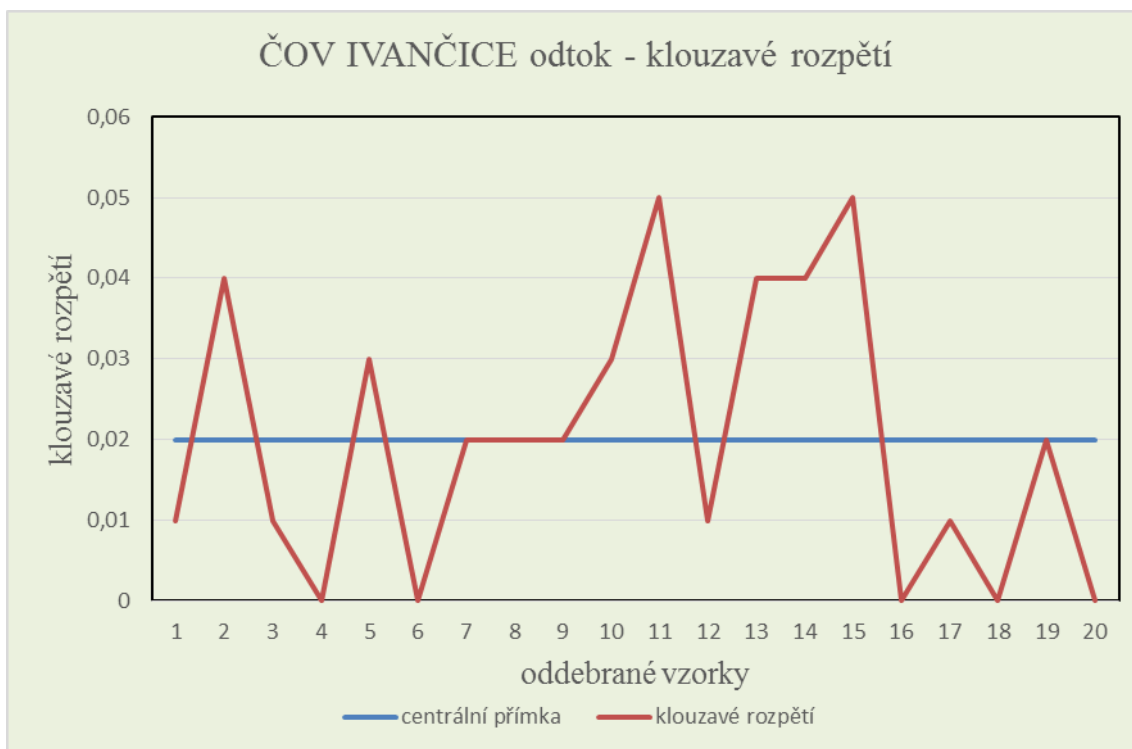
Záporná čísla mezí se v diagramech neznázorňují.

**Graf 7**



*Regulační diagram hodnot na odtoku*

**Graf 8**



*Klouzavé rozpětí hodnot na odtoku*

## **6. DISKUZE**

Z naměřených hodnot na přítoku a odtoku a z nich vypočítané účinnosti odbourávání aniontových tenzidů lze pozorovat kolísání hodnot, kdy v teplejších měsících je účinnost odbourávání vyšší než v měsících s nižší teplotou. Z výsledků bylo zjištěno, že průměrná biologická odbouratelnost je 97,6 %, při maximální účinnosti 98,9 % a minimální účinnosti 96,1 %.

Rozdíl mezi nejnižší a nejvyšší hodnotou účinnosti je 2,8 %.

Nejvyšších hodnot účinnosti odbourávání bylo dosaženo v období od konce dubna do poloviny září. Z toho vyplývá, že s rostoucí teplotou se účinnost biologické odbouratelnosti aniontových tenzidů zvyšuje a naopak v chladnějším období se účinnost mírně snižuje.

### **6.1 Srovnání výsledků práce**

Výsledky účinnosti biologického odbourávání z této diplomové práce jsou zde porovnány s vybranými odbornými pracemi podobného zaměření.

#### **6.1.1 měření účinnosti odbourávání aniontových tenzidů na mechanicko-biologické čistírně odpadních vod v Táboře z roku 2008.**

ČOV Tábor má projektované zatížení 150 000 EO, v roce 2007 k ní bylo připojeno asi 75 000 EO. Principem biologického čištění je zde aktivace stejně jako na ČOV Ivančice, denitrifikační stupeň a odstraňování fosforu chemicky dávkováním síranu železitého. Vzorky na přítoku a odtoku zde byly odebírány v průběhu dvou let a bylo provedeno 7 odběrů vzorků. Průměrná koncentrace na přítoku byla zjištěna 3,28 mg.l<sup>-1</sup>. průměrná účinnost odbourávání činila 97,3 %. [11]

#### **6.1.2 bakalářská práce P. Švece z VÚT Brno**

autor sledoval odbourávání aniontových tenzidů na ČOV Veterinární a farmaceutické univerzity Brno v říjnu 2008. Zde odebíral 8 –hodinové vzorky na odtoku a přítoku a zjišťoval účinnost odbourávání aniontových tenzidů dvěma metodami (manuálně spektrofotometricky a rychlejší metodou mobilní analytiky). Výsledná účinnost se pohybovala v rozmezí 88 – 98 %. [8]

### **6.1.3 laboratorní studie zkoumání účinků odbourávání tenzidů na různých druzích půdy**

V České republice byl proveden v roce 2005 průzkum přírodních způsobů čištění odpadních vod. Laboratorní studie zkoumala účinky odbourávání tenzidů na různých druzích půdy. Nejlépe vyšla půda hlinitá nebo hlinitopísčítá s účinností odbourání kolem 98 %. Půda písčítá 92 – 95 %. Při poutání fosforu byla účinnost u hlinitých půd 98 %, u hlinitopísčítých 90 % a písčítých 70 %. [3]

### **6.1.4 diplomová práce Zajícová M. - hodnocení obsahu tenzidů ve vodách**

V této práci autorka zjišťovala obsah aniontových tenzidů na ČOV VFÚ Brno v týdnu od 21. do 27. dubna 2009. Vzorky byly odebírány bodové v ranních hodinách a aniontové tenzidy byly stanovovány mobilní analytikou – kyvetovými fotometrickými testy od firmy Merck. Zde je viditelné, že bodové vzorky jsou ovlivňovány okamžitým stavem přítoku, co se v té dané chvíli vypouští a proto výsledky neukazují příliš objektivně účinnost čištění čistírny odpadních vod. Z naměřených hodnot vychází účinnost čištění v rozmezí 62 – 73 %. [12]

### **6.1.5 porovnání a zhodnocení této diplomové práce**

Při srovnávání výsledků této práce s výsledky uvedených odborných prací vychází, že zjištěná průměrná účinnost odbourání na ČOV Ivančice 97,6 % za rok je srovnatelná s ostatními pracemi s výjimkou práce Zajícová.

Statistického vyhodnocení – průměr a medián naměřených hodnot v této práci (přítok – průměr 4,77 a medián 4,29; odtok – průměr 0,10 a medián 0,10; účinnost – průměr 96,3 a medián 97,8) vyšel podobný, jedná se tedy o normální rozdělení naměřených hodnot a tím i statisticky stabilní systém.

## 7. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo zjistit, jaká je biologická odbouratelnost aniontových tenzidů na ČOV Ivančice v období jednoho roku.

Byly odebírány vzorky odpadních vod na přítoku na ČOV Ivančice a souběžně na odtoku. Vzorky byly 24-hodinové, odebírané po dvou hodinách. Každý vzorek tedy reprezentoval jeden běžný den na čistírně. Vzorky byly odebírány současně na odtoku i přítoku, aby mohly být porovnány a vypočtena účinnost odbourávání.

Každý vzorek byl dle plánu vzorkování odebrán a jeho poměrná část potřebná k rozboru na aniontové tenzidy odlita do příslušné láhve a odvezena do laboratoře.

Zde byly provedeny rozборы v co nejkratším čase, aby nemusely být vzorky konzervovány. Pokud bylo třeba, byly vzorky zakonzervovány dle příslušného SOP (standartního operačního postupu) a uloženy do chladna.

Rozborы vzorků byly provedeny dle SOP na aniontové tenzidy a množství stanovených aniontových tenzidů vypočteno dle příslušných výpočtů. Výsledky rozborů v  $\text{mg.l}^{-1}$  byly zaneseny do tabulky.

Během celého roku se výsledky zapisovaly do tabulek, které byly nakonec vyhodnoceny a graficky znázorněny.

Z výsledků bylo zjištěno, že průměrná biologická odbouratelnost je 97,6 %, při maximální účinnosti 98,9 % a minimální účinnosti 96,1 %.

Rozdíl mezi nejnižší a nejvyšší hodnotou účinnosti je 2,8 %.

Tyto výsledky ukazují na stabilní a velmi dobrou biologickou odbouratelnost aniontových tenzidů na ČOV Ivančice v období od listopadu 2013 do října 2014.

Výsledky účinnosti odbourání aniontových tenzidů na ČOV Ivančice v průběhu jednoho roku byly porovnány s pracemi podobného zaměření, ovšem většina prací se zabývá problematikou odbourávání aniontových tenzidů pouze v kratším časovém intervalu.

Ukazatel aniontové tenzidy není ve zpoplatněných ukazatelích, a proto se během roku nedělá pravidelně. Jeho četnost v rozbořech akreditovaných laboratořích dokládáných k ročnímu hlášení o vypouštění odpadních vod je dva až čtyřikrát ročně.

Dá se předpokládat, že v rámci ochrany životního prostředí a snižování eutrofizace vod by se mohly tenzidy v brzké době zařadit mezi hlavní polutanty povrchových vod a tím i do celoročně zpoplatněných ukazatelů.



## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ČSN EN 903 (757534) Jakost vod. *Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří (MBAS) (ISO 7875 – 1:1984, modifikovaná)*
- [2] ČSN EN ISO 5667 – 1 (757051) – srpen 2007 Jakost vod. *Odběr vzorků – Část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběru vzorků*
- [3] Hyánková E., Šálek J., eds 2007 : *Přírodní způsoby odstraňování anionaktivních tenzidů* – Brno: Sborník přednášek ze semináře Přírodní způsoby čištění vod IV. VÚT v Brně, 43 – 48 s.
- [4] JELÍNEK, L. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. Praha: VŠCHT Praha, 2009. 169 s. ISBN 978-80-7080-705-7
- [5] Malá J., Malý J., 2006: *Chemie a technologie vody*  
2.vydání Brno: vydavatelství ARDEC s.r.o. Brno, 329 s. ISBN 80-86020-50-9
- [6] Pitter P., 2009: *Hydrochemie*  
4.vydání Praha:VŠCHT Praha, 592 s. ISBN 978-80-7080-701-9
- [7] Prof.Ing.Anton Blažej , DrSc., a kolektiv, 1977: *TENZIDY*  
1.vydání 481s. ALFA,vydavatelství technické a ekonomické literatury n.p. Bratislava  
ISBN – 63-173-77
- [8] ŠVEC P.,2009 : *Stanovení tenzidů v odpadních vodách*.  
Brno: VÚT v Brně, Fakulta chemická, 75 s.

[9] VODÁRENSKÁ AKCIOVÁ SPOLEČNOST, a.s.: Digitální formy dokumentace k vybraným objektům, laboratoře - SOP č.26

[10] VÍTĚZ, T. – GRODA, B. *Čištění a čistírny odpadních vod*. 1. vydání Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 2008. 126 s. ISBN 978-80-7375-180-7

[11] Kujalová H., Sýkora V., Pitter P., 2007 : *Látky s estrogením účinkem ve vodách* Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT v Praze, Praha dostupné z [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007\\_09\\_706-712](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_09_706-712)

[12] Zajícová M., 2009 : *Hodnocení obsahu tenzidu ve vodách*. Brno: Bakalářská práce. VÚT v Brně, fakulta chemická. 45 s. dostupné z [http://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=17162](http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=17162)

[13] Zákon o vodách č. 254/2001 Sb. v aktuálním znění .  
dostupné z <http://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-254#cast1>

[14] Město Ivančice oficiální stránky.  
Dostupné z <http://www.ivancice.cz/akce-2011-COVrekonstrukce.php - 8>

[15] Velký lékařský slovník  
dostupné z <http://lekarske.slovníky.cz/pojem/saponiny>

[16] Kučera P., 2011 : *Použití pracích prostředků v údržbě velmi zatěžovaných textilií*. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z <http://www.kht.tul.cz/items/A-DP/dp2011/>

[17] Jarůšková K.,2014 : *Stanovení tenzidů metodou kapilární zónové elektroforézy.*

Diplomová práce. VÚT v Brně, fakulta chemická. Dostupné z

<http://www.kht.tul.cz/items/A-DP/dp2011/>

[18] Wikipedia obrázky – dostupné z <http://cs.wikipedia.org/wiki/>

## **SEZNAM ZKRATEK**

- ČOV – čistírna odpadních vod
- EO - ekvivalentní obyvatel
- PAL - povrchově aktivní látka
- ABS - alkylbenzensulfonát
- LABS – lineární alkylbenzensulfonát
- MŽP - ministerstvo životního prostředí
- DOC – rozpuštěný organický uhlík
- BSK - biologická spotřeba kyslíku
- CHSK – chemická spotřeba kyslíku
- NL - nerozpuštěné látky
- Nc - celkový dusík
- Pc - celkový fosfor
- BOZP – bezpečnost a ochrana zdraví při práci
- SOP - standartní operační postup
- QMS – systém managementu kvality
- EMS - environmentální systém managementu
- ČIA - český institut pro akreditaci
- MBAS – methyl blue active substance
- ZOA – základní organická analýza
- AT - aniontové tenzidy
- HVM – horní varovná mez
- DVM – dolní varovná mez
- HRM – horní regulační mez
- DRM - dolní regulační mez

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obr 1</b> - Odloučení nečistot roztokem pracího prostředku .....	61
<b>Obr 2</b> - Diosgenin, saponin z rostliny pískavice řecké seno .....	15
<b>Obr 3</b> – Bakterie <i>Microthrix parvicella</i> .....	62
<b>Obr 4</b> – Bakterie <i>Nostocoida limicola</i> .....	62
<b>Obr 5</b> – Příkladem aniontového tenzidu je dodecylsulfát sodný .....	19
<b>Obr 6</b> – Příkladem neiontového tenzidu je diethanolamid kyseliny laurové .....	21
<b>Obr 7</b> – Příkladem kationových tenzidů je trimethylheptylamonium chlorid .....	22
<b>Obr 8</b> – Odběrové zařízení SIMPLY SAMPLER STACIONARY .....	63
<b>Obr 9</b> – Odběrové zařízení SIMPLY SAMPLER STACIONARY na odtoku .....	63
<b>Obr 10</b> - Ovládací zařízení průtokové sondy na odtoku .....	64
<b>Obr 11</b> – Stanovení aniontových tenzidů – oddělení fází .....	65
<b>Obr 12</b> – ČOV Ivančice 2014 .....	66

## SEZNAM GRAFŮ

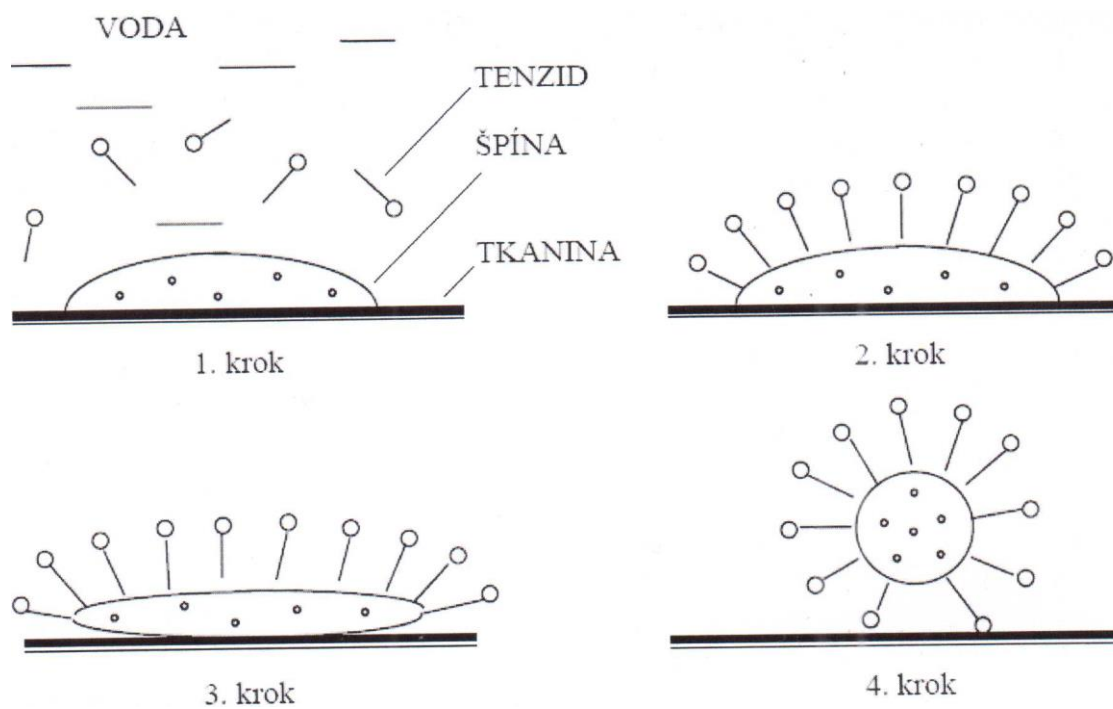
<b>Graf 1</b> - <i>Aniontové tenzidy na přítoku na ČOV Ivančice</i> .....	47
<b>Graf 2</b> – <i>Aniontové tenzidy na odtoku na ČOV Ivančice</i> .....	47
<b>Graf 3</b> – <i>Aniontové tenzidy na přítoku i na odtoku ČOV Ivančice během roku</i> .....	48
<b>Graf 4</b> – <i>Aniontové tenzidy na ČS LANATEX Alexovice v průběhu 5 let</i> .....	51
<b>Graf 5</b> – <i>Regulační diagram hodnot na přítoku</i> .....	53
<b>Graf 6</b> – <i>Klouzavé rozpětí hodnot na přítoku</i> .....	53
<b>Graf 7</b> – <i>Regulační diagram hodnot na odtoku</i> .....	55
<b>Graf 8</b> – <i>Klouzavé rozpětí hodnot na odtoku</i> .....	55

## SEZNAM TABULEK

<b>Tab 1</b> – ČOV Ivančice přítok – aniontové tenzidy .....	45
<b>Tab 2</b> – ČOV Ivančice odtok – aniontové tenzidy .....	46
<b>Tab 3</b> – Biologická odbouratelnost aniontových tenzidů na ČOV Ivančice .....	49
<b>Tab 4</b> – Statistické vyhodnocení tabulky 3 .....	49
<b>Tab 5</b> – Lanatex Alexovice – aniontové tenzidy v $\text{mg.l}^{-1}$ .....	50
<b>Tab 6</b> – Přítok na ČOV Ivančice .....	52
<b>Tab 7</b> – Odtok z ČOV Ivančice .....	54

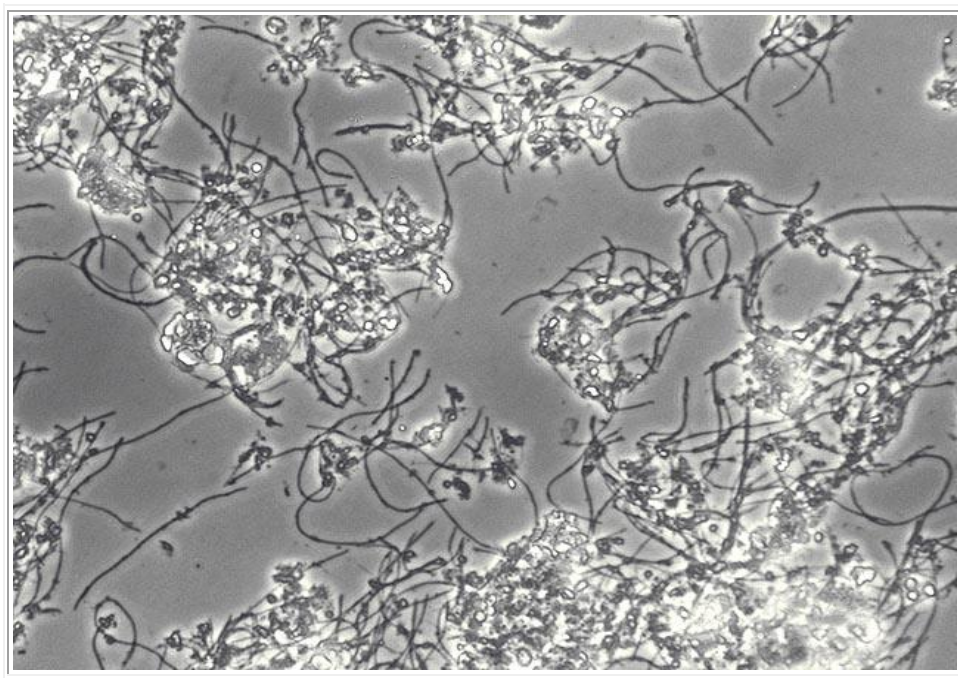
## PŘÍLOHY

Obrázek č. 1



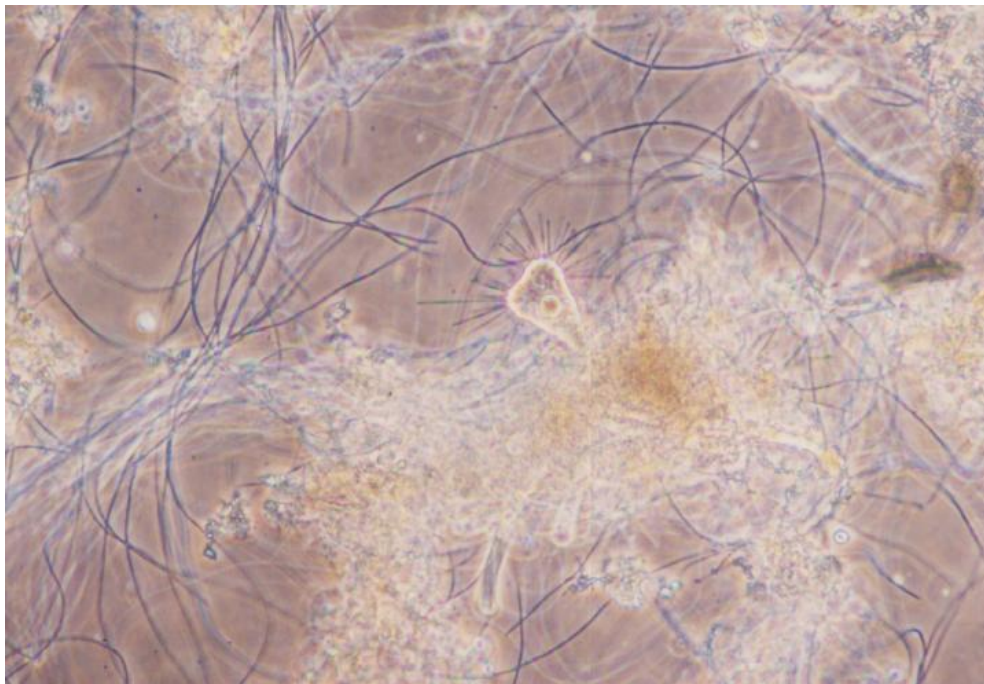
Odloučení nečistot roztokem pracího prostředku [12]

**Obrázek č. 3**



Bakterie *Microthrix parvicella* [18]

**Obrázek č. 4**



Bakterie *Nostocoida limicola* [18]



**Obrázek č. 8**



Odběrové zařízení SIMPLY SAMPLER STACIONARY na přítoku [foto autorka]

**Obrázek č. 9**



Odběrové zařízení SIMPLY SAMPLER STACIONARY na odtoku [foto autorka]

Obrázek č. 10



Ovládací zařízení průtokové sondy na odtoku [foto autorka]

Obrázek č. 11



Stanovení aniontových tenzidů – oddělení fází [foto autorka]

Obrázek č. 12



ČOV Ivančice 2014 [ foto mapy.cz]