

# Eliminace mikropolutantů z vod kombinací oxidačních a sorpčních procesů v laboratorním měřítku

## Elimination of micropollutants from water by a combination of oxidation and sorption processes on a laboratory scale

Tamara Pacholská<sup>1</sup> | Ivan Karpíšek<sup>1</sup> | Jana Zuzáková<sup>1,2</sup> | Vojtěch Kužel<sup>1</sup> | Stanislav Gajdoš<sup>1</sup> | Zuzana Nováková<sup>2</sup> | Dana Vejmelková<sup>1</sup> | Pavla Šmejkalová<sup>1</sup> | Vojtěch Kouba<sup>1</sup>

### INFORMACE O ČLÁNKU

DOI: 10.35933/ENTECHO.2021.003

### HISTORIE

Datum doručení: 8. 4. 2021

Datum revize: 24. 5. 2021

Datum akceptace: 25. 6. 2021

### AFILACE

<sup>1</sup> Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, FTOP, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6

tamara.pacholska@vscht.cz, ORCID: 0000-0002-0395-6732

ivan.karpisek@vscht.cz, ORCID: 0000-0002-2096-1111

vojtech.kuzel@vscht.cz, ORCID: 0000-0002-3619-683X

stanislav.gajdos@vscht.cz, ORCID: 0000-0002-4292-3490

pavla.smejkalova@vscht.cz, ORCID: 0000-0002-5107-227X

vojtech.kouba@vscht.cz, ORCID: 0000-0002-5725-7371

dana.vejmelkova@vscht.cz, ORCID: 0000-0001-9062-9010

<sup>2</sup> Pražské vodovody

a kanalizace, a. s.,

Ke Kablu 971/1,

Hostivař, 102 00 Praha 10

jana.zuzakova@pvk.cz,

ORCID: 0000-0002-4060-2909

zuzana.novakova@pvk.cz,

ORCID: 0000-0002-5170-3318

### KLÍČOVÁ SLOVA

Mikropolutanty; dočištění odtoku z městské čistírny odpadních vod; oxidační procesy; sorpční procesy

### KEYWORDS

Micropollutants; post-treatment of municipal sewage treatment plant effluent; oxidation processes; sorption processes

### SOUHRN

Mikropolutanty v životním prostředí působí negativně na vodní ekosystémy a též představují potenciální riziko pro lidské zdraví. Zásadním zdrojem vnosu mikropolutantů do životního prostředí jsou městské ČOV, jejichž konvenční mechanicko-biologická technologie není na odstraňování mikropolutantů navržena. V této práci jsme testovali účinnost odstranění mikropolutantů řadou oxidačních (např. ozonizace, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fentonova reakce, borem dopovaná diamantová elektroda) a sorpčních (např. granulované aktivní uhlí GAU, zeolity) procesů. Účinnost odstranění vybraných léčiv (např. erythromycin, sulfamethoxazol, ibuprofen atd.) a metabolitů pesticidů (např. acetochlor ESA, metazachlor ESA) jsme testovali v jednorázových vsádkových testech. S přihlédnutím k ekonomickým i provozním parametrům byla pro následné testování v reálných podmínkách (poloprovozní měřítko) zvolena kombinace oxidace UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a sorpce na GAU. Mikropolutanty v modelové vodě byly úspěšně odstraněny z 91 % (suma léčiv) a cca 100 % (suma metabolitů pesticidů) při použití optimální dávky H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mg/l a intenzity UV záření 4 kJ/m<sup>2</sup> s následnou sorpcí na GAU. Tyto velmi slibné výsledky v současné době ověřujeme v pilotní jednotce pro dočištění reálného odtoku z městské ČOV.

### SUMMARY

Micropollutants cause harm to aquatic ecosystems and can also negatively affect human health. Major sources of micropollutants input to aquatic environments are wastewater treatment plants due to their insufficient removal during the conventional mechanical-biological process. This study aimed to evaluate potential WWTP effluent post-treatment processes for the removal of selected pharmaceuticals and pesticides using oxidation (e.g., ozonization, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton, boron-doped diamond electrode) and sorption (e.g. granular activated carbon, zeolite) processes and their combinations. The removal of selected pharmaceuticals (e.g. erythromycin, sulphamethoxazole, ibuprofen) and pesticides (e.g. acetochlor ESA, metazachlor ESA) was tested in batch assays. The combination of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and activated carbon adsorption was the most favorable in terms of removal efficiency and economic and operational parameters. This combination achieved the removal efficiencies of pharmaceuticals and pesticides of 91 and 100%, respectively, using an optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dose of 5 mg/L and UV intensity of 4 kJ/m<sup>2</sup> followed by granular activated carbon adsorption. These promising results are currently adopted in a pilot-scale study for the post-treatment of a real WWTP effluent.

### 1 Úvod

Mikropolutanty nazýváme sloučeniny pocházející z výroby, používání nebo likvidace chemikálií, případně jako produkty lidského, potažmo živočišného metabolismu (Sousa et al., 2018). Jde o pesticidy, kosmetické přípravky, retardéry hoření, parfémy, změkčovadla a izolační pěny, farmaceutické výrobky a výrobky osobní péče (PPCP), chemické látky působící na endokrinní systém (EDC), mikroplasty atd. (Kim a Zoh, 2016). Tyto látky vstupují do životního prostředí řadou difúzních a bodových zdrojů, ať už z nemocničních či jiných zařízení, průmyslu, zemědělství ale i z běžných domácností. Jedním z hlavních emisních zdrojů mikropolutantů do vody jsou konvenční čistírny odpadních vod, které nejsou schopné tyto látky účinně odstraňovat. Jedná se především o léčiva včetně hormonálních látek ve formě meziproduktů metabolismu, případně v nezměněné formě vyložené močí a stolicí nebo nesprávným zacházením s nepoužitými léčivy. Dalším zdrojem spojeným s vyšším výskytem léčiv v životním prostředí je veterinární léčba a chov zvířat. Významným difúzním zdrojem mikropolutantů je zemědělská činnost, která využívá pesticidní látky, především her-

bicidy a insekticidy, za účelem zvýšení produkce a ochrany rostlin před škůdci. Při intenzivních srážkách se tyto látky následně pomocí splachů dostávají do povrchových a podzemních vod (Sousa et al., 2018).

Výskyt mikropolutantů ve vodě je spojen s řadou negativních účinků, akutní a chronickou toxicitou na vodní ekosystém a rezistencí mikroorganismů vůči antibiotikům, mikropolutanty jsou zároveň potenciálním rizikem pro lidské zdraví (Kim a Zoh, 2016). Nelze opomenout ani možnost synergického účinku vedoucího ke zvýšení toxicity samotných látek. Kvůli nedostatku znalostí o dlouhodobém a chronickém působení většiny mikropolutantů na lidské zdraví a ekosystémy je vhodné přistupovat k těmto látkám v souladu s principem předběžné opatrnosti, tj. monitorovat jejich výskyt v životním prostředí, omezit jejich produkci a používání, a zajistit jejich účinné odstranění při úpravě a čištění vod.

Diverzita a nízká koncentrace (ng/l až µg/l) mikropolutantů v životním prostředí komplikuje jejich stanovení i odstranění na stávajících vodohospodářských technologiích, a směřuje k inovaci procesů technologie vody (Luo et al., 2014). Monitoring mikropolutantů v životním prostředí byl donedávna komplikován nedostupností citlivých analytických metod. V posledních letech došlo ke snížení mezí detekce kapalinové chromatografie a hmotnostní spektrometrie, a proto je možné mikropolutanty detekovat i ve stopových koncentracích. Ve sladkých vodách ČR byla detekována řada mikropolutantů včetně pesticidů a jejich metabolitů nebo antibiotik (Jálová et al., 2013).

Mikropolutanty vstupující do vodního prostředí je možné účinně eliminovat například pokročilými oxidačními procesy (AOP). AOP jsou založeny na *in situ* generování silného oxidačního činidla schopného oxidace organických látek, jako jsou právě mikropolutanty. Většinu těchto oxidantů tvoří hydroxylové radikály OH, nicméně existují i pokročilé oxidační procesy, které vycházejí z radikálů síranových, či chlorových (Miklos et al., 2018). Procesy produkující hydroxylové radikály jsou v poslední době častěji využívané, a to z toho důvodu, že jsou schopny odstraňovat výrazně širší škálu mikropolutantů oproti konvenční úpravě a čištění vod (Rodríguez-Narvaez et al., 2017). Tento fakt je připisován právě vysokému redoxnímu potenciálu hydroxylových radikálů (Sirés et al., 2014). Pokročilých oxidačních procesů je mnoho a liší se především způsobem tvorby radikálů. Do skupiny těchto procesů lze zařadit ozon v kombinaci s UV zářením (UV/O<sub>3</sub>), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fentonovu reakci, UV/Cl<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>, borem dopovanou elektrodou atd. (Kim a Zoh, 2016; Rodríguez-Narvaez et al., 2017). V praxi se nejčastěji pokročilé oxidační procesy používají v kombinaci se sorpčním procesem.

Problematice odstranění mikropolutantů se věnuje projekt s názvem *Vývoj technologie pro eliminaci vnosu mikropolutantů a genů rezistence na antibiotika do životního prostředí a lidského organismu*, na kterém spolupracuje Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (VŠCHT Praha) s Pražskými vodovody a kanalizacemi, a. s. (PVK). Cílem projektu podpořeného Technologickou agenturou České republiky je navrhnout a realizovat zařízení, které bude sloužit k odstraňování mikropolutantů a zároveň genů rezistence na antibiotika z malých vodních zdrojů, a to jak odpadních, tak pitných vod. Tento příspěvek se věnuje první etapě projektu, která se zabývá laboratorním testováním vybraných technologií založených na oxidačních procesech, sorpci, a jejich vzájemné kombinaci. K testování byly využity uměle připravené vzorky vod. Na základě výsledků získaných v první etapě projektu bylo navrženo zařízení pro ověření technologie v reálných podmínkách. Příspěvek je zaměřen pouze na zhodnocení účinnosti odstranění mikropolutantů vybranými technologiemi, účinnost odstranění genů rezistence není součástí tohoto příspěvku.

## 2 Metodika

Pro eliminaci mikropolutantů z vod byly v rámci první etapy navrženy technologie založené na oxidačních procesech (ozonizace, chlorace, oxidace borem dopovanou diamantovou elektrodou (BDDE), oxidace peroxidem vodíku v kombinaci s UV zářením a Fentonova reakce), dále na sorpci (granulované aktivní uhlí, dále jen GAU, typů: Filtrasorb 400,

Filtrcarb CC60, Norit 1240W, WG 12; zeolity: geopolymerní zeolit A, popílkový zeolit) a jejich vzájemné kombinaci. Testování bylo realizováno v laboratořích VŠCHT Praha pomocí připraveného vzorku modelové vody. Jednalo se o jednu sérii testů, které nebyly opakovány.

Pro výpočet účinnosti a grafické zpracování výsledků byly využity sumy koncentrací sledovaných pesticidních látek a sumy koncentrací sledovaných léčiv, přičemž koncentrace jednotlivých látek pod mezí stanovitelnosti byly považovány za nulové.

### 2.1 Příprava vzorku modelové vody

Modelová voda byla připravována v laboratoři, a to přidavkem standardních látek vybraných léčiv a pesticidních látek od firmy Sigma-Aldrich do destilované vody. Výběr přidávaných léčiv a pesticidních látek vycházel z provedeného screeningu odtoků z různých čistíren odpadních vod a dále z nálezů mikropolutantů v povrchových vodách v rámci ČR. Jejich přehled je uveden v **Tab. 1**. Vstupní koncentrace jednotlivých látek se v každém testu pohybovaly v rozmezí přibližně 0,1 až 10 µg/l a suma koncentrace všech mikropolutantů činila 25 ± 10 µg/L

**Tabulka 1:** Přehled léčiv a pesticidních látek obsažených v modelovém vzorku vody

Parametr	Využití	Parametr	Využití
erythromycin	antibiotikum	ibuprofen	nesteroidní antiflekologikum
sulfamethoxazol		diclofenac	
penicilín G		metformin	antidiabetikum
trimetoprim		metoprolol	beta blokátor
chloramphenicol		gabapentin	antiepileptikum
clarithromycin		acetochlor ESA	metabolit pesticidu
ciprofloxacin		metazachlor ESA	
streptomycin		chloridazon-dPhenyl	
ampicilin		-	

### 2.2 Sorpční testy

Sorpční testy byly provedeny s různými druhy sorpčních materiálů, jednalo se o čtyři typy GAU (Filtrasorb 400, Filtrcarb CC60, Norit 1240W, WG 12) a dva druhy zeolitů (geopolymerní zeolit A, popílkový zeolit). Příprava jednotlivých materiálů před testováním zahrnovala jejich smáčení v destilované vodě po dobu 24 h, proplachování kohoutkovou vodou za účelem odstranění prachového podílu a jejich následné vysušení při 105 °C do konstantní hmotnosti.

Testování sorpčních materiálů bylo realizováno vsádkově v erlenmeyerových baňkách, a to dávkováním 100 ml modelového vzorku vody o laboratorní teplotě k 1 g příslušného sorbentu. Vzorky pro následné analýzy byly odebírány po uplynutí doby kontaktu 5 min a 10 min, přičemž po celou dobu byly protřepávány (130 otáček/min).

### 2.3 Ozonizace

Testy ozonizace probíhaly vsádkově s modelovým vzorkem vody. Vliv ozonizace byl zjišťován pro koncentraci ozonu 1 mg/l s vymírací dobou 8 minut, tzn. k modelovému vzorku vody byla dávkována ozonizovaná voda o koncentraci ozonu 10 mg/l na výslednou koncentraci ozonu 1 mg/l.

Kromě samotné ozonizace byla testována také kombinace ozonizace s následnou sorpcí na různých sorpčních materiálech (Filtrasorb 400, Filtrcarb CC60, Norit 1240W, WG 12, geopolymerní zeolit A, popílkový zeolit) s dobou kontaktu 5 min. Postup byl totožný jako v případě samotných sorpčních testů.

### 2.4 Oxidace borem dopovanou diamantovou elektrodou

Nejprogresivnější testovanou metodou byla oxidace borem dopovanou diamantovou elektrodou (dále jen BDDE). Testování probíhalo na pracovišti VŠCHT Praha.

Aparatura se skládala z jednoduchého elektrického obvodu, v němž anodu představovala BDDE a protielektrodou byla elektroda platinová. Obě elektrody byly umístěny v reakční cele o objemu 150 ml, ve které se zároveň nacházel vzorek modelové vody. Do reakční cely byl pro zvýšení vodivosti přidáván elektrolyt (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), který je nezbytný pro úspěšný průběh reakce. Testy byly provedeny s přidavkem 30 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při 500 mA po dobu 2 h. Následně byly odebrány vzorky pro analýzy vybraných léčiv a pesticidů.

### 2.5 Oxidace pomocí Fentonovy reakce

Fentonova reakce spočívá v reakci peroxidu vodíku s přechodnými kovy (Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) jako katalyzátory, přičemž produktem reakce jsou vysoce reaktivní hydroxylové radikály. Při laboratorním testování byl do modelové vody dávkován 30% peroxid vodíku na výslednou koncentraci 0,8 g/l a Mohrova sůl (MS) s dávkou 0,924 g/l sloužící jako katalyzátor. Reakce probíhala při neutrální hodnotě pH. Sledován byl efekt různé reakční doby (5 min, 60 min a 17 h) oxidačního procesu a také vliv následné sorpce na GAU typu Filtrasorb 400 a popílkovém zeolitu s dobou kontaktu 5 min.

### 2.6 Oxidace peroxidem vodíku v kombinaci s UV zářením

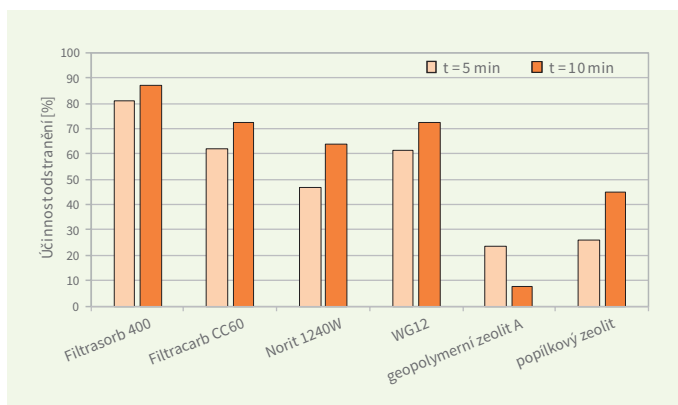
Oxidace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podpořená UV zářením byla jako tzv. pokročilý oxidační proces (AOP) testována s modelovou vodou při různých reakčních podmínkách (různé dávky H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, doba zdržení a intenzita záření UV lampy), tj. 1,5 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 4 kJ/m<sup>2</sup> UV, 5 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 4 kJ/m<sup>2</sup> UV, 50 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 4 kJ/m<sup>2</sup> UV, 5 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,5 kJ/m<sup>2</sup> UV, 5 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 10 kJ/m<sup>2</sup> UV. Modelový vzorek po oxidaci při reakčních podmínkách 5 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 4 kJ/m<sup>2</sup> UV byl následně podroben sorpčním testům na GAU typu Filtrasorb 400 a popílkovém zeolitu s dobou kontaktu 5 min.

## 3 Výsledky

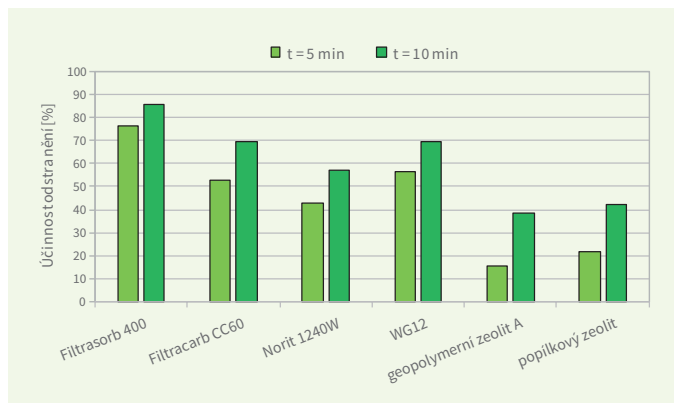
V textu dále jsou shrnuty výsledky laboratorního testování vybraných oxidačních a sorpčních procesů s modelovým vzorkem vody.

### 3.1 Sorpční testy

Vysokou účinnost odstranění léčiv (Obr. 1) i pesticidních látek (Obr. 2) vykazovaly materiály Filtrasorb 400, Filtracarb CC60 a WG12 s tím, že účinnost se ve většině případů zvyšovala s rostoucí dobou kontaktu. Již po 5 minutách kontaktu byla počáteční suma koncentrací léčiv (30 105 ng/l) odstraněna s účinností cca 81 %, 62 % a 62 %. V případě odstranění počáteční sumy koncentrací pesticidních látek (2 503 ng/l) dosahovaly účinnosti hodnot cca 76 %, 53 % a 56 %. Nejméně účinné byly zeolity, tzn. geopolymerní zeolit A a popílkový zeolit. Přestože byl



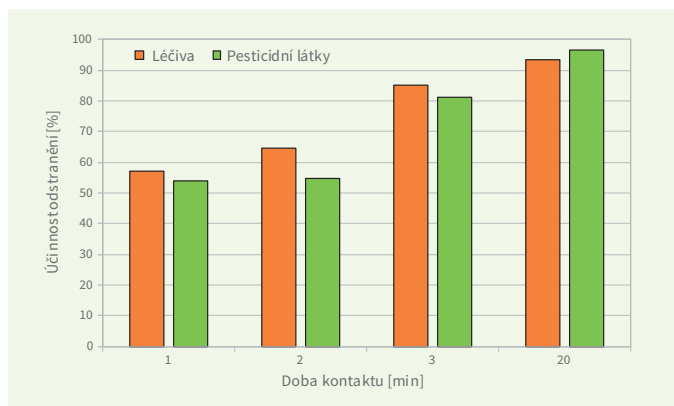
Obr. 1: Účinnost odstranění sumy léčiv sorpcí na GAU a zeolitech



Obr. 2: Účinnost odstranění sumy pesticidních látek sorpcí na GAU a zeolitech

popílkový zeolit méně účinný, vykazoval nejvyšší účinnost při odstraňování metforminu (popílkový zeolit: 83% při 5 minutách kontaktu, 98% při 10 minutách kontaktu; Filtrasorb 400: 33% při 5 i 10 minutách kontaktu).

Granulované aktivní uhlí Filtrasorb 400, které z testovaných materiálů prokázalo nejvyšší účinnost při odstranění pesticidních látek i léčiv, bylo následně vybráno pro sorpční testy s delší dobou kontaktu, resp. 1, 2, 3 a 20 minut. Účinnosti odstranění sumy pesticidních látek i sumy léčiv se vzájemně pohybovaly na podobné úrovni, a s dobou kontaktu se zvyšovaly, viz Obr. 3. Už po první minutě kontaktu byla účinnost v obou případech odstranění vyšší než 50%. Po třech minutách kontaktu se sorpčním materiálem Filtrasorb 400 došlo k cca 80% odstranění, přičemž po dvaceti minutách byly již jak suma léčiv, tak pesticidních látek odstraněna z více jak 90%.

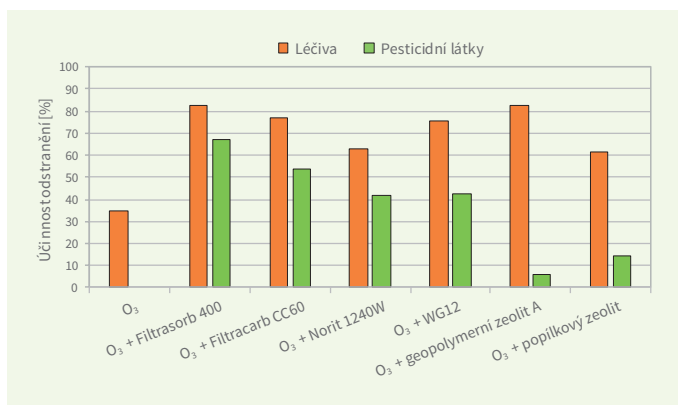


Obr. 3: Účinnost odstranění sumy léčiv a sumy pesticidních látek sorpčním materiálem typu Filtrasorb 400 v závislosti na době kontaktu

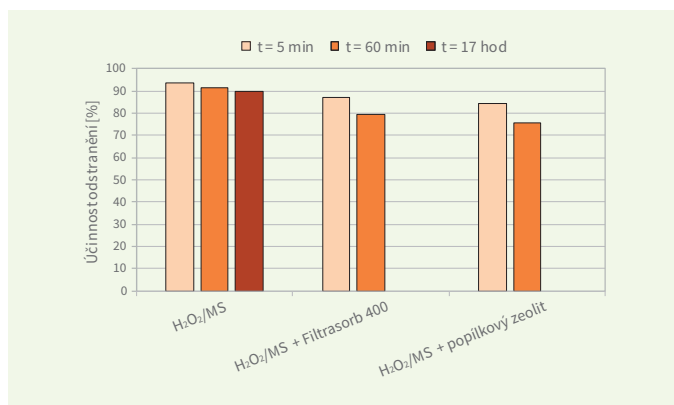
Nutno podotknout, že nové aktivní uhlí disponuje největším sorpčním povrchem, z toho důvodu je i jeho účinnost při prvním použití nejvyšší. S postupným zaplňováním jeho pórů dochází ke snižování jeho účinnosti.

### 3.2 Ozonizace

Samotný proces ozonizace odstranil při koncentraci O<sub>3</sub> 1 mg/l a době vymírání 8 min cca 35% z původní koncentrace léčiv, zatímco pesticidní látky odstraněny nebyly (viz Obr. 4). Účinnost odstranění léčiv i pesticidních látek byla dále významně navýšena sorpčním procesem. V závislosti na použitém sorpčním materiálu vzrostla účinnost odstranění léčiv o 27 až 48% a pesticidních látek o 6 až 67%. Stejně jako u předchozích sorpčních testů je patrné, že neúčinnějším materiálem bylo granulované aktivní uhlí typu Filtrasorb 400. U popílkového zeolitu byla potvrzena vyšší selektivita k metforminu, kdy jeho koncentrace



**Obr. 4:** Účinnost odstranění sumy léčiv a sumy pesticidních látek ozonizací modelového vzorku vody (1 mg/l O<sub>3</sub>, doba vymírání 8 min) s následnou sorpcí na GAU a zeolitech (doba kontaktu 5 min)



**Obr. 5:** Účinnost odstranění sumy léčiv při Fentonově reakci s různou reakční dobou a následnou sorpcí na GAU typu Filtrasorb 400 a popílkovém zeolitu (doba kontaktu 5 min)

byla samotnou sorpcí snížena o cca 91%. Oproti tomu Filtrasorb 400 vykazoval pouze 51% účinnost ve snížení koncentrace metforminu.

### 3.3 Oxidace borem dopovanou diamantovou elektrodou

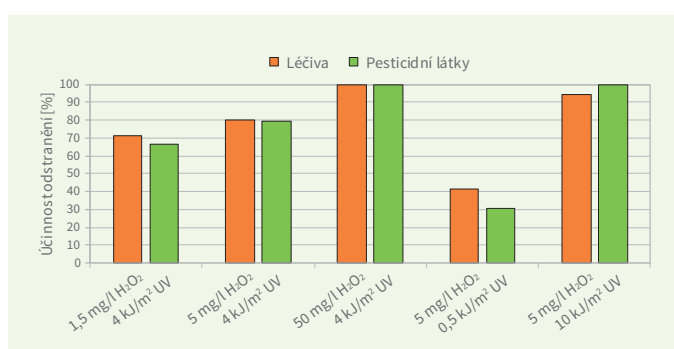
Nejprogresivnější testovanou metodou byla oxidace borem dopovanou diamantovou elektrodou (dále jen BDDE). V průběhu testování byly řešeny problémy s nedostatečnou vodivostí modelového vzorku, která je pro použití elektrody klíčová. Bylo zjištěno, že v případě výrazného zvyšování vodivosti chloridem sodným může docházet k rušení analytického stanovení a znehodnocení vzorků. Nehledě na problémy s vodivostí vykazovala BDDE vysokou účinnost při eliminaci mikropolutantů z modelového vzorku vody, tj. 100% pro sumu léčiv i pesticidních látek, při reakčních podmínkách: cca 30 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro zvýšení vodivosti, 500 mA po dobu dvou hodin. Na testy s modelovou vodou následně navázala spolupráce s odborníky z Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky.

### 3.4 Oxidace pomocí Fentonovy reakce

Pomocí Fentonovy reakce byly účinně odstraňovány všechny látky s výjimkou léčiva ibuprofen. Již při nejnižší reakční době (5 minut) bez následující sorpce byla účinnost odstranění sumy léčiv s výjimkou ibuprofenu cca 99%. S rostoucí reakční dobou bylo pozorováno zvýšení účinnosti, resp. 99% (5 min), 100% (60 min), 100% (17 h). Jednotlivá léčiva, kromě ibuprofenu, byla již samotnou oxidací při reakční době 5 minut odstraňována s účinností >97%. Ibuprofen se pomocí oxidace s reakční dobou 5 min, 60 min a 17 h odstraňoval s účinností od 72 do 84%, přičemž následná sorpce pomocí Filtrasorb 400 a popílkového zeolitu tuto účinnost nenavýšila. Vzhledem k tomu, že všechna léčiva kromě ibuprofenu byla odstraňována s vysokou účinností, je účinnost odstranění sumy koncentrací léčiv na **Obr. 5** významně ovlivněna především problematickým odstraněním ibuprofenu. Nicméně, ibuprofen je poměrně dobře biologicky rozložitelnou látkou, která je aktivacím procesem na čistírnách odpadních vod účinně odstraňována. V případě odstranění sumy pesticidních látek pomocí oxidace byla účinnost již po 5 minutách 100%, tzn. všechny látky byly odstraněny pod mez stanovitelnosti. Po zařazení sorpce na GAU typu Filtrasorb 400 a popílkovém zeolitu s dobou kontaktu 5 minut již nedošlo k významnému navýšení účinnosti, neboť samotná oxidace byla vysoce účinná a zajišťovala cca 100% odstranění sledovaných látek.

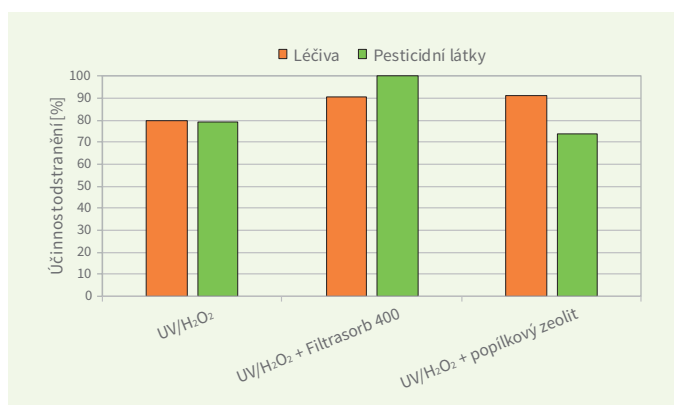
### 3.5 Oxidace peroxidem vodíku v kombinaci s UV zářením

Účinnost odstranění testovaných látek pomocí UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rostla spolu s dávkou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a intenzitou UV záření (viz **Obr. 6**). Účinně byly odstraňovány všechny látky s výjimkou ibuprofenu a metforminu. Nejvyšších účinností při odstranění sumy léčiv i pesticidních látek bylo dosaženo při dávce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 mg/l a dávce UV záření 4 kJ/m<sup>2</sup>, kdy hodnoty v obou



**Obr. 6:** Účinnost odstranění sumy léčiv a sumy pesticidních látek v závislosti na různé dávce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a UV záření

případech dosahovaly cca 100%. Podobně vysoké účinnosti, resp. 95% a 100%, byly získány při reakčních podmínkách H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mg/l a dávce UV záření 10 kJ/m<sup>2</sup>. S ohledem na ekonomickou stránku procesu a jeho účinnost představuje dávka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mg/l a intenzita UV záření 4 kJ/m<sup>2</sup> určitý kompromis, kdy je odstraněno cca 79% sumy koncentrace pesticidních látek a cca 80% sumy koncentrace léčiv. V případě, že byla za oxidaci při těchto reakčních podmínkách zařazena sorpce na GAU typu Filtrasorb 400 s dobou kontaktu 5 minut, účinnost se u pesticidních látek zvýšila o dalších cca 21% a u léčiv o cca 11%. Popílkový zeolit navýšil účinnost odstranění léčiv rovněž o cca 11% (zejména odstraněním metforminu), zatímco účinnost odstranění pesticidních látek navýšena nebyla, viz **Obr. 7**.



**Obr. 7:** Účinnost odstranění sumy léčiv a sumy pesticidních látek dávkováním H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 mg/l) v kombinaci s UV zářením (dávka 4 kJ/m<sup>2</sup>) a následnou sorpcí na GAU typu Filtrasorb 400 a popílkovém zeolitu (doba kontaktu 5 min)

#### 4 Diskuze

Mikropolutanty v odtoku z ČOV představují riziko pro vodní ekosystémy i lidské zdraví, a jejich odstranění je proto nezbytným předpokladem pro zabezpečení dobrého stavu povrchových i podzemních vod, minimalizaci nákladů pro výrobu pitné vody, a opětovné využití vyčištěné odpadní vody např. při epizodách sucha. Literatura uvádí, že některé mikropolutanty je možné alespoň částečně odstranit oxidačními a sorpčními procesy. V této práci jsme slibné oxidační i sorpční procesy ověřovali pro odstraňování směsí léčiv a pesticidů z modelového vzorku s cílem navrhnout nejperspektivnější kombinaci pro zařízení určené k dočištění odtoku z ČOV. Při vzájemném porovnání účinností získaných odlišnými oxidačními procesy je nezbytné brát v úvahu fakt, že výchozí koncentrace jednotlivých analytů, tzn. přidávaných standardních látek, se mírně lišily. Proto byly pro vyhodnocení výsledků zvoleny sumy koncentrací léčiv a pesticidních látek, z nichž byly zároveň vypočteny účinnosti jejich odstranění. Průměrná suma koncentrací testovaných mikropolutantů v modelové vodě ( $25 \pm 10 \mu\text{g/L}$ ) byla cca poloviční oproti sumě koncentrací v odtoku městské ČOV se zamýšleným umístěním jednotky ( $50,6 \mu\text{g/L}$ ).

Z **Tab. 2** je patrné, že borem-dopovaná diamantová elektroda při proudu 500 mA a době zdržení 2 h odstranila léčiva i pesticidní látky pod mez stanovitelnosti. Ačkoli je oxidace pomocí BDDE velice perspektivní s ohledem na účinnost degradace, prozatím není vyřešeno strojní a konstrukční uspořádání technologie v rámci jejího zavedení do praxe. Mechanismus degradace BDDE spočívá především v produkci a uvolnění OH radikálů. Odtok z ČOV je komplexnější matrice než použitá modelová voda, kromě mikropolutantů a neodseparovaných buněk obsahuje též huminové látky a produkty mikrobiálního rozkladu (př. proteiny, nukleové kyseliny, uhlovodíky, tuky) (Shon et al., 2006), které budou též reagovat s OH radikály a jejich přítomnost tak sníží účinnost degradace mikropolutantů, podobně jako u každého neselektivního oxidačního procesu (př.  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , Fenton). Konkrétně v jedné studii přídavek 1 mg/l huminové kyseliny snížil reakční konstantu BDDE o 50 % (Lebik-Elhadi et al., 2018). Mezi zásadní parametry BDDE patří koncentrace elektrolytu, která byla v naší studii pro účely BDDE nastavena na 30 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , což je hodnota alespoň o řád vyšší než v typickém odtoku z ČOV. Z toho důvodu bude klíčovou podmínkou pro budoucí aplikaci metody v reálných podmínkách snížení požadované vodivosti pro úspěšný průběh reakce, tzn. nalezení takového uspořádání technologie, které bude poskytovat požadované účinnosti odstranění mikropolutantů při vodivosti běžné v odpadních vodách. Méně příznivou kinetiku v reálných podmínkách je možné alespoň částečně vykompenzovat delší dobou zdržení nebo zvýšením proudu (McBeath et al., 2019).

Vysokých účinností odstranění léčiv i pesticidních látek (> 90 %) bylo dosaženo i Fentonovou reakcí (**Tab. 2**, 0,8 g/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0,924 g/l Mohrovy soli,  $t = 5 \text{ min}$ , 60 min, 17 h), podobně jako v literatuře (Hou et al., 2019; Mackulak et al., 2015), nicméně přídavek Mohrovy soli ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nezbytný pro reakci, zvyšuje provozní náklady a zatěžuje upravovanou vodu dalšími chemikáliemi, což by negativně ovlivnilo další využití vody, a proto nebyla Fentonova reakce zvolena pro testování v reálných podmínkách. Fentonova reakce spočívá v oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$  peroxidem vodíku, přičemž dochází k produkci OH radikálů.

Proces  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  (50 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 4 kJ/m<sup>2</sup> UV, 5 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 10 kJ/m<sup>2</sup> UV) v této studii také dosáhl na vysokou účinnost odstranění léčiv a pesticidů (> 90 %), podobně jako v literatuře (Kruithof et al., 2007; Matafona a Batoev, 2017). Jde o proces založený též na produkci OH radikálů, který se běžně využívá ve vodárenství a je proto z hodnocených procesů nejlépe aplikovatelný. Při jeho aplikaci nedochází ke generování plynu ani znečišťování upravované vody dalšími chemikáliemi, a nejvýhodnější je proto z hlediska aplikačního i ekonomického.

Významného odstranění léčiv i pesticidních látek může být dosaženo v kombinaci oxidačního procesu s následnou sorpcí na granulovaném aktivním uhlí. Doporučená doba kontaktu s GAU pro odstranění

mikropolutantů je 10 až 15 min. V rámci laboratorních experimentů byla odzkoušena doba kontaktu 5 a 10 min. Ze zvolených typů GAU bylo nejvyšší účinnosti dosahováno u materiálu Filtrasorb 400. Již při době kontaktu 5 min bylo dosaženo cca 81% odstranění léčiv a cca 76% odstranění pesticidních látek. S prodloužením doby kontaktu o 5 minut byla účinnost zvýšena o dalších cca 10%. Obdobné výsledky uvádí ve studii Golovko et al., kde byla testována účinnost odstranění 6 zvolených léčiv pro dobu kontaktu 6 min a 18 min, přičemž delší doba kontaktu byla o cca 20 % účinnější (Golovko et al., 2020). V kombinaci s předřazeným procesem  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  (5 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 4 kJ/m<sup>2</sup> UV) pak bylo dosaženo 91% odstranění léčiv a 100% odstranění pesticidních látek. Problematickou látkou, která nebyla žádným testovaným typem GAU účinně odstraňována, byl metformin (účinnost po 5 min doby kontaktu 9–40 %). Výsledek potvrzuje také studie Choe et al. (2022), kteří uvádí 30% účinnost odstranění metforminu pomocí materiálu Filtrasorb 400, a to z původní koncentrace 100 ng/l při teplotě 25 °C a době kontaktu 100 s. Nicméně v rámci provedených testů byla zjištěna vysoká selektivita metforminu k popílkovému zeolitu, kdy bylo odstraněno 83% původní koncentrace při době kontaktu 5 min.

**Tabulka 2:** Porovnání testovaných oxidačních procesů z hlediska jimi dosažených účinností při odstranění sumy koncentrací léčiv a pesticidních látek (pozn.:  $t_{\text{vym}}$  – vymírací doba ozonu)

Testované oxidační procesy	Reakční podmínky	Účinnost odstranění léčiv	Účinnost odstranění pesticidních látek
Ozonizace	1 mg/l $\text{O}_3$ , $t_{\text{vym}} = 8 \text{ min}$	34,5%	0,0%
Borem dopovaná diamantová elektroda	30 g/l $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 500 mA, $t = 2 \text{ h}$	100%	100%
Fentonova reakce	0,8 g/l $\text{H}_2\text{O}_2$ + 0,924 g/l MS, $t = 5 \text{ min}$	93,5%	100%
	0,8 g/l $\text{H}_2\text{O}_2$ + 0,924 g/l MS, $t = 60 \text{ min}$	91,2%	100%
	0,8 g/l $\text{H}_2\text{O}_2$ + 0,924 g/l MS, $t = 17 \text{ h}$	89,8%	100%
$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	1,5 mg/l $\text{H}_2\text{O}_2$ + 4 kJ/m <sup>2</sup> UV	71,1%	66,8%
	5 mg/l $\text{H}_2\text{O}_2$ + 4 kJ/m <sup>2</sup> UV	80,1%	79,3%
	50 mg/l $\text{H}_2\text{O}_2$ + 4 kJ/m <sup>2</sup> UV	99,8%	100,0%
	5 mg/l $\text{H}_2\text{O}_2$ + 0,5 kJ/m <sup>2</sup> UV	41,5%	30,5%
	5 mg/l $\text{H}_2\text{O}_2$ + 10 kJ/m <sup>2</sup> UV	94,6%	100,0%

Na základě provedených laboratorních testů byla pro ověření technologie v reálných podmínkách vybrána kombinace oxidačního procesu  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  s následnou sorpcí na GAU příp. směsí GAU a popílkového zeolitu. Jako výchozí parametry byly vybrány dávka  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 mg/l a dávka UV záření 4 kJ/m<sup>2</sup>, které budou během provozu zařízení optimalizovány.

#### 5 Závěr

V rámci řešení projektu „Vývoj technologie pro eliminaci vnosu mikropolutantů a genů rezistence na antibiotika do životního prostředí a lidského organismu“ podpořeného Technologickou agenturou České republiky byla v první etapě laboratorně testována účinnost odstranění mikropolutantů z modelových vzorků vod s využitím vybraných oxidačních a sorpčních procesů. Vynikající účinnost odstranění sumy sledovaných mikropolutantů vykazovala při daných reakčních podmínkách Fentonova reakce (léčiva cca 94%, pesticidní látky 100%) a oxidace hydroxylovými radikály generovanými borem dopovanou

diamantovou elektrodou (léčiva i pesticidní látky 100 %). Proces založený na dávkování peroxidu vodíku a UV záření vykazoval účinnosti nižší. Nicméně s přihlédnutím k ekonomickým i provozním parametrům a k míře zatížení vody dalšími chemickými látkami byl pro následné testování v reálných podmínkách zvolen pokročilý oxidační proces kombinující dávkování  $H_2O_2$  a UV záření s následným sorpčním stupněm na granulovaném aktivním uhlí, příp. směsi s popílkovým zeolitem. Na základě laboratorních experimentů byla stanovena optimální dávka  $H_2O_2$  5 mg/l a intenzita UV záření 4 kJ/m<sup>2</sup>. U takto zvolených parametrů vykazoval proces UV/ $H_2O_2$  s následnou sorpcí na GAU u modelového vzorku účinnosti odstranění sumy léčiv 91 % a odstranění sumy pesticidních látek cca 100 %, což je velmi slibné pro odstraňování mikropolutantů z odtoku ČOV.

## 6 Poděkování

Príspevek vznikl za finanční podpory Technologické agentury České republiky v rámci projektu TJ02000139 – *Vývoj technologie pro eliminaci vnosu mikropolutantů a genů rezistence na antibiotika do životního prostředí a lidského organismu* podpořeného v programu na podporu aplikovaného výzkumu ZÉTA.

## Literatura

- Golovko, O.; de Brito Anton, L.; Cascone, C.; Ahrens, L.; Lavonen, E.; Köhler, S. J., 2020. *Sorption characteristics and removal efficiency of organic micropollutants in drinking water using granular activated carbon (GAC) in pilot-scale and full-scale tests*. *Water* 12(7), 2053. <https://doi.org/10.3390/w12072053>
- Hou, J.; Chen, Z.; Gao, J.; Xie, Y.; Li, L.; Qin, S.; Wang, Q.; Mao, D.; Luo, Y., 2019. *Simultaneous removal of antibiotics and antibiotic resistance genes from pharmaceutical wastewater using the combinations of up-flow anaerobic sludge bed, anoxic-oxic tank, and advanced oxidation technologies*. *Water Research* 159, 511–520. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.034>
- Choe, H.-S.; Kim, K. Y.; Oh, J.-E.; Kim, J.-H., 2022. *Parallel study on removal efficiency of pharmaceuticals and PFASs in advanced water treatment processes: Ozonation, GAC adsorption, and RO processes*. *Environmental Engineering Research* 27(1), 200509. <https://doi.org/10.4491/eer.2020.509>
- Jálová, V.; Jarošová, B.; Bláha, L.; Giesy, J. P.; Ocelka, T.; Grabic, R.; Jurčíková, J.; Vrana, B.; Hilscherová, K., 2013. *Estrogen-, androgen- and aryl hydrocarbon receptor mediated activities in passive and composite samples from municipal waste and surface waters*. *Environment International* 59, 372–383. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.024>
- Kim, M.-K.; Zoh, K.-D., 2016. *Occurrence and removals of micropollutants in water environment*. *Environmental Engineering Research* 21(4), 319–332. <https://doi.org/10.4491/eer.2016.115>
- Kruithof, J. C.; Kamp, P. C.; Martijn, B. J., 2007. *UV/ $H_2O_2$  treatment: A practical solution for organic contaminant control and primary disinfection*. *Ozone: Science & Engineering* 29(4), 273–280. <https://doi.org/10.1080/01919510701459311>
- Lebik-Elhadi, H.; Frontistis, Z.; Ait-Amar, H.; Amrani, S.; Mantzavinos, D., 2018. *Electrochemical oxidation of pesticide thiamethoxam on boron doped diamond anode: Role of operating parameters and matrix effect*. *Process Safety and Environmental Protection* 116, 535–541. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.021>
- Luo, Y.; Guo, W.; Ngo, H. H.; Nghiem, L. D.; Hai, F. I.; Zhang, J.; Liang, S.; Wang, X. C., 2014. *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment*. *Science of The Total Environment* 473–474, 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Mackuľak, T.; Nagyová, K.; Faberová, M.; Grabic, R.; Koba, O.; Gál, M.; Birošová, L., 2015. *Utilization of Fenton-like reaction for antibiotics and resistant bacteria elimination in different parts of WWTP*. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 40(2), 492–497. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.07.002>
- Matafonova, G.; Batoev, V., 2017. *Comparison of energy requirements for removal of organic micropollutants from lake water and wastewater effluents by direct UV and UV/ $H_2O_2$  using excilamp*. *DWT* 85, 92–102. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21245>
- McBeath, S. T.; Wilkinson, D. P.; Graham, N. J. D., 2019. *Application of boron-doped diamond electrodes for the anodic oxidation of pesticide micropollutants in a water treatment process: a critical review*. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 5(12), 2090–2107. <https://doi.org/10.1039/C9EW00589G>
- Miklos, D. B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K. G.; Drewes, J. E.; Hübner, U., 2018. *Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review*. *Water Research* 139, 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- Rodriguez-Narvaez, O. M.; Peralta-Hernandez, J. M.; Goonetilleke, A.; Bandala, E. R., 2017. *Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review*. *Chemical Engineering Journal* 323, 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Shon, H. K.; Vigneswaran, S.; Snyder, S. A., 2006. *Effluent organic matter (EfOM) in wastewater: constituents, effects, and treatment*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36(4), 327–374. <https://doi.org/10.1080/10643380600580011>
- Sirés, I.; Brillas, E.; Oturan, M. A.; Rodrigo, M. A.; Panizza, M., 2014. *Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review*. *Environ Sci Pollut Res* 21(14), 8336–8367. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>
- Sousa, J. C. G.; Ribeiro, A. R.; Barbosa, M. O.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. T., 2018. *A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines*. *Journal of Hazardous Materials* 344, 146–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>