



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ**

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

**VLIV TECHNOLOGICKÝCH PROCESŮ NA OBSAH
PRIORITNÍCH KONTAMINANTŮ V ČISTÍRNÁCH
ODPADNÍCH VOD**

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PROCESSES ON THE CONTENT OF PRIORITY CONTAMINANTS IN
WASTEWATER TREATMENT PLANTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Iva Mikulíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0957/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Iva Mikulíková	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Vliv technologických procesů na obsah prioritních kontaminantů v čistírnách odpadních vod

Zadání diplomové práce:

Na základě rešerše budou zvoleny analyty a současně budou vybrány vhodné ČOV.

Hlavním cílem této práce je prokázat, zda použité technologie na ČOV přispěje k eliminaci polutantů z matrice.

Termín odevzdání diplomové práce: 19.5.2016

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Iva Mikulíková
Student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Voda představuje jednu z nejrozšířenějších látek na Zemi a je nezbytnou součástí našeho života. Její znečištění má dopad na celý ekosystém.

Polybromované difenylethery jsou syntetické perzistentní organické polutanty používané jako retardéry hoření v různých komerčních a domácích produktech.

Předložená práce je zaměřena na posouzení míry odstranění PBDEs na čistírnách odpadních vod (ČOV) s různými technologickými procesy čištění. Vzorby byly odebrány na tři ČOV v Jihomoravském kraji, a to na ČOV Brno – Modřice, ČOV Mikulov a ČOV na VFU Brno.

ABSTRACT

Water is one of the most abundant substances on Earth and it is an essential part of our lives. Its pollution has an impact on the whole ecosystem.

Polybrominated diphenyl ethers are synthetic persistent organic pollutants used as flame retardants in various commercial and household products.

This thesis is focused on assessing the degree of elimination of PBDEs in wastewater treatment plants with different technological processes of purification. The samples were collected in the three wastewater treatment plants in the south-moravian region, that means WTP Brno – Modřice, WTP Mikulov and WTP in VFU Brno.

KLÍČOVÁ SLOVA

voda, čištění odpadních vod, polybromované difenylethery, extrakce na pevné fázi, plynová chromatografie

KEYWORDS

water, wastewater treatment, polybrominated diphenyl ethers, solid phase extraction, gas chromatography

MIKULÍKOVÁ, I. *Vliv technologických procesů na obsah prioritních kontaminantů v čistírnách odpadních vod*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 74 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem citovala správně a úplně. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT v Brně.

.....
podpis studenta

Poděkování

Ráda bych poděkovala prof. RNDr. Miladě Vávrové CSc. za odborné vedení a pomoc při zpracování mé diplomové práce. Také bych chtěla poděkovat Ing. Václavovi Chytilovi a Ing. Tereze Švestkové za cenné rady a účinnou pomoc při měření experimentální části mé práce.

OBSAH:

1. Úvod	8
2. Voda	9
2.1. Struktura	9
2.2. Fyzikálně – chemické vlastnosti	9
2.2.1. Dipólový moment	10
2.2.2. Hustota vody	11
2.2.3. Povrchové napětí	11
2.2.4. Organoleptické vlastnosti	11
2.3. Druhy vod	14
2.3.1. Atmosférické vody	15
2.3.2. Povrchové vody	15
2.3.3. Podzemní vody	15
2.3.4. Pitná voda	16
2.3.5. Užitková voda	16
2.3.6. Provozní voda	16
2.4. Odpadní voda	17
2.4.1. Splašková	17
2.4.2. Průmyslová	17
2.4.3. Dešťová	17
2.4.4. Balastní	18
3. Čistírna odpadních vod (ČOV)	19
3.1. Předčištění a mechanické čištění	19
3.1.1. Lapáky, česle a síta	19
3.1.2. Usazovací nádrž	19
3.2. Biologické čištění	20
3.2.1. Aktivace	20
3.2.2. Biofilmové reaktory	21
4. Sledované čistírny odpadních vod	22
4.1. Modřice	22
4.1.1. Mechanické předčištění	22
4.1.2. Biologické čištění	22
4.1.3. Kalové hospodářství	22

4.2.	Mikulov.....	23
4.2.1.	Mechanické předčištění.....	24
4.2.2.	Biologické čištění.....	24
4.3.	ČOV na VFU Brno	25
5.	Polybromované difenylethery.....	27
5.1.	Struktura	27
5.2.	Fyzikálně – chemické vlastnosti.....	27
5.3.	Výroba	29
5.4.	Použití v průmyslu.....	30
5.5.	Cesty vstupu do životního prostředí	31
5.5.1.	Ovzduší.....	32
5.5.2.	Voda a sediment	33
5.5.3.	Živé organismy.....	33
5.6.	Toxicita.....	33
5.6.1.	Neurotoxicita.....	34
5.6.2.	Thyrototoxicita	34
6.	Izolace analytů	36
6.1.	Extrakce	36
6.1.1.	Kapalina – kapalina	36
6.1.2.	Extrakce na pevné fázi (SPE).....	36
6.1.3.	Ultrazvuková extrakce (USE)	37
6.1.4.	Tlaková extrakce rozpouštědlem.....	37
6.2.	Přečištění.....	37
6.2.1.	Sloupcová chromatografie.....	37
7.	Stanovení PBDEs	39
7.1.	Plynová chromatografie.....	39
7.1.1.	Mobilní fáze – nosný plyn.....	39
7.1.2.	Injektor	40
7.1.3.	Kolona	40
7.1.4.	Detektor.....	40

8. Experimentální část	41
8.1. Použité chemikálie a standardy	41
8.2. Laboratorní přístroje a sklo	42
8.3. Technické plyny	42
8.4. Příprava standardů.....	42
8.5. Odběr vzorků.....	42
8.6. Postup práce s reálnými vzorky	42
8.6.1. Odpadní voda	42
8.6.2. Odvodněný kal	43
8.7. Plynová chromatografie	45
8.7.1. Parametry měření	46
8.8. Diskuse a výsledky.....	46
8.8.1. Optimalizace extrakce na pevné fázi	46
8.8.2. Mez detekce a kvantifikace.....	51
8.8.3. Koncentrace analytů ve vzorcích odpadní vody	55
8.8.4. Koncentrace analytů ve vzorcích kalu	58
9. Závěr.....	61
10. Literární zdroje	62
11. Zkratky	66
12. Seznam obrázků:	67
13. Seznam příloh:.....	68
14. Přílohy:.....	69

1. ÚVOD

Polybromované difenylethery jsou syntetické látky ze skupiny perzistentních organických polutantů používané od šedesátých let dvacátého století. Vzhledem ke svým samozhášecím vlastnostem slouží jako retardéry hoření v různých komerčních a domácích produktech, včetně textilu, nábytku a elektronického zařízení.

PBDEs jsou komerčně dostupné ve třech technických směsích, a to jako penta-, okta- a dekabromované difenylethery. Protože směsi obsahující penta-PBDEs a okta-PBDEs se vyznačují vysokou volatilitou a bioakumulací v biotickém prostředí, bylo jejich používání zakázáno v Evropské unii a Severní Americe již od roku 2004. Možná degradace deka-PBDEs na méně substituované kongenery byla hlavním důvodem, proč v roce 2013 bylo jeho používání v EU zakázáno.

PBDEs jsou do výrobků přidávány pouze jako aditivní látky. Nejsou chemicky vázány na produkty, a proto se během výroby, použití i likvidace výrobků, v nichž jsou obsaženy, mohou z nich uvolňovat.

Čistírný odpadních vod (ČOV) jsou schopny zachytit určité množství PBDEs obsažených v komunální a průmyslové odpadní vodě. Míra odstranění však závisí na použité technologii čištění i na vlastnostech odpadní vody. Značné množství kontaminantů však zůstává v přečištěné odpadní vodě, která je vypouštěna do recipientu. Tímto způsobem se ČOV stává závažným zdrojem znečištění těmito látkami pro vodní ekosystém. Odstraněné kontaminanty se dostávají do kalu, který je dále zpracováván a stává se proto rovněž možným zdrojem znečištění ŽP těmito polutanty. Kal je často používán v zemědělství jako hnojivo bohaté na organické látky, případně ho lze použít do stavebních materiálů. Pokud ho nelze aplikovat v zemědělství ani ve stavebnictví, je zlikvidován spaláním nebo skládkováním.

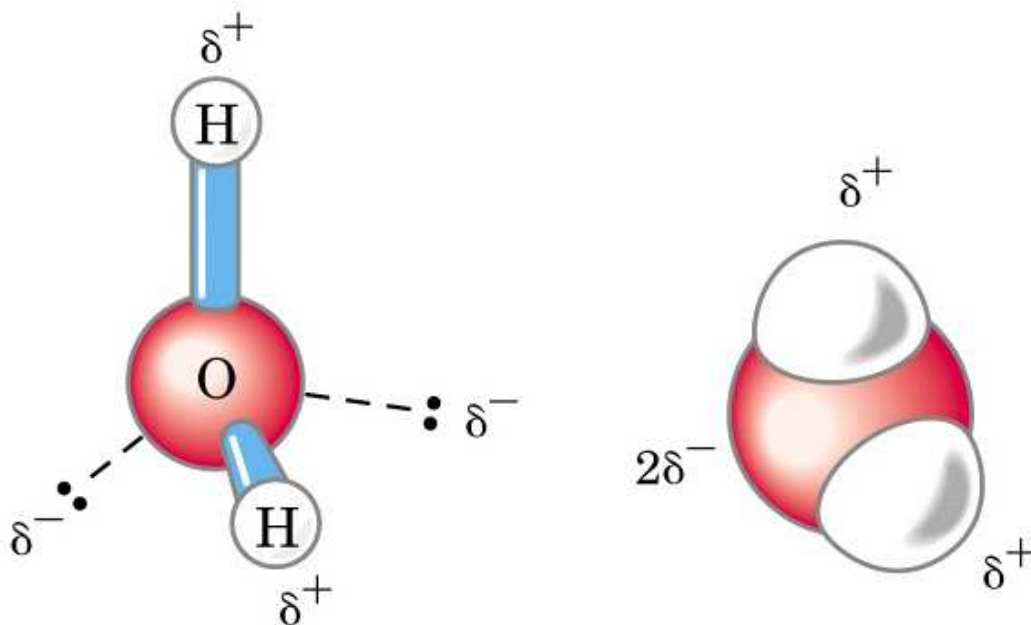
Tato diplomová práce je zaměřena na stanovení obsahu PBDEs v odpadních vodách a na posouzení míry jejich odstranění na čistírnách odpadních vod s různými technologickými procesy čištění.

2. VODA

2.1. Struktura

Voda je nejrozšířenější tekutinou na Zemi a také jednou z nejdůležitějších látek pro živé organismy. Vyskytuje se ve skupenství pevném, kapalném a plynném. Z hlediska chemické struktury je tvořena dvěma atomy vodíku a jedním atomem kyslíku. Kyslík představuje centrální atom, ke kterému jsou připojeny dva atomy vodíku a dva elektronové páry. To je dáno tím, že kyslík disponuje šesti valenčními elektrony, z nichž dva mohou vytvořit jednu vazbu s každým ze dvou atomů vodíku. Zbylé čtyři elektrony představují dva volné elektronové páry bez vazby. Celkem se kolem atomu kyslíku vyskytuje osm elektronů uspořádaných do čtyř párů směřujících do vrcholů pravidelného čtyřstěnu [1, 2].

Na základě teorie VSEPR (z anglického názvu Valence Shell Electron Pair Repulsion), sloužící k určení tvaru molekuly, je tvar molekuly odvozen od pravidelného čtyřstěnu, jak je znázorněno na obrázku 1. Atomy vodíku leží ve dvou vrcholech a do zbylých dvou vrcholů směřují volné elektronové páry. Volné elektronové páry se odpuzují, přičemž se v prostoru rozmísťují co nejdále od sebe, aby zaujaly pozici s minimální energií. Molekula vody má proto lomený tvar [1, 2].



Obrázek 1: Struktura vody [3]

2.2. Fyzikálně – chemické vlastnosti

Z chemického hlediska je voda tvořena jedním atomem kyslíku a dvěma atomy vodíku. Kyslík je v přírodě zastoupen více izotopy, a to ^{14}O , ^{15}O , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O a ^{19}O . Z uvedených izotopů patří pouze izotopy ^{16}O , ^{17}O a ^{18}O mezi stabilní izotopy a proto pouze tyto izotopy mohou být součástí molekuly vody. Mezi stabilní izotopy vodíku patří ^1H a ^2H (D). Existuje celkem devět možností stavby molekuly vody. Nejčastější molekulou v přírodní vodě je molekula $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$. Izotopové složení vody není stálé. Při změnách složení dochází k jeho změnám. To je dáno tím, že tlak nasycených par D_2^{16}O je nižší než u $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$

a $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$. To znamená, že při odpařování se voda obohacuje o izotopy D a ^{18}O , avšak při kondenzaci je tomu naopak. Tato skutečnost má velký vliv na izotopové složení povrchových a atmosférických vod, protože jejich složení závisí na klimatických podmínkách [4].

Přehled základních fyzikálně – chemických vlastností vody je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: Fyzikálně – chemické vlastnosti vody [4]

Fyzikálně - chemické konstanty čisté vody		
Konstanta	Jednotka	Hodnota
Hustota při 25°C	kg/m ³	997,1
Maximální hustota	kg/m ³	1000,0
Bod varu při tlaku 101 325 Pa	°C	100,0
Bod tuhnutí při tlaku 101 325 Pa	°C	0,000
Relativní permitivita při 25°C	-	78,25
Dynamická viskozita při 25°C	mPa.s	0,890
Povrchové napětí při 25°C	mN/m	71,96
Tlak nasycených par při 25°C	Pa	3169,0
Index lomu při 20°C; 589,3 nm	-	1,333
Kritický tlak	MPa	22,13
Kritická teplota	K	647,4
Kritická teplota	°C	374,2
Standardní molární entalpie	kJ/mol	-285,8
Standardní molární Gibbsova energie	kJ/mol	-237,1
Standardní molární entropie	kJ/mol	69,95
Měrné teplo tání	kJ/kg	333,7
Měrné výparné teplo	kJ/kg	2255,5
Měrná izobarická tepelná kapacita při 25°C	J/kg.K	4182,5
Měrné výparné teplo	kJ/kg	2255,5
Měrná izobarická tepelná kapacita při 25°C	J/kg.K	4182,5

2.2.1. Dipólový moment

K nejdůležitějším vlastnostem vody patří její dipólový charakter, který je posuzován na základě rozdílných elektronegativit atomů vodíku a kyslíku a je příčinou polárního charakteru molekuly vody.

Kyslík patří mezi prvky s nejvyšší elektronegativitou a proto je schopen si k sobě přitáhnout oba zmíněné elektrony sdílené vazbou s vodíkem. Dochází tak k nerovnoměrnému rozložení náboje a vzniká dipólový moment. Atom kyslíku získává částečný neboli parciální záporný náboj a vodíkový atom získává parciální kladný náboj. Pokud se tímto způsobem nabitý atom vodíku dostane do blízkosti dalšího atomu s vyšší elektronegativitou, začnou působit přitažlivé síly a dojde k vytvoření vodíkového můstku

mezi atomem vodíku a elektronegativním atomem. Vodíkový můstek není chemickou vazbou, ale pouze slabou vazebnou interakcí mezi atomy.

Vodíkový můstek, tvar molekuly a polarita vazby mezi kyslíkem a vodíkem mají za následek řadu unikátních vlastností vody, kterými jsou například neobvykle vysoká teplota tání a varu, rozpouštění polárních látek a některých solí a také zvyšování objemu při tuhnutí [2, 4].

2.2.2. Hustota vody

Se zmíněnými vlastnostmi souvisí i charakteristická hustota vody. Hustota kapalně vody se se zvyšující teplotou od 0°C zvyšuje a při teplotě 3,98°C dosahuje maximální hodnoty 1000 kg/m³. Při dalším zvyšování teploty již hustota klesá a při teplotě odpovídající bodu varu 100°C nabývá hodnoty 958,4 kg/m³. Vzhledem k této anomálii proto nedochází k promrzání vody v nádržích až ke dnu, čímž je umožněno přežití vodních organismů [5].

2.2.3. Povrchové napětí

Další důležitou vlastností vody je její povrchové napětí vznikající na rozhraní mezi kapalinou a plynem. Povrchové napětí vzniká v důsledku vzájemného přitahování molekul vody. Jeho hodnota se se zvyšující teplotou snižuje. Hodnota povrchového napětí vody je při teplotě 25°C přibližně 72 mN/m. Voda se v důsledku toho chová tak, jako by měla na svém povrchu tenkou pružnou blanku schopnou udržet malé částičky a drobné organismy. Vyšší povrchové napětí je příčinou kapilárních jevů, z nichž můžeme jmenovat například vztlakovost vody v půdních kapilárách, smáčecí schopnost atd. Naopak při snížení povrchového napětí dochází při aeraci na biologických čistírnách k pěnění. Nízké povrchové napětí působí nepříznivě i na život vodních organismů [4].

2.2.4. Organoleptické vlastnosti

Důležitou součástí fyzikálně - chemických vlastností jsou i organoleptické vlastnosti vody. Patří sem teplota, barva, zákal, pach a chuť.

Teplota

Teplota patří k významným ukazatelům vlastností vody. Je důležitým faktorem ovlivňujícím chemické rovnováhy ve vodách, rychlost biochemických pochodů, rozpustnost kyslíku, samočištění povrchových vod apod. Rozsah hodnot kolísá v závislosti na druhu vody.

Podzemní vody mívají v průběhu roku přibližně konstantní teplotu, která se pohybuje kolem 10°C. Vyšších hodnot dosahují minerální, případně termální vody.

Teplota povrchových vod se mění v průběhu celého roku. Značné rozdíly jsou i mezi teplotami během dne a v noci. U povrchových vod je teplota významným faktorem pro průběh samočistících procesů. Bylo prokázáno, že čím nižší je teplota vody, tím nižší je i rychlost samočistících procesů.

Optimální teplota pitné vody se pohybuje v rozmezí 8 až 12°C. Voda s vyšší teplotou než je 15°C již neosvěžuje a voda o teplotě pod 5°C může způsobit poškození gastrointestinálního traktu [2, 4, 6].

Barva

Barva vody může být definována jako optická vlastnost vyvolávající změnu spektrálního složení procházejícího viditelného světla. Může být přirozeného nebo antropogenního původu. Zbarvení přírodních vod je způsobeno huminovými látkami, železem, fytoplanktonem a jílem. Proto se rozlišuje barva zdánlivá a barva skutečná. Barva zdánlivá je vyvolána koloidními a nerozpuštěnými suspendovanými látkami a lze ji odstranit filtrací. Barva skutečná je způsobena rozpuštěnými látkami a nelze ji odstranit filtrací.

Barva voda bývá spojována s hodnotou pH a oxidačně – redukčním potenciálem. Mnohá barviva podléhají oxidačně – redukčním reakcím vedoucím ke změně zbarvení. Například thiazinové barvivo methylenová modř se po vyčerpání kyslíku a redukci dusitanů a dusičnanů odbarvuje [2, 4, 6].

Tabulka 2: Intervaly vlnových délek monochromatického záření [4]

Vlnová délka [nm]	Barva
400 - 435	fialová
435 - 480	modrá
480 - 490	zelenomodrá
490 - 500	modrozelená
500 - 560	zelená
560 - 580	zelenožlutá
580 - 595	žlutá
595 - 605	oranžová
605 - 730	červená
730 - 760	purpurová

Zákal

Zákalem je myšleno snížení průhlednosti vody nerozpuštěnými a koloidními látkami anorganického i organického původu. U povrchových vod je zákal způsoben jílovými materiály, oxidem křemičitým, hydratovanými oxidy železa a manganu, organickými koloidy, bakteriemi a planktonem. Zákal podzemních vod způsobují zejména organické látky [2].

Pach

Zápach vzniká v důsledku přítomnosti těkavých látek různého charakteru působících na naše čichové buňky. Látky způsobující zápach mohou být přirozenou součástí vody, což je například sulfan obsažený v minerální vodě.

Další možností jsou látky biologického původu vznikající životní činností a odumíráním rostlin, řas, bakterií, plísní, hub a prvků přítomných ve vodě.

Mohou to však být i látky obsažené ve splaškových a průmyslových odpadních vodách. Vody z městských sídlišť zapáchají především rozkladnými procesy fekálií, tuků a proteinů. Průmyslové odpadní vody přinášejí zápach charakteristický pro daný druh výroby. Nejznámějšími pachově závadnými látkami jsou zejména produkty

petrochemického průmyslu, tj. estery, alkoholy, ethery, alifatické kyseliny, chlorované uhlovodíky a thioly.

Specifický zápach může voda získat i v průběhu technologické úpravy. Vše záleží na vlastnostech vody před úpravou, technologickém postupu a způsobu zabezpečení [2, 4, 6].

Příklady druhů pachů a jejich hodnocení jsou uvedeny v tabulce 3 a 4.

Tabulka 3: Přehled stupňů pachu pitné a povrchové vody [6]

Stupně pachu pitné a povrchové vody			
Stupeň	Charakteristika	Pitná voda	Povrchová voda
0	žádný	nelze zjistit	nelze zjistit
1	velmi slabý	zjistitelný pouze školenou osobou	nepostřehnutelný, zjistitelný pouze školenou osobou
2	slabý	zjistitelný i spotřebitelem, pokud je na něj upozorněn	zjistitelný i neodborníkem, pokud je na něj upozorněn
3	znatelný	zjistitelný, může způsobit nechut' k vodě	zjistitelný, může vyvolat negativní hodnocení vody
4	zřetelný	způsobující pozornost a tím i nechut' k vodě	způsobující pozornost
5	velmi silný	silný, činící vodu nezpůsobilou k pití	silný, znehodnocující jakost vody

Tabulka 4: Příklady druhů pachu vody [6]

Příklady druhů pachu s popisem	
Druh pachu	Popis pachu (pach po ...)
rybina	<i>Uroglenopsis, Dinobryon</i>
vepři	<i>Anabaena</i>
rašelinný	po rašelině
septik	po močůvce
sirnatý	po sulfanu nebo zkažených vejcích
travní	po travní řezance
zemitý	po vlhké zemi
květinový	po pelargoniích, fialkách, vanilce
chlorový	volný chlor
medicinální	po fenolu a trijodmethanu
odpudivý	(výrazně nepříjemný)
plísňový	po hnijící slámě

Chut'

Chut' vody je úzce spjata s jejím pachem. Může být podmíněna obsahem látek přirozeně se vyskytujících ve vodě nebo látkami způsobujícími její znečištění. Rozlišují se čtyři základní chutě, a to sladká, slaná, kyselá a hořká. Sladkou chut' vody vyvolávají sacharidy,

slanou chlorid sodný, kyselou kyseliny a hořkou chuť vyvolávají například živice a alkaloidy.

Chuťové vlastnosti vody jsou ovlivněny především koncentrací vápníku, hořčíku, železa, manganu, zinku, mědi, hydrogenuhličitanů, chloridů, síranů a oxidu uhličitého. Pro optimální chuťové vlastnosti vody je velmi důležitá hodnota pH, která leží v rozmezí asi 6,5 až 7,5.

Pro příjemnou a osvěžující chuť vody je významný látkový poměr mezi kationty vápníku a hořčíku a koncentrací hydrogenuhličitanů, chloridů a síranů. Například voda s vyšší koncentrací hořčíku a síranů získává nahořklou chuť [2, 4].

Jednotlivé stupně a druhy chuti hodnotící se u vody jsou uvedeny v tabulce 5 a 6.

Tabulka 5: Stupně intenzity chuti [6]

Stupně intenzity chuti	
Stupeň	Charakteristika
0	žádná charakteristika
1	sotva znatelná intenzita na jazyku po vyprázdnění úst
2	znatelná intenzita bez doznívání po vyprázdnění úst
3	dobře znatelná intenzita s krátkým i dlouhým dozníváním po vyprázdnění úst
4	silná intenzita v celé ústní dutině se silným a dlouhým dozníváním po vyprázdnění úst
5	extrémní intenzita v celé ústní dutině s velmi silným až bolestivým vjemem, který okamžitě otupí receptory

Tabulka 6: Slovní popis chuti vody [6]

Slovní hodnocení chuti pitné vody	
nasládlá, sladká	osvěžující
slaná	tvrdá
nakyslá, kyselá	mýdlovitá, louhovitá
nahořklá, hořká	zemitá
svíravá	zatuchlá
trpká	plísňová
mdlá	dřevitá
železitá, kovová	po trávě, řasách, listech
po produktech chlorace	bahnitá, po rybách
medicinální, po dezinfekci	po vápně
po plastech, pryži	po chemikáliích, ropných látkách

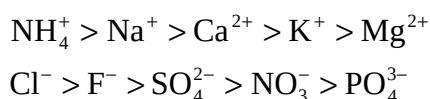
2.3. Druhy vod

Druhy vod lze rozdělit podle původu, výskytu a použití. Podle původu rozdělujeme vody na vody přírodní a odpadní. Odpadní vody zahrnují vody splaškové a průmyslové. Podle

výskytu rozdělujeme vody na atmosférické, povrchové a podzemní. Podle použití můžeme vodu rozdělit na pitnou, užitkovou, provozní a odpadní [6].

2.3.1. Atmosférické vody

Do této skupiny vod patří veškerá voda jakéhokoli skupenství vyskytující se v ovzduší. Její chemické složení závisí na lokalitě a na obsahu látek nacházejících se ve spodní a střední vrstvě atmosféry. Nejvíce znečištění je obsaženo v okolí průmyslových center a sídlišť. Z obecného hlediska odpovídá chemické složení atmosférické vody složení vody podzemní a povrchové. Hodnota celkové mineralizace bez antropogenního znečištění se pohybuje obvykle pod 10 mg/l a někdy i pod 1 mg/l. Pořadí kationtů a aniontů je podle látkové koncentrace následující:

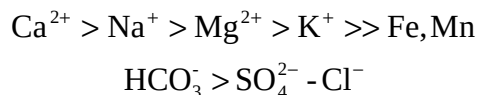


Vedle uvedených základních komponent obsahuje atmosférická voda řadu dalších kovů pocházejících z průmyslové výroby. Zásadní rozdíl ve složení podzemních a povrchových vod spočívá v obsahu amonného kationtu podílejícího se významně na acidobazických reakcích v atmosféře [4, 6].

2.3.2. Povrchové vody

Povrchovými vodami se rozumí vody přirozeně se nacházející na zemském povrchu. Rozlišují se vody kontinentální, které zahrnují vodní toky, jezera, nádrže a rybníky a voda mořská. Chemické složení kontinentálních vod je ovlivněno složením podloží a dnového sedimentu, klimatickými podmínkami, vlastnostmi půdy, antropogenní činností a složením podzemní vody. Znečištění povrchových vod může být způsobeno bodovými, plošnými nebo difuzními zdroji. Bodovými zdroji mohou být odpadní vody z městských ČOV, vody z průmyslu a také vody z městské a dešťové kanalizace. Plošnými zdroji jsou především splachy ze zemědělské půdy a atmosférické depozice.

Hodnota celkové mineralizace povrchových vod se pohybuje v rozmezí 100 mg/l až 500 mg/l. Pořadí kationtů a aniontů je podle látkové koncentrace následující:



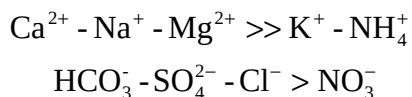
Složení povrchových vod podléhá krátkodobým nebo dlouhodobým změnám. Krátkodobé změny vznikají v důsledku působení klimatických podmínek. Dlouhodobé změny jsou vyvolány antropogenní činností, a to zejména používáním chemických prostředků k ošetření plodin v zemědělství, urbanizací a průmyslem [4, 6].

2.3.3. Podzemní vody

Vody horninového prostředí se vyskytují v zemských dutinách a zvodnělých zemských vrstvách. Na základě chemického složení se rozlišují na vody prosté a vody minerální.

Chemické složení je ovlivněno především složením půdy a hornin a také složením srážkových a povrchových vod. Během cirkulace v horninovém prostředí dochází ke změnám složení podzemní vody.

Hodnota celkové mineralizace se vesměs pohybuje ve stovkách mg/l, s horní hranicí 1000 mg/l [4, 6].



2.3.4. Pitná voda

Označením pitná voda se rozumí voda, která je zdravotně nezávadná, která ani při trvalém užívání nevyvolá onemocnění nebo poruchy zdraví, a to ani v důsledku přítomnosti mikroorganismů nebo látek ovlivňujících prostřednictvím akutního, chronického nebo pozdního účinku zdraví fyzických osob a jejich potomstva. Organoleptické vlastnosti a jakost pitné vody, které jsou vnímané smysly člověka, nesmí bránit nejen jejímu požívání, ale také užívání pro hygienické potřeby osob.

Zdrojem pitné vody mohou být vody povrchové i podzemní. Kvalitní pitná voda by měla obsahovat vyvážené množství biogenních prvků.

Aby mohla být voda označena za pitnou, musí vyhovovat podmínkám uvedeným ve vyhlášce č. 83/2014 Sb., kterou se mění vyhláška č. 252/2004 Sb., ve které jsou stanoveny hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.

Pro prokázání epidemiologické, toxikologické a radiologické nezávadnosti vody je nutné provést úplný rozbor vody. Běžně se úplný rozbor pitné vody sice neprovádí, avšak minimální rozsah rozboru pitné vody zahrnuje pach, chuť, zákal, konduktivitu, dusitany, dusičnany, amonné ionty, CHSK_{Mn} , koliformní, psychrofilní a mezofilní bakterie.

Mezi základní ukazatele jakosti pitné vody patří také anorganické a organické ukazatele, a to ze skupiny anorganických Sb, As, Be, BrO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , F^- , Cl^- , Cr, Cd, CN^- , Cu, Ni, Pb, Hg, Se, Ag, ze skupiny organických 1,2 - dichlorethan, benzen, benzo(a)pyren, epichlorhydrin, chloethen, mikrocystin, pesticidy, PAH, tetrachlorethen, THM, trichlorethen, TCM. Rovněž sem patří ukazatele, které negativně ovlivňují jakost pitné vody. Jsou to NH_4^+ , barva, B, Al, Mg, volný Cl, Cl^- , konduktivita, Mn, O_3 , pach, pH, SO_4^{2-} , Na, zákal a Fe. Naopak žádoucími ukazateli jsou Ca, Mg a suma Ca a Mg [4].

2.3.5. Užitková voda

Je zdravotně a hygienicky nezávadná voda, která není určena k pití nebo k jiné konzumaci. Na její chemické a fyzikální vlastnosti nejsou kladeny tak přísné požadavky jako na vodu pitnou [4].

2.3.6. Provozní voda

Voda používaná pro různé technické účely, jejíž kvalita není přesně definována žádným předpisem. Podle způsobu použití může provozní voda obsahovat různé množství rozpuštěných i nerozpuštěných látek. Podle účelu použití mohou být vody chladicí, plavíci, napájecí, prací, oplachové apod. Mezi obecné požadavky na složení provozní vody patří především to, že voda by neměla mít žádné zbarvení a neměla by obsahovat sedimentující

látky. Při provozu se z vody nesmí vylučovat nerozpuštěné látky a voda nesmí mít agresivní účinek na kovy ani na stavební materiál. Také by měla obsahovat pouze malá množství organických látek [4].

2.4. Odpadní voda

Odpadní voda je veškerá voda použitá v lidských sídlištích, obcích, domech, průmyslových závodech, zdravotnických zařízeních a jiných objektech, v nichž došlo ke změně její jakosti, která by mohla ohrozit kvalitu povrchových nebo podzemních vod. Dělí se na odpadní vodu splaškovou, průmyslovou, dešťovou a balastní [4].

2.4.1. Splašková

Je odpadní voda pocházející z bytů, obytných domů, hotelů, hygienických zařízení, škol, restaurací, kulturních zařízení apod. Množství splaškových odpadních vod kolísá během dne, týdne i roku.

Voda je zbarvena šedě až šedohnědě a má charakteristický zápach. Složení splaškové odpadní vody závisí na pitné vodě dodávané do objektů, dále na obsahu produktů metabolismu, tj. exkrementů a na produktech z domácností splachovaných do veřejné kanalizace, jakými jsou například zbytky jídel, prací a čisticí prostředky apod. Největší podíl znečištění připadá na moč a fekálie.

Pokud se týče obsahu látek v nich přítomných, tak tyto vody obsahují nerozpuštěné látky (papír, hadry, potraviny, kal, tuk, oleje, atd.), rozpuštěné látky, mikroorganismy a plyny. Z organických látek jsou to převážně sacharidy, lipidy a aminokyseliny [7].

2.4.2. Průmyslová

Odpadní voda znečištěná v průběhu výrobního procesu v průmyslovém závodě. Před vypuštěním do recipientu je v rámci podniku vesměs předčištěna a zbavena toxických látek, které by mohly narušit provoz čistírny odpadních vod. K průmyslovým odpadním vodám patří také odpadní vody ze zemědělství.

Průmyslové odpadní vody mají rozmanitý charakter. Obsah a typ znečišťujících látek se odvíjí od typu zpracovatelského závodu a od použitého výrobního procesu. V tabulce 7 jsou uvedeny základní ukazatele, které je nutné sledovat při vypouštění odpadních vod do vod povrchových.

Vody vypouštěné do veřejné kanalizace nesmí být příliš kyselé ani alkalické. Povolená hodnota pH vypouštěné vody leží v rozmezí 6,0 až 8,5 [2, 7].

2.4.3. Dešťová

Voda z atmosférických srážek, jejíž množství závisí na velikosti, sklonu a povrchu odvodňované plochy a na intenzitě srážek. Koncentracemi organického znečištění se velmi podobá vodě splaškové, a proto musí být tato voda zachycována a čištěna.

Kvalita srážkové vody je velmi proměnlivá. Ke znečištění dochází prostřednictvím splachu povrchu vozovek, písku a šterku. V zimním období je při tání sněhu voda obohacena o značné množství solí, což má za následek zvýšení koncentrace chloridů ve vodě [7].

2.4.4. Balastní

Podzemní a povrchová voda, která se dostává do veřejné kanalizace v důsledku její netěsnosti. Tato voda obsahuje pouze malé množství nečistot, a proto její přítomnost v městských odpadních vodách způsobuje jejich naředění, což má negativní vliv na jejich následné biologické čištění na čistírně odpadních vod [7].

Tabulka 7: Přehled ukazatelů stanovených při vypouštění vod [4]

Přehled ukazatelů	
Průmysl	Ukazatelé
těžba a zpracování uranových rud	pH, NL, U, Ra
těžba a zpracování ostatních rud	pH, NL, NEL, Fe, Zn, Pb, Cu, As
tepelné zpracování uhlí	pH, NL, CHSK _{Cr} , N-NH ₄ , PAU, Cn _{celk} , fenoly
odkaliště popela	pH, RAS, NL
organické syntézy	CHSK _{Cr} , BSK ₅ , RAS
výroba sulfitové a sulfátové buničiny	CHSK _{Cr} , BSK ₅ , NL
výroba papíru	CHSK _{Cr} , BSK ₅ , NL, AOX
textilní průmysl	CHSK _{Cr} , BSK ₅ , RAS, NL, NEL
pivovary, sladovny, cukrovary, lihovary, droždárny, škrobárny	CHSK _{Cr} , BSK ₅ , NL, N-NH ₄ , N _{anorg} , P _{celk}
zpracování masa	CHSK _{Cr} , BSK ₅ , EL, NL, N-NH ₄ , N _{anorg} , P _{celk}
sklárny	CHSK _{Cr} , NL, F, Pb, As, Ba
teplárny a elektrárny	pH, NL, NEL, RAS
těžba uhlí a briketárny	pH, NL, PAU, Fe, Mn
hnojiva kromě draselných	N-NH ₄ , N-NO ₃ , P _{celk} , F, Cd, RAS

3. ČISTÍRNA ODPADNÍCH VOD (ČOV)

3.1. Předčištění a mechanické čištění

Slouží k odstranění hrubých, makroskopických látek, které by mohly v dalším kroku procesu čištění způsobit mechanické nebo jiné technologické problémy, jako je poškození čisticích zařízení [5].

3.1.1. Lapáky, česle a síta

Proces předčištění slouží k úpravě odpadní vody před vstupem do dalších stupňů čištění. Hlavním cílem je ochrana strojního zařízení čistírny před mechanickým poškozením, a to zejména ochrana čerpadel před ucpáním [5].

Pro odstranění nečistot velkých rozměrů, které by se v kanalizační síti neměly ani objevit, se na začátek procesu čištění zařazují tzv. lapače hrubých nečistot [5].

Pro zachycení již menších suspendovaných částic se používají česle a síta, mikrosíta a mikrofiltry. Česle a síta slouží k odstranění hrubých dispergovaných látek do velikosti zhruba 1 mm. Jejich konstrukce se odvíjí od velikosti a charakteru zachycovaných částic. Základ konstrukce je tvořen rámy s tyčemi. Otvory mezi tyčemi proudí odpadní voda. Podle velikosti otvorů se česle dělí na hrubé česle, jemné česle, spádová síta, samočistící česle, stupňové česle, bubnová pohyblivá síta a bubnová nepohyblivá síta.

Mikrosíta slouží k separaci částic o velikosti nad 10 μm a mikrofiltry zachycují částice od 1 μm , některé i od 0,1 – 0,2 μm [5, 7].

V závěrečné fázi procesu předčištění jsou zařazeny lapáky písku, které mají zabránit sedimentaci a hromadění písku v dalších částech technologického procesu čištění. Jsou konstruovány tak, aby zachytily písková zrna do velikosti 0,2 až 0,25 mm. Často jsou použity v kombinaci s lapáky tuku separujících dispergované částice z kapaliny na základě flotačního procesu. Částice jsou zachycovány mikrobublinkami rozpuštěného vzduchu za vzniku komplexů s menší hustotou než voda a jsou vynášeny směrem k hladině. Plovoucí komplexy se hromadí na hladině a následně jsou odstraňovány stíracím zařízením. Kapalina zbavena nečistot je odváděna spodní částí flotační nádrže [5, 7].

Pro úspěšný separační proces je důležitá optimální velikost bublin, která se pohybuje v rozmezí 10 až 100 μm . Podle velikosti mikrobublin rozlišujeme různé druhy flotace, a to volnou flotaci, tlakovou flotaci, vakuovou flotaci, biologickou flotaci, chemickou flotaci a elektroflotaci. Nejpoužívanějšími typy flotačního procesu jsou volná, tlaková flotace a elektroflotace [5, 7].

3.1.2. Usazovací nádrž

Usazovací nádrže jsou zařazeny za lapáky písku a tuku a slouží jako závěrečný krok mechanického stupně čištění. Separace nerozpuštěných látek probíhá na základě gravitační síly, jejíž velikost je závislá na velikosti a tvaru částic a také na hustotě kapaliny. Částice jsou postupně usazovány na dně nádrže a jsou odstraňovány pomocí stíracího zařízení. Částice o nižší hustotě než je hustota kapaliny plavou na hladině. I tyto částice jsou stírány z hladiny pomocí stíracího zařízení. Vzniklý kal, který je označován jako primární kal, je dále zpracováván v kalovém hospodářství [5, 7].

Usazovací nádrže lze rozdělit podle místa jejich instalace na primární a sekundární nebo podle tvaru a průtoku v nádrži na pravoúhlé a kruhové s horizontálním průtokem, kruhové s vertikálním průtokem a na šterbinové nádrže s kalovým prostorem [5, 7].

3.2. Biologické čištění

Jedná se o odbourávání rozpuštěných nesedimentujících organických látek s využitím heterotrofních aerobních, fakultativně anaerobních bakterií a autotrofních bakterií. Kromě těchto již zmíněných bakterií jsou přítomny i plísně, kvasinky, prvoci, vířníci a červi. Množství a specifické složení směsi mikroorganismů závisí na charakteru odpadní vody. Princip odstranění znečišťujících látek spočívá v jejich využití přítomnými mikroorganismy jako zdroje živin, energie a stavebních látek pro tvorbu nové sedimentující biomasy [7].

Podmínkou účinného biologického čištění je splnění určitých vstupních parametrů, kterými jsou dostatečné množství organického substrátu a rozpuštěného kyslíku, adaptované mikroorganismy, stabilní pH, teplota v rozmezí 5 - 35°C, poměr BSK₅:N:P minimálně 100:5:1 a absence toxických látek [5].

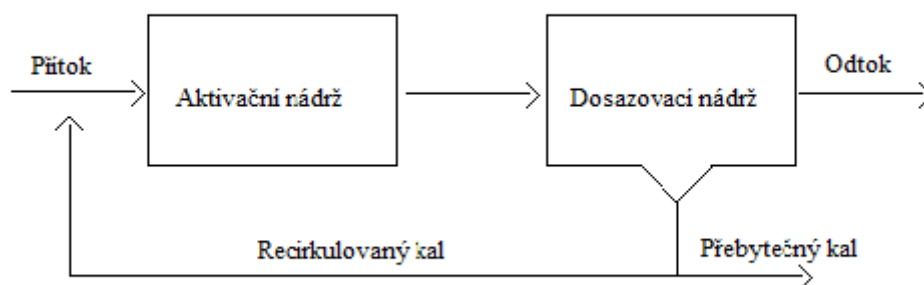
Mezi nejčastěji používané technologické postupy biologického čištění patří aktivační systémy a biofilmové reaktory [7].

3.2.1. Aktivace

Je nejrozšířenější postup biologického čištění městských a průmyslových odpadních vod. Základ technologického postupu tvoří aktivovaný kal v provzdušňované aktivační nádrži. Aktivovaný kal je tvořen směsnou kulturou mikroorganismů, jejíž složení závisí na povaze substrátu a na technologických parametrech probíhající aktivace [7].

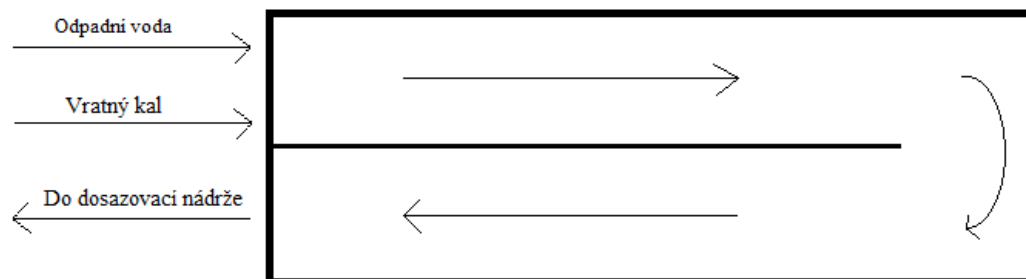
Odpadní voda je přiváděna do aktivační nádrže, kde je smíchána s recirkulovaným kalem a bohatě provzdušňována. Po průchodu směsí aktivační nádrží je aktivovaný kal oddělen od vyčištěné vody v dosazovací nádrži. Odstraněný kal je navrácen zpět do aktivační nádrže. Při odstraňování organických látek dochází k průběžné tvorbě nové biomasy, která je z nádrže odstraňována jako přebytečný kal [7].

Základní schéma klasické aktivace je uvedeno na obrázku 2.

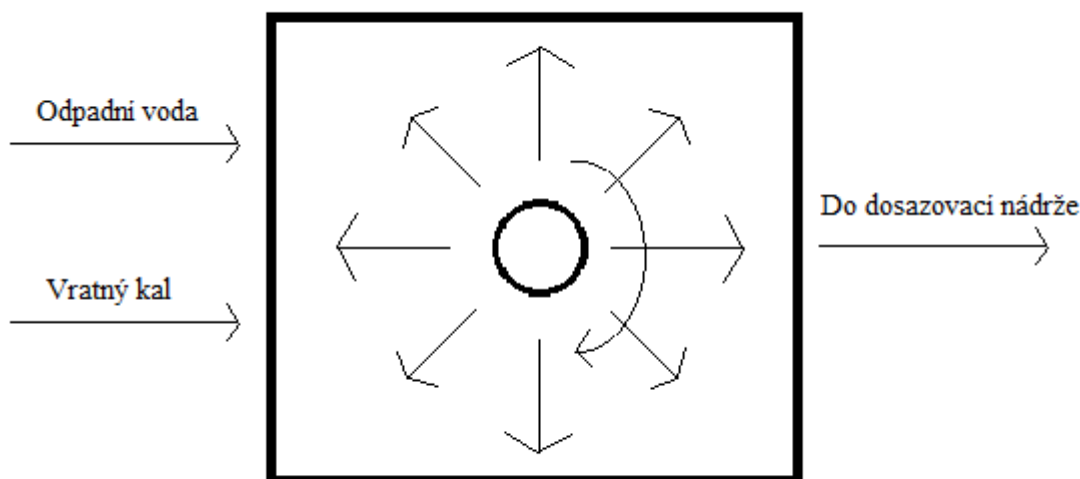


Obrázek 2: Klasická aktivace [7]

Existuje více technologických variant aktivačního procesu, avšak mezi dva hlavní a nejpoužívanější postupy patří aktivace s postupným tokem a směšovací aktivace. Oba postupy jsou zobrazeny na obrázcích 3 a 4 [7].



Obrázek 3: Aktivace s postupným tokem [7]



Obrázek 4: Směšovací aktivace [7]

3.2.2. Biofilmové reaktory

Základní princip čištění je shodný s aktivací. Jediným rozdílem je zde umístění směsné kultury mikroorganismů, která se v porovnání s aktivační nádrží nenachází ve vznosu, ale je pevně přisedlá k podkladu.

Biofilmové reaktory lze rozdělit podle několika kritérií, z nichž lze jmenovat použitý nosič biofilmu, směr průtoku odpadní vody filtrační náplní, druh filtrační náplně, látkové objemového zatížení, typ aerace a technologického schématu.

K nejčastěji používaným kombinacím nosičů a způsobu provozu patří skrápěné biofiltry, ponořené biologické kolony, rotační biofilmové reaktory a reaktory kombinované [7].

4. SLEDOVANÉ ČISTÍRNY ODPADNÍCH VOD

4.1. Modřice

Čistírna odpadních vod v Modřicích slouží k čištění odpadních vod přitékajících z města Brna, Kuřimi, Modřic a obcí Želešice, Česká u Brna, Šlapanice, Šlapanice-Bedřichovice, Ostopovice, Moravské Knínice, Lipůvka, Podolí, Ponětovice a Rozdrojovice.

Zkušební provoz ČOV Brno – Modřice byl zahájen již v roce 1960, přičemž čistírna byla dvoustupňová s anaerobní stabilizací kalu. Z důvodu rozvoje města prošla ČOV v letech 2001 až 2003 rozsáhlou rekonstrukcí. Trvalý provoz zrekonstruovaného zařízení byl zahájen v roce 2005.

ČOV pracuje na základě mechanického a biologického čištění s nitrifikačním a denitrifikačním stupněm a s odstraňováním fosforu. Maximální kapacita ČOV je 515 000 ekvivalentních obyvatel (EO). Podle údajů získaných v roce 2013 je počet připojených ekvivalentních obyvatel 429 998 [9].

Blokové schéma je k dispozici v příloze A.

4.1.1 Mechanické předčištění

Odpadní voda je přiváděna třemi kmenovými stokami, a to stokou A, E a F. Stoka E je vedena přes odlehčovací komoru a dešťovou zdrž o objemu 10 700 m³. Stoky jsou potom svedeny dohromady v nátokové komoře a vedeny přes čtyři lapáky štěrku do česlovny, vybavené jemnými strojně stíranými česlemi s průlinami o velikosti 6 mm. Potom voda protéká přes šest provzdušněných drah lapáků písku s flotačním zařízením pro odstranění tuků. Po mechanickém předčištění je voda čerpána čtyřmi šnekovými čerpadly do šesti kruhových usazovacích nádrží. Každá z nádrží má průměr 35 m [9].

4.1.2 Biologické čištění

Biologický stupeň čištění je řešen jako aktivace s předřazenou denitrifikací a anaerobní defosfatací. Zařízení je tvořeno čtyřmi aktivačními systémy s jemnobublinnou aerací pro odstranění organického znečištění, fosforu a dusíku a dvěma odplyňovacími nádržemi.

Z usazovacích nádrží je voda čerpána do mezičerpací stanice, rozdělené na sací jímku a rozdělovací jímku se čtyřmi samostatnými drahami. Aktivační směs z nádrží je vedena přes odplyňovací nádrž zajišťující odstranění vzduchových bublin obsažených v přítoku z aeračních nádrží a rozdělení aktivované směsi do šesti kruhových dosazovacích nádrží o průměru 50 m. Dosazovací nádrže slouží k usazování a oddělení aktivovaného kalu od vyčištěné odpadní vody. Aktivovaný kal je navrácen do aerační nádrže pro udržení dostatečné koncentrace biomasy.

Fosfor obsažený v odpadní vodě je odstraněn srážecími reakcemi s železitou solí. Z dosazovacích nádrží je vyčištěná voda vedena přes odtokový objekt, vybavený měřičem průtoku a vzorkovacím zařízením, do řeky Svratky [9].

4.1.3 Kalové hospodářství

Ke zpracování kalu slouží kalová linka tvořena zahušťovací nádrží primárního kalu, flotačním zařízením na zahuštění přebytečného kalu, mechanickými sítý, homogenizační nádrží, vyhnívací nádrží, uskladňovacími nádržemi vyhnílého kalu, odvodňovacím zařízením a sušárnou kalu.

Zahuštěný primární kal a kal z flotační nádrže jsou smíchány v homogenizační nádrži. Tato směs kalu o přibližné koncentraci sušiny cca 5 % je přečerpána do čtyř vyhnívacích nádrží vyhřívaných na teplotu 35 – 37 °C. Vyhnilý kal, mající přibližnou koncentraci sušiny 3,5 %, je odvodněn v odstředivkách. Následně vzniklý kal, již s obsahem sušiny asi 25 %, je dopraven do sušárny kalu nebo do připravených kontejnerů a odvezen ke kompostování. Vysušený kal, s přibližnou koncentrací sušiny 92 %, je přepraven do kontejnerů. Bioplyn, uvolňující se při anaerobním vyhnívání, je shromažďován ve dvou membránových plynojemech. Před jeho přivedením, a to k plynovým motorům pohánějícím generátory elektrické energie, prochází bioplyn odsiřovací jednotkou pro odstranění nežádoucích příměsí síry. Přebytečné množství bioplynu je spalováno dvěma hořáky zbytkového plynu [9].



Obrázek 5: ČOV Modřice (49°7'40.5" N, 16°36'51.92" E) [12]

4.2. Mikulov

Stavba kanalizačního systému města byla zahájena již v roce 1920. Kanalizační síť je jednotného charakteru a je gravitačně svedena na čistírnu odpadních vod. Zmíněná čistírna odpadních vod byla uvedena do provozu v roce 1992; v roce 2009 byla do dnešní podoby zrekonstruována. Patří mezi mechanicko-biologické ČOV s aerobním zpracováním kalu. Projektovaná kapacita ČOV je 24 850 EO, avšak při současném počtu připojených obyvatel činí zatížení 12 331 EO. Průměrné množství vypouštěných vod z ČOV je 50 l/s (4 280 m³/den) a maximální povolené množství činí 60 l/s (5 219 m³/den) [10].

4.2.1. Mechanické předčištění

Mechanický stupeň čištění je podobný tomu, jaký je na ČOV Brno - Modřice. Je řešen nátokem odpadních vod přes odlehčovací objekt na strojní česle a horizontální lapák písku. Vzniklé shrabky a písek jsou šnekovým dopravníkem vedeny do oddělených kontejnerů. Odlehčovací objekt rozděluje nátok v objemu: 115 l/s splaškových vod je odvedeno na mechanické předčištění a dešťové vody přesahující průtok 1 m³/s jsou vedeny přes lapák šterku do dešťové zdrže, odkud jsou postupně odčerpávány zpět na mechanický stupeň čištění. Po mechanickém stupni čištění je voda odváděna na biologický stupeň čištění [10].

4.2.2. Biologické čištění

Voda po mechanickém stupni čištění je vedena do aktivačních nádrží s oběhovou aktivací (obrázek 7). Dále pokračuje do dosazovacích nádrží. Tyto nádrže jsou vybaveny pojezdovými mosty, které zajišťují stírání plovoucích nečistot z hladiny (obrázek 8). Do nádrží jsou instalována kalová čerpadla. Část kalu je vrácena zpět do aktivační nádrže a přebytečný kal je zahuštěn pomocí flotace a přečerpán do uskladňovacích nádrží, kde je provedena hygienizace kalu. Hygienizace se provádí čistým kyslíkem (systém OSS - Oxyterm sludge system) v izolovaném procesním reaktoru. V rámci biologického stupně čištění je před aktivační a dosazovací nádrž dávkováno srážedlo, které zajišťuje chemické vysrážení přebytečného fosforu [10].



Obrázek 6: ČOV Mikulov (48°48'20.11" N, 16°38'16.04" E) [13]



Obrázek 7: Aktivační nádrž s oběhovou aktivací[15]



Obrázek 8: Dosazovací nádrž [15]

4.3. ČOV na VFU Brno

Čistírna odpadních vod sloužící pro areál VFU (cca 40 budov) byla uvedena do provozu v roce 1968 a částečně zrekonstruována byla v roce 1992. Původně byla projektována na kapacitu 40 m³/den, avšak již v roce 2009 se tato kapacita ukázala být nedostatečná. To byl důvod pro to, aby tato ČOV prošla v roce 2009 další rekonstrukcí. Rekonstrukce ČOV proběhla jak v oblasti technologie čištění odpadní vody, tak také v přestavbě samotné budovy ČOV [16].

Voda z celého areálu VFU přitéká na ČOV, kde je nejdříve v rámci mechanického předčištění zbavena hrubých nečistot a potom je vedena do usazovací nádrže, kde dochází k sedimentaci primárního kalu.

Po mechanickém stupni předčištění následuje biologický stupeň čištění. Voda je přiváděna do provzdušňované aktivační nádrže, kde je podrobena čistícímu procesu v poměru 350 – 750 ml aktivovaného kalu na 1 l vody. Následně je směs vody a aktivovaného kalu vedena do dosazovací nádrže, kde dochází k sedimentaci nerozpuštěných látek. Aktivovaný kal je navrácen zpátky do aktivační nádrže.

Posledním krokem před vypuštěním přečištěné vody do stokové sítě města Brna je dezinfekce chlorem, a to v množství 180 mg/h Cl_2 .

Usazený kal je upraven sterilizací při teplotě 125°C po dobu 35 minut. Potom je zchlazen a vypuštěn do kanalizační stoky [11].



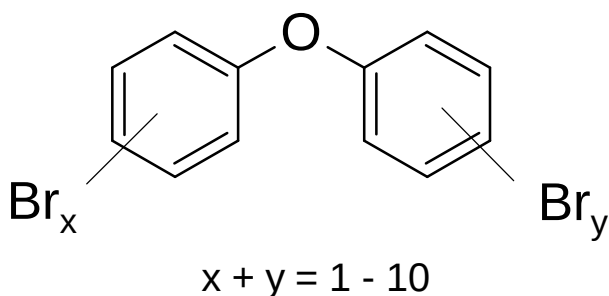
Obrázek 9: ČOV na VFU (49°13'3.34" N, 16°35'45.36" E) [14]

5. POLYBROMOVANÉ DIFENYLETHERY

Polybromované difenyletery (PBDEs) jsou synteticky vyrobené látky patřící do skupiny perzistentních halogenovaných polutantů. Vzhledem ke svým samozhášecím vlastnostem se používají v mnoha produktech jako retardéry hoření. V produktech však nejsou vázány chemickou vazbou, ale jsou v nich pouze rozpuštěny. Proto se mohou časem vyluhovat a odpařovat do okolního prostředí. Svou chemickou strukturou se podobají polychlorovaným bifenyly (PCBs), dibenzodioxinům (PCDD) a dibenzofuranům (PCDF). Podobně jako PCBs se PBDEs ukládají v tukové tkáni a jsou odolné vůči degradaci v životním prostředí [17, 18, 19, 30].

5.1. Struktura

PBDEs patří do skupiny chemických látek aromatického charakteru. Svou strukturou se velmi podobají PBBs a PCBs. Základní struktura je tvořena molekulou difenyletheru substituovanou jedním až deseti atomy bromu a je charakterizována sumárním vzorcem $C_{12}H_{10-(x+y)}Br_{(x+y)}$, kde x a y mohou nabývat hodnot 1 až 10. Struktura je zobrazena na obrázku 10 [19].



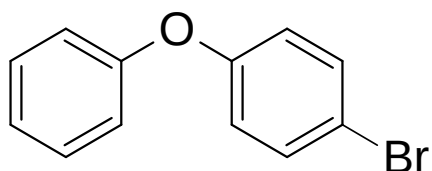
Obrázek 10: Struktura PBDEs

5.2. Fyzikálně – chemické vlastnosti

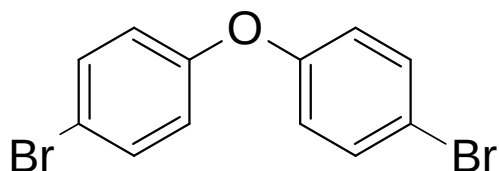
Základními vlastnostmi PBDEs je jejich lipofilita a perzistence. Vyznačují se vysokou odolností vůči kyselinám, zásadám, teplu, světlu a také schopností bioakumulace ve složkách životního prostředí. Právě proto představují velké riziko nejen pro zvířata, ale také pro člověka.

Narozdíl od PCBs je vazba mezi uhlíkem a bromem slabší než vazba mezi uhlíkem a chlorem; proto mohou PBDEs podléhat environmentální degradaci lépe než PCBs. Při zahřívání se z molekuly uvolňují radikály bromu, které zabraňují procesu hoření a dalšímu šíření požáru. Díky tomu jsou používány jako aditiva do komerčních výrobků ke zpomalení hoření.

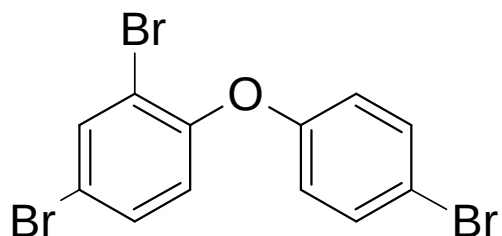
Chemické vzorce nejčastěji se vyskytující a tím pádem i nejčastěji stanovovaných jsou zobrazeny na obrázku 11. Přehled základních fyzikálně chemických vlastností je uveden v tabulce 8 [19, 25].



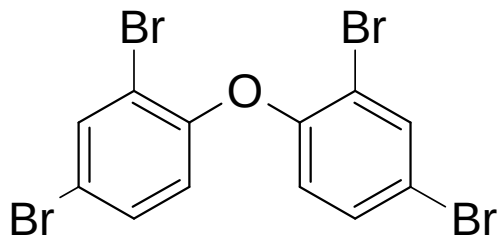
BDE 3



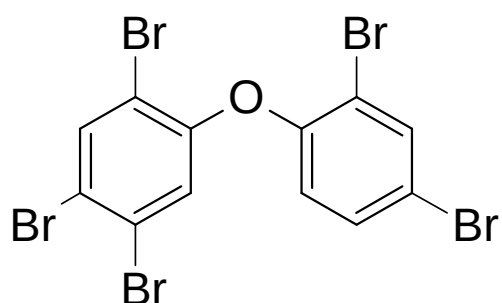
BDE 15



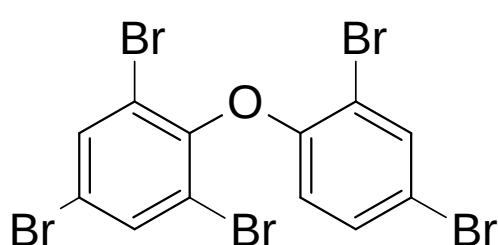
BDE 28



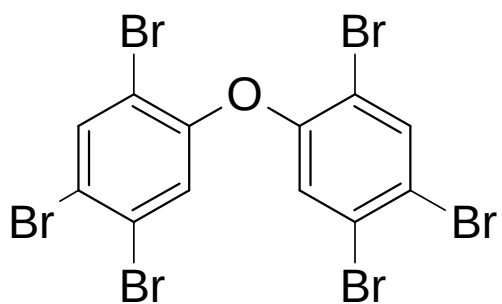
BDE 47



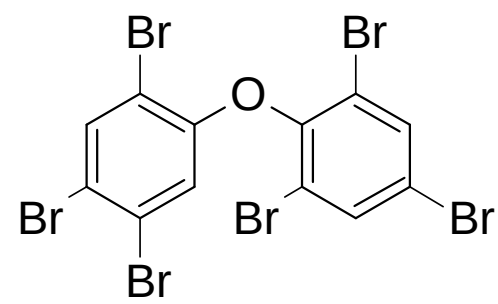
BDE 99



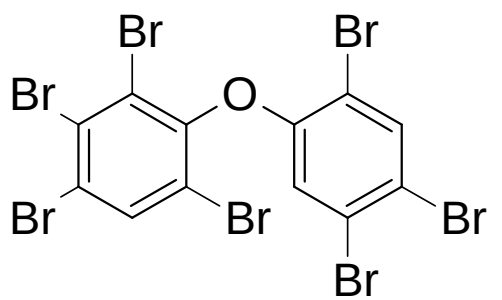
BDE 100



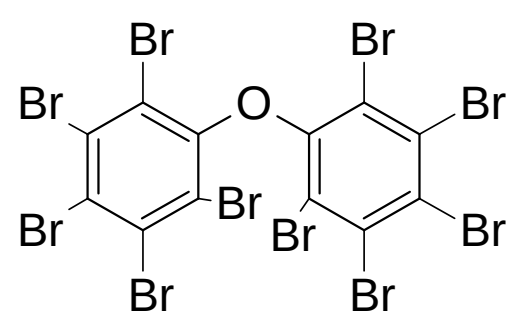
BDE 153



BDE 154



BDE 183



BDE 209

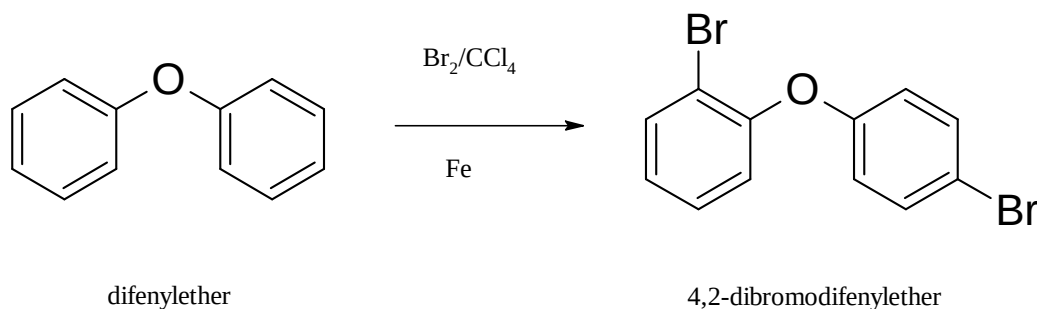
Tabulka 8: Fyzikálně - chemické vlastnosti PBDEs [25]

Fyzikálně - chemické vlastnosti vybraných kongenerů PBDE				
Název kongeneru	M [g/mol]	Bod varu [°C]	Rozpustnost ve vodě při 25°C [mg/ml]	log K _{ow}
4-bromdifenylether (BDE-3)	249,1	18	4,8	4,85
4,4'-dibromdifenylether (BDE-15)	328,0	57 - 58	0,13	5,03
2,4,4'-tribromdifenylether (BDE-28)	406,9	64 - 64,5	0,07	5,98
2,2',4,4'-tetrabromdifenylether (BDE-47)	485,8	83,5 - 84,5	0,015	6,55
2,2',4,4',5-pentabromdifenylether (BDE-99)	564,7	90,5 - 94,5	0,0094	7,13
2,2',4,4',6-pentabromdifenylether (BDE-100)	564,7	102	0,04	6,86
2,2',4,4',5,5'-hexabromdifenylether (BDE-153)	643,6	160 - 163	$8,7 \cdot 10^{-7}$	7,62
2,2',4,4',5,6'-hexabromdifenylether (BDE-154)	643,6	131 - 132,5	$8,7 \cdot 10^{-7}$	7,39
2,2',3,4,4',5',6-heptabromdifenylether (BDE-183)	722,5	171 - 173	$1,5 \cdot 10^{-6}$	7,14
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-dekabromdifenylether (BDE-209)	959,2	302,5	$4,17 \cdot 10^{-9}$	9,97

5.3. Výroba

Existuje mnoho způsobů přípravy PBDE. Nejjednodušším a nejpoužívanějším způsobem je reakce difenyletheru a bromu v prostředí nenukleofilního rozpouštědla za přítomnosti kovového katalyzátoru, např. železa (Fe) nebo zinku (Zn). Zmíněný způsob přípravy je zobrazen na obrázku 12[31].

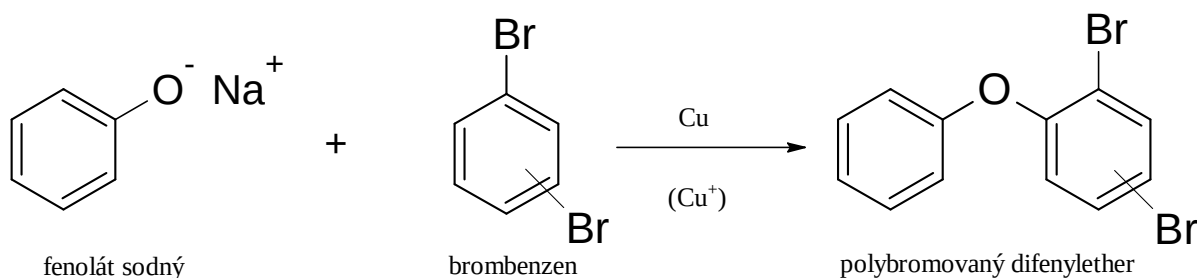
1. Bromace difenyletheru



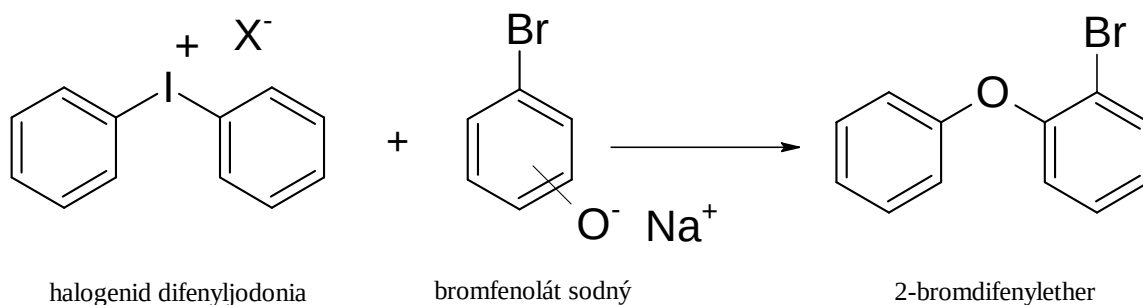
Obrázek 12: Nejčastěji používaný způsob přípravy PBDE

K dalším možným způsobům přípravy patří např. reakce fenolátu sodného s brombenzenem, reakce difenyljodoniové soli s bromfenolátem nebo modifikovaná Sinakiho reakce. Reakce jsou uvedeny na obrázku 13 [31].

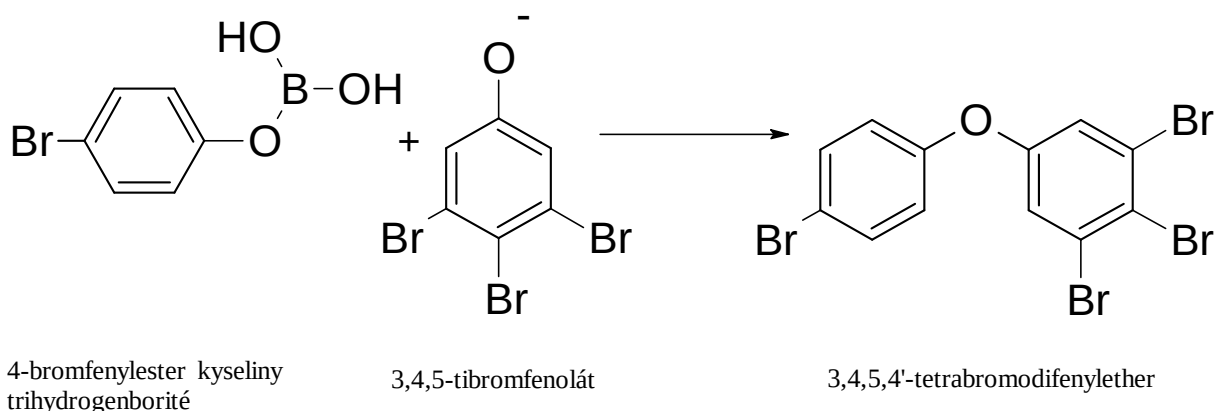
2. Reakce fenolátu sodného s brombenzenem



3. Reakce difenyljodoniové soli s bromfenolátem



4. Syntéza kongeneru 81 modifikovanou Sinakiho reakcí



Obrázek 13: Další možné způsoby přípravy PBDEs

5.4. Použití v průmyslu

PBDEs se používají v barvách, plastech, nábytku, textilu, kobercích, záclonách, televizích, stavebních materiálech, dopravních prostředcích atd. Představují 5-30 % hmotnosti výrobku. Komerčně jsou dostupné ve třech technických směsích, a to jako penta-, okta- a dekabromované difenylethery. Jednotlivé směsi nejsou pouze kombinací penta-, okta- a deka kongenerů, ale obsahují i další bromované kongenery. Např. penta-

BDE obsahuje 50-60% penta-BDE, 24-38% tetra-BDE a 4-8% hexa-BDE. Orientační složení jednotlivých směsí včetně jejich použití jsou uvedeny v tabulce 9 a 10 [19, 23 - 25].

Tabulka 9: Složení komerčních směsí [31]

Komerční směs	Tri-BDE [% hm.]	Tetra-BDE [% hm.]	Penta-BDE [% hm.]	Hexa-BDE [% hm.]	Hepta-BDE [% hm.]	Okta-BDE [% hm.]	Nona-BDE [% hm.]	Deka-BDE [% hm.]
Tetra-BDE								
Penta-BDE	0 - 1	24 - 38	50 - 62	4 - 8	-	-	-	-
Okta-BDE	-	-	11	11	44	31 - 35	10	0,5
Deka-BDE	-	-	-	-	-	-	0,3 - 3	97 - 98

Tabulka 10: Použití komerčních směsí [23]

Komerční směsi PBDE	
Směs PBDE	Použití
Penta-BDE	Polyuretanové pěny: matrace, čalouněná sedadla, nábytek s polstrováním, koberce, imitace dřeva, barvy, zvukoizolační materiál, elektronické součástky, plátěné potahy, epoxy pryskyřice apod.
Okta-BDE	Akrylonitril-butadien-styrenové plasty: kryty pro faxy, počítače a další elektroniku, telefony, kryty kuchyňských zařízení, audio/video zařízení apod.
Deka-BDE	Vysoce odolné polystyrenové plasty: kryty pro televize, počítače, mobilní telefony různé plasty: polykarbonáty, polyesterové pryskyřice, polyamidy, polyvinylchlorid, polypropyleny, tereftaláty a guma

5.5. Cesty vstupu do životního prostředí

PBDEs vstupují do životního prostředí v různých fázích výroby produktů, dále při jejich používání i při jejich likvidaci. Člověk může být vystaven působení PBDEs nejen na pracovišti při jejich výrobě nebo při výrobě produktů obsahujících PBDE, ale také v domácnosti nebo při konzumaci potravin (kontaminované ryby).

Výzkumy ukázaly, že PBDEs se mohou do okolí uvolňovat z elektroniky a dalších produktů používaných v domácnostech a kancelářích. Mnoho produktů postupem času degraduje a PBDEs jsou uvolňovány do okolí. Např. polyuretanová pěna časem a také působením slunečního záření křehne a rozpadá se na malé fragmenty, které se dostávají do ovzduší, půdy, vody a těl živých organismů [22, 25].

Schéma koloběhu PBDE v prostředí je uvedeno na obrázku 14.

již sledovány jak ve vnějším ovzduší, tak rovněž ve vnitřním ovzduší. Vysoké koncentrace byly prokázány především v místnostech kanceláří vybavených počítači a další elektronikou[25, 27].

5.5.2. Voda a sediment

PBDEs lze detekovat ve všech složkách vodního ekosystému, ať už je to samotná voda nebo sediment, plankton, tkáně měkkýšů, členovců, ryb a vodních ptáků.

Největším bodovým zdrojem PBDEs ve vodách je voda z čistíren odpadních vod (ČOV) a odvodněný kal z ČOV používaný v zemědělství. Mnoho ČOV nemá dostatečně účinné technologické postupy pro odstranění PBDEs z vody. Účinnost odstranění PBDEs na ČOV je ovlivněna také faktory prostředí, jakými jsou zdroj a koncentrace PBDEs na přítoku, roční období a samozřejmě technologické parametry [29, 30]

Z výsledků studie provedené v Hong Kongu [26] vyplývá, že PBDEs lze identifikovat nejen v průmyslových odpadních vodách, ale také v městských odpadních vodách. V rámci studie byly sledovány ČOV s konvenční technologií čištění, a to s primární sedimentací a s biologickým čištěním, případně s jejich kombinací. Bylo zjištěno, že použité technologie nemají dostatečně vysokou účinnost pro odstranění PBDE z vody. Míra odstranění se pohybovala v rozmezí 20 až 53%. Dokonce, a to při porovnání hodnot koncentrací PBDEs ve vodách ze studie provedené v roce 2008 s výsledky této studie, byl zjištěn nárůst koncentrace. Je proto nutné vyvinout nové účinnější technologické postupy, které by dokázaly odstranit tyto perzistentní organické polutanty [26]. V tabulce 11 jsou pro srovnání uvedeny koncentrace PBDEs na přítoku, na odtoku a v odvodněném kalu.

5.5.3. Živé organismy

Poprvé byly v živých organismech identifikovány v roce 1981, a to ve vzorcích ryb pocházejících ze západního Švédska. Od té doby byly nalezeny i u ptáků, korýšů, obojživelníků a mořských savců. Dále byly prokázány i ve vzorcích sedimentu, odpadních kalů, vzduchu, masa, mléčných produktů a zeleniny. Byly však objeveny i v lidské krvi, tukové tkáni a mateřském mléce [33].

5.6. Toxicita

PBDEs jsou endokrinní disruptory a neurotoxiny. Mohou způsobit rakovinu jater, vývojové poruchy a poškodit funkci štítné žlázy. Vystavení působení PBBs, molekulového analogu PBDEs, je spojováno s únavou, sníženou pracovní schopností, ospalostí, bolestí hlavy, závratěmi a celkovou podrážděností. Tyto příznaky se často objevují v kombinaci s gastrointestinálními syndromy, jakými jsou snížení chuti k jídlu, úbytek tělesné hmotnosti, bolest břicha a průjem. Podobné účinky by mohly způsobovat i PBDEs. Základní přehled toxikologických účinků je uveden v tabulce 12 [21, 31].

Tabulka 11: Koncentrace PBDEs v odpadní vodě a kalu[26]

Koncentrace PBDEs				
Přítok	Lokalita	BDE-47	BDE-99	BDE-209
ng/l	USA	1620	1600	
	Kanada	10977-102600	11800-108733	24533-433333
	Jižní Afrika	1,54-531	6,08-2620	4,9-2340
	Čína	0,16-0,25	0,11-0,12	0,63-2,76
	Hong Kong	1,1-87	0,2-22	nd-164
Odtok	Lokalita	BDE-47	BDE-99	BDE-209
ng/l	USA	8,1	9,04	17,2
	Kanada	887-56833	353-58167	620-59933
	Jižní Afrika	3,5-924	0,35-68	<2,4-9770
	Čína	0,02-0,09	0,01-0,02	1,06-1,72
	Hong Kong	0,4-40	0,1-7	nd-31
Kal	Lokalita	BDE-47	BDE-99	BDE-209
ng/g	USA	314-1120	402-1510	1420-14200
	Kanada	61-667	62-645	209-3540
	Jižní Afrika	1,0-125	1,4-9,2	1,5-297
	Čína	0,59-63,7	0,43-55	9,9-5010
	Hong Kong	0,11-149	0,32-9,6	14-167

*nd ... nedetekováno

5.6.1. Neurotoxická

Děti a dospívající mládež jsou náchylnější k vývojovým dysfunkcím vyvolaným v důsledku expozice PBDEs. Neurotoxická je spojována především s tetra- a pentaBDE. Jednorázová dávka tetraBDEs nebo pentaBDEs, podaná laboratorním myším desátý den po porodu, trvale poškodí motorické funkce, funkce učení i paměť [19].

5.6.2. Thyrotoxická

Hydroxy-PBDEs se svou strukturou velmi podobají hormonům štítné žlázy, a to zejména 3,5-dijodothyroninu (T2); 3,3,5-trijodothyroninu (T3) a 3,3,5,5-tetrajodothyroninu (tyroxin, T4). Vzhledem k této podobnosti se mohou vázat na receptory hormonů štítné žlázy a tak narušovat jejich funkci. Krátkodobá expozice nížebromovaných PBDEs kongenerů interferuje s funkcí štítné žlázy a narušuje hormonální rovnováhu. Výšebromované PBDEs mohou také způsobit nerovnováhu hormonů štítné žlázy. DekabDEs jsou spojovány s výskytem nádorů štítné žlázy. Mechanismus narušení funkce hormonů štítné žlázy není zcela jasný. PBDEs mohou zvýšit reakci uridin difosfát-glukuronosyltransferázy (UDPGT), která zvyšuje rychlost konjugace a exkrece T4, případně mohou napodobovat T4 nebo T3, jejichž struktura odpovídá hydroxy-halogenovaným difenyletherům. Hydroxy-PBDEs mohou snížit hladinu T4 vazbou na jeho transportní protein (transthyretin), čímž dojde k narušení transportu hormonů štítné žlázy, což nakonec vede ke snížení hladiny celkového T4 [19].

Tabulka 12: Toxicita PBDEs

Toxikologické účinky PBDEs		
PBDE	Akutní toxicita	Chronická toxicita
Tri- BDE	nevolnost, zvracení, bolest žaludku, paralýza až kóma	ekzém, bolesti hlavy, podráždění, třes, ztráta paměti, anorexie, halucinace, otupělost
Tetra- BDE	nevolnost, zvracení, paralýza až kóma, LD ₅₀ > 5 g/kg živé váhy (orální podávání u myší)	ekzém, bolesti hlavy, podráždění, třes, ztráta paměti, anorexie, halucinace, poruchy artikulace
Penta- BDE	podráždění sliznice, mírné podráždění při očním kontaktu, LD ₅₀ : 6200 mg/kg živé váhy (orální podávání u myší)	poškození jater, možná reverzibilní thyroideální hyperplasie
Hexa- BDE	vysoké dávky způsobují nevolnost a zvracení, kóma nebo paralýzu, LD ₅₀ > 500 mg/kg živé váhy (orální podávání u myší)	podráždění, třes, ztráta paměti, anorexie, bolest hlavy, otupělost
Hepta- BDE	vysoké dávky způsobují nevolnost a zvracení, bolesti žaludku, kóma nebo paralýzu	ekzém, bolesti hlavy, podráždění, třes, ztráta paměti, anorexie, halucinace, poruchy řeči, otupělost
Okta- BDE	jaterní změny	podráždění, ekzém, třes, ztráta paměti, anorexie, halucinace, poruchy řeči, otupělost
Nona- BDE	nevolnost, zvracení, bolesti žaludku, paralýza až kóma	podráždění, ekzém, třes, ztráta paměti, anorexie, halucinace, poruchy artikulace, otupělost
Deka- BDE	mírné podráždění při očním kontaktu LD ₅₀ > 1000 mg/kg živé váhy (orální podávání u krys)	poškození jater a ledvin

6. IZOLACE ANALYTŮ

6.1. Extrakce

Je separační technika sloužící k oddělení analytu ze vzorku obsahujícího další přídatné a balastní látky, které by narušovaly finální analýzu.

6.1.1. Kapalina – kapalina

Separace je realizována v dělicí nálevce, do které je nadávkován vzorek vody a rozpouštědlo. Dělicí nálevka je protřepávána a potom ponechán v klidu až do ustálení rovnováhy mezi oběma kapalinami. Vodná fáze je potom odpuštěna a organická fáze shledaným analytem může být dále zpracována [35].

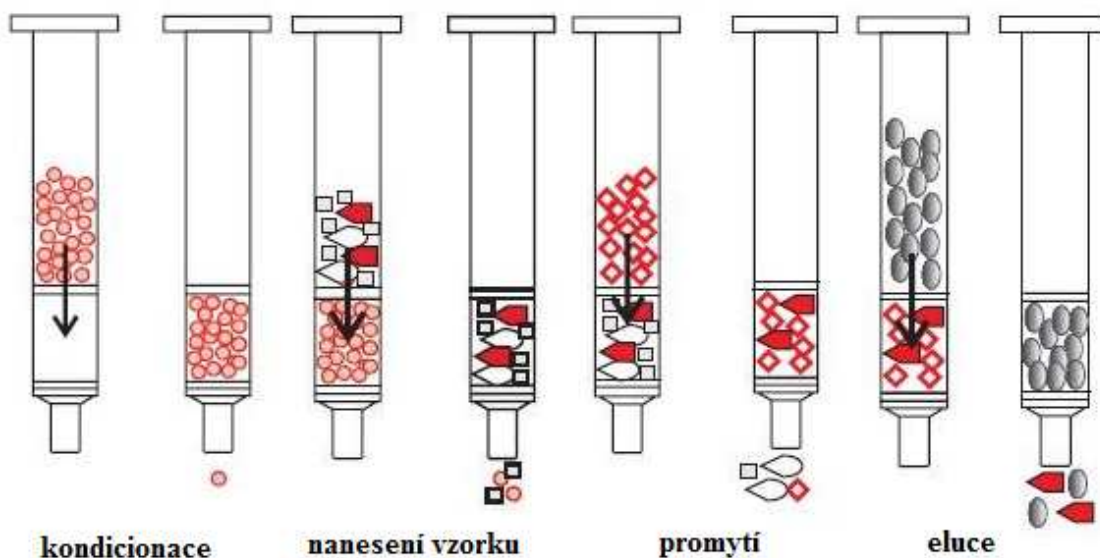
Separace je realizována v dělicí nálevce, do které je nadávkován vzorek vody a rozpouštědlo. Dělicí nálevka je protřepávána a potom ponechán v klidu až do ustálení rovnováhy mezi oběma kapalinami. Vodná fáze je potom odpuštěna a organická fáze shledaným analytem může být dále zpracována [35].

6.1.2. Extrakce na pevné fázi (SPE)

Vzhledem ke své vysoké výtěžnosti a nízké spotřebě rozpouštědel je jednou z nejpoužívanějších technik pro úpravu kapalných vzorků.

Extrakce představuje čtyři základní kroky, a to kondicionaci náplně, nanesení vzorku, vysušení nebo promytí rozpouštědlem s malou eluční silou a nakonec eluci cílového analytu (obrázek 15). Kondicionací náplně se rozumí aktivace funkčních skupin a jejich příprava na extrakci. Po kondicionaci dochází k nanesení vzorku, které by mělo být provedeno optimální rychlostí. Potom následuje promytí rozpouštědlem s malou eluční silou, které by mělo zabezpečit vypláchnutí interferujících složek, které jsou na kolonce drženy menší silou než cílové analyty. Po vysušení již následuje eluce cílového analytu.

Náplní SPE kolonek mohou být sorbenty s normální fází nebo obrácenými fázemi. Častěji jsou používány obrácené fáze, tj. především silikagel modifikovaný oktadecylem [35].



Obrázek 15: Postup SPE[41]

6.1.3. Ultrazvuková extrakce (USE)

Ačkoli se může zdát, že se jedná o již zastaralou metodu, tak extrakce ultrazvukem stále patří mezi nejčastěji používané extrakční techniky. O tom svědčí i množství publikovaných prací a vědeckých článků. Nejčastěji se s jejím použitím můžeme setkat v oblasti analýzy potravin a životního prostředí, a to například při izolaci pesticidů z listové zeleniny a obilovin nebo při izolaci polycyklických aromatických uhlovodíků z jehličí, kůry stromů, z půdy a sedimentu.

Princip metody spočívá ve využití ultrazvukových vln ležících nad hranicí lidské slyšitelnosti (20kHz až 10MHz). Při průchodu vln kapalinou dochází ke změnám tlaku a ke kavitačním jevům na fázovém rozhraní kapalina-plyn. V důsledku těchto jevů vznikají rázové vlny narážející na pevný materiál a zvyšující účinnost extrakce. Účinnost extrakce závisí nejen na amplitudě a frekvenci vln, ale také na volbě vhodného rozpouštědla, na povaze vzorku, na okolní teplotě a tlaku.

Výhodou této metody je zejména malá spotřeba rozpouštědel a zkrácení extrakční doby na 15 až 30 minut [34].

6.1.4. Tlaková extrakce rozpouštědlem

Extrakční technika se používá pro extrakci látek ze vzorků pevného skupenství při teplotách nad atmosférickým bodem varu, čímž dochází ke zvýšení difúzních koeficientů nebo k difúzi látek desorbovaných z pevného povrchu; tak se rovněž zvyšuje extrakční účinnost.

Při extrakci je dosahováno teplot od 50 do 200°C a tlaků do 20 MPa. I přes vyšší náklady je tato metoda často používána, protože představuje nižší spotřebu rozpouštědel a vzhledem ke své rychlosti umožňuje zpracování většího počtu vzorků. Spotřeba rozpouštědel se pohybuje od 15 do 45 ml na jednu extrakci.

Před započetím samotné extrakce je nutné přístroj profouknout dusíkem pro odstranění zbytku kyslíku nebo zbytků rozpouštědla po předešlé extrakci. Potom je do přístroje vložena připravená patrona se vzorkem a pomocí injekční stříkačky je pod tlakem nasáto připravené rozpouštědlo. Dále je nastaven a spuštěn program extrakce. Extrakt ze vzorku je zachycen ve vialce umístěné na určeném místě přístroje. Po skončení extrakce je znovu pomocí injekční stříkačky vysáto přebytečné rozpouštědlo z přístroje, který je znovu profouknut dusíkem a tím připraven pro další analýzu [35, 36].

6.2. Přechistění

Extrahovaný vzorek je nutné před analýzou upravit, jelikož obsahuje balastní látky, které by narušovaly průběh a výsledek finální analýzy.

6.2.1. Sloupcová chromatografie

Technika je založená na separaci sloučenin mezi dvě nemísitelné fáze, a to fází stacionární a fází mobilní. K separaci dochází na základě rozdílné afinity ke zmíněným fázím. To znamená, že pokud má fáze nepolární charakter, má i větší afinitu k nepolárním látkám.

Separace probíhá ve skleněné koloně naplněné příslušnou stacionární a mobilní fází. Vzorek pomalu prochází spolu s mobilní fází přes fázi stacionární a jeho jednotlivé složky jsou postupně na základě jejich afinity ke stacionární fázi zpomalovány a zadržovány.

Mezi nejpoužívanější mobilní fáze seřazené dle jejich vzrůstající eluční síly patří hexan, cyklohexan, benzen, ethylether, dichlormethan a aceton. Často je používána i jejich kombinace, a to například směs n-hexan:dichlormethan v poměru 1:1 nebo 3:1.

K nejčastěji používaným stacionárním fázím patří silikagel, florisil a alumina [37].

Silikagel

Z hlediska chemického složení se jedná o sušený amorfní gel kyseliny křemičité polárního charakteru, s velikostí pórů cca 10 nm. Na trhu jsou dostupné materiály o různé velikosti částic. S tím souvisí i různá velikost specifického povrchu, která se pohybuje v rozmezí 100 - 500 m²/g. Separace probíhá díky hydroxylovým skupinám nacházejícím se na povrchu částic silikagelu. Hydroxylové skupiny reagují prostřednictvím vodíkových můstků se separovanými látkami. Hydroxylové skupiny je nutné aktivovat, a to při teplotě kolem 200°C po dobu asi 2 – 3 hodin [37].

Alumina

Krystalický oxid hlinitý obsahující na svém povrchu velmi aktivní hydroxylové skupiny. Průměrná velikost pórů (10 – 20 nm) i specifický povrch (100 – 200 m²/g) je však menší než u silikagelu. Hydroxylové skupiny nutné, stejně jako u silikagelu nejdříve aktivovat, a to zahřátím nad 200°C [37].

Florisil

Křemičitan hořečnatý, jehož vlastnosti jako adsorbentu jsou podobné alumině, je používán především k odstranění lipidů a dalších polárních látek. Jeho největší negativní vlastností je především jeho vysoká cena. Stejně jako u předešlých dvou adsorbentů je nutná jeho aktivace, a to v muflové peci po dobu 4 hodin při teplotě 650°C [37].

7. STANOVENÍ PBDEs

K finální analýze polybromovaných difenyletherů se používá metoda plynové chromatografie ve spojení s detektorem elektronového záchytu (GC/ECD), případně s hmotnostním spektrometrem (GC-MS).

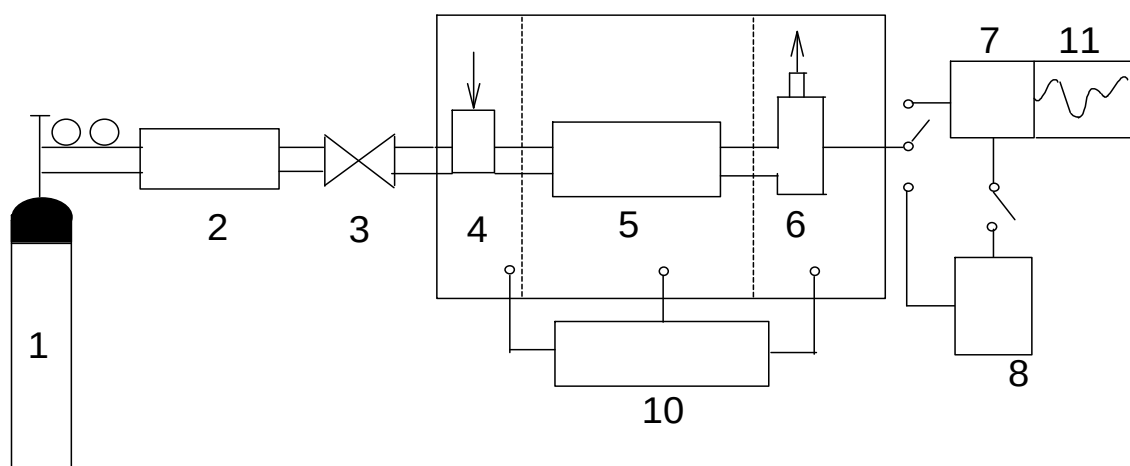
7.1. Plynová chromatografie

Je separační metoda založená na principu rozdělení složek mezi dvě heterogenní fáze, a to fázi stacionární (nepohyblivou), tvořenou sorpčně aktivní látkou a fází mobilní (pohyblivou) tvořenou plynem. Vzájemná interakce mezi molekulou plynu a stacionární fází je založena na principu mezimolekulových sil a difúzi[38, 39].

Použitím plynové chromatografie je možno stanovit nejen plynné látky, ale také kapaliny a pevné látky, které je možné převést do stavu páry. Většinou se používá pro stanovení organických látek s teplotou varu do 400°C. Je však možné stanovit i látky anorganické, a to v případě splnění podmínky těkavosti nebo při jejich převedení na těkavější deriváty.

Analýza se provádí při teplotách od -70°C do 400°C a trvá pouze několik sekund, případně minut. Pokud se jedná o multireziduální metody, kde je zjišťováno více než 30 analytů, může se doba analýzy prodloužit až na 2 hodiny [38, 39].

Základními prvky plynového chromatografu jsou zdroj, regulace proudu nosného plynu, dávkovací systém, kolona, detekční zařízení, termostaty pro dávkovač, kolonu a detektor, zapisovač a vyhodnocovací systém.



Obrázek 16: Schéma plynového chromatografu [38]

1 zdroj nosného plynu	5 kolona	9 termostat
2 čistící zařízení	6 detektor	10 regulace teploty
3 regulační zařízení	7 zapisovač	11 chromatogram
4 dávkovač	8 vyhodnocovací zařízení	

7.1.1. Mobilní fáze – nosný plyn

V plynové chromatografii je mobilní fáze představována nosným plynem. Nejčastěji používanými nosnými plyny jsou vodík, dusík, helium a argon. Při volbě nosného plynu je nutné vzít v úvahu faktory jakými jsou především viskozita, účinnost, čistota, reaktivita, detektor a finanční náklady. Pro dosažení co nejlepšího rozdělení látek na koloně je nutné

zvolit optimální průtok nosného plynu. Průtok nosného plynu je nastaven prostřednictvím regulačního zařízení.

7.1.2. Injektor

Místo, kde dochází k zavedení analyzované látky do proudu nosného plynu. Kapalně vzorky se dávkují přes septum, jež odděluje vnitřní prostor injektoru od vnějšího okolí, pomocí mikrostříkaček. V rámci injektoru se nachází skleněná vložka – liner, v němž vlivem vysoké teploty dochází k odpaření vzorku. Mezi injektor a kolonu je zařazen dělič toku sloužící k vedení pouze části odpařeného vzorku na kolonu. Nástřík bez děliče je používán při stopové analýze nebo analýze směsi látek s různým bodem varu.

7.1.3. Kolona

Kolona představuje místo, kde dochází k samotné separaci látek. K dispozici jsou dva typy kolon, a to náplňové a kapilární. Náplňová kolona je trubice vyrobená ze skla nebo nerezové oceli a vzhledem k malému prostoru, ve kterém je umístěna, je stočena do tvaru spirály. Délka kolony se pohybuje od desítek centimetrů až po jednotky metrů. Vnitřní průměr kolony bývá v 2 - 5 mm. Adsorbent nebo stacionární kapalná fáze jsou zakotveny na inertním nosiči.

Vzhledem ke své účinnosti, která je asi 100 x vyšší než u náplňových kolon, patří kapilární kolony k častěji používaným. Jsou vyrobeny z velmi čistého SiO_2 potaženého vrstvou polyamidu, která zajišťuje pružnost, odolnost a snadnou manipulaci. Vnitřní průměr kolony se může pohybovat asi od 100 do 530 μm a délka od desítek metrů až po sto metrů [35, 37].

7.1.4. Detektor

Volba vhodného detektoru je nezbytnou součástí finální analýzy. Úloha vhodně zvoleného detektoru spočívá v jeho rychlé odezvě, vysoké citlivosti a stabilním signálu.

V rámci této práce byl jako nejvhodnější detektor zvolen detektor elektronového záchytu (ECD).

Detektor elektronového záchytu (ECD)

Selektivní detektor poskytující odezvu na sloučeniny s navázanými atomy halogenů, fosforu, síry a kyslíku. Díky odezvě k halogenderivátům, které patří k nejzávažnějším kontaminantům životního prostředí, patří ECD k nejčastěji používaným detektorům v analytice životního prostředí.

Základ detektoru je tvořen kovovým válcem (katodou) potaženým vrstvou radioaktivního zářiče (^{63}Ni , ^3H), jehož úloha spočívá v ionizaci dusíku vyplňujícího prostor měrné cely detektoru. Kromě dusíku je možné použít i argon nebo helium, které se stejně jako dusík snadno ionizují β -zářením. Anodou je zde sběrná elektroda. Na obě elektrody je vloženo napětí.

Při ionizaci dusíku vzniká kation dusíku a dva pomalé (termální) elektrony a měrnou celou prochází konstantní proud. Jestliže se v nosném plynu objeví elektronegativní sloučenina, dojde k pohlcení elektronů touto sloučeninou a tím i ke snížení ionizačního proudu procházejícího mezi anodou a katodou [35, 37].

8. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

8.1. Použité chemikálie a standardy

- Milli-Q voda, Millipore
- isooktan, CAS: 540-84-1, SupraSolv (Merck, Německo)
- methanol, CAS: 67-56-1, CHROMASOLV pro HPLC, čistota $\geq 99,9\%$ (Sigma-Aldrich, Francie)
- hexan, CAS: 110-54-3, CHROMASOLV pro HPLC, čistota $\geq 97,0\%$ (Sigma-Aldrich, Francie)
- acetonitril, CAS: 75-05-8, CHROMASOLV pro HPLC, čistota $\geq 99,9\%$ (Sigma-Aldrich, Francie)
- dichlormethan, CAS: 75-09-2, pro organickou residuální analýzu (J. T. Baker, Holandsko)
- diethylether, CAS: čistota $\geq 99,7\%$ (Merck, Německo)
- Síran sodný bezvodý p. a., Na_2SO_4 , PENTA, Praha
- Hydromatrix Bulk Material, P/N 198003 (Agilent Technologies, USA)
- Silikagel 60 pro sloupcovou chromatografii; 0,040-0,063 mm, CAS: 7631-86-9 (Merck, Německo)
- Florisil pro sloupcovou chromatografii; 0,15-0,25 mm (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG (Německo)
- BDE 47 o koncentraci 50 $\mu\text{g/ml}$, v isooktanu, CAS: 5436-43-1 (Sigma-Aldrich, Německo)
- BDE 99 o koncentraci 50 $\mu\text{g/ml}$, v isooktanu, CAS: 60348-60-9 (Sigma-Aldrich, Německo)
- BDE 100 o koncentraci 50 $\mu\text{g/ml}$, v isooktanu, CAS: 189084-64-8 (Sigma-Aldrich, Německo)
- BDE 153 o koncentraci 50 $\mu\text{g/ml}$, v isooktanu, CAS: 68631-49-2 (Sigma-Aldrich, Německo)
- BDE 154 o koncentraci 50 $\mu\text{g/ml}$, v isooktanu, CAS: 207122-15-4 (Sigma-Aldrich, Německo)
- BDE 183 o koncentraci 50 $\mu\text{g/ml}$, v isooktanu, CAS: 207122-16-5 (Sigma-Aldrich, Německo)

8.2. Laboratorní přístroje a sklo

- Zařízení EVATERM pro sušení pod dusíkem (LABICOM s.r.o., ČR)
- Rotační vakuová odparka Rotavapor R – 205 s vodní lázní B – 490 (Büchi, Švýcarsko)
- Analytické váhy HR-120-EC (A&D Instruments, Japonsko)
- SPE kolonky
 - Supelclean ENVI-18, 500 mg, 6 ml (Supelco, USA)
 - Oasis HLB, 60 mg, 3 ml (Waters, USA)
- Tlakový extraktor *one* – PSE (Applied Separations, USA)
- Ultrazvuková lázeň K – 5 (Kraintek, ČR)
- Plynový chromatograf Network GC System 6890 N se dvěma detektory elektronového záchytu - μ ECD (Agilent Technologies, USA)
- Sušárna Memmert
- Muflova pec, LAC s.r.o., ČR
- Běžné laboratorní sklo a pomůcky (kádinky, baňky, pipety, vialky, aj.)

8.3. Technické plyny

- Dusík, čistota 4.7 (99,997 %), SIAD Czech, ČR
- Vodík, čistota 3.0 (99,9 %), SIAD Czech, ČR

8.4. Příprava standardů

Byly připraveny zásobní roztoky standardů o koncentraci 1000 ng/ml. Jako rozpouštědlo byl pro jejich přípravu použit isooktan. Ze zásobních roztoků byl připraven směsný roztok o koncentraci 100 ng/ml. Postupným ředěním byla připravena kalibrační řada směsných roztoků o koncentracích 100; 50; 25; 10; 5 a 1 ng/ml.

8.5. Odběr vzorků

Vzorky odpadní vody byly odebrány na třech ČOV s odlišnou technologií čistícího procesu. Jednalo se o ČOV Brno – Modřice, ČOV Mikulov a ČOV situované na VFU Brno. Vzorky z ČOV Brno – Modřice byly odebírány v průběhu 7 dnů (od 19. 4. do 25. 4. 2016). Vzorky z dalších dvou čistíren byly odebrány jednorázově, a to z ČOV Mikulov byly odebrány 20. 4. 2016 a z ČOV na VFU Brno 15. 4. 2016. Všechny vzorky byly odebrány jako 24 hodinové slévané vzorky, a to jak na přítoku, tak i na odtoku z ČOV, a to odborným pracovníkem příslušné ČOV. Vzorky byly potom dopraveny v tmavě hnědých skleněných lahvích do laboratoře k dalšímu zpracování. Na ČOV Brno – Modřice a ČOV Mikulov byl vedle vzorků odpadní vody odebrán jednorázově také vzorek odvodněného kalu.

8.6. Postup práce s reálnými vzorky

8.6.1. Odpadní voda

Extrakce cílových analytů ze vzorku odpadní vody byla provedena metodou extrakce na pevné fázi (SPE). Vzhledem k vysokému obsahu plovoucích nerozpuštěných látek v odpadní vodě musely být vzorky před započítím extrakce přefiltrovány.

Byly vyzkoušeny dva typy SPE kolonek a několik možností vlastního extrakčního postupu; odlišnými parametry byly kondicionace kolonky a eluce. Nejvhodnější extrakcí byla, a to na základě posouzení výtěžnosti, extrakce na SPE kolonkách Supelclean ENVI-18 (500 mg, 6 ml) s parametry uvedenými v tabulce 13.

Tabulka 13: Optimalizované parametry SPE

Kondicionace	5 ml methanol 5 ml Milli-Q voda
vzorek	200 ml Milli-Q voda + standard
sušení	30 minut
eluce	3 x 2 ml n-hexan
rozpuštění odparku	500 µl isooktanu



Obrázek 17: SPE reálných vzorků

8.6.2. Odvodněný kal

Extrakce analytů ze vzorku kalu byla provedena paralelně dvěma extrakčními technikami, a to extrakcí ultrazvukem a tlakovou extrakcí rozpouštědlem.

Před samotnou extrakcí bylo stanoveno množství sušiny ve vzorku. Potom byl kal vysušen arozetřen v třecí misce na jemný prášek. Pro každou analýzu bylo naváženo 10 g vzorku, přičemž každý vzorek byl analyzován třikrát (tzn. 3 x 10 g vzorku). Parametry použitých extrakčních technik jsou uvedeny v tabulkách 14 a 15. Z důvodu nedostatku času a také vyšší priority vzorků odpadní vody v porovnání s kalem, nedošlo již na komplexní optimalizaci podmínek zpracování a analýzy extraktů z kalu. Volba podmínek proběhla na základě poznatků získaných z literatury.

Ultrazvuková extrakce (USE)

Vzorek rozetřeného kalu byl převeden do baňky a extrahován v ultrazvukové vodní lázni 30 ml směsi n-hexanu a dichlormethanu v poměru 3:1. Po skončení extrakce byl vzorek přefiltrován přes bezvodý síran sodný, převrstven opět 30 ml extrakční směsi a extrakce byla opakována. Získané spojené extrakty byly odpařeny na rotační vakuové odparce na objem 1 - 2 ml a kvantitativně převedeny na chromatografickou kolonu.

Kolona byla naplněna aktivovaným silikagelem a florisilem v poměru 1:1. Silikagel byl aktivován 3 hodiny při teplotě 180°C a florisil 4 hodiny při 650°C. Vzorek byl eluován 70 ml směsi n-hexanu a dichlormethanu v poměru 3:1 (obr. 17). Eluát byl zakoncentrován na rotační vakuové odparce a vysušen do sucha pod dusíkem. Odparek byl rozpuštěn v 500 µl isooktanu a převeden do vialky. Analýza vzorku byla provedena na plynovém chromatografu s detektorem elektronového záchyty.



Obrázek 18: Sloupcová chromatografie

Tabulka 14: Parametry USE [44]

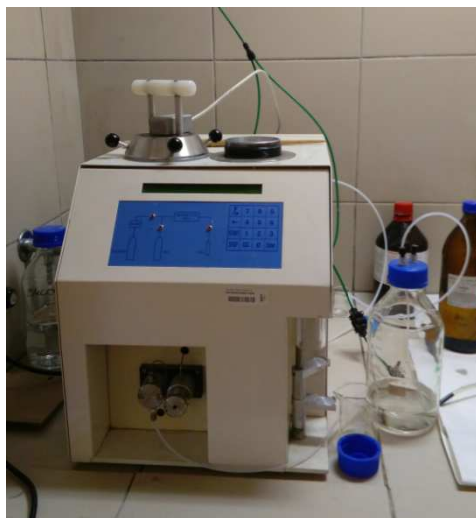
Ultrazvuková extrakce	
navážka vzorku	10 g
extrakční činidlo	n-hexan:DCM (3:1)
objem extrakčního činidla	2 x 30 ml
doba extrakce	2 x 30 min

Tabulka 15: Parametry PSE [43]

Tlaková extrakce rozpouštědlem	
navážka vzorku	10 g
extrakční činidlo	n-hexan:DCM (3:1)
teplota	120°C
tlak	120 bar
počet cyklů	2
doba statické fáze	5 min
proplach patrony	20 s
sušení dusíkem	2 min

Tlaková extrakce rozpouštědlem (PSE)

K rozetřenému kalu bylo přidáno objemově stejné množství hydromatrixu. Zhomogenizovaná směs byla nadávkována do extrakční patrony o objemu 22 ml. Pro extrakci byla použita směs n-hexanu a dichlormethanu v poměru 1:1. Extrakt byl odpařen na rotační vakuové odparce na objem 1 - 2 ml a kvantitativně převeden na chromatografickou kolonu. Postup přípravy kolony i zpracování eluátu byl stejný jako v předešlém odstavci při použití USE.



Obrázek 19: Tlakový extraktor *one* – PSE

8.7. Plynová chromatografie

Plynový chromatograf, Agilent Technologies 6890N series II:

- automatický dávkovač HP 7683
- nosný plyn vodík
- dva ^{63}Ni mikro-detektory elektronového záchytu ($\mu\text{-ECD}$), N_2 jako make-up plyn
- dvě paralelní kolony:
 - DB-5MS 60 m x 0,25 mm i.d., 0,25 μm tloušťka filmu stac. fáze

- DB-17MS 60 m x 0,25 mm i.d., 0,25 μ m tloušťka filmu stac. fáze, J&W Scientific



Obrázek 20: Plynový chromatograf, Agilent Technologies 6890N series II

8.7.1. Parametry měření

Tabulka 16: Parametry GC/ECD

množství nadávkovaného vzorku	2 μ l
metoda nástřiku	splitless injection (bez děliče toku)
program PTV	90°C držení 0,1 min 750°C/min do 350°C, držení 5 min 10°C/min do 220°C
teplotní program	100°C držení 2 min 10°C/min do 300°C, držení 18 min
doba analýzy	40 minut
průtok nosného plynu	1,5 ml/min
teplota obou detektorů	310°C

8.8. Diskuse a výsledky

8.8.1. Optimalizace extrakce na pevné fázi

Na základě literární rešerše byla provedena optimalizace SPE na uměle kontaminované Milli-Q vodě. Ke vzorku Milli-Q vody o objemu 200 ml bylo přidáno 500 μ l směsného roztoku standardů o koncentraci jednotlivých analytů 100 ng/ml. Po provedení extrakce byl eluát odpařen dosucha pod dusíkem. Odparek byl rozpuštěn v 500 μ l rozpouštědla.

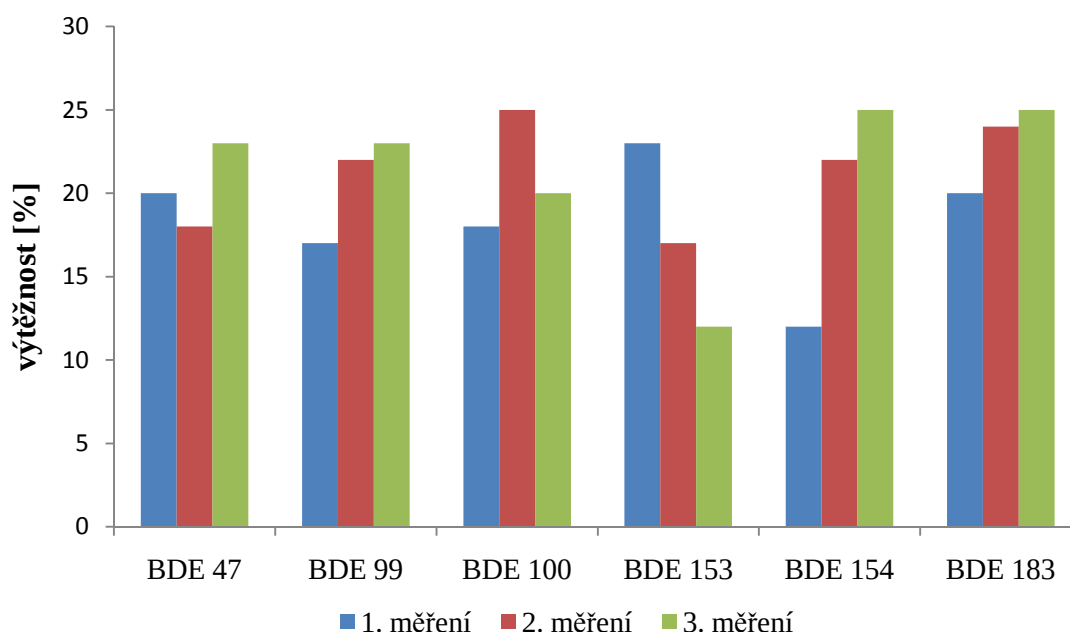
Teoretická koncentrace každého analytu ve vzorku byla 100 ng/ml. Porovnáním teoretických a naměřených hodnot koncentrace byla stanovena výtěžnost extrakce v %.

Na základě publikovaných článků byly vybrány dva typy SPE kolonek, a to Supelclean ENVI-18 (500 mg, 6 ml) a Oasis HLB (60 mg, 3 ml).

První extrakce byla převzata z článku zabývající se problematikou odstranění PBDEs na ČOV v Hong Kongu [26].

Tabulka 17: Parametry první extrakce

Kondicionace	3 ml n-hexan 3 ml methanol 6 ml Milli-Q vody
vzorek	200 ml Milli-Q vody + standard
sušení	20 minut
eluce	1 ml methanol 3 x 2 ml n-hexan
rozpuštění odparku	500 µl isooktanu



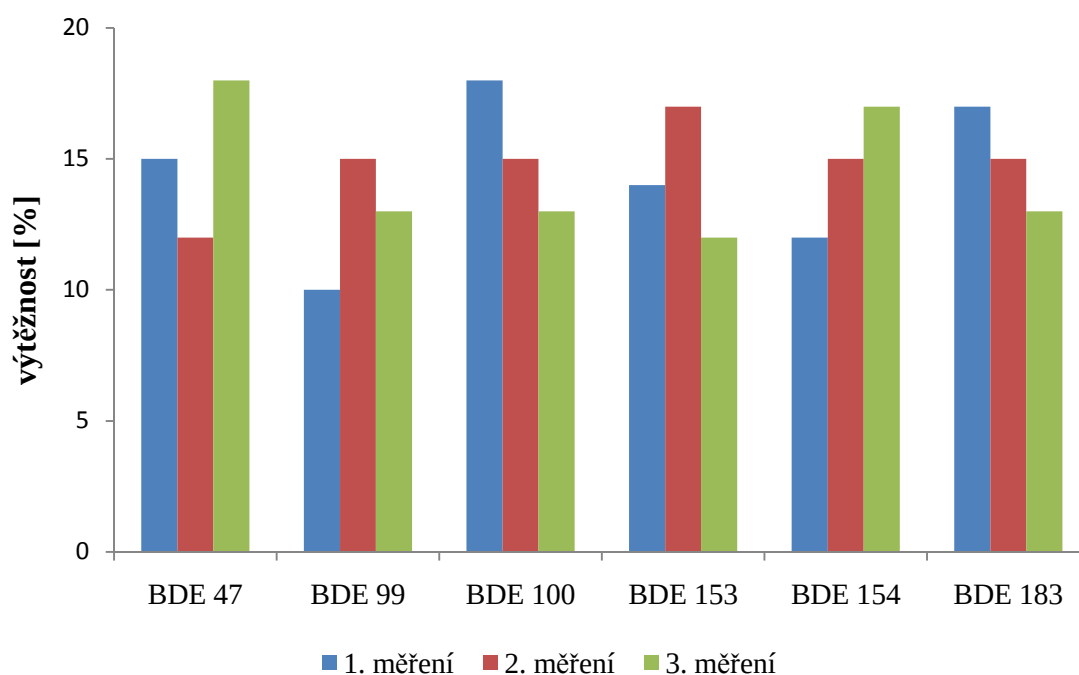
Graf 1: Výtěžnost první extrakce

Vzhledem k velmi nízké výtěžnosti extrakce na obou kolonkách bylo nutné podmínky SPE dále optimalizovat. Na základě získaných výsledků extrakce byly pro další optimalizace zvoleny SPE kolonky typu Supelclean ENVI-18, protože vykazovaly lepší extrakční vlastnosti.

Dále byl vyzkoušen postup podle článku o prioritních organických polutantech ve vodách [40].

Tabulka 18: Parametry druhé extrakce

Kondicionace	6 ml methanol 6 ml ethylacetát:DCM (1:1) 6 ml methanol 6 ml Milli-Q voda
vzorek	200 ml Milli-Q voda + standard
sušení	15 minut
eluce	5 ml ethylacetát:DCM (1:1)
rozpuštění odparku	500 µl isooktanu

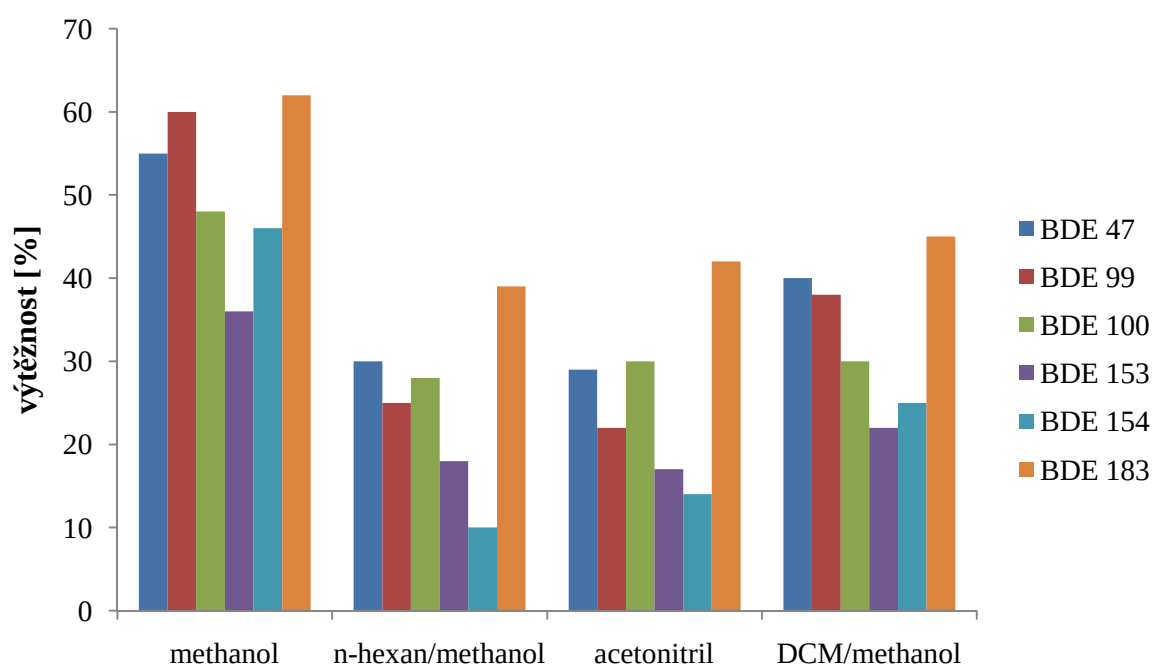
**Graf 2: Výťažnost druhé extrakce**

Z grafu 2 lze snadno vyčíst, že ani při aplikaci tohoto extrakčního postupu nebylo dosaženo požadované výtěžnosti.

Vzhledem k nízké výtěžnosti obou dosud provedených extrakcí, které byly převzaty z literatury, byl vyzkoušen a ověřen vlastní izolační postup, vypracovaný podle pracovního návodu přiloženého u SPE kolonek. Optimalizace byla rozdělena do dvou kroků. Prvním krokem byl výběr vhodného rozpouštědla, následně použitého pro kondicionaci. Ověřovaná rozpouštědla jsou uvedena v tabulce 19.

Tabulka 19: Optimalizace kondicionace I

Kondicionace	3 ml methanol 3 ml Milli-Q voda	3 ml n-hexan 3 ml methanol 3 ml Milli-Q voda	3 ml acetonitril 3 ml Milli-Q	3 ml dichlormethan 3 ml methanol 3 ml Milli-Q voda
vzorek	200 ml Milli-Q voda + standard	200 ml Milli-Q voda + standard	200 ml Milli-Q voda + standard	200 ml Milli-Q voda + standard
sušení	15 minut	15 minut	15 minut	15 minut
eluce	3 ml n-hexan	3 ml n-hexan	3 ml acetonitril	3 ml n-hexan
rozpuštění odparku	500 µl isooktanu	500 µl isooktanu	500 µl isooktanu	500 µl isooktanu



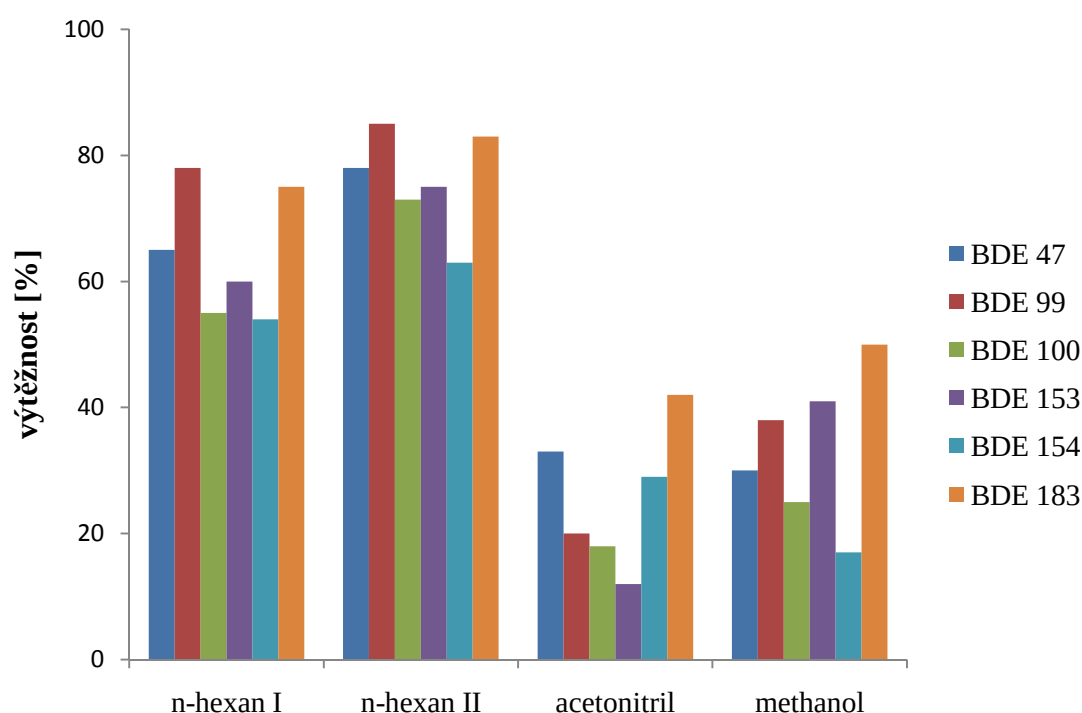
Graf 3: Výtěžnost optimalizace kondicionace

Z grafu 3 je zřejmé, že nejvhodnějším rozpouštědlem pro kondicionaci kolonek je methanol. Rovněž bylo zjištěno, že zvýšení objemu rozpouštědla použitého pro kondicionaci zvýší nejen účinnost extrakce, ale také její výtěžnost. Proto bylo dále pracováno s objemem 5 ml methanolu místo původních 3 ml.

Druhým krokem byla optimalizace použitého elučního činidla. Eluční činidla, jejichž vhodnost byla při optimalizaci ověřována, jsou uvedena v tabulce 20.

Tabulka 20: Optimalizace elučního činidla

Kondicionace	5 ml methanol 5 ml Milli-Q voda	5 ml methanol 5 ml Milli-Q voda	5 ml methanol 5 ml Milli-Q voda	5 ml methanol 5 ml Milli-Q voda
vzorek	200 ml Milli-Q voda + standard	200 ml Milli-Q voda + standard	200 ml Milli-Q voda + standard	200 ml Milli-Q voda + standard
sušení	30 minut	30 minut	30 minut	30 minut
eluce	5 ml n-hexan	3 x 2 ml n-hexan	3 x 2 ml acetonitril	3 x 2 ml methanol
rozpuštění odparku	500 µl isooktanu	500 µl isooktanu	500 µl isooktanu	500 µl isooktanu

**Graf 4: Výtěžnost optimalizace elučního činidla**

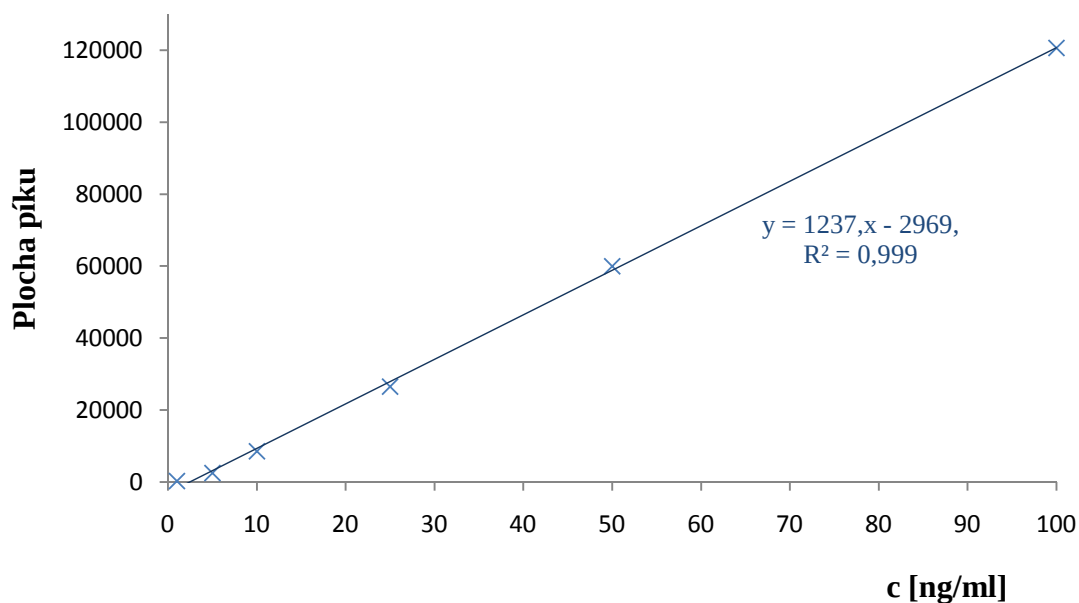
Pomocí grafu 4 jsou prezentovány výtěžnosti extrakcí, pokud byla použita různá eluční činidla. Nejvyšší výtěžnost byla dosažena při eluci n-hexanem. V rámci optimalizace byl proveden i pokus, který měl prokázat, zda má na extrakci vliv i to, že je zvolený objem elučního činidla nanesen v jednom kroku (n-hexan I) nebo postupně (n-hexan II). Z grafu vyplývá, že vyšší účinnost byla dosažena v případě postupného nanesení elučního činidla. Optimalizovaná SPE metoda byla v plném rozsahu opakována celkem šestkrát; ze šesti opakování byla následně stanovena výtěžnost metody v %. Výsledné hodnoty výtěžnosti jsou uvedeny v tabulce 21.

Tabulka 21: Výtěžnost optimalizované SPE v %

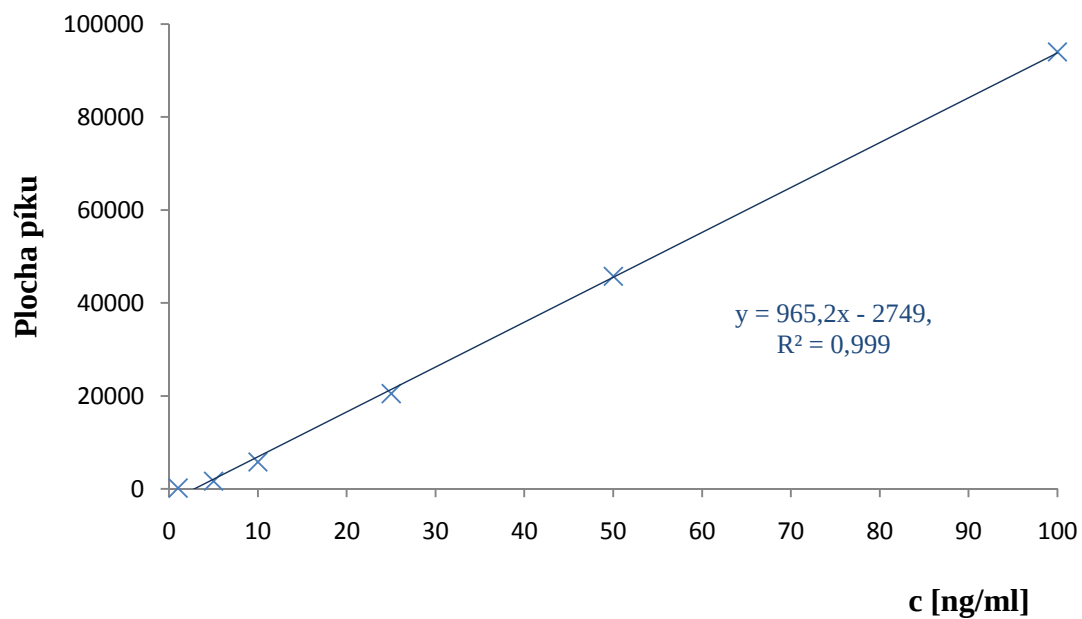
číslo měření	Výtěžnost optimalizované metody SPE [%]						Průměr
	1	2	3	4	5	6	
BDE 47	73,42	65,13	82,71	79,43	71,97	75,25	74,65
BDE 99	63,57	85,18	77,08	72,35	83,72	68,47	75,06
BDE 100	77,28	73,67	81,49	79,66	80,64	77,53	78,38
BDE 153	62,41	58,13	70,22	65,91	62,16	58,68	62,92
BDE 154	60,38	57,47	61,86	64,78	59,33	69,12	62,16
BDE 183	79,81	83,42	88,19	69,33	76,42	78,19	79,23

8.8.2. Mez detekce a kvantifikace

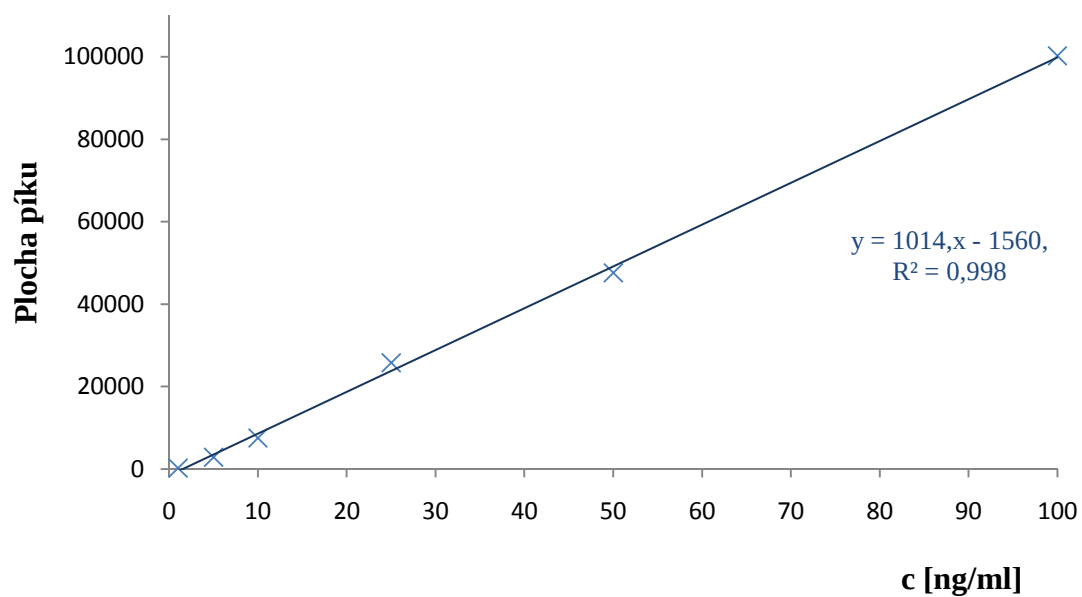
Z naměřených dat směsných roztoků standardů byla sestrojena kalibrační závislost plochy píku na koncentraci standardu. Grafy 5 – 10 zobrazují kalibrační přímky včetně rovnice regrese a korelačního koeficientu jednotlivých standardů PBDE. Chromatogram směsného roztoku standardů PBDE je prezentován v příloze 2.



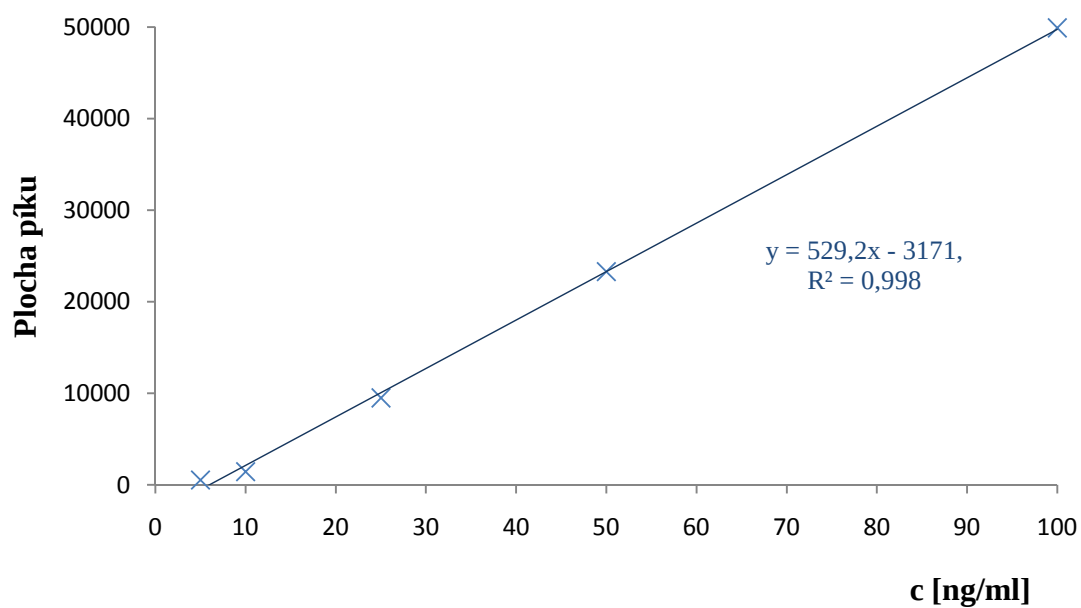
Graf 5: Kalibrační přímka BDE 47



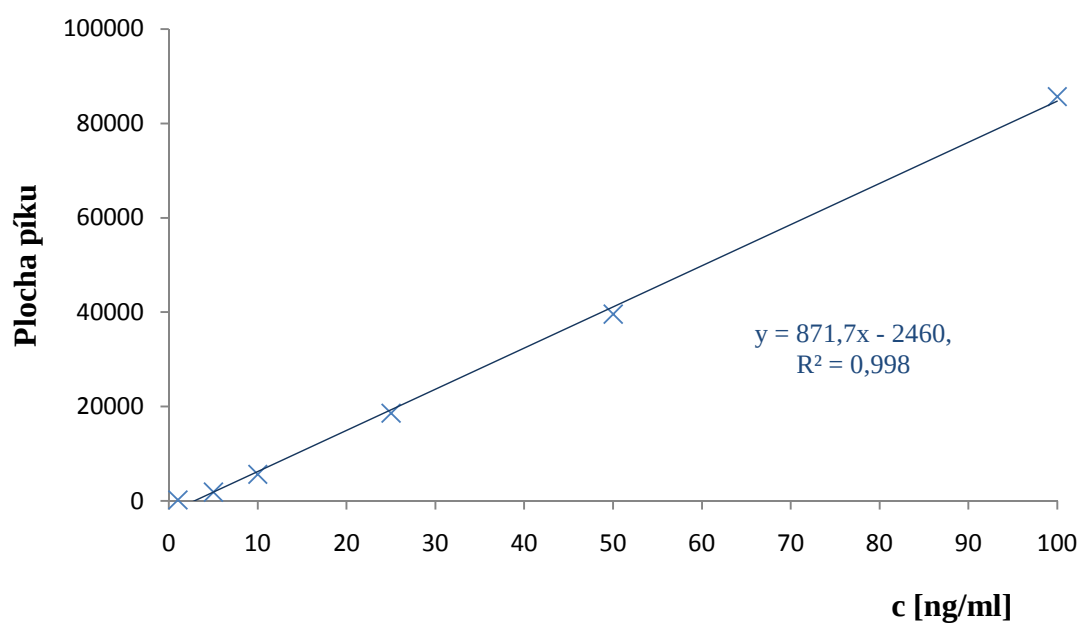
Graf 6: Kalibrační přímka BDE 99



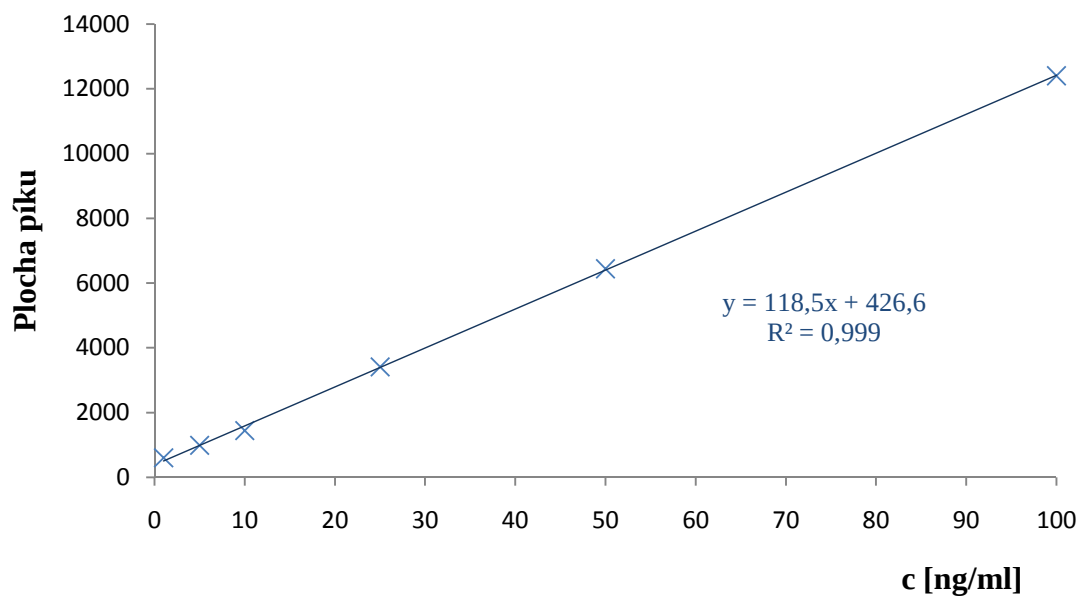
Graf 7: Kalibrační závislost BDE 100



Graf 8: Kalibrační závislost BDE 153



Graf 9: Kalibrační přímka BDE 154



Graf 10: Kalibrační závislost BDE 183

Následně byla stanovena mez detekce a mez kvantifikace, které patří mezi základní charakteristiky analytické metody. Oba parametry byly stanoveny pro všech šest stanovovaných analytů. K výpočtu byly použity vzorce 8.1 a 8.2. Potřebné hodnoty signálu (S) a šumu (N) byly odečteny z nejnižšího bodu kalibrace. Hodnoty LOD a LOQ pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v tabulce 22.

$$LOD = \frac{3 \cdot c}{\frac{S}{N}} \quad (8.1)$$

$$LOQ = \frac{10 \cdot c}{\frac{S}{N}} \quad (8.2)$$

Tabulka 22: Meze detekce a meze kvantifikace

	LOD [ng/ml]	LOQ [ng/ml]
BDE 47	0,1467	0,4889
BDE 99	0,3375	1,125
BDE 100	0,0916	0,3053
BDE 153	0,6938	2,313
BDE 154	0,2833	0,9444
BDE 183	0,0620	0,2065

8.8.3. Koncentrace analytů ve vzorcích odpadní vody

Stanovení matričního efektu

Výpočet matričního efektu byl proveden podle vzorce 8.3 [42]. Průměrné hodnoty matričního efektu jsou shrnuty do tabulky 23. Vliv matrice je téměř pro všechny analyty nízký, pouze u BDE 100 a BDE 154 je zřejmý vliv matrice na střední úrovni. Hodnoty na přítoku a na odtoku se liší jen minimálně.

$$ME = \frac{\text{plocha píku reálného vzorku}}{\text{plocha píku modelového vzorku}} \cdot 100 (\%) \quad (8.3)$$

Tabulka 23: Průměrné hodnoty matričního efektu v %

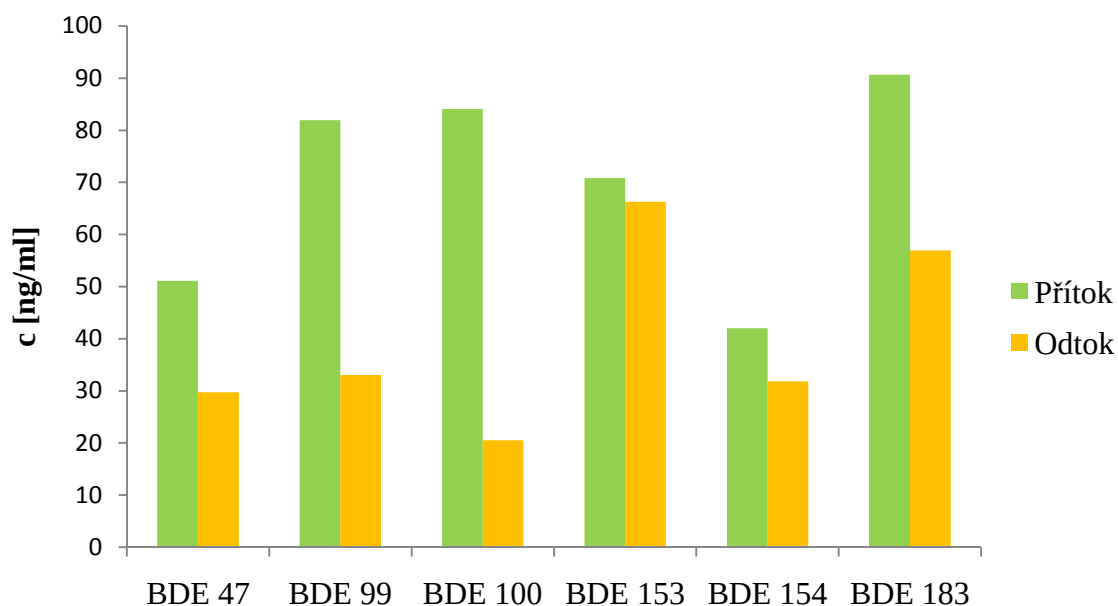
Analyt	přítok	odtok
BDE 47	81,63	72,25
BDE 99	74,58	69,55
BDE 100	65,82	74,27
BDE 153	71,33	68,63
BDE 154	63,44	72,46
BDE 183	88,26	80,19

Odpadní voda z ČOV Brno – Modřice

Hodnoty koncentrace jednotlivých analytů v reálných vzorcích odpadní vody byly vypočítány pomocí kalibračních závislostí uvedených v grafech 5 až 10. V tabulce 24 jsou uvedeny průměrné hodnoty týdenního sledování odpadní vody i průměrná míra odstranění sledovaných analytů z vody. Koncentrace analytů na přítoku se pohybovaly v rozmezí 40 až 90 ng/ml, což představuje 40 – 90 µg/l. Hodnoty na odtoku jsou nižší, a to přibližně v rozmezí 29 až 66 ng/ml, tj. 29 – 66 µg/l. Grafické porovnání hodnot zjištěných na přítoku a na odtoku je uvedeno v grafu 11. Z uvedených hodnot je patrné, že nejvíce byl odstraněn BDE 100 a naopak nejméně BDE 153. Vzhledem k jeho toxikologickým účinkům by bylo vhodné uvažovat o účinnější technologii, která by umožnila jeho odstranění.

Tabulka 24: Hodnoty koncentrace analytů z ČOV Brno - Modřice

Průměrné koncentrace analytů na přítoku a na odtoku z ČOV Brno - Modřice			
analyt	c [ng/ml] na přítoku	c [ng/ml] na odtoku	míra odstranění v %
BDE 47	51,11	29,75	41,79
BDE 99	81,94	33,02	59,71
BDE 100	84,07	20,54	75,57
BDE 153	70,79	66,31	6,329
BDE 154	42,03	31,79	24,35
BDE 183	90,66	56,91	37,23



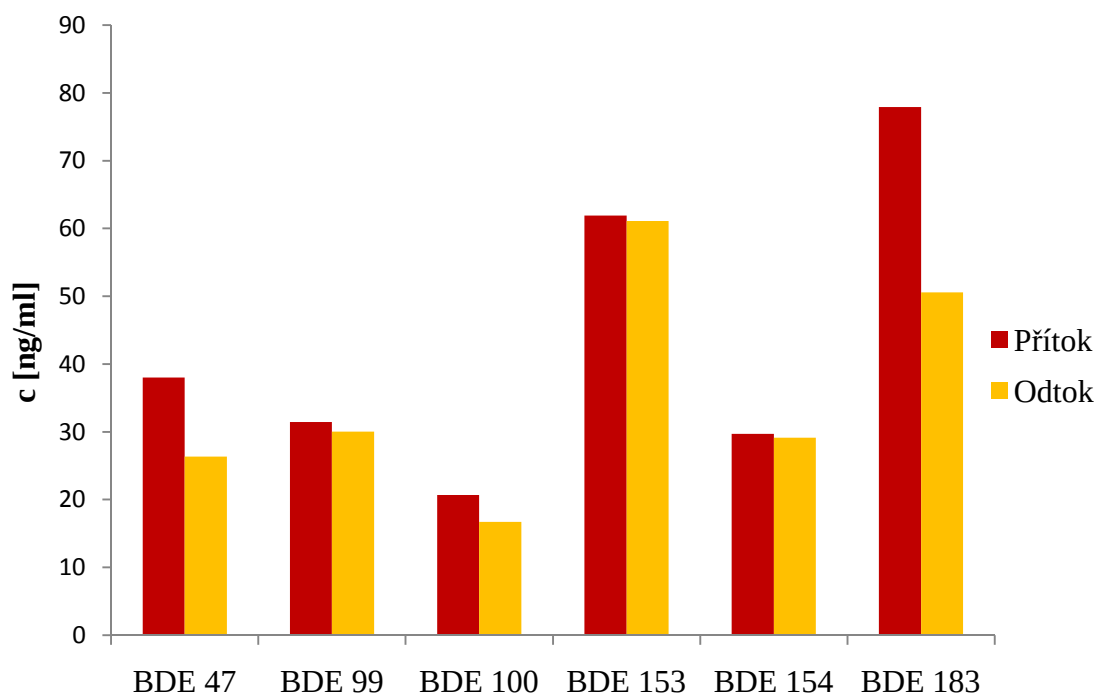
Graf 11: Porovnání koncentrací analytů na přítoku a na odtoku ČOV Brno - Modřice

Odpadní voda z ČOV Mikulov

Hodnoty koncentrací analytů obsažených v odpadní vodě, včetně míry jejich odstranění v procentech, jsou prezentovány v tabulce 25. Koncentrace analytů na přítoku se pohybovaly v rozmezí 20 až 78 ng/ml (20 – 78 µg/l) a na odtoku v rozmezí 16 až 61 ng/ml (16 – 61 µg/l). Grafické porovnání přítoku a odtoku je uvedeno v grafu 12. Nejvyšší účinnosti odstranění bylo dosaženo u BDE 183 a naopak nejnižší u BDE 153 a BDE 154. Při porovnání výsledků, získaných při analýze odpadní vody z ČOV Brno – Modřice a z ČOV situované na VFU Brno vyplývá, že technologie čištění na ČOV Mikulov je z hlediska odstranění analytů typu PBDEs nejhorší.

Tabulka 25: Hodnoty koncentrace analytů z ČOV Mikulov

Koncentrace analytů na přítoku a na odtoku z ČOV Mikulov			
analyt	c [ng/ml] na přítoku	c [ng/ml] na odtoku	míra odstranění v %
BDE 47	38,02	26,35	30,68
BDE 99	31,44	30,05	4,412
BDE 100	20,68	16,71	19,21
BDE 153	61,91	61,096	1,315
BDE 154	29,71	29,15	1,885
BDE 183	77,89	50,59	35,05



Graf 12: Porovnání koncentrace analytů na přítoku a na odtoku ČOV Mikulov

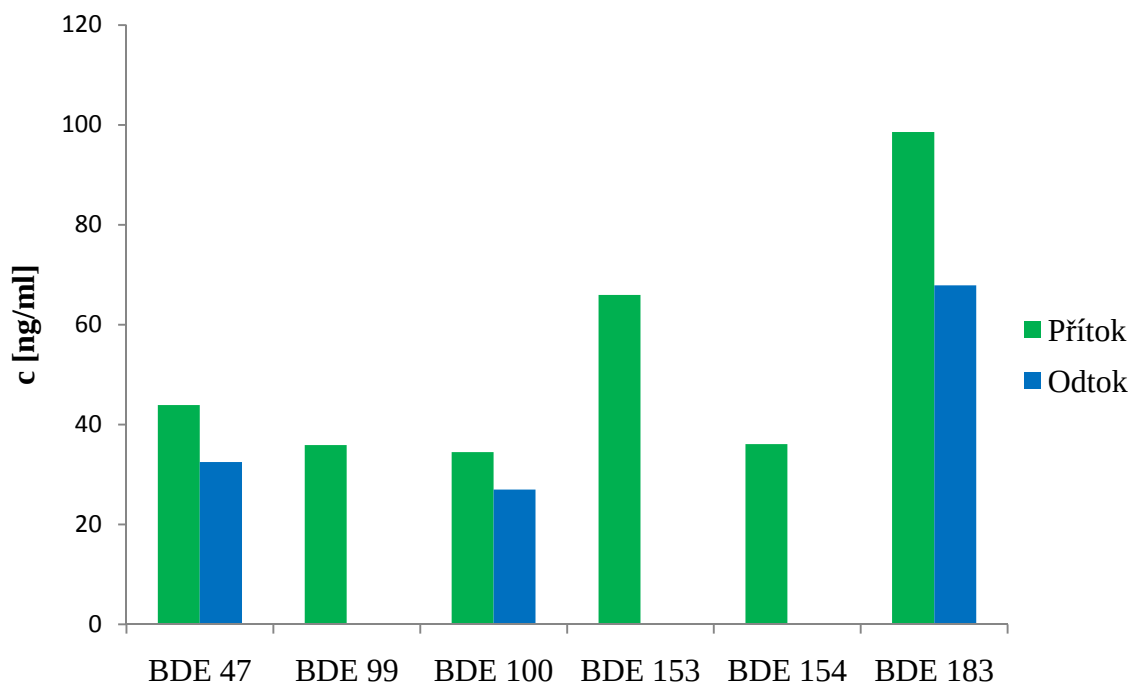
Odpadní voda z ČOV na VFU Brno

V tabulce 26 jsou uvedeny hodnoty analytů obsažených v odpadní vodě, včetně míry jejich odstranění v procentech. Koncentrace analytů na přítoku se pohybovaly v rozmezí 34 až 99 ng/ml (34 – 99 µg/l). Hodnoty zjištěné na odtoku byly nižší a některé analyty již nebyly detekovány vůbec, jejich koncentrace byly pod mezí stanovitelnosti použité metody. Hodnoty na odtoku se pohybovaly od 27 do 68 ng/ml (27 – 68 µg/l). Grafické porovnání koncentrací sledovaných analytů, zjištěných na přítoku a na odtoku, je provedeno pomocí grafu 13.

Tato ČOV byla nejúčinnější ze všech tří ČOV, a to z hlediska odstranění kongenerů BDE 99, BDE 153 a BDE 154. V případě těchto tří analytů bylo dosaženo 100% odstranění, případně se koncentrace pohybovaly pod mezí stanovitelnosti použité metody. Pokud se týče ostatních kongenerů PBDEs, byla míra jejich odstranění nízká.

Tabulka 26: Hodnoty koncentrace analytů z ČOV na VFU Brno

Koncentrace analytů na přítoku a na odtoku z ČOV na VFU Brno			
analyt	c [ng/ml] na přítoku	c [ng/ml] na odtoku	míra odstranění v %
BDE 47	43,89	32,52	25,91
BDE 99	35,89	< LOD	100,0
BDE 100	34,50	27,005	21,73
BDE 153	65,93	< LOD	100,0
BDE 154	36,08	< LOD	100,0
BDE 183	98,56	67,89	31,12



Graf 13: Porovnání koncentrace analytů na přítoku a na odtoku ČOV na VFU Brno

8.8.4. Koncentrace analytů ve vzorcích kalu

Stanovení sušiny

Stanovení sušiny bylo provedeno podle normy ČSN ISO 11465, v níž jsou uvedeny postupy stanovení sušiny v půdě. Kal byl umístěn do digestoře a ponechán k vysušení při laboratorní teplotě. Mezitím byly připraveny hliníkové misky na vzorky kalu. Misky i s víčky byly sušeny v sušárně při teplotě 105°C po dobu asi 4 hodin a potom byly vloženy do exsikátoru. Po vychladnutí byly zváženy na analytických vahách. Na každou misku bylo naváženo cca 10 g vzorku kalu. Misky se vzorky byly vloženy do sušárny a sušeny po dobu 4 hodin při teplotě 105°C. Po vysušení byly vloženy do exsikátoru a po vychladnutí zváženy. Hmotnostní podíl sušiny byl vypočítán dle rovnice 8. 4 [43]. Výsledné hodnoty jsou prezentovány v tabulkách 24 a 25.

$$w_{dm} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100 (\%) \quad (8.4)$$

m_0 ... hmotnost misky s víčkem

m_1 ... hmotnost misky s víčkem a kalem před sušením

m_2 ... hmotnost misky s víčkem a kalem po vysušení

Tabulka 27: Hmotnostní podíl sušiny ve vzorku kalu z ČOV Brno – Modřice

Stanovení hmotnostního podílu sušiny				
č. měření	m ₀ [g]	m ₁ [g]	m ₂ [g]	w _{dm} [%]
1	15,05	25,23	23,39	81,94
2	16,26	26,24	24,57	83,25
3	15,33	25,27	23,49	82,49
4	15,97	26,03	24,39	83,75
Průměr				82,75

Tabulka 28: Hmotnostní podíl sušiny ve vzorku kalu z ČOV Mikulov

Stanovení hmotnostního podílu sušiny				
č. měření	m ₀ [g]	m ₁ [g]	m ₂ [g]	w _{dm} [%]
1	15,05	25,17	22,49	73,53
2	16,26	26,38	23,83	74,84
3	15,33	25,41	22,73	73,38
4	15,97	26,06	23,51	74,74
Průměr				74,12

Jak již bylo prezentováno v kapitole 8.6.2, při zpracování vzorků kalu byly použity dvě extrakční metody, a to USE a PSE. Při porovnávání výsledků získaných oběma metodami bylo zjištěno, že metoda USE vykazuje vyšší účinnost extrakce. V následujících odstavcích je proto pracováno s hodnotami získanými pomocí USE. Porovnání průměrné koncentrace analytů ve vzorcích je zobrazeno v grafu 14.

Kal z ČOV Brno – Modřice

Výsledné hodnoty koncentrace analytů ve vzorku kalu, přepočítané na hmotnostní podíl sušiny, jsou uvedeny v tabulce 29. Vzorky byly analyzovány třikrát paralelně, a proto jsou výsledné hodnoty průměrnou hodnotou ze tří analýz. Ve vzorku kalu byly detekovány a kvantifikovány pouze čtyři analyty. Koncentrace zbylých dvou analytů (BDE 153 a BDE 154) se nacházely pod mezí detekce.

Tabulka 29: Průměrné koncentrace analytů ve vzorku kalu z ČOV Brno - Modřice

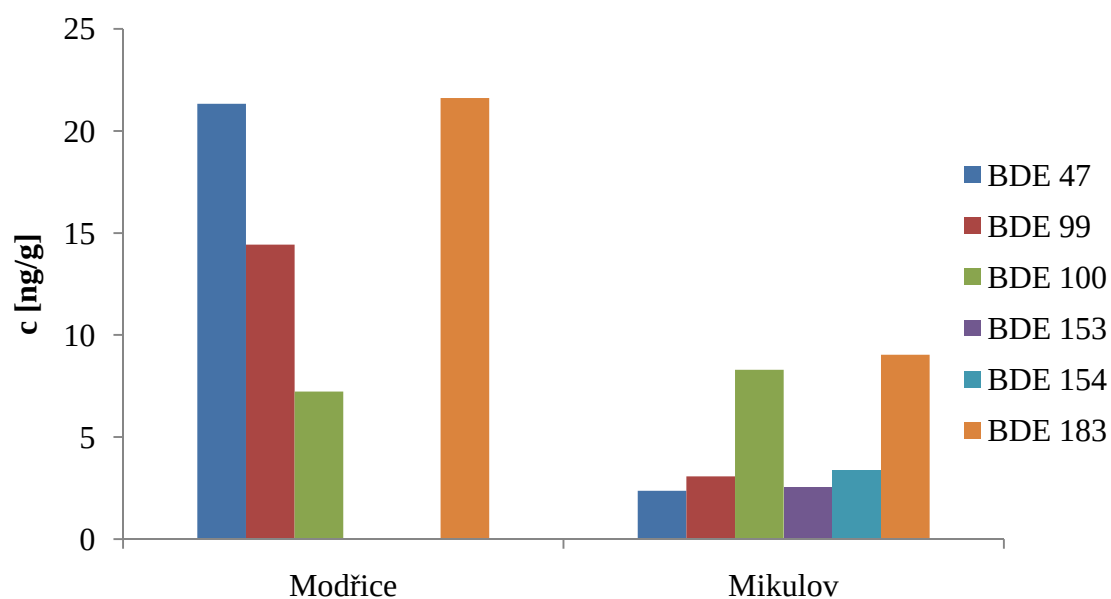
Průměrné koncentrace analytů v kalu	
analyt	koncentrace v sušině [ng/g]
BDE 47	21,32
BDE 99	14,44
BDE 100	7,237
BDE 153	<LOD
BDE 154	<LOD
BDE 183	21,61

Kal z ČOV Mikulov

V tabulce 30 jsou prezentovány hodnoty koncentrace analytů ve vzorku kalu. Výsledky byly získány a upraveny stejným způsobem jako u předešlého vzorku kalu z ČOV Brno – Modřice. Ve vzorcích bylo detekováno všech šest analytů. Jejich koncentrace byla velmi nízká.

Tabulka 30: Průměrné koncentrace analytů ve vzorku kalu z ČOV Mikulov

Průměrné koncentrace analytů v kalu	
analyt	koncentrace v sušině [ng/g]
BDE 47	2,372
BDE 99	3,067
BDE 100	8,297
BDE 153	2,554
BDE 154	3,385
BDE 183	9,041



Graf 14: Porovnání průměrných hodnot koncentrací analytů ve vzorcích kalu z ČOV Brno-Modřice a ČOV Mikulov

9. ZÁVĚR

Předložená diplomová práce byla zaměřena na posouzení kontaminace odpadní vody polybromovanými difenylethery, které jsou součástí retardérů hoření. Na základě zpracované literární rešerše byly vybrány významné kongenery PBDEs, jejichž koncentrace byla sledována v odpadních vodách a orientačně i v kalech. Bylo vybráno šest kongenerů PBDEs, a to BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154 a BDE 183.

Výše specifikované kongenery byly zjišťovány v odpadní vodě ze tří čistíren odpadních vod, z nichž dvě se lišily počtem EO (ČOV Brno – Modřice ČOV Mikulov). Odběry byly prováděny na přítoku do ČOV a na odtoku z ČOV. Jedním z cílů diplomové práce bylo také zjistit, zda použitá technologie na ČOV je schopna přispět k eliminaci sledovaných analytů z odpadní vody.

V rámci řešení diplomové práce bylo dosaženo těchto výsledků:

- Na základě literární rešerše byly zvoleny vhodné analyty
- Byla vypracována preanalytická a analytická metoda pro stanovení kongenerů PBDEs, která zahrnuje odběr vzorku a jeho úpravu, izolaci analytu z matrice, přečištění extraktu pomocí sloupcové chromatografie a vlastní stanovení metodou plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu.
- Byla optimalizována metoda pro úpravu vzorků odpadní vody metodou extrakce na pevné fázi. Optimalizovaná metoda byla následně použita při analýze reálných vzorků. Vzorky byly odebrány na třech ČOV v Jihomoravském kraji, a to na ČOV Brno – Modřice, ČOV Mikulov a ČOV na VFU Brno.
- Vedle vzorků odpadní vody byly zpracovány i vzorky kalu. Metody jeho zpracování byly zvoleny na základě literární rešerše.
- Na základě získaných hodnot byla posouzena účinnost odstranění analytů na zvolených ČOV.

Z výsledných hodnot vyplývá, že technologie čištění použitá na sledovaných ČOV je schopna pouze částečné eliminace vybraných analytů. Účinnost odstranění je pro každý analyt jiná. Nejnižší účinnosti bylo dosaženo na ČOV Mikulov. Naproti tomu na ČOV na VFU Brno bylo v případě tří kongenerů BDE dosaženo 100% odstranění.

Vzhledem k toxikologickým účinkům některých kongenerů představují PBDEs vážné riziko jak pro člověka, tak i pro zvířata.

10. LITERÁRNÍ ZDROJE

- [1] The importance of water. *FREE DRINKING WATER* [online].
Dostupné z: <http://www.freedrinkingwater.com/water-education/water-health.htm>
- [2] Struktura a anomálie vody. *Vesmír* [online].
Dostupné z: <http://vesmir.cz/2014/07/16/struktura-anomalie-vody/>
- [3] *Chemie* [online]. Dostupné z: http://www.che.unas.cz/obrazky/strukt_vody.jpg
- [4] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9
- [5] Úprava a čištění vody. *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava* [online].
Dostupné z: http://homen.vsb.cz/hgf/546/Materialy/Radka_2010/vv2.html
- [6] Komendová R.: *Analýza vody* (přednáška) Brno: VUT FCH
- [7] Hlavínek P.: *Technologie čištění odpadních vod* (přednáška) Brno: VUT FCH
- [8] Mergl V.: *Technologie úpravy vody* (přednáška) Brno: VUT FCH
- [9] Kanalizační řád. *Brněnské vodárny a kanalizace* [online]. Dostupné z: <http://www.bvk.cz/zakaznikum/podminky-dodavky-vody-a-odvadeni-vod-odpadnich/kanalizacni-rad-vcetne-mapovych-podkladu/>
- [10] Kanalizační řád. *Vodovody a kanalizace Břeclav* [online]. Dostupné z: <http://www.vak-bv.cz/wp-content/uploads/2014/04/kan-rad-mikulov.pdf>
- [11] LISÁ, Hana. *Problematika stanovení reziduí léčiv v odpadních vodách*. Brno, 2011. Dizertační práce. VUT Brno. Vedoucí práce Prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
- [12] Modřice. *Mapy.cz* [online]. Dostupné z: <https://mapy.cz/zakladni?planovani-trasy&x=16.6240445&y=49.1297791&z=15>
- [13] Mikulov. *Mapy.cz* [online].
Dostupné z: <https://mapy.cz/zakladni?x=16.5875041&y=49.0461993&z=10>
- [14] ČOV na VFU. *Mapy.cz* [online].
Dostupné z: <https://mapy.cz/zakladni?x=16.5979252&y=49.2174443&z=17&q=vfu>
- [15] Vodní hospodářství: ČOV Mikulov. *KRÁLOVOPOLSKÁ RIA* [online]. Dostupné z: <http://www.kpria.cz/sluzby/vodni-hospodarstvi/cisticka-odpadnich-vod-mikulov/>
- [16] *VITA UNIVERSITATIS: Časopis Veterinární a farmaceutické univerzity Brno* [online]. Brno, 2009(2). ISSN 1803-3830.

- [17] Toxic Substances Portal - Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). *Agency for Toxic Substances & Disease Registry* [online]. Dostupné z: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=900&tid=183>
- [18] Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). *Tox Town* [online]. Dostupné z: https://toxtown.nlm.nih.gov/text_version/chemicals.php?id=79
- [19] Siddiqi, M. A., Laessig, R. H., & Reed, K. D. (2003). Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): New Pollutants-Old Diseases. *Clinical Medicine and Research*, 1(4), 281–290
- [20] Technical Fact Sheet – Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Polybrominated Biphenyls (PBBs). *U.S. Environmental Protection Agency* [online]. Dostupné z: https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/ffrrofactsheet_contaminant_perchlorate_january2014_final_0.pdf
- [21] Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. *EFSA Journal* [online]. 2011; 9(5): 2156, 274. DOI: 10.2903/j.efsa.2011.2156. Dostupné z :http://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/scientific_output/files/main_documents/2156.pdf
- [22] Polybromované difenylethery. *Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí* [online]. Dostupné z: http://www.recetox.muni.cz/res/file/narodni_centrum/2006/polybromovane%20difenylethery.pdf
- [23] Výskyt perfluorovaných a bromovaných sloučenin ve vzorcích ryb a sedimentů z vybraných lokalit české republiky [online]. 2011. Dostupné také z: http://arnika.org/soubory/dokumenty/voda/Voda_ziva/Projekt_Voda_ziva_report_final.pdf. Projekt Voda Živá, závěrečná zpráva. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- [24] Bromované difenylethery (PBDE). *Integrovaný registr znečišťování* [online]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/18>
- [25] ČÁSLAVSKÝ, Josef a Jiří Georg Kamil ŠEVČÍK. Analýza organických látek: učební text projektu "Příprava kurzů a učebních textů v oboru vzorkování a chemické analýzy": modul K02-2014. Český Těšín: 2 THETA, 2014. ISBN 978-80-260-7085-6
- [26] Dan Deng, Hexiang Chen, Nora F.Y. Tam. Temporal and spatial contamination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in wastewater treatment plants in Hong Kong, *Science of The Total Environment*, č. 502, 2015, s. 133-142, ISSN 0048-9697. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714012698>

- [27] Hyo-Bang Moon, Kurunthachalam Kannan, Su-Jeong Lee, Minkyu Choi. Atmospheric deposition of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in coastal areas in Korea. *Chemosphere*, č. 66, 2007, s. 585-593, ISSN 0045-6535. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653506012343>
- [28] Hyo-Bang Moon, Minkyu Choi, Jun Yu, Rae-Hong Jung, Hee-Gu Choi. Contamination and potential sources of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in water and sediment from the artificial Lake Shihwa, Korea. *Chemosphere*, č. 88, 2012, s. 837-843, ISSN 0045-6535. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653512004729>
- [29] Nan Xiang, Xiaohua Zhao, Xiang-Zhou Meng, Ling Chen. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a conventional wastewater treatment plant (WWTP) from Shanghai, the Yangtze River Delta: Implication for input source and mass loading. *Science of The Total Environment*, č. 461–462, 2013, s. 391-396, ISSN 0048-9697. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713005627>
- [30] Nan Xiang, Ling Chen, Xiang-Zhou Meng, Yu-Lin Li, Zhigang Liu, Bing Wu, Lingling Dai, Xiaohu Dai. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and dechlorane plus (DP) in a conventional wastewater treatment plant (WWTP) in Shanghai: Seasonal variations and potential sources. *Science of The Total Environment*, č. 487, 2014, s. 342-349, ISSN 0048-9697. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714005087>
- [31] Projekt č.3: Bromované retardátory hoření - environmentální xenoestrogeny. *Vědecký výbor fytosanitární a životního prostředí: Projekty roku 2004* [online]. Dostupné z: <http://www.phytosanitary.org/?link=cs/projekty/2004/>
- [32] Erland Björklund, Tobias Nilsson, Søren Bøwadt. Pressurised liquid extraction of persistent organic pollutants in environmental analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, č. 19, 2000, s. 434-445, ISSN 0165-9936. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993600000029>
- [33] Sylwia Król, Bożena Zabiegała, Jacek Namieśnik. PBDEs in environmental samples: Sampling and analysis, *Talanta*, č. 93, 2012, s. 1-17, ISSN 0039-9140. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914012000896>
- [34] RATOLA, Nuno, LACORTE, ALVES a BARCELO. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles by gas chromatography–mass spectrometry. Comparison of different extraction and clean-up procedures. *Journal of Chromatography*. 2006, roč. 1114, 198 – 204. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967306007382>
- [35] Čáslavský J.: *Analytické metody technické praxe. (přednáška) Brno: VUT FCH*

- [36] CHARVÁTOVÁ, Michaela. Využití techniky tlakové extrakce pro izolaci organohalogenovaných látek z environmentálních matric (SOP): Multimediální pomůcka propředmět Chemie životního prostředí. *Veterinární a farmaceutická univerzita Brno* [online]. 2012. Dostupné z: <http://soubory.vfu.cz/fvhe/tlakova-extrakce/>
- [37] Churáček, Jaroslav a Stanislav Kotrlý. *Analytická chemie II.* Pardubice, 1983. ISBN 55-714-82
- [38] Zýka J. a kolektiv: *Analytická příručka (I a II díl)*, SNTL/ALFA, Praha/Bratislava, 1988. ISBN 04-611-88
- [39] VOLKA, Karel. *Analytická chemie II.* 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1997, 236 s. ISBN 80-708-0227-8.
- [40] E. Pitarch, C. Medina, T. Portolés, F.J. López, F. Hernández. Determination of priority organic micro-pollutants in water by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. č. 583, 2007, s. 246-258, ISSN 0003-2670. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267006020277>
- [41] Guide to Solid Phase Extraction. Supelco : Bulletin 910 [online]. 1998. Dostupný z: <http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/4600/4538.pdf>
- [42] DADÁKOVÁ, Petra. *Sledování obsahu sulfonamidů v odpadních vodách z čistíren odpadních vod s různými technologiemi čištění*. Brno, 2014. Diplomová práce. VUT Brno. Vedoucí práce Prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
- [43] CHYTIL, Václav. *Retardéry hoření a jejich průnik do terestrického ekosystému*. Brno, 2014. Diplomová práce. VUT Brno. Vedoucí práce Prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
- [44] VONDRÁČKOVÁ, Ilona. *Studium průniku PBDE a perfluorovaných sloučenin do vodních ekosystémů*. Brno, 2015. Dizertační práce. VUT Brno. Vedoucí práce Prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

11. ZKRATKY

PBDE	polybromované difenylethery
PCB	polychlorované bifenyly
ČOV	čistírna odpadní vody
DCM	dichlormethan
n-hex	n-hexan
SPE	extrakce na pevné fázi
PSE	tlaková extrakce rozpouštědlem
USE	ultrazvuková extrakce
ECD	detektor elektronového záchytu
GC	plynová chromatografie
MS	hmotnostní spektrometr
ME	matriční efekt

12. SEZNAM OBRÁZKŮ:

Obrázek 1: Struktura vody

Obrázek 2: Klasická aktivace

Obrázek 3: Aktivace s postupným tokem

Obrázek 4: Směšovací aktivace

Obrázek 5: ČOV Modřice

Obrázek 6: ČOV Mikulov

Obrázek 7: Aktivační nádrž s oběhovou aktivací

Obrázek 8: Dosazovací nádrž

Obrázek 9: ČOV na VFU Brno

Obrázek 10: Struktura PBDE

Obrázek 11: Chemické vzorce nejčastěji se vyskytujících kongenerů PBDE

Obrázek 12: Nejčastěji používaný způsob přípravy PBDE

Obrázek 13: Další možné způsoby přípravy

Obrázek 14: Koloběh PBDE v prostředí

Obrázek 15: Postup SPE

Obrázek 16: Schéma plynového chromatografu

Obrázek 17: SPE reálných vzorků

Obrázek 18: Sloupcová chromatografie reálných vzorků

Obrázek 19: Tlakový extraktor *one* – PSE

Obrázek 20: Plynový chromatograf, Agilent Technologies 6890N series II

13. SEZNAM PŘÍLOH:

Příloha č. 1: Blokové schéma ČOV Brno - Modřice

Příloha č. 2: Chromatogram směsného roztoku standardů o koncentraci 100 ng/ml

Příloha č. 3: Chromatogram odpadní vody na přítoku na ČOV Brno - Modřice

Příloha č. 4: Chromatogram odpadní vody na odtoku z ČOV Brno - Modřice

Příloha č. 5: Chromatogram odpadní vody na přítoku na ČOV Mikulov

Příloha č. 6: Chromatogram odpadní vody na odtoku z ČOV Mikulov

Příloha č. 7: Chromatogram odpadní vody na přítoku na ČOV na VFU Brno

Příloha č. 8: Chromatogram odpadní vody na odtoku z ČOV na VFU Brno

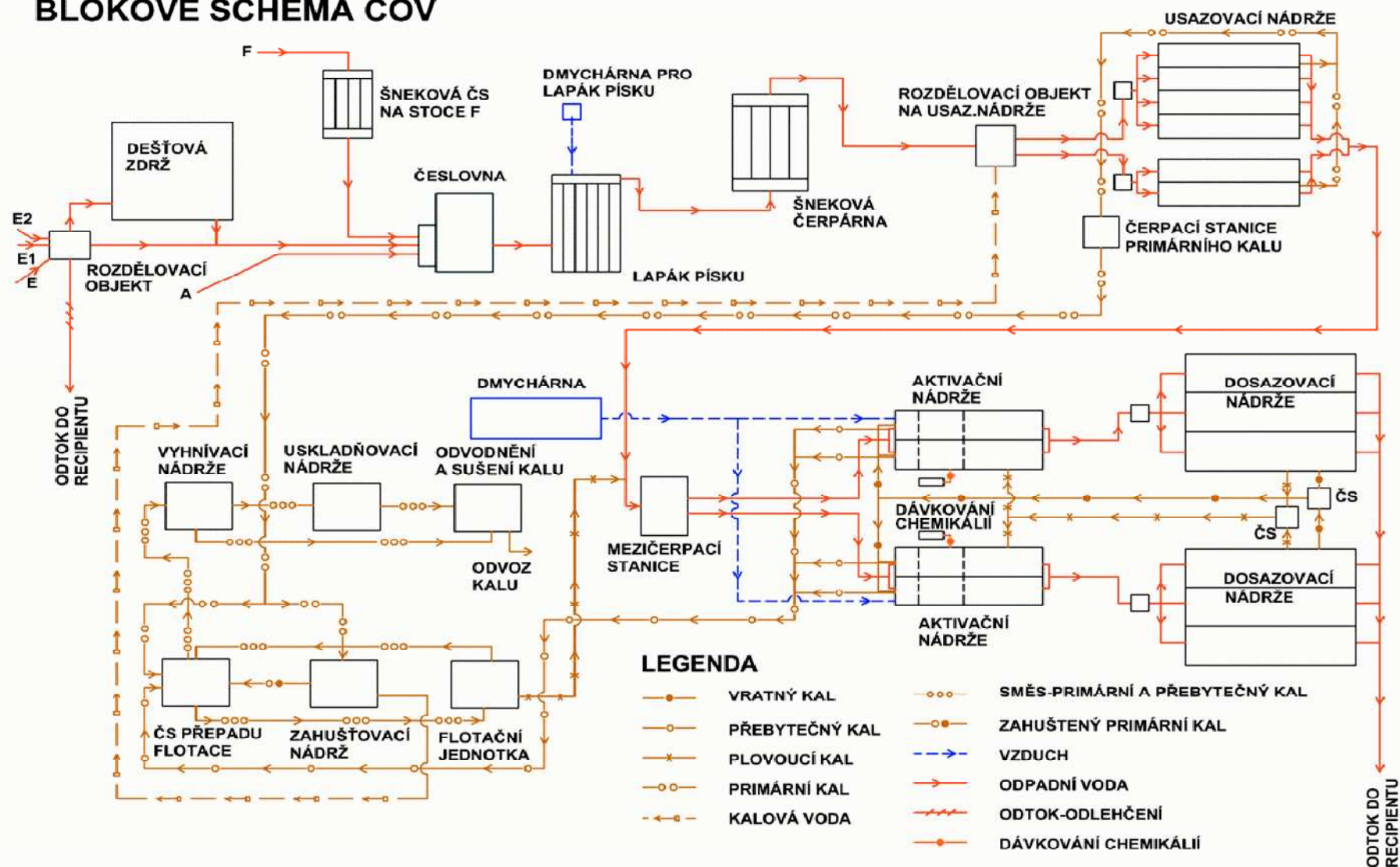
Příloha č. 9: Chromatogram kalu z ČOV Modřice

Příloha č. 10: Chromatogram kalu z ČOV Mikulov

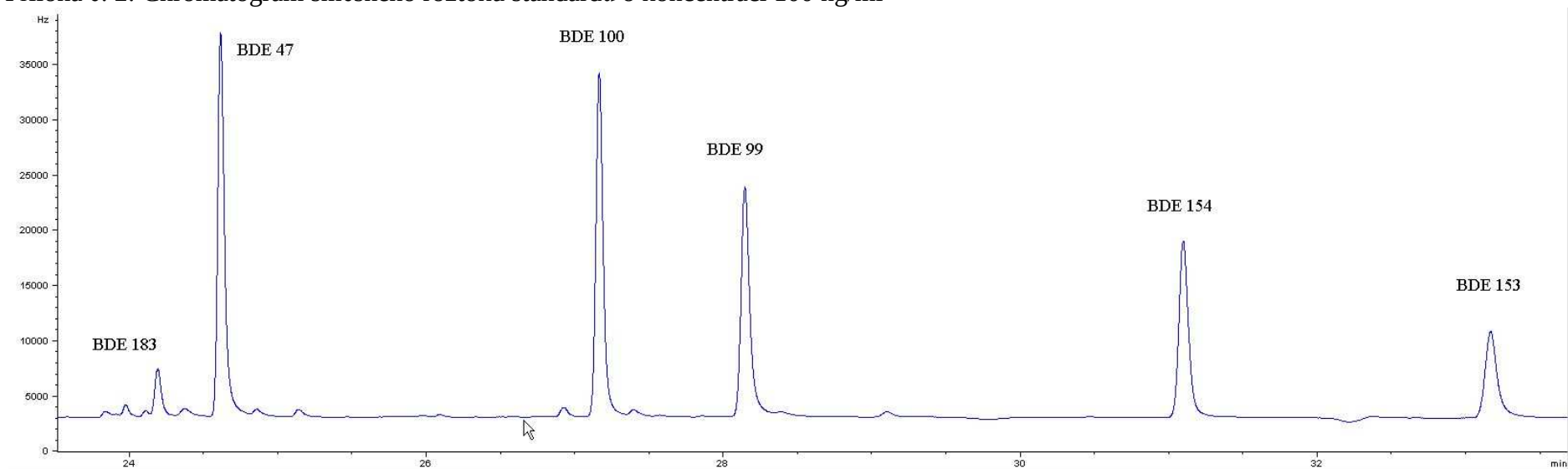
14. PŘÍLOHY:

Příloha č. 1: Blokové schéma ČOV Brno – Modřice

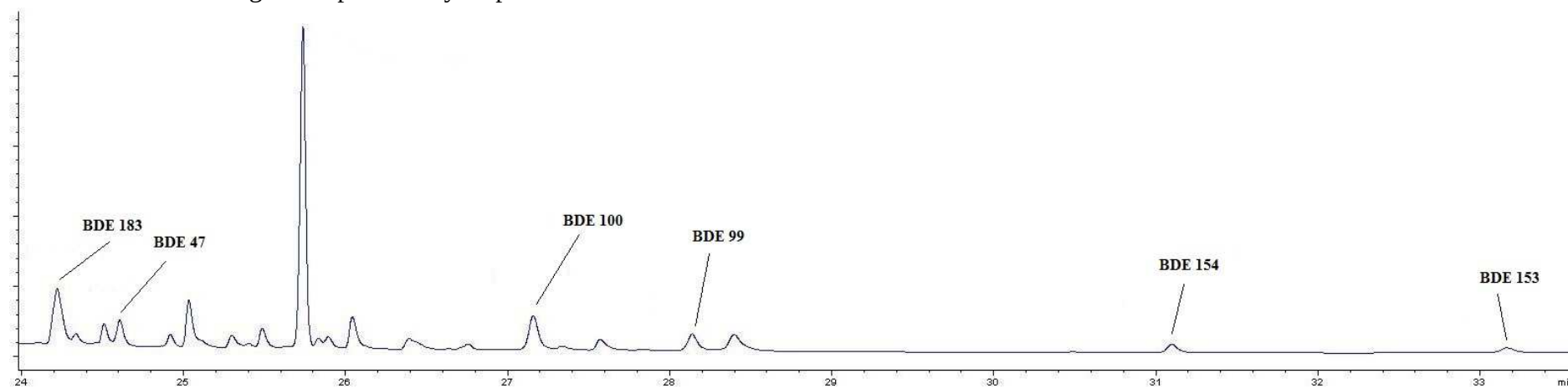
BLOKOVÉ SCHÉMA ČOV



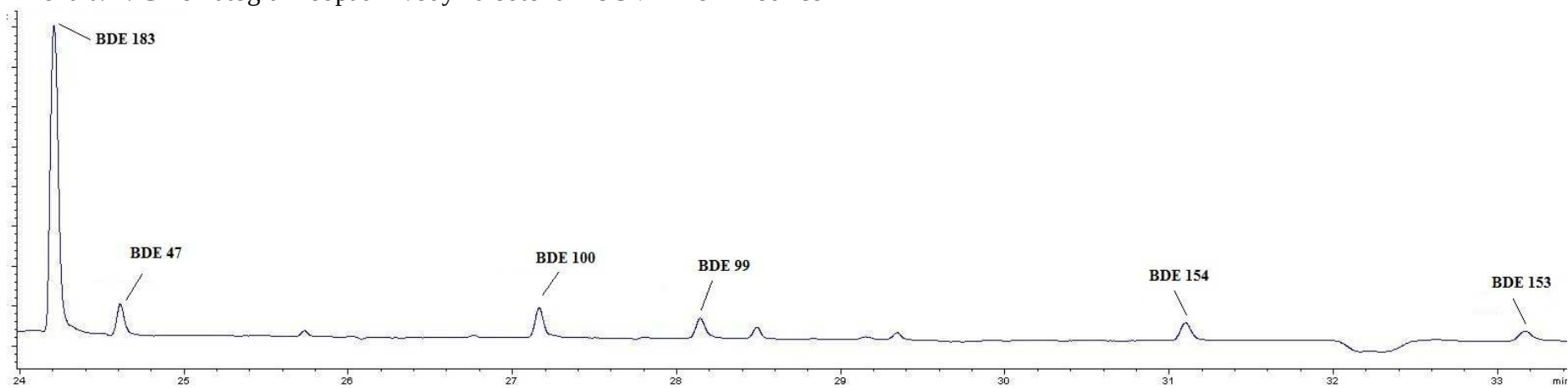
Příloha č. 2: Chromatogram směsného roztoku standardů o koncentraci 100 ng/ml



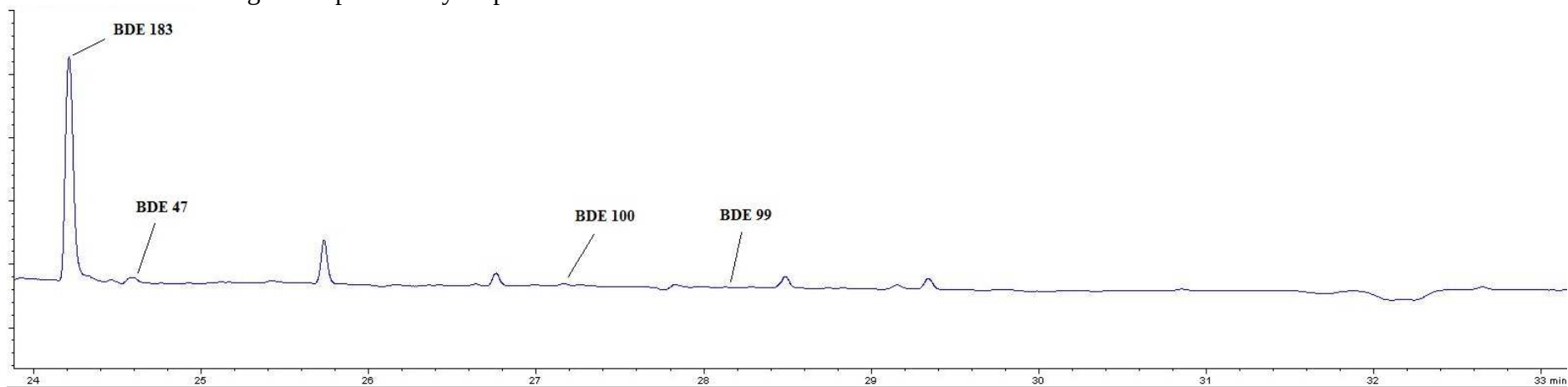
Příloha č. 3: Chromatogram odpadní vody na přítoku na ČOV Brno - Modřice



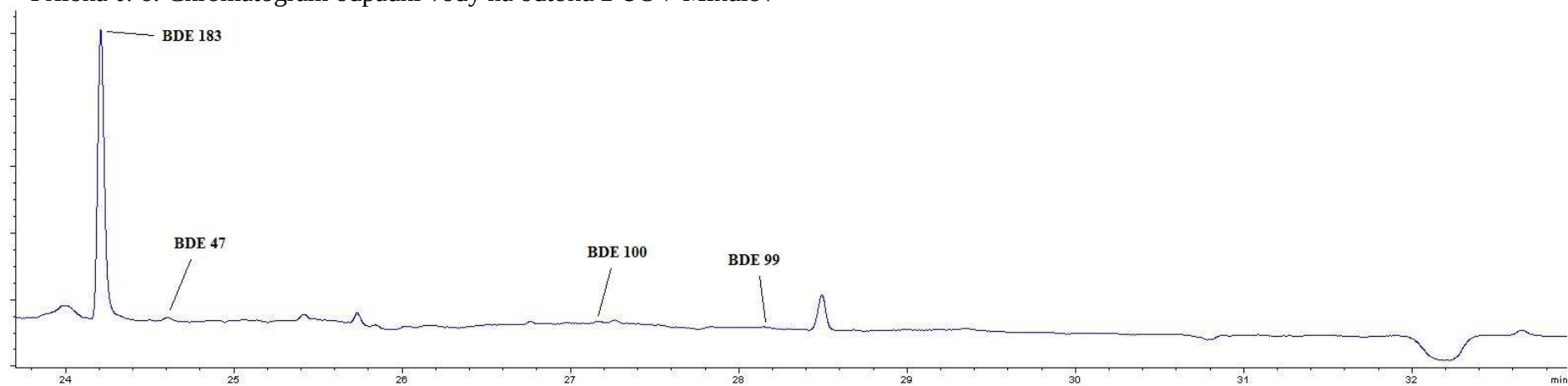
Příloha č. 4: Chromatogram odpadní vody na odtoku z ČOV Brno - Modřice



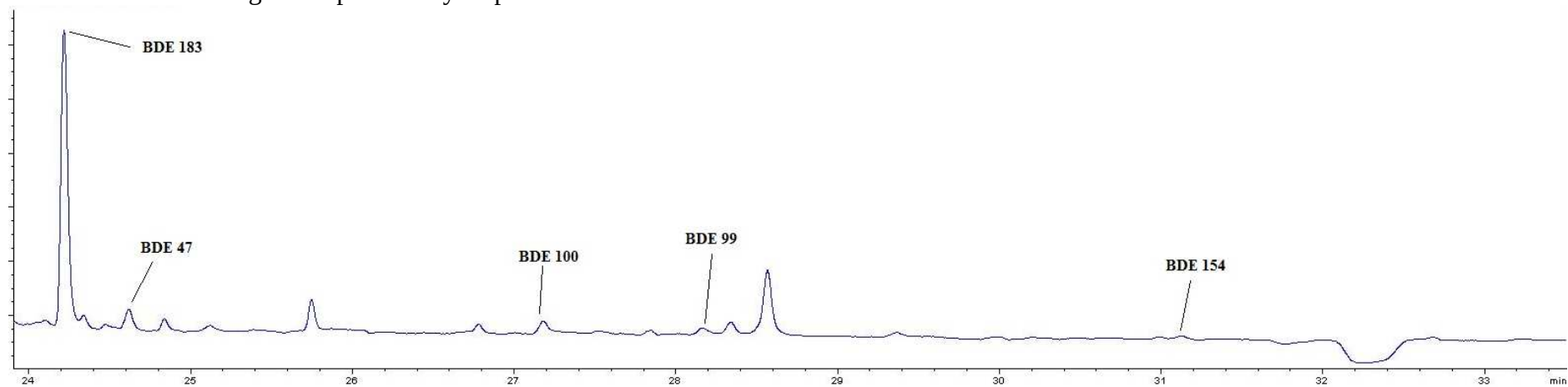
Příloha č. 5: Chromatogram odpadní vody na přítoku na ČOV Mikulov



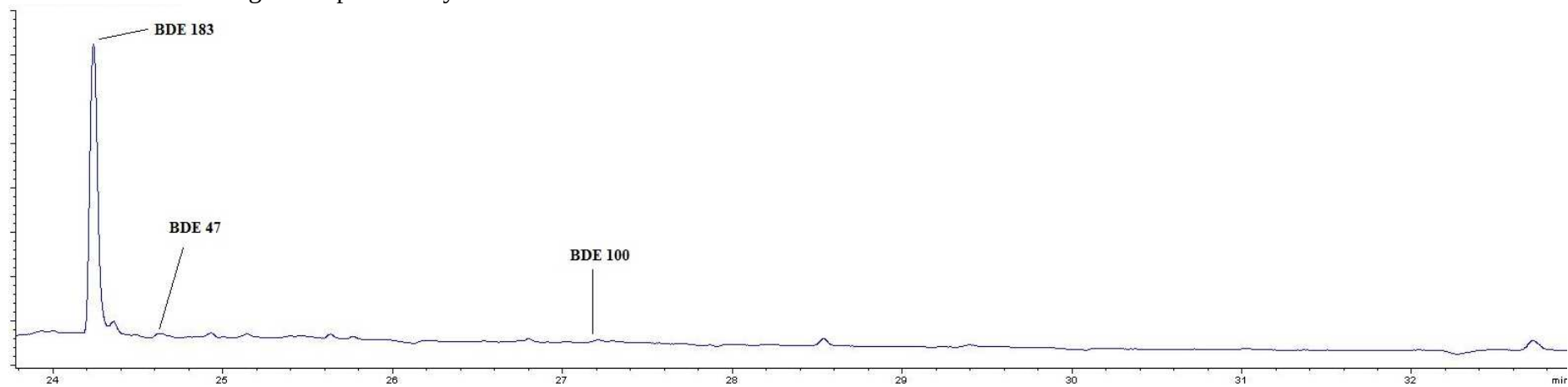
Příloha č. 6: Chromatogram odpadní vody na odtoku z ČOV Mikulov



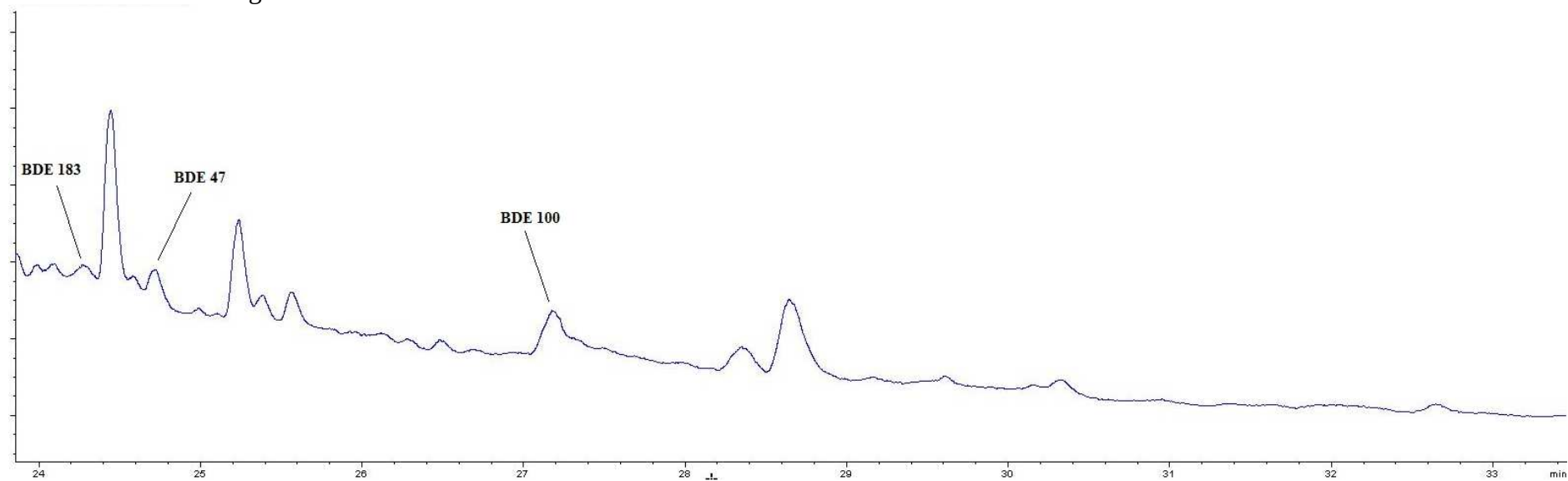
Příloha č. 7: Chromatogram odpadní vody na přítoku na ČOV na VFU Brno



Příloha č. 8: Chromatogram odpadní vody na odtoku z ČOV na VFU Brno



Příloha č. 9: Chromatogram kalu z ČOV Modřice



Příloha č. 10: Chromatogram kalu z ČOV Mikulov

