

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Odpadní vody (původ, zpracování a analýza)

Lucie Bartošová

Bakalářská práce

2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lucie Bartošová**
Osobní číslo: **C09647**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Odpadní vody (původ, zpracování a analýza)**
Zadávající katedra: **Katedra analytické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Provedte literární rešerši zaměřenou na odpadní vody a na jejich zpracování. Zaměřte se zejména na jednotlivé analytické zkoušky (chemické zkoušky, instrumentální analýza).
2. Závěry kriticky zhodnoťte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Karel Ventura, CSc.**

Katedra analytické chemie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Petra Bajerová, Ph.D.**

Katedra analytické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **20. února 2012**


Termín odevzdání bakalářské práce: **22. června 2012**



prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.

děkan

L.S.



prof. Ing. Karel Ventura, CSc.

vedoucí katedry

PROHLÁŠENÍ

Tuto práci jsem vykonala samostatně, pod vedením vedoucího bakalářské práce pana Ing. Karla Venturu a s použitím uvedené literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně

V Pardubicích dne 16. 6. 2012

Lucie Bartošová

PODĚKOVÁNÍ

Za účinnou pomoc, podporu a ochotu při vypracování bakalářské práce srdečně děkuji panu Ing. Karlu Venturovi a také konzultantce paní Ing. Petře Bajerové. Dále chci poděkovat svým rodičům za podporu při studiu.

ANOTACE

Tato práce je zaměřena na odpadní vody, na jejich původ hlavně z městských a průmyslových částí, na zpracování odpadních vod. Poslední část zahrnuje analýzu - zejména chemické, mikrobiologické a instrumentální zkoušky.

KLÍČOVÁ SLOVA

odpadní vody, původ, zpracování, analýza

TITLE

Wastewater (origin, treatment and analysis)

ANNOTATION

This work is focused on the waste water and their origin mainly from urban and industrial parts and the waste water treatment. In the last part is included analysis - in particular chemical, microbiological and instrumental tests.

KEYWORDS

wastewater, origin, treatment, analysis

Obsah

1. Úvod.....	9
2. Rozdělení odpadních vod.....	10
2.1. Městské (splaškové) odpadní vody.....	10
2.1.2. Voda s detergenty	11
2.2. Průmyslové odpadní vody.....	12
2.2.1. Výroba výbušnin.....	13
2.2.2. Odpadní vody rafinerií minerálních olejů	15
2.2.3. Zemědělská produkce	17
2.2.4. Odpadní vody z masného průmyslu	18
2.3. Dešťová odpadní voda.....	19
2.4. Podzemní voda.....	19
3. Čištění odpadních vod.....	19
3.1. Městské odpadní vody	19
3.2. Čištění průmyslových odpadních vod	26
3.2.1 Čištění odpadní vody z rafinerií minerálních olejů.....	27
4. Analýza odpadních vod	29
4.1. Chemická analýza	29
4.1.1. Měření pH	30
4.1.2. Stanovení ztráty žíháním nerozpuštěných látek.....	30
4.1.3. Biologická spotřeba kyslíku po n dnech (BSK _n).....	31
4.1.4. Chemická spotřeba kyslíku stanovená manganem (CHSK _{Mn}).....	32
4.1.5. Stanovení chloridů.....	33
4.2. Mikrobiologická analýza.....	33
4.2.1. Stanovení bakterií v aktivovaném kalu.....	34
4.2.2. Stanovení koliformních bakterií	35
4.2.3. Stanovení intestinálních enterokoků metodou membránové filtrace	35
4.2.4. Zkouška inhibice růstu sladkovodních řas.....	36
4.3. Instrumentální analýza.....	38
4.3.1. Stanovení amonných iontů, manuální spektrofotometrická metoda	39
4.3.2. Stanovení dusitanů.....	39
4.3.3 Stanovení fosforu	40
4.3.4. Stanovení vybraných jednosytných fenolů	41
4.3.5. Stanovení polychlorovaných bifenylnů	42

4.3.6. Stanovení celkového organického uhlíku/ rozpuštěného uhlíku.....	42
4.3.7. Stanovení rozpuštěných aniontů	43
5. Závěr	44
6. Seznam použité literatury	45

1. Úvod

Moderní společnost se neobejde bez vody, ať už vodu používáme na cokoliv, např. umývání rukou, čištění zubů, praní, mytí podlahy, sprchování, splachování toalety, zalévání zahrady a mnoha další. Voda, která teče do kanalizace, poté se čistí v čističkách odpadních vod, v čistírnách odpadních vod nebo v úpravárnách pitné vody.

Voda je bezbarvá kapalina, bez chuti, bez zápachu, s chemickým vzorcem H_2O . Voda je důležitou součástí našeho života, bez vody by, jsme nemohli ani existovat.

Spotřeba vody za posledních padesát let stoupla čtyřikrát. Její největší část je použita na zavlažování (70-80 %), zbytek je spotřebován v průmyslu (20 %), v domácnosti (6 %), spotřeba vody není celosvětově stejná, v mnoha zemích se lidé potýkají s nedostatkem vody i pro svou osobní potřebu [1].

Znečištění vody může být průmyslové např. organická rozpouštědla, detergenty, uhlovodíky a jejich deriváty, ropné produkty nebo znečištění ze zemědělské činnosti např. průsaky hnojiv, silážních tekutin, pesticidy [1].

Hlavní druhy znečišťujících látek ve vodě:

- patogenní látky – bakterie, viry, prvoci, paraziti, které pronikají do vody z kanalizace a z nezpracovaného odpadu,
- biodegradabilní odpadní látky – organické odpady rozložitelné aerobními bakteriemi,
- ve vodě rozpustné anorganické látky – kyseliny, soli, sloučeniny toxických kovů,
- anorganické živiny – ve vodě rozpustné dusičnany a fosfáty, které mohou způsobit nadměrný růst řas a dalších vodních rostlin,
- organické chemikálie – ropa, benzín, plasty, pesticidy, čisticí rozpouštědla,
- sedimenty – nerozpustné částice půdy či jiných pevných látek,
- radioaktivní izotopy – ve vodě rozpustné,
- zvýšená teplota vody – tzv. tepelné znečištění [1],
- léčiva – ohrožují říční ekosystémy, představují riziko pro užívání vody, v roce 1993 se objevila spolehlivá analýza z výskytu hormonálních změn u ryb, přisuzování přísunu hormonální antikoncepce do řek přes čistírnu odpadních vod [2].

Vody takto znečištěné se nazývají odpadní vody.

Odpadní vody podléhají zákonu o vodách 254/2001 Sb. (novela vodního zákona 150/2010 Sb., která mění jen některé předpisy, odpadní vody zůstávají zachovány). Odpadní vody jsou vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost (složení, teplotu), jakož i jiné vody z nich odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Odpadní vody jsou i průsakové vody z odkališť nebo skládek odpadu [3].

2. Rozdělení odpadních vod

- městské (splaškové)
- průmyslové
- srážkové
- podzemní

2.1. Městské (splaškové) odpadní vody

Jsou to odpadní vody vypouštěné do veřejné kanalizace z bytů a obytných domů. Patří k nim i odpadní vody z městské vybavenosti, jako jsou školy, restaurace, hotely, kulturní zařízení apod., mající podobný charakter jako odpadní vody od obyvatel. Specifické množství splaškových vod (množství od 1 obyvatele za den viz tab. 1) závisí na bytové vybavenosti (koupelny, sprchy, přívod teplé vody aj.) a je prakticky shodné se spotřebou pitné vody. Průměrně se počítá se specifickou produkcí splaškových vod 150 l / osobu/ den [4].

Tab. 1- Spotřeba vody při každodenní činnosti [1]

Každodenní činnost	Spotřeba vody
spláchnutí toalety	10 -12 l
koupele ve vaně	100 - 150 l
sprchování	60 - 80 l
mytí nádobí v myčce	15 - 30 l
praní v pračce	40 - 80 l
mytí rukou	3 l
mytí automobilu	200 l
pítí každý den	1,5 l
denně v kuchyni	5 - 7 l

2.1.2. Voda s detergenty

Syntetické detergenty jsou prací prostředky prosté mýdla, kterých se používá ve stále větším množství hlavně v domácnostech. Mají tu přednost, že netvoří nerozpustné sraženiny nebo pěnu v tvrdé vodě. Na trh jdou dodávány jako prášky, pasty nebo tekutiny. Skládají se v podstatě vždy z povrchově aktivních látek, které jsou organické sloučeniny s dobrými smáčecími, dispergujícími a emulgujícími vlastnostmi, a z plnidel, která je činí vhodnějšími k daným účelům. U detergentů používaných v domácnostech bývá více těchto druhých látek než látek povrchově aktivních [5].

Po chemické stránce má většina povrchově aktivních látek (saponátů) podobnou strukturu, skládá se z jedné hydrofobní uhlovodíkové skupiny s připojenou nejméně jednou skupinou hydrofilní. Povrchově aktivní látky, používané v syntetických detergitech, jsou buď anionaktivní, kationaktivní, nebo neionogenní. Anionaktivní jsou obvykle soli alkalických kovů se silnými kyselinami. Jsou to nejčastěji buď alkylsulfáty nebo alkylarylsulfonany. Pro kationaktivní detergenty jsou typické amonné soli, ve kterých je nejméně jeden vodík nahrazen charakteristickou uhlovodíkovou skupinou [5].

Oba tyto druhy ionizují roztok, zatímco neionogenní neionizují. Jsou to etylenoxidové adiční sloučeniny.

Složení typického detergentu je následující:

- alkylarylsulfonan sodný	20 %,
- fosforečnan sodný	38 %,
- síran sodný	23 %,
- křemičitan sodný	8 %,
- karboxymethylceluloza	1 %,
- polykondenzáty amidů mastných kyselin	3 %,
- jiné (hlavně voda)	7 %.

Detergenty používané v domácnostech jsou z 90 % anionaktivní. Kationaktivních detergentů se používá jen v nepatrném měřítku pro jejich některé bakteriocidní vlastnosti. Také neionogenních detergentů je jen malé množství [5].

Složení aktivačních přísad se liší podle účelu detergentů, ale obvykle přicházejí v úvahu uhličitan, křemičitan, komplexní fosforečnany, peroxoboritany nebo peruhličitan a organické amidy. Obsahují také síran sodný. Tyto látky se dostávají do odpadních vod. U anioaktivních detergentů obsahují detergenty

v obchodním balení 30 až 35 % čisté aktivní látky, která přichází do odpadních vod. Z toho množství lze počítat její koncentraci v odpadní vodě. U aktivačních přísad, které tvoří zbytek detergentů, se nepředpokládá, že by působily zvláštní potíže [5].

Syntetické detergenty nenahrazují – jak se ukazuje – mýdla, jejichž spotřeba se ustaluje a při rozsáhlém používání detergentů již neroste. Syntetické detergenty se v podstatě nespotřebují a dostávají se s odpadní vodou do řek, neboť se jich užívá hlavně při praní v domácnostech. Výhodné jsou zejména tehdy, je-li prací voda tvrdá. Pere se mýdlem, vznikají sraženiny a pěna, která se dosti obtížně vypírá, přičemž se prané látky mohou odbarvovat. Použijeme-li detergentů, je lhostejno, je-li voda tvrdá nebo měkká. Jsou také vhodné k umývání nádobí, emulgují dobře tuky bez tvorby pěny obsahující nečistoty. Detergenty jsou také součástí různých čisticích prášků užívaných v domácnostech. Užívá se jich v prádelnách prádla, kde se zdají být zvláště vhodnými při praní hedvábí a vlny, hlavně barevných látek při nízkých teplotách [5].

V současné době volba vhodných detergentů je velmi důležitá z hlediska správného provedení pracího procesu. Funkce určitého detergentu je zajistit různé funkce v pracím procesu, včetně zajištění správných parametrů vody, optimálního pH, rovnoměrného smáčení špinavého prádla, odstranění prachových částic, mastných nečistot a skvrn. Také musí splnit požadavky na bělost a hygienickou čistotu praného prádla. Použití detergentů může mít zásadní vliv na prádlo. Správná volba a využití daných detergentů může minimalizovat šednutí a blednutí prádla, stejně tak i jeho chemické a mechanické poškození. Složení detergentů musí odpovídat národní legislativě zejména obsahem biologicky odbouratelných látek a to zejména fosforu. Také je třeba sledovat odpadní vodu a obsah detergentů v ní. Limity jsou stanoveny evropskou legislativou a národní legislativou. Moderní dávkovací systémy umožňují automatické dávkování jak práškových tak kapalných detergentů. Automatické dávkovací zařízení redukuje nároky na lidskou práci, ruční manipulaci s některými chemikáliemi, zajistí přesné opakované dávkování a proces validace [6].

2.2. Průmyslové odpadní vody

Vznikají při výrobě v závodech či při těžení a zpracovávání surovin. Patří k nim i tekuté odpady ze zemědělství. Průmyslové odpadní vody mají své charakteristické

složení, popř. i barvu a pach podle toho, ze kterých průmyslových odvětví pocházejí. V takovýchto případech můžeme mluvit i o vodách procesních [1].

2.2.1. Výroba výbušnin

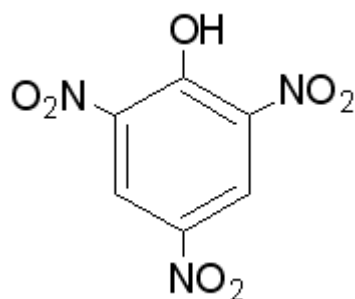
Mezi nejznámější patří nitroglycerin, nitroglykol, nitrocelulóza, dinitrobenzen, trinitrobenzen, dinitrotoluen a trinitrotoluen, nitrofenol, nitrodifenylamin, cyklo-trimetylentriamin, třaskavá rtuť aj. [5].

K výrobě bezdýmného střelného prachu se používá nitrocelulóza. Připravená a zpracovaná nitrocelulóza se vkládá do studené vody a mnohokrát propírá. Z různých stupňů praní odpadají různě kyselé odpadní vody, které obsahují něco málo z nitrocelulózy a jiných organických látek. Při nitraci celulózy odpadá směs kyselin, skládající se asi ze 70 % kyseliny sírové a z 20 % kyseliny dusičné. Zbytek tvoří voda. Odhaduje se, že z této směsi kyselin odtéká do odpadní vody asi 2/3. Zbytky nitrocelulózy jsou ve vodě málo rozpustné; rozpouštějí je však tuky, a proto jsou nebezpečné, neboť mohou proniknout pokožkou do těla a způsobit otravu. Výpary, které při práci vznikají nebo které se mohou uvolňovat z vody, také vyvolávají příznaky otravy. Odhaduje se, že na výrobu 1 tuny nitrocelulózy je třeba kolem 650 až 700 m³ vody, z čehož připadá na první prací vody, které jsou silně kyselé, více než 100 m³; ostatní vody jsou slabě kyselé a jen v některých fázích skoro neutrální [5].

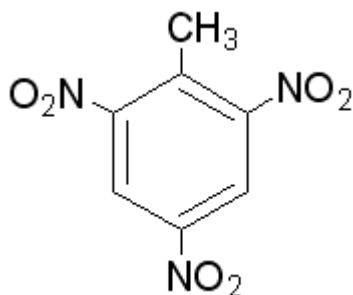
2,4,6-trinitrofenol (kyselina pikrová), která se vyrábí nitrací fenolu kyselinou dusičnou. Fenol se předem sulfonuje 98 % kyselinou sírovou. Po nitraci se na nuči odděluje kyselina pikrová a odpadní kyseliny, skládající se ze 75 % z kyseliny sírové a 6 % kyseliny dusičné. Kyselina pikrová se desetkrát propírá vodou a pak dále suší a upravuje. Odpadní vody obsahují jisté množství kyseliny pikrové, jsou kyselé, značně korodují. Silně barví pokožku, ale nejsou tak jedovaté jako vody z výroby jiných výbušnin [5].

2,4,6-trinitrotoluen (TNT), se nejčastěji vyrábí nitrací toluenu ve třech nebo ve dvou stupních. Nitrační směs obsahuje 18 % kyseliny dusičné, 66 % kyseliny sírové a vodu. Po nitraci a ochlazení směsi se oddělí vrstva nitrovaného toluenu a spodní vrstva odpadní kyseliny, skládající se z 6 % kyseliny dusičné a 70 popř. 78 % kyseliny sírové. Odpadní kyseliny se vracejí, zesilují a znovu se jich používá. Získaný produkt se propírá studenou a teplou vodou. Praním se odstraňují také produkty oxidace, jako 2,4,6-trinitrobenzoová kyselina, nitrované krezoly a část

tetranitromethanu. Při rafinaci se výrobek ředí vodou, která se oddělí na odstředivkách a odpadá. Odpadní prací vody jsou tmavočervené a tmavožluté. Vody jsou kyselé, obsahují mnoho rozpuštěných anorganických látek a také látky organické [5].



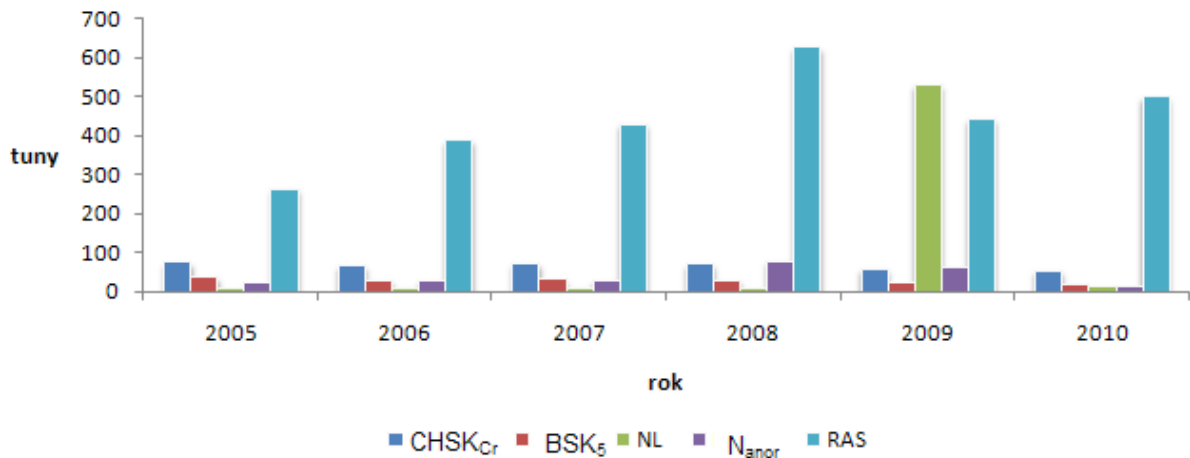
Obr. 1 – Strukturní vzorec – 2,4,6-trinitrofenolu (kyselina pikrová)



Obr. 2 – Strukturní vzorec – 2,4,6-trinitrotoluenu (TNT)

Nejznámější firmou v Pardubickém kraji na výrobu výbušnin je Explosia a.s. Pardubice. K jejím výrobkům patří střeliviny – jednosložkové, dvousložkové prachy, různé druhy trhavin a speciální výrobky. Firma musí řešit případné limity vypuštěných odpadních vod dle vybraných ukazatelů (viz graf č. 1) [7].

Znečištění vypouštěných odpadních vod podle vybraných ukazatelů



Graf. 1 – Znečištění odpadních vod [7]

CHSK_{Cr} chemická spotřeba kyslíku stanovení dichromanem,

BSK₅ biologická spotřeba kyslíku po pěti dnech,

NL nerozpuštěné látky,

N_{anor} nerozpuštěné anorganické látky,

RAS rozpuštěné anorganické soli.

2.2.2. Odpadní vody rafinerií minerálních olejů

Z rafinerií odpadají značná množství odpadních vod, která jsou udávána takto: 10 až 12 m³/t při vracení vod a 18 až 27 m³/t bez vracení vod. Řeší se tyto druhy vod:

- a) přepady, okapy ze zásobníku nafty obsahující volné nebo emulgované oleje, sem patří také kal usazený na dnech zásobníků,
- b) z odvodňování surového oleje odpadávají vody s organickými kyselinami (naftenovými kyselinami) solemi, fenoly apod.,
- c) z destilace, polymerizace, alkylace odpadají různé rozpustné látky, kondenzační vody, volné a emulgované oleje, různé rozpustné látky, destiláty, mastné kyseliny, sirovodík, merkaptany, kal usazený u dna, koks z různých trubek apod.,

- d) z alkalické rafinace olejů odpadají alkalické vody a kal, z kyselé části rafinace kyseliny a kyselý kal, emulze, fenoly, naftenové kyseliny,
- e) z rafinace olejů odpadají vody s velkým obsahem olejů; obsahují dále furfural, aceton, chlorované uhlovodíky, pryskyřice apod.,
- f) z čištění nádrží, nádob a zařízení odpadají vody s volnými a emulgovanými oleji, kal usazený na dně apod. [5].

Z hlediska původu odpadních vod se budeme zabývat vodou s oleji, kondenzačními vodami, kyselými vodami (složení kyselých vod viz tab. 2), odpadními louhy, alkalickými vodami, vodami se speciálními chemikáliemi, jakož i kaly, které se doporučují odvodnit a spálit [5].

Oleje se dostávají do odpadních vod jednak z výroby, jednak z porušených zařízení, a konečné přepady. Odhaduje se, že jich do stok odchází 0,3 až 2 % (počítáno na celkový objem suroviny, přivážené ke zpracování). V odpadních vodách je olej ve dvou formách: v suspenzi, který se nazývá „olej ve vodě“ (volný, plovoucí) a v emulzi, který se nazývá „voda v oleji“ (suspendovaný). Téměř vždy je volného oleje značně více. Zatímco volný plovoucí olej lze odstranit v různých odlučovačích, suspendovaný olej nelze odstranit v gravitačních odlučovačích nikdy, což znamená určité ztráty suroviny. Suspendovaný se však mění v plovoucí, když suspendovaný vypustíme např. do řeky nebo do stoky, neboť se emulze lomí. Zdá se, že přítomnost suspendovaných látek, jako např. jílu, dehtu, asfaltu, kalů a různých rozpouštědel, jakož i splašků má příznivý vliv na uvolnění oleje z emulze [5].

Kondenzační vody pocházejí z barometrické kondenzace, z rafinace destilátů. Obsahují sulfidy, siřičitany, sírany, sulfonové kyseliny a jejich soli, merkaptany, aminy, pyridiny, naftenové kyseliny, fenoly. Mohou obsahovat také sloučeniny používané proti korozi, jako amoniak, uhličitan sodný, hydroxid vápenatý atd. Kyselé vody vznikají hlavně při používání kyseliny sírové, které se spotřebuje velké množství, odpadají z kyselé rafinace, alkylace a speciálních chemických výrob [5].

Tab. 2 - Složení kyselých odpadních vod [5]

acidita [mg/l]	1 105 - 12 325
amoniak [mg/l]	1,2 - 13,0
BSK ₅ [mg/l O ₂]	10 - 272
CHSK _{Cr} [mg/l O ₂]	910 - 1 251
olej [mg/l O ₂]	124 - 131
pH	0,6 - 1,9

Odpadní louhy vznikají při louhování minerálních olejů rafinovaných kyselinou, jsou značně znečištěny merkaptany, fenoly, krezoly, thiofenoly, thiokrezoly, disulfidy, alkylsulfidy, sodnými solemi a jinými látkami [5].

2.2.3. Zemědělská produkce

V zemědělství jde především o odpady z živočišné velkovýroby (odpady ze silážování a velkochovů prasat, hovězího dobytka a drůbeže), z nichž se většina zpracovává přímo, nebo se znovu využívá v zemědělství. Některé z nich ani nemají charakter odpadních vod, např. při klasickém chovu zemědělských zvířat odkapala kapalná močůvka a hnůj, avšak při bezstelivovém ustájení odpadá obtížně zpracovatelná kejda. Mezi kapalné odpady, které by měly mít charakter odpadní vody, patří silážování a močůvka [8].

Silážování se rozumí uchovávání píce kvasnými pochody, hlavně anaerobním mléčným kvašením. Vytvořené látky chrání silážované krmivo před nežádoucím hnilobným rozkladem. Při správné technologii zůstávají vznikající silážní šťávy v zásobnících a postupně se zkrmují. Při nesprávném vybudování a provozování zásobníku mohou silážní šťávy pronikat do podzemních vod nebo odtékat do povrchových vod. Silážní šťávy mají tmavě hnědou až černou barvu, jsou silně zakalené a páchnou. Charakteristický je vysoký obsah kyselin (zejména alifatických) a z anorganických látek obsah železa, manganu a amoniakálního dusíku. Kromě organických kyselin (mléčné, octové a máselné) jsou přítomny i různé sacharidy (glukosa, galaktosa, fruktosa, xylosa, arabinosa aj.[8]).

Močůvka může i jako silážní šťávy prosakovat do podzemních vod nebo protékat do vod povrchových. Je pro ni příznačná vysoká koncentrace amoniakálního dusíku a při skladování za anaerobních podmínek lze prokázat i obsah sulfidické síry.

Chemickým rozbořem lze zjistit následující složení [8]:

BSK ₅	15 g/l až 30 g/l,
CHSK _{Cr}	70 g/l až 90 g/l,
Celkový dusík	6 g/l až 8 g/l,
Amoniakální dusík	1 g/l až 6 g/l,
Sulfidická síra	asi 100 mg/ l.

2.2.4. Odpadní vody z masného průmyslu

Masný průmysl spotřebuje velké množství pitné vody, což souvisí také s podstatně vyšší hygienou. Tato voda se při výrobním procesu znehodnotí a nelze jí mimo chladicí vodu opět použít na rozdíl od jiných druhů průmyslu [5].

V masném průmyslu jde o jatečné vody a vody se zpracováním, konzervováním masa. Je nutné objasnit všechny druhy práce, abychom si mohli představit, kolik vody se v tomto průmyslu spotřebuje např. na krupování, praní štětín, odstranění obsahu střev, solení kůží, chladírna atd. [5].

Zdroje odpadních vod vznikají hlavně na těchto místech: ve stájích, na porážkách, při vaření, vyvrhování, bourání, praní vnitřností a střev při chlazení a při mytí pracovních místností, stolů a nářadí, při mytí masa před zpracováním, nakládáním, konzervováním [5].

Vody se používá také přímo do výrobků při prátování, kdy se jí přidává 17 až 33 % váhy masa, a při míchání díla pro některé uzenářské výrobky. Bez vody není výroba mísitelná. Některé výrobky se dovařují přímo ve vodě teplé kolem 70 °C. Při nakládání masa se přidává na jednu tunu asi 100 l laku připraveného z pitné vody. Množství odpadních vody na zpracování jednoho kusu velmi značně kolísá podle způsobu zpracování [5].

Odpadní vody ze stájí jsou znečištěny zbytky steliva, krmiva a výkaly; vody z porážky obsahují zbytky krve, kousky masa, tuku, štětiny, chlupy a nečistoty z poražených zvířat. Odpadní vody ze střevárny a dršťkáren jsou znečištěny obsahem střev a žaludků, střevními sliznicemi, olupky z drštěk. Proto jsou odpadní vody velmi značně zatíženy organickými látkami. Svým charakterem spíše připomínají městské splašky, jsou však daleko koncentrovanější [5].

2.3. Dešťová odpadní voda

Je přirozená srážková voda, která nebyla znečištěna použitím. Těsně před dopadem na povrch obsahuje dešťová voda řadu látek. Jsou to zejména rozpuštěné plyny a látky zachycené průchodem atmosférou, a to jak organické, tak neorganické.

Po dopadu na povrch se dešťová voda obohacuje o další látky, které unáší nebo rozpouští na své cestě do recipientu. Kvalita vody závisí na druhu povrchu, ze kterého voda stéká. Dešťová voda odtékající ze střechy objektu obsahuje jednak vysoký podíl rozpuštěných oxidů (CO_2 a SO_2 , pH může klesnout až pod hodnotu 6), ale i proměnný podíl organických a anorganických látek (pyl, ptačí trus, prach).

Dešťová voda, která odtéká z parkovacích stání a dopravních komunikací, může být znečištěna ropnými produkty. Nejvíce znečištěná dešťová voda odtéká zejména z pěších komunikací a zelených ploch městské zástavby.

2.4. Podzemní voda

Je voda prosakující z povrchu pevniny a podle hloubky, ve které se nachází, obsahuje různé rozpuštěné látky; odpadní voda se z ní stává v případě, je-li vypouštěna do kanalizace.

3. Čištění odpadních vod

Čištění odpadních vod můžeme rozdělit na čištění městských odpadních vod (včetně okolních obcí) a čištění průmyslových odpadních vod.

V Pardubickém kraji najdeme čističku, která je spojena s mechanickou – biologickou čistírnou odpadních vod, kde jsou společně čištěny komunální odpadní vody z města včetně obcí a průmyslových odpadních vod chemického závodu Synthesia a.s. Pardubice. Čištění probíhá ve dvoustupňové biologické směsi průmyslových a městských odpadních vod ve dvou paralelních linkách [9].

3.1. Městské odpadní vody

Čištění městských odpadních vod probíhá ve dvou stupních nejdříve mechanické čištění a poté čištění biologické.

I. Mechanické čištění

Nejprve se musí oddělit tuhé látky a dále kapalné látky, které jsou mísitelné s vodou. K tomu to účelu nám sloučí česla, lapače písku, odlučovače ropných látek, tuků, usazování v usazovacích nádržích. Na česlech se odstraňují nejhrubší nečistoty (ručně nebo strojově, automaticky se pak z česel vyhrabávají). Česla můžeme mít hrubá nebo jemná.

Hrubé česla pozůstávají z vertikálních nebo nakloněných ocelových tyčí (česlic) umístěných ve stejných vzdálenostech (průlinách) napříč žlabu, kterým protéká odpadní voda. Velikost průlin bývá u hrubých česel 5 až 20 cm. Slouží obvykle jako ochrana čerpadel před poškozením většími předměty, a proto se také nazývají ochranné. Vzhledem k tomu, že množství zachyceného materiálu je poměrně malé, bývají obvykle stírány ručně. Jsou-li stírány periodicky, dochází po odstranění shrabku k zvýšenému průtoku a tím i rychlosti, čímž se snižuje množství zachycených látek. Tento nedostatek lze minimalizovat u strojně stíraných česlí. Kromě hrubých česlí jsou i jemná česla, které bývají obvykle široká 10 až 20 mm. V příčném profilu mají tvar části kruhu nebo jsou přímé se sklonem ve směru proudu vody, příp. svislé. Mimo hrubých a jemných česel, se dá využít pro mechanické čištění také spádová síta, samočisticí česla, stupňová česla, bubnová pohyblivá (nepohyblivá) síta [10].

Lapače písku jsou zařízením, které slouží k zachytávání písku a minerálních částic, s takovou účinností, aby byla zajištěna ochrana dalších objektů a zařízení čističky odpadních vod. Lapák písku je navržen tak, aby byly zachyceny částice do velikosti zrn 0,2 – 0,25 mm. Při návrhu lapáku písku platí ustanovení ČSN 75 6401. Lapáky můžeme rozdělit:

- dle způsobu odstraňování písku:
 - ručně (čištění 1-2x týdně),
 - strojně př. komorový lapák písku, štěrbinový lapák písku, lapák písku komorový s kontrolovanou rychlostí,

- dle směru průtoku písku:
 - horizontální,
 - vertikální př. vírový lapák písku, provzdušňovaný lapák písku, odstředivé s příčnou cirkulací [10].

Odlučovače ropných látek a tuků slouží k oddělení všech ve vodě nerozpustných látek, které plavou na hladině a jejich činnost je založena na principu norných stěn. Můžeme také použít flotaci, což je separační proces založen na používání pro oddělení dispergovaných částic z kapaliny, při které se tyto částice spojují s mikrobublinami plynu za vzniku flotačních komplexů lehčích než voda a jsou vynášeny k její hladině. Vznik mikrobublin, jejichž optimální velikost je 10 a 100 μm , se v disperzním prostředí dosáhne různými způsoby, podle nichž dělíme flotaci:

- a) jemnobublinným provzdušněním – volná flotace,
- b) expanzí vody nasycené vzduchem při zvýšeném tlaku – tlaková flotace,
- c) snížením tlaku v systému – vakuová flotace,
- d) denitrifikačními pochody v biomase za vzniku plynného dusíku – biologická flotace,
- e) přidavkem chemikálií uvolňujících plyn – chemická flotace,
- f) elektrolýzou vody – elektroflotace [10].

Usazování v usazovacích patří k nejrozšířenějším separačním procesům, kde separace tuhých částic je dána gravitací závisící na velikosti a tvaru částice, hustotě kapaliny. Z hlediska usazování je důležitý i charakter suspenze. V technologii vody se rozlišují suspenze tvořené z částic zrnitých a vločkovitých. U zrnitých nemění částice při usazování svůj tvar (částice proti vodnému prostředí ostře ohraničené – písek). Rozhraní mezi oběma fázemi (tuhou a kapalnou) je tvořeno plochou povrchu částic. U vločkovitých suspenzí netvoří pevné částice s kapalinou ostré rozhraní. Při tom u nich dochází zpravidla k ortokinetické koagulaci a tím ke změně velikosti tvaru částic v průběhu sedimentace. K vločkovitým suspenzím patří biologický aktivovaný kal. Z empirických zkušeností se separují částice, které mají sedimentační rychlosti vyšší než 10^{-5} m/h. Při sedimentaci částic suspenze se rozlišuje:

- a) prostá sedimentace, při níž si částice zachovávají individuální charakter,
- b) rušená sedimentace, u níž dochází při nárůstu objemové koncentrace suspendovaných částic nad cca 0,5 % k vzájemnému ovlivňování, částice si zachovávají svůj charakter, tvar, velikost,
- c) zahušťovací suspenze, ke které dochází při nárůstu koncentrace suspendovaných částic, je charakterizována vznikem dvou od sebe oddělených prostředí, jedním je kapalina prakticky bez suspendovaných částic, druhým je suspenze, v níž však ztrácejí

částice individuální charakter a tvoří pórovitou vrstvu, který svým pohybem ve směru gravitace vytlačuje kapalnou fázi a zahušťuje se.

Usazovací nádrže se dělí:

- dle zařízení v technologické lince:

- primární – separace suspendovaných částic z odpadní vody (mechanické čištění),
- sekundární – separace biologického kalu při biologickém čištění (dosazovací nádrže),

- dle tvaru a průtoku v nádrži:

- pravoúhlé s horizontálním průtokem,
- s horizontálním průtokem,
- kruhové s vertikálním průtokem,
- štěrbínové usazovací nádrže (s kalovým prostorem) [10].

II. Biologické čištění

Pro biologické čištění městských odpadních vod se využívá mikroorganismů, především bakterií, které tvoří biomasu, na jejíž aktivní povrch jsou adsorbovány jemně suspendované a koloidní látky odpadní vody. Jejich organický podíl je přitom stejně jako rozpuštěné organické látky mikroorganismy rozkládán. Rozkladnými procesy, na nichž se podílejí extracelulární a intracelulární enzymy, získávají bakterie energii, kterou využívají ke stavbě své buněčné hmoty. V zásadě se rozlišují procesy aerobní, probíhající v přítomnosti molekulárního kyslíku a procesy anaerobní, probíhající v jeho nepřítomnosti [11].

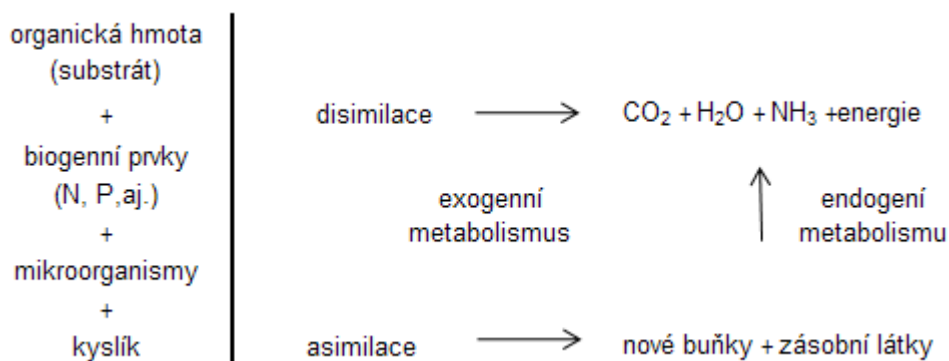
Základním procesem, který se uplatňuje při biologickém čištění odpadních vod, jsou procesy a) aerobní. Za určitých podmínek se uplatňují i procesy anoxické, b) anaerobní. V aerobních podmínkách je rozkládána organická hmota odpadní vody a dochází k oxidaci amoniaku na dusičnany. Účinné odstranění dusíku vyžaduje zařazení anoxického reaktoru, případně anoxické zóny o aerobním reaktoru. Zvýšené odstranění fosforu biologickým způsobem vyžaduje zařazení anaerobního reaktoru [11].

Při čištění odpadních vod s vysokou koncentrací organického znečištění, což přichází v úvahu u některých typů průmyslových odpadních vod, je účelné zařadit jako první stupeň anaerobní biologickou jednotku a odtok z ní dočistit aerobním způsobem (pokud není vypuštěn do veřejné kanalizace). Z hlediska odstranění

organických látek z odpadní vody se rozlišují biologické systémy nízko, středně, vysoko zatížené. V nízko-zatížených systémech se vytvářejí podmínky pro částečnou nebo úplnou stabilizaci biologického kalu, zatímco ve středně zatížených systémech nebývá čistící účinnost z hlediska odstranění organického znečištění podstatně vyšší, ale biologický kal není stabilizován. Současně se v nízko-zatížených systémech vytvářejí podmínky pro biochemickou oxidaci amoniaku (nitrifikaci), při čemž však podmínky pro stabilizaci kalu a pro úplnou nitrifikaci nemusí být identické. Vysoko-zatížené systémy se navrhují pouze jako první biologický stupeň, nebo jsou za těchto podmínek provozovány přetížené čističky odpadních vod [11].

Produktem čištění odpadních vod je kal. Z usazovacích nádrží je separován tak zvaný primární kal. V biologickém stupni je produkována biomasa, jejíž přebytek je odváděn jako přebytečný biologický kal. Přebytečný biologický kal bývá čerpán přes usazovací nádrže, v nichž se usazuje spolu s laditelnými částicemi surové odpadní vody jako tak zvaný surový kal. V současné době se dává přednost samostatné separaci a případnému zahuštění primárního, biologického kalu, a to zejména i tehdy když jsou následně zpracovány ve směsi [11].

- a) Biologické čištění v aerobních podmínkách. Hlavním účelem biologického čištění je odstranění organických látek z odpadní vody, které se uskutečňuje působením mikroorganismů a je výsledkem jejich metabolické činnosti. Tento biochemický proces je provázen, nebo jemu předchází proces adsorpce suspendovaných a koloidních látek z odpadní vody na velice aktivní povrch biomasy aktivovaného kalu nebo u biofilmových reaktorů na povrch biofilmu. Může se jednat o látky biologicky rozložitelné nebo biologicky více či méně rezistentní, jako např. látky ropné nebo těžké kovy, které se tímto způsobem z odpadní vody odstraní. Vedle výše uvedených procesů se za vhodných podmínek mohou uplatnit v průběhu aerobního biologického čištění i další, jako je mikrobiální oxidace amoniaku na dusitany a dusičnany působením nitrifikačních bakterií (nitrifikace) viz obr. 3 [11].



Obr. 3 - Mikrobiální rozklad organické hmoty v aerobních podmínkách [11]

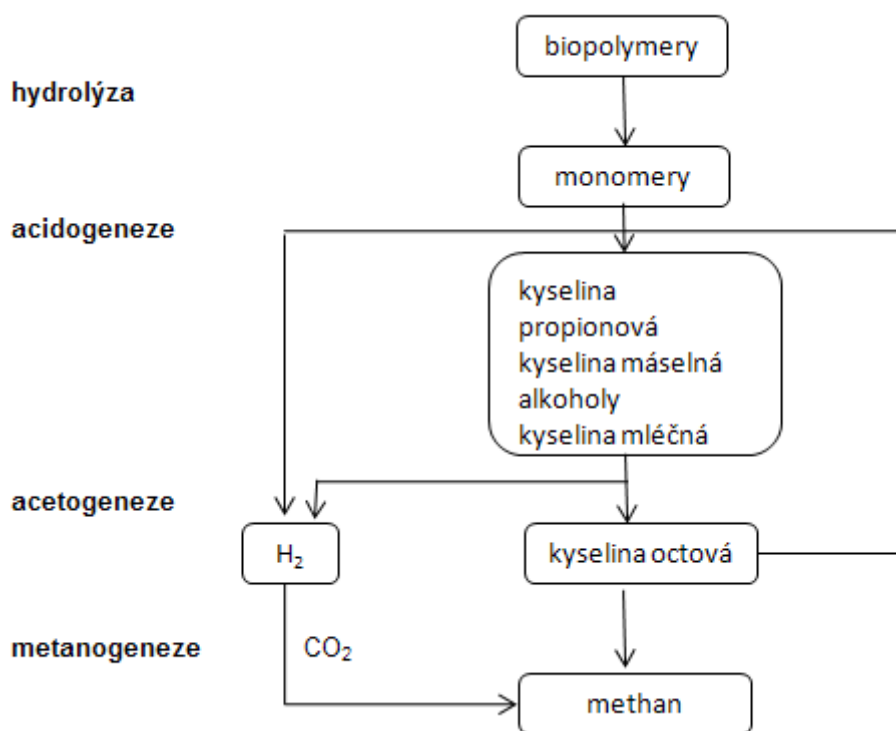
Konečnými produkty tohoto složitého procesu meziproduktů jsou oxid uhličitý (CO_2), voda (H_2O) a ze substrátu obsahující dusík zpravidla amoniak (NH_3). Poněvadž výslednými produkty rozkladu jsou anorganické látky, jedná se v podstatě o mineralizaci organické hmoty. Rozkladným procesem získávají mikroorganismy energii, nezbytnou ke stavbě buněčné hmoty. K syntéze buněčné hmoty potřebují mikroorganismy také biogenní prvky, které získávají z vnějšího prostředí, mimo jiné i z rozloženého organického substrátu. Z makrobiogenních prvků uhlík, vodík, kyslík, dusík a fosfor [11].

Při biologickém čištění odpadních vod v aerobních podmínkách musí být splněny výše uvedené základní podmínky. Organická hmota jako substrát bývá k dispozici v odpadní vodě, stejně jako biogenní prvky. Zajištění dostatečného přívodu kyslíku je základní podmínkou aerobního procesu. Mikroorganismy musí být v biologické jednotce vypěstovány v potřebném množství jejím zpracováním, přičemž se vychází z jejich přítomnosti ve splaškové vodě [11].

Způsoby aerobního čištění odpadních vod se rozdělují na přirozené, simulující přírodní podmínky a na umělé, probíhající v reaktorech. Umělé způsoby čištění lze rozdělit na procesy s biomasou a ve vznosu, nazývané aktivace a na procesy s biomasou přisedlou, mezi nimiž mají dominantní postavení skrápěné biologické kolny a rotační diskové reaktory [11].

- b) Mikrobiální rozklad organických látek za anaerobních podmínek tj. v nepřítomnosti molekulárního kyslíku a dusičnanu, probíhá v přírodě všude tam, kde byl vyčerpán kyslík z prostředí (viz obr. 4). Anaerobní podmínky se vytvářejí zpravidla na dně vodních nádrží, ale i ve vodních recipientech přetěžovaných přívodem odpadní vody s vysokým organickým znečištěním.

Je-li substrátem anaerobního procesu látka (sacharid), nazývá se proces kvašení, je-li součástí substrátu látka dusíkatá (bílkovina), nazývá se proces hnitím.



Obr. 4 – Schéma anaerobního rozkladu organických látek [11]

Hydrolýza – je reakce biopolymerů,

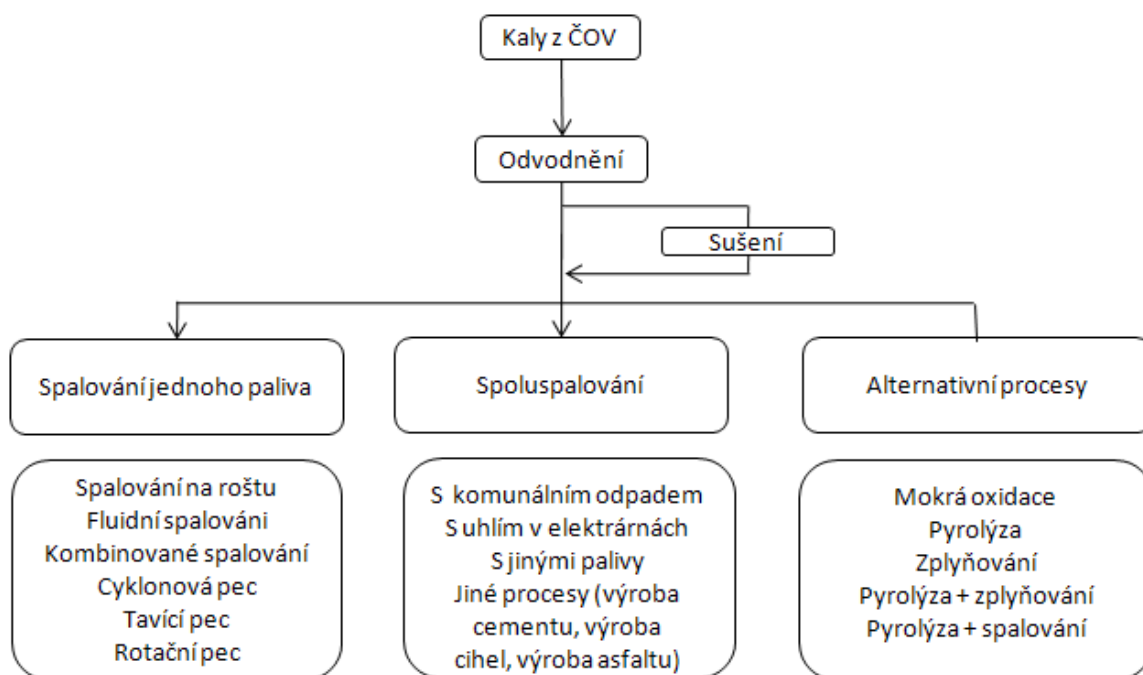
acidogeneze – fermentační stupeň rozkladu organických látek za tvorby organických mastných kyselin,

acetogeneze – významné postavení v procesu metanizace má kyselina octová. Procesy, které vedou k její produkci metabolismem fakultativně anaerobních bakterií,

metanogeneze – je proces, při kterém metanogenní bakterie, produkují metabolický metan. Mají vysoce specifické požadavky na substrát i životní podmínky. Je jimi zakončen anaerobní rozklad organických látek [11].

Kal, který odchází z čističky odpadních vod (ČOV) se může dále využít, např. na kompostování, termické způsoby zpracování kalu, zplynování, v zemědělství atd. Kompostování je proces aerobní degradace organického materiálu. Aktivita mikroorganismů způsobuje zvýšení teploty, které umožňuje destrukci patogenů, která uvolňuje energii, oxid uhličitý, vodu, amoniak a ostatní plyny a spotřebovaný kyslík. Komposty můžeme rozdělit podle místa – statkové, průmyslové, podle doby – krátkodobé, dlouhodobé, podle tvarování – krechtové, na přeorávku. K termickému

způsobu zpracování kalu patří spalování, spalování a alternativní procesy (viz obr. 5)[12].



Obr. 5 – Termické metody spalování kalů [12]

Využití kalů můžeme také v zemědělství. Má to své výhody a nevýhody. Výhoda je ve využití živin obsažených v kalech, využití organické substance obsažené v kalu pro zvýšení kvality humusové vrstvy v půdách a je to nejlevnější metoda pro využití kalů. Nevýhody jsou investice do prostor ke skladování kalů, nedostatek informací a znalostí o organických mikropolutantech a patogenech, jejich vliv na potravní řetězec a poslední nevýhoda je kontrola stavu legislativními nástroji [12].

3.2. Čištění průmyslových odpadních vod

Průmyslové odpadní vody získáváme z různých průmyslových odvětví jako například farmaceutické, oděvní, truhlářské, chemické, potravinářské, petrochemické, strojírenské, masné, papírenské, ale i zemědělské atd.

Záleží hodně na tom, jakou látku zrovna zpracováváme, odpadní voda bude z každého druhu průmyslu obsahovat něco jiného, a proto se bude také jinak zpracovávat.

3.2.1 Čištění odpadní vody z rafinerií minerálních olejů

Způsoby čištění odpadních vod z rafinerií minerálních olejů probíhá ve třech stupních. Nejdříve musí proběhnout odolejování poté dochází k chemickému čištění a nakonec k biologickému čištění. Odolejování probíhá gravitačním způsobem, kdy dojde k zachycení olejů, které jsou ve všech vodách z rafinerií. Je to řada komor oddělených od sebe nornými stěnami. Oleje a tuky vůbec se v odpadní vodě vyskytují jen z malé části jako rozptýlené. Avšak značné množství bude v emulzích „olej ve vodě“ nebo „voda v oleji“. Odlučovač může být jednostupňový nebo dvoustupňový [5].

Gravitační odolejovače nezmenší zpravidla obsah oleje až na dovolenou míru. Proto se vody za odolejovačem ještě chemicky čistí. Před vlastním čiřením se upravuje pH buď kyselinou, nebo kouřovými plyny. Sulfidy se odstraní a voda vtéká do čířice, kde se odstraňují emulgované oleje a suspendované látky. Mimo čířidla se někdy přidává také vápno, popř. kal k měkčení vody. Po gravitačním odolejování následuje odolejování filtrací. Odolejování na gravitačních zařízeních není vždy dosti účinné. Proto se vody předčištěné na gravitačních odolejovačích vedou na pískové filtry. Práce filtru je přímo úměrná koncentraci nafty. Jakmile začne výkonnost filtru klesat, jeho třeba jej regenerovat horkou vodou a vzduchem. Voda musí být teplá nejméně 60°C. Po vypuštění odpadní vody se horká voda napustí na filtr do výšky cca 30 cm; pak se promývá vzduchem po dobu 7 až 10 minut intenzitou 20 l/s/m². Po dalších 7 až 10 minut lze intenzitu promývání zmenšit. Promývací vodu je třeba vyčistit na odolejovači a dále čistit společně s jinými odpadními vodami [5].

Druhý stupeň, který probíhá v čištění odpadních vod v rafineriích, je chemické čištění. Nejprve se odstraní naftenové kyseliny, na tomto procesu pracovali panové Landa a Komers [13,14]. Vyzkoušeli oxidaci okysličovadla, jako manganistanem draselným, peroxidem vodíku, kyselinou dusičnou a vzduchem. Avšak naftenové kyseliny nelze úplně zoxidovat, vysvětlují, i že více molekulární kyseliny se štěpí v nižší nebo že výchozí naftenové kyseliny nebyly čisté a obsahovaly ještě podíly minerálních olejů, které oxidací přešly na kyselinu. Srážecí metody byly úspěšnější, používalo se chloridu hlinitého, síranu hlinitého a konečně síranu železitého. Odpadní voda se nejprve dokonale zbaví olejové emulze, před čeráním se stanoví obsah naftenových kyselin. Poté je dávkována síranem železitým, dále se chloruje. Musí být upraveno pH vody, kyselinou chlorovodíkovou nebo vápnem a takto vyčeřená voda by se měla nechat usadit a nakonec z ní oddělit přebytečný kal. Musí být zneškodněny vody se sulfidů a louhů. Sulfidové vody se nejprve předehejí ve

výměníku asi na 70 °C, pak se přivádí tlakový vzduch a pára. Vody s párou a ze vzduchu se vedou na dno válce, vystupují jeho vrchem do chladiče a vedou se dále na rozdělovač. Vody zbavené sulfidu odtékají do stok. Plyny jsou odsávány do pece. Pro případ, aby nedošlo k výbuchu je mezi pecí a odsávacím zařízením umístěn jistič proti zpětnému šlehnutí plamene. Sulfidové vody společně s odpadními alkalickými louhy lze zneškodnit kouřovými plyny a nízkotlakovou párou v kotlích [5].

Biologické čištění rafinérských vod by mělo být stejné jako u splaškových (městských) odpadních vod, ale je zde několik okolností hodných zvláštního zřetele. Aby se zmenšilo zatížení vlastní čistírny, předčišťují se odpadní vody ve vyrovnávacích nádržích, kde se mírně provzdušňuje tlakovým vzduchem. Zde se odstraňují plyny (CO₂), obohacuje se kyslíkem a do určité míry se oddělují tuky. Biologické čištění se provádí ve dvoustupňovém čištění, postupně ve dvou aktivačních nádržích, z nichž každá má svůj usazovák. Přebytečný kal se pouze odebírá z usazováku z prvního stupně [5].

V Pardubickém kraji je nejznámější firmou z rafinerie olejů PARAMO (Pardubická rafinerie minerálních olejů), která má v areálu vybudovanou kanalizaci pro hydraulickou ochranu podzemních vod, dešťové vody, splašky a kanalizace zaolejovaných vod, která odvádí veškerou odpadní vodu na centrální čističku odpadních vod s dvoustupňovým čištěním. První stupeň čištění je gravitační odolejování, druhý stupeň je vzduchová tlaková flotace - dochází k odstranění odlučitelných dispergovaných ropných látek a suspendovaných nerozpustných látek. Zachycený upravený ropný produkt je čerpán k dalšímu zpracování do podniku nebo likvidován oprávněnou firmou. Čistírenské kaly jsou termicky a chemicky deemulgovány. Takto předčištěné odpadní vody jsou odváděny na biologickou čistírnu odpadních vod, kde jsou čištěny spolu se splaškovými vodami města Pardubic [15].

4. Analýza odpadních vod

Zahrnuje zkoušky chemické i instrumentální ale i základní mikrobiologické, každá laboratoř, která stanovuje různé zkoušky, by měla být akreditovaná. Základem je správný odběr vzorků, který musí odebírat prověřený pracovník. Pracovník provádí jen ty zkoušky, které jsou nezbytně nutné ke stanovení daných limitů.

Odběr vzorku podléhá ČSN ISO 5667-10. Tato norma zahrnuje podrobné údaje o vzorkování průmyslových odpadních vod. Účelem odběru vzorků je operativní řízení jakosti, cílem řízení jakosti bývá:

- a) získat údaje pro krátkodobé nebo dlouhodobé řízení jakosti provozu čistírny odpadních vod,
- b) získat údaje o ochraně čistírny odpadních vod,
- c) získat údaje pro řízení znečištění (např. distribuce odpadních látek na pozemské plochy) [16].

Doba odběru je také důležitá: denní, změny během dnů v týdnu, týdenní změny, měsíční a sezonní změny, trendy. Jsou dva typy vzorků, prostý tzn. – celý objem vzorku se odebírá najednou. Směsný vzorek – pořizují se sléváním několika prostých vzorků, směsný vzorek se dále dělí na časově závislý vzorek, které jsou odebrány v konstantních intervalech během vzorovacího období a průtokově závislý vzorek, který objem vzorku je úměrný průtoku nebo objemu odpadní vody během vzorkovacího období (viz ISO 5667-2).

Při odběru vzorku, bychom si měly dát pozor:

- explozi způsobenou výbušnou směsí plynů v kanalizačním systému,
- riziko otravy způsobenou toxickými plyny,
- riziko udušení,
- riziko onemocnění vyvolané organismy v odpadních vodách,
- riziko fyzického poranění,
- riziko utopení,
- riziko zasažení padajícími předměty [16].

4.1. Chemická analýza

U odpadních vod se stanovují tyto metody: stanovení rozpuštěného kyslíku kyslíkovou sondou, stanovení pH ve vodách potenciometricky, stanovení konduktivity, stanovení rozpuštěných látek a nerozpuštěných látek při 105 °C, stanovení ztráty žíháním nerozpuštěných látek gravimetricky při 550 °C, stanovení

rozpuštěných anorganických solí gravimetricky po filtraci filtrem ze skleněných vláken, stanovení fluoridů selektivní elektrodou, stanovení biochemické spotřeby kyslíku po pěti dnech standardní zředovací metodou s potlačením nitrifikace, stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem – titrační metoda, stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem titračně, stanovení celkového fosforu po převedení na fosforečnany, stanovení síranu titračně chloristanem barnatým, stanovení síranu titračně dusičnanem olovnatým, stanovení chloridů (metoda dle Mohra) [17].

4.1.1. Měření pH

Tuto metodu lze používat u vzorků všech druhů vod, i odpadních v rozsahu pH od 3 do 10, pH je záporná hodnota dekadického logaritmu číselné hodnoty aktivity vodíkových iontů vyjádřené v molech na litr. V důsledku interakcí iontů je aktivita vodíkových iontů poněkud menší než jejich koncentrace. Hodnota pH se ve vzorku vody rychle mění v důsledku chemických, fyzikálních nebo biologických pochodů. Proto se pH měří pokud možno co nejdříve, nejpozději do 6 hodin po odběru (viz ISO 5667-3). Měří se pomocí pH-metru. Výpočet pH pro různé teploty:

$$\text{pH}_{25} = \text{pH}_{\text{tm}} + \Delta\text{pH}_{\text{tm}}$$

pH_{25} pH při 25 °C,

pH_{tm} pH při naměřené teplotě,

$\Delta\text{pH}_{\text{tm}}$ odchylka pH vztažená k 25 °C s ohledem na naměřenou teplotu [18].

4.1.2. Stanovení ztráty žiháním nerozpuštěných látek

Význam zkoušky spočívá v objemu vzorku, který se zfiltruje filtrem z borosilikátových skleněných vláken za přetlaku; filtr s nerozpuštěnými látkami se vysuší při 105 °C ±2 °C a vážením se zjistí hmotnost nerozpuštěných látek při 105 °C. Filtr s nerozpuštěnými látkami 105 °C se vyžihá při 550 °C ±10°C a zváží se. Ztráta žiháním nerozpuštěných látek se vypočítá jako rozdíl nerozpuštěných látek před žiháním nerozpuštěných látek 150 °C a po žihání nerozpuštěných látek 550 °C. Při použití filtru skleněných vláken se nerozpuštěné látky 105 °C stanoví podle ČSN EN 872.

Hmotnostní koncentrace nerozpuštěných látek při 105 °C, 550 °C ztráty žíhání nerozpuštěných látek se vypočítá dle následujících rovnic:

$$\rho(\text{NL105}) = [1000 \cdot (m_2 - m_1)] / V$$

$$\rho(\text{NL550}) = [1000 \cdot (m_4 - m_3 - am_1)] / V$$

$$\rho(\text{NL550}) = [1000 \cdot (m_4 - m_3)] / V$$

$$\rho(\text{Z}\check{\text{Z}})_{\text{NL}} = \rho(\text{NL105}) - \rho(\text{NL550})$$

NL	nerozpuštěné látky (při 150 °C; 550 °C),
Z $\check{\text{Z}}$	ztráty žíháním,
$\rho(\text{NL105})$	hmotnostní koncentrace NL105 [mg/l],
$\rho(\text{NL550})$	hmotnostní koncentrace zbytku po žíhání [mg/l],
$\rho(\text{Z}\check{\text{Z}})_{\text{NL}}$	hmotnostní koncentrace (Z $\check{\text{Z}}$) _{NL} [mg/l],
m_1	hmotnost filtru před stanovením NL105 [mg/l],
m_2	hmotnost filtru s NL105 [mg],
m_3	hmotnost prázdného kelímku před stanovením NL 550 [mg],
m_4	hmotnost kelímku se zbytkem po žíhání (s NL550) [mg],
V	zkoušený objem vzorku [ml],
a	korekční faktor úbytku hmotnosti žíháním filtru ze skleněných vláken [19].

4.1.3. Biologická spotřeba kyslíku po n dnech (BSK_n)

Je chemická zkouška, která vyjadřuje hmotnostní koncentraci rozpuštěného kyslíku spotřebovaného za stanovených podmínek biochemickou oxidací organických popř. anorganických látek ve vodě, n je doba inkubace, obvykle 5 dní nebo 7 dní. Podstata zkoušky je v dosažení rovnovážného stavu vody se vzduchem při 20 °C za případného provzdušnění, tato zkouška probíhá v naplněných a zejména uzavřených lahvičkách při 20 °C ve tmě po dobu 5 dní nebo 7 dní. Stanoví se rozpuštěný kyslík před inkubací a po ní, vypočte se hmotnost spotřebovaného kyslíku 1 litrem vody.

$$\text{BSK}_n = (c_1 - c_2)$$

BSK_n biologická spotřeba kyslíku po n dnech [mg/l]

c_1 koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vzorku v čase nula [mg/l],

c₂ koncentrace rozpuštěného kyslíku ve stejném vzorku po *n* dnech [mg/l] [20].

4.1.4. Chemická spotřeba kyslíku stanovená manganem (CHSK_{Mn})

Vzorky by se měly analyzovat co nejdříve, ne však později než dva dny. CHSK_{Mn} - je to hmotnostní koncentrace kyslíku ekvivalentní spotřebě manganistanových iontů při zpracování vzorků vody tímto oxidačním činidlem za definovaných podmínek. Postup je následující: vzorek se zahřívá na vroucí vodní lázni po určitou dobu se známým objemem odměrného roztoku manganistanu draselného v prostředí kyseliny sírové. Část manganistanu se redukuje oxidovatelnými látkami přítomnými ve vzorku. Spotřeba manganistanu se stanoví po přidavku přebytku roztoku šťavelanu titrací tohoto přebytku odměrným roztokem manganistanu.

$$CHSK_{Mn} = \frac{V_1 - V_0}{V_2} \cdot f$$

CHSK_{Mn} chemická spotřeba kyslíku stanovená manganem [mg/l]

V₀ je spotřeba manganistanu k titraci slepého stanovení [ml],

V₁ je spotřeba manganistanu k titraci zkoušeného objemu vzorku [ml],

V₂ je spotřeba roztoku manganistanu k titraci při kalibraci [ml],

f přepočítávací faktor k přepočtu kyslíku [mg/l].

$$f = \frac{V_4 \cdot c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M_0 \cdot 1000}{1000 \cdot V_5}$$

V₄ je objem odměrného roztoku šťavelanu sodného [ml],

c(Na₂C₂O₄) hodnota látkové koncentrace odměrného roztoku šťavelanu sodného [mol/l],

1000 přepočítávací faktor k převodu látkové koncentrace [mmol/l na mmol/ml, v ml/l],

M₀ molekulová hmotnost kyslíku v [mg/mmol],

V₅ objem vzorku vzatý do práce [ml],

1000 přepočítávací faktor k převodu změřené hodnoty na 1 litr vzorku v [ml/l]
[21].

4.1.5. Stanovení chloridů

Je to argentometrické stanovení s chromanovým indikátorem (metoda podle Mohra). Toto stanovení lze stanovit jen u odpadních vod, které nejsou velmi znečištěné a které mají jen nízký obsah chloridů. Chloridy reagují po přidání stříbrných iontů tvorbou nerozpustného chloridu stříbrného. Malý přebytek stříbrných iontů dává s chromanovými ionty, které byly přidány jako indikátor, červenohnědé zbarvení chromanu stříbrného. Reakce se používá k indikaci bodu ekvivalence. Na podporu srážení se hodnota pH v průběhu titrace udržuje v rozmezí 5 až 9,5.

$$\rho_{Cl} = \frac{(V_s - V_b) \cdot c \cdot f}{V_a}$$

- ρ_{Cl} hmotnostní koncentrace chloridů [mg/l]
 V_a zkoušený objem vzorku, nejvýše 100ml,
 V_b spotřeba odměrného roztoku dusičnanu stříbrného na slepé stanovení [ml],
 V_s spotřeba odměrného roztoku dusičnanu stříbrného k titraci vzorku [ml],
 c skutečná koncentrace odměrného roztoku dusičnanu stříbrného [mol/l],
 f přepočítávací faktor, $f = 35\,453$ [mg/mol] [22].

4.2. Mikrobiologická analýza

Mikrobiologie se zabývá studiem mikroorganismů, což znamená např. bakterie, viry, houby atp. V odpadních vodách jsou pro bakterie ideální podmínky na množení. Ve vodě se můžeme setkat s bakteriemi, které nám nemusí být vůbec příjemné nebo naopak jsou tu i takové bakterie, které nám čistí vodu. Bakterie nemusí být jen v odpadní vodě, ale také v aktivovaném kalu, tyto bakterie mohou být amonizační, nitrifikační, denitrifikační. Na základě zkoušek z mikrobiologického pohledu můžeme v odpadní vodě provést toto stanovení *Pseudomonas aeruginosa* membránovou filtrací, stanovení *Clostridium perfringens* metodou membránové filtrace, stanovení termotolerantních koliformních bakterií metodou membránové filtrace, stanovení *Staphylococcus aureus* metodou membránové filtrace, stanovení

koliformních bakterií metodou membránové filtrace, stanovení intestinálních enterokoků metodou membránové filtrace, stanovení siřičitanu redukujících anaerobů (klostridií) metodou membránové filtrace, další stanovení je zkouška inhibice pohyblivosti perlooček (*Daphnia magna*), zkouška inhibice růstu sladkovodních řas *Desmodesmus subspicatus*, dále se stanovuje test na inhibici růstu kořene hořčice bílé (*Sinapis alba*) [17].

4.2.1. Stanovení bakterií v aktivovaném kalu

Amonizační bakterie představují skupinu chemoorganotrofních bakterií, které uvolňují amoniak deaminací bílkovin, aminokyselin i rozkladem dalších organických dusíkatých látek. Schopnost amonizace má celá řada bakterií, aerobních a také anaerobních. Tekutým živým prostředím bude pentodová voda. Nitrifikační bakterie jsou specifickou skupinou aerobních chemolitotrofních mikroorganismů, které získávají energii hlavně pro svůj růst oxidací amoniaku a amonných iontů na dusitany a dusičnany. Nevyžadují žádné organické látky pro svůj růst. Nitrifikační bakterie jsou obvykle ještě děleny na bakterie nitritační, které tvoří z amonných iontů dusitany, bakterie nitratační oxidují dusitany na dusičnany. Přítomnost nitrifikačních bakterií bude sledována v tekutém minerálním mediu s amonnou solí. Denitrifikační bakterie jsou fakultativními anaeroby, které za anaerobních podmínek získávají energii oxidací organických látek, čemuž využívají kyslík, vázaný v dusičnanech či dusitanech. Dusík je takto redukován na plynné produkty. Kultivace bude provedena v tekuté živné půdě s obsahem dusičnanu [23].

Princip stanovení spočívá v tom, že vzorek aktivovaného kalu se naředí a poté se inokuluje do předem připravených zkumavek, které jsou s tekutými živnými médii pro amonizační, nitrifikační a denitrifikační bakterie. Po týdenní kultivaci jsou pomocí činidel detekovány produkty metabolických přeměn a je tak vyhodnocována přítomnost uvedených bakterií v příslušných ředěních vzorku. Amonizační bakterie přítomnost těchto bakterií se projeví tvorbou amoniaku v tzv. peptonové vodě. Na důkaz amoniaku se použije Nesslerovo činidlo (tetrajodortuňatan draselný). Z každé zkumavky s peptonovou vodou se dávkuje určité množství vzorku do jamky v testovací destičce. Přidá se Nesslerovo činidlo, a pokud se projeví žlutohnědé zbarvení, je to důkaz amoniaku. Přítomnost nitrifikačních bakterií lze stanovit důkazem dusitanů a dusičnanů. Dusitany se dokazují reakcí s kyselinou sulfanilovou a N-(1-naftyl)-ethylendiamidihydrochloridem (NED) za vzniku červenofialového

azobarviva. Přítomnost dusičnanů se prokazuje reakcí s difenylaminem v prostředí koncentrované kyseliny sírové. Přítomnost denitrifikačních bakterií v jednotlivých ředěních vzorku se projeví větší či menší bublinou plynu v plynovce [23].

4.2.2. Stanovení koliformních bakterií

Dají se stanovit pomocí metody pomnožení, v tekutých kultivačních mediích. Jednoduchou metodou je tzv. kvasná zkouška, složitější je již metoda nejvíce pravděpodobného počtu (MPN). Princip stanovení na základě kvasné zkoušky je ten, že bakterie je schopna či naopak není schopna fermentovat cukr. Metoda se omezuje na důkaz na přítomnosti koliformních bakterií ve větším objemu vody, zde 10ml. Je to spíše doplňující metoda (paralelní) pro stanovení bakterií metodou membránových filtrů. Kultivačními medii a činidly je peptonové médium s laktózou, Endoagar a činidlo pro cytochromoxidázový test.

Do fermentační zkumavky s plynovkou s 10 ml tekutého kultivačního media s dvounásobnou koncentrací se napipetuje 10 ml vzorku. Zkumavky se inhibují v termostatu při teplotě $37\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$ po dobu 24 ± 1 hodin. Při negativním výsledku, tj. kdy nedošlo ke změně barvy, se kultivace prodlužuje na 24 hod. V některých případech lze vyočkovat pozitivní kvasné zkoušky na Endoagar a při stejné teplotě kultivovat 24 ± 1 hodin. Za pozitivní výsledek se považuje současná tvorba kyseliny, tj. změna barvy media z modrozelené na žlutou a tvorby plynu (někdy stačí pouze tvorba kyseliny). Dalším testem je P-A (presence – absence) test, který je modifikací kvasné zkoušky, jako potvrzující medium se používá laktóza-žlučové tekuté medium s brilantovou zelení [24].

4.2.3. Stanovení intestinálních enterokoků metodou membránové filtrace

Charakterizující vlastnost pro tuto zkoušku je počet intestinálních enterokoků, které jsou založeny na principu membránové filtrace. Tyto filtry musejí být dostatečně malé ($0,45\mu\text{m}$), aby zachytily bakterie. Filtr se pokládá na pevný povrch kultivačního média, který obsahuje azid sodný a bezbarvý 2,3,5-trifenyltetrazoliumchlorid, který je činností enterokoků redukován na červený formazan. Při tomto stanovení se musí udělat tzv. potvrzující test, který spočívá ve vyskytnutí typických kolonií. Konečným produktem je 6,7-dihydroxykumarin v kombinaci s železitými ionty, které poskytují

tříslově hnědou až černou sloučeninu, která difunduje do média, což je přítomnost intestinálních enterokoků. [25].

4.2.4. Zkouška inhibice růstu sladkovodních řas

U této zkoušky se analyzuje sladkovodní řasa s názvem *Desmodesmus subspicatus*. Jsou to jednoduché řasové kmeny, které se kultivují po několik generací v definovaném médiu, obsahujícím koncentrační řadu zkouškového vzorku, připraveného smícháním příslušných objemů růstového média, zkoušeného vzorku inokula exponenciálně rostoucích řasových buněk. Zkoušené sady jsou inkubovány po dobu (72 ± 2) hodin, během níž se v každém zkoušeném roztoku měří hustota buněk alespoň jednou za 24 hodin. Inhibice se měří jako snížení růstové rychlosti ve vztahu ke kontrolním kulturám rostoucím za stejných podmínek. Výpočet inhibice v procentech:

$$\mu = \frac{\ln x_L - \ln x_0}{t_L - t_0}$$

- μ inhibice [%],
- t_0 doba začátku zkoušky,
- t_L doba ukončení zkoušky,
- x_0 jmenovitá počáteční hustota buněk,
- x_L hustota buněk měřená v době t_L .

Na základě směrnice regresní přímky v grafu, sestavená v přirozeném logaritmu střední hustoty buněk v závislosti na čase se vypočítá střední hustota μ pro každou zkoušenou a kontrolní sadu aplikátoru z hodnot se poté vypočítají procenta pro každou zkoušenou řadu.

$$l_\mu = \frac{\mu_c - \mu_l}{\mu_c}$$

- l_μ inhibice [%],
- μ_l střední růstová rychlost pro zkoušenou koncentraci,
- μ_c střední růstová rychlost u kontrolovaného vzorku [26].

Všechny vodní organismy lze z hlediska životní činnosti rozdělit do tří hlavních skupin: destruenti, producenti a konsumenty. Destruenti jsou nejprimitivnější organismy, nemají žádný přijímací ani vyvrhovací otvor. Živí se hotovými organickými látkami v rozpuštěné formě. Mohou žít i ve vyschlém stavu i po několika staletí. Pokud se dostanou zpět do vody, pokračují opět v normálním vegetativním životě. Destruenti nepotřebují ke svému životu světlo, jsou bezbarví, průhlední nebo mléčně až šedé zbarvení. Do odpadních vod se tyto mikroorganismy dostanou pomocí fekálií, známý indikátor fekálního znečištění je *Escherichia coli*. Na obr. 6 je malý přehled běžných bakterií z odpadních vod a čističek odpadních vod.



Obr. 6 – Bakterie z odpadních vod [27]

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1. koky | 7. <i>Zoohloea ramingera</i> |
| 2. streptokoky | 8. <i>Zoogloea uva</i> |
| 3. tyčinky | 9. <i>Sphaerotilus natans</i> |
| 4. sarciny | 10. <i>Beggiatoa alba</i> |
| 5. spirila | 11. <i>Thiothrix nivea</i> |
| 6. <i>Bacterium cyrusii</i> | |

Producenti se vyživují z minerálních látek, které přijímají ve vodních roztocích, produkují z nich organické látky (bílkoviny, sacharidy, tuky) Zdrojem energie k této

činnosti je hlavně světelné záření (fotosyntéza). Tyto organismy se nepodílejí přímo na rozkladu organických látek, ale dodávají do vody asimilační kyslík, čímž velmi podporují aerobní rozkladné a samočisticí procesy. Konzumenti se živí organickými látkami, které zpracovávají pomocí endoenzymů uvnitř svého těla. Nevylučují exoenzymy, nemají chlorofyl, nejsou schopni fotosyntézy. Nedostatek těchto základních schopností vedlo k vývoji nervové soustavy, takže konzumenti ovládají svět vodě i na souši [27].

4.3. Instrumentální analýza

Instrumentální metoda je založena hlavně na spektrofotometrickém stanovení, kdy záleží na vlnové délce, které prochází kyvetou. Kyveta je malá nádoba, do které se dává příslušný měřený vzorek. Nejdříve se proměří slepý vzorek, tzn. bez stanovované látky, poté se měří kalibrační řada s příslušnými koncentracemi.

U instrumentální analýzy se stanovují tyto metody: amoniak dle amonných iontů manuální spektrofotometrickou metodou, stanovení dusitanů s kyselinou sulfanilovou a N-(1-naftyl)-1,2-ethylendiamidihydrochloridem a dusitanového dusíku, stanovení dusitanů molekulární absorpční spektrofotometrickou metodou, stanovení dusičnanu se salicylanem sodným a dusičnanového dusíku, stanovení celkového dusíku, stanovení celkového fosforu, stanovení veškerých volných kyanidů po destilaci spektrofotometricky, stanovení jednosytných fenolů plynovou chromatografií, stanovení šestimocného chromu, stanovení prvků metodou absorpční atomové spektrofotometrie, stanovení sodíku a draslíku metodou plamenové emisní spektrofotometrie, stanovení nepolárních extrahovatelných látek ve vodách metodou infračervené spektrometrie, stanovení uhlovodíků C₁₀ až C₄₀ metodou plynové chromatografie, stanovení polychlorovaných bifenyly metodou plynové chromatografie, stanovení organických pesticidů pomocí plynové chromatografie, stanovení aromatických uhlovodíků dle metody kapalinové chromatografie, stanovení organického uhlíku dle analyzátoru plynu, stanovení hmotnostní koncentrace fenolů, pokud není uvedeno jinak všechny stanovení probíhají spektrofotometricky, poslední stanovení rozpuštěných aniontů [17].

4.3.1. Stanovení amonných iontů, manuální spektrofotometrická metoda

Princip této zkoušky spočívá ve spektrofotometrickém měření modré sloučeniny asi při 655nm; sloučenina vzniká reakcí amonných iontů se salicylanem, chlornanovými ionty v přítomnosti nitrosopentakyanoželezitanu sodného (nitroprussid sodný). Chlornanové ionty se tvoří alkalickou hydrolyzou sodné soli N, N – dichlorid – 1,3,5 – triazin – 2,4,6 (1H,3H,5H)- trionu (dichlorisokyanuratan sodný). Při pH 12,6 reaguje vznikající chloramin v přítomnosti nitroprussidu sodného se salicylanem sodným. Součástí činidla je citronan sodný, který maskuje rušivé vlivy kationů, zvláště vápníku a hořčíku. Hodnota absorbance A_r vyvolaná amonnými ionty ve zkoušeném objemu je dána rovnicí:

$$A_r = A_s - A_b$$

A_r hodnota absorbance

A_s hodnota absorbance zkoušeného roztoku,

A_b hodnota absorbance slepého stanovení.

Koncentrace amoniakálního dusíku je dána vzorcem:

$$c = \frac{m_N}{V}$$

m_N hmotnost amoniakálního dusíku [μg],

V zkoušený objem vzorku [ml].

Při analýze bychom si měly dát pozor zda-li i měříme vzorky v kyvetách téže délky. Stanovení nám může rušit rušivé vlivy např. chlorid sodný, fosforečnan sodný, chlorid vápenatý, anilin, dusičnan draselný atd. [28]

4.3.2. Stanovení dusitanů

Stanovení se provádí na základě molekulární absorpční spektrofotometrické metody. Dusitany ve zkoušeném objemu vzorku reagují v přítomnosti kyseliny fosforečné při hodnotě pH 1,9 s 4-aminobenzen-sulfonamidem za vzniku diazoniové soli. Tato sůl tvoří s dihydrochloridem N-(1-naftyl)-1,2-diaminoethanu růžové

zbarvení. Absorbance zbarvení se měří při 540 nm. Laboratorní vzorky se doporučuje odebírat do skleněných lahví. Měly by být analyzovány do 24hod. Nejdříve se stanoví zkoušený objem vzorku na maximální objem 40 ml, dále proběhne příslušné stanovení vzorků, které se zředí na 40 ± 2 ml vodou. Na základě proměřených vzorků se stanoví absorbance v závislosti na vlnové délce. Výpočet absorbance zkoušeného objemu:

$$A_r = A_s - A_b \text{ nebo } A_r = A_s - A_b - A_c$$

- A_r hodnota absorbance
- A_s změřená absorbance zkoušeného objemu vzorku,
- A_b absorbance slepého stanovení,
- A_c absorbance roztoku připraveného pro korekci barvy.

Hodnoty absorbance A_r se z kalibračního grafu odečte pro příslušnou optickou dráhu kyvety, zjistí odpovídající hmotnost dusitanového dusíku.

$$c = \frac{m_N}{V}$$

- m_N hmotnost dusitanového dusíku [μg],
- V zkoušený objem vzorku [ml] [29].

4.3.3 Stanovení fosforu

Je to spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným. Fosforečnanové ionty reagují v kyselém roztoku obsahujícím ionty molybdenanu, antimonu za vzniku antimon-fosfomolybdenanového komplexu. Redukcí komplexu kyselinou askorbovou vzniká intenzivně zbarvený komplex molybdenové modře. Koncentrace přítomných orthofosforečnanů se stanoví po změření absorbance tohoto komplexu. Polyfosforečnany a některé organofosfátové sloučeniny se stanoví po hydrolytickém působení kyseliny sírové, kdy jsou převedeny na orthofosforečnan, který reaguje s molybdenanem. Četné sloučeniny s organicky vázaným fosforem lze převést na orthofosforečnan mineralizací peroxidisíranem. Mineralizace směsí kyseliny dusičné a sírové se používá v případě potřeby razantnějšího účinku.

Hmotnostní koncentrace fosforečnanů:

$$\rho_P = \frac{(A - A_0) \cdot V_{\max}}{f \cdot V_s}$$

ρ_P hmotnostní koncentrace celkového fosforu [mg/l]

A absorbance zkoušeného objemu vzorku,

A_0 absorbance slepého vzorku,

f směrnice kalibrační křivky [l/mg],

V_{\max} objem odměrné baňky (50 ml) [ml],

V_S skutečný zkoušený objem vzorku [ml] [30].

4.3.4. Stanovení vybraných jednosytných fenolů

Toto stanovení nelze aplikovat na všechny druhy odpadních vod. Z důvodu rušivých vlivů vyvolanými aminy, alkoholy. Nefiltrovaný vzorek se extrahuje diethyletherem. Fenolové sloučeniny obsažené v extraktu se zakoncentrují za předem stanovených podmínek. Stanoví se metodou plynové chromatografie na dvou kapilárních kolonách různé polaritě s detektorem elektronového záchytu. Stanovení jednotlivých výsledků:

$$\rho_i = \frac{y_i - b_{il}}{m_{il}} \cdot \rho_l$$

ρ_i hmotnostní koncentrace látky i ve zkoušeném objemu vzorku [$\mu\text{g/l}$],

y_i naměřená velikost odezvy látky i v extraktu zkoušeného objemu vzorku,

y_l naměřená velikost odezvy vnitřního standardu v extraktu zkoušeného objemu vzorku,

m_{il}, b_{il}, ρ_l viz rovnice níže.

$$\frac{y_{ie}}{y_{le}} = m_{il} \cdot \frac{\rho_{ie}}{\rho_l} + b_{il}$$

y_{ie} velikost odezvy stanovované složky i při kalibraci,

y_{le} velikost odezvy vnitřního standardu l při kalibraci,

- ρ_{ie} hmotnostní koncentrace stanovované složky i v kalibračním roztoku [$\mu\text{g/l}$],
- ρ_l hmotnostní koncentrace vnitřního standardu l v kalibračním roztoku [$\mu\text{g/l}$],
- m_{il} směrnice kalibrační křivky,
- b_{il} průsečík kalibrační křivky na ose [31].

4.3.5. Stanovení polychlorovaných bifenyly

Je metoda plynové chromatografie, kdy k extrakci kapalina-kapalina organochlorovaných insekticidů, chlorbenzenu a polychlorované bifenyly se použije extrakční rozpouštědlo. Po zkoncentrování málo těkavých složek a případně potřebných čistících úkonech se extrakty vzorků analyzují plynovou chromatografií s detektorem elektronového záchytu. Extrakčním rozpouštědlem může být hexan, heptan. Hmotnostní koncentrace látky ve vzorku vody se vypočte z této rovnice:

$$\rho_l = \frac{y_l - b_l}{m_l}$$

- ρ_l hmotnostní koncentrace látky ve vzorku vody [$\mu\text{g/l}$],
- y_l změřená hodnota látky v extraktu vzorku vody,
- m_l směrnice kalibrační křivky,
- b_l úsek vymezený průsečíkem porovnávací přímky s osou y [32].

4.3.6. Stanovení celkového organického uhlíku/ rozpuštěného uhlíku

Definice celkové organického uhlíku je součet koncentrací organicky vázaného uhlíku přítomného ve vodě v rozpuštěné nebo nerozpuštěné formě. Spolu se tak stanoví kyanatany, elementární uhlík a thiokyanatany. Rozpuštěný organický uhlík je součet koncentrací organicky vázaného uhlíku přítomného ve sloučeninách, které projdou membránovým filtrem velikosti pórů $0,45\mu\text{m}$, Opět se stanoví také kyanatany a thiokyanatany. Organický uhlík se ve vodě oxiduje na oxid uhličitý tepelným rozkladem, působením vhodného oxidačního činidla, ultrafialovým nebo kterýmkoliv jiným vysoce energetickým zářením. Anorganický uhlík se odstraňuje vyubíláním z okyseleného vzorku, nebo se stanoví zvlášť.

Hmotnostní koncentrace organického uhlíku se spočítá takto:

$$\rho_{(TOC, \text{nebo} DOC)} = \frac{l \cdot f \cdot V}{V_p}$$

$\rho_{(TOC, \text{nebo} DOC)}$ hmotnostní koncentrace organického uhlíku [mg/l]

l specifická odezva přístroje.

f kalibrační faktor [ml/g],

V objem zředěného vzorku vody [ml],

V_p objem vzorku před zředěním na V [ml] [33].

4.3.7. Stanovení rozpuštěných aniontů

Metoda probíhá na principu kapalinové chromatografie. Stanovení je pro tyto anionty: bromidy, chloridy, dusičnany, dusitany, ortofosforečnany a sírany. Dělení iontů kapalinovou chromatografií probíhá na dělicí koloně. Jako stacionární fáze se používá měnič aniontů a jako mobilní gáze slouží obvykle vodné roztoky slabých jednosytných a dvojsytných kyselin.

$$\rho_i = \frac{y_i \cdot a_0}{b_i}$$

ρ_i hmotnostní koncentrace aniontů [mg/l]

y_i naměřená hodnota, tj. výška píku [ml]

a_0 úsek na ose pořadnic kalibračního grafu [ml]

b_i směrnice kalibrační funkce [ml] [34].

5. Závěr

Cílem mé bakalářské práce bylo provést rešerši zaměřenou na odpadní vody z hlediska původu, zpracování a analýzy. Zaměřila jsem se na původ odpadních vod v městských částech a to z hlediska detergentů. Průmyslové odpadní vody dle původu vzniku se dají rozdělit na chemické (výrobní) jako např. výroba výbušnin, kyselin, cementu, různé druhy chemikálii, dále se dělí na farmaceutické, potravinářské, zdravotnické, masný průmysl, zemědělský průmysl atp.

Zpracování odpadních vod se provádí dle znečištění odpadní vody. Záleží, jestli máme znečištěnou městskou odpadní vodu, která je znečištěna hlavně detergenty. Nebo zdali máme průmyslovou odpadní vodu, která může obsahovat různě znečištěné vody. Znečištěná voda může obsahovat hrubé nečistoty, organické látky, anorganické látky, anorganický sole.

Analytické zkoušky, které pobíhají u odpadních vod, jsou stanovené normami, které podléhají danými limity. Zkoušek, které můžeme provést u odpadních vod je mnoho, můžeme je rozdělit do tří podskupin: chemické, mikrobiologické, instrumentální. U chemických zkoušek se provádějí základní zkoušky odpadních vod, což znamená pH, stanovení barvy, nerozpuštěné látky, biologická spotřeba kyslíku po pěti dnech, chemická spotřeba kyslíku stanovená manganem popřípadě dichromanem, stanovení nerozpuštěných látek gravimetricky atp. U mikrobiologických zkoušek se dají stanovit, jak už z názvu vyplývá hlavně bakterie př. koliformní bakterie, ale i bakterie v kalu aj. Instrumentální zkoušky jsou hlavně spektrofotometrické, kdy závisí na vlnové délce, ale také i u instrumentálních metod se dají stanovit metody dle kapalinové chromatografie.

Všechny zkoušky, které se zanalyzují na odpadních vodách, musejí být zaznamenány do protokolu o zkoušce. Daný protokol by měl obsahovat odkaz na danou normu, přesnou identifikaci vzorku, lokalitu zdroje, dobu a způsob odběru, výsledky, použitá činidla. U každého metody bychom si měly dávat pozor na případné rušivé vlivy.

6. Seznam použité literatury

- [1] Petr Mikulášek: *Metody čištění odpadních vod*, 2012
- [2] [http://www.vuv.cz/index.php?id=2&L=1%27%60%28%5B%7B%5E%7E&tx_ttnews\[tt_news\]=181&cHash=c016216853](http://www.vuv.cz/index.php?id=2&L=1%27%60%28%5B%7B%5E%7E&tx_ttnews[tt_news]=181&cHash=c016216853) – staženo 2. 6. 2012
- [3] Karel Tureček a kolektiv: *Zákon o vodách č.254/2001 Sb.*, Praha 2002
- [4] Josef Malý, Jitka Malá: *Chemie a technologie vody*, vydavatelství Noel 2000 s.r.o.
- [5] Adolf Petrů: *Průmyslové odpadní vody*, Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961
- [6] <http://laundy-sustainability.eu/cz/html/modul:4:detergenty.html> – staženo 10. 4. 2012
- [7] <http://www.explosia.cz/aktuality/rc2010.pdf> - staženo 10. 4. 2012
- [8] Pavel Pitter: *Hydrochemie*, vydavatelství VŠCHT Praha 2009
- [9] http://www.pla.cz/planet/projects/planovaniiov/files/navrhpop/C/4_LISTY_OPATRENI/C4_06/1_PROGRAM_OPATRENI/LA100046.pdf - staženo 16. 4. 2012
- [10] Petr Hlavínek, Jan Mičík, Petr Prax: *Stokování a čištění odpadních vod*, Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., Brno 2003
- [11] <http://www.unium.cz/materialy/vut/fast/bc03-chemie-a-technologie-vody-m03-cistení-odpadních-vod-a-zpracování-kalu-m36056-p1.html> - staženo 21. 4. 2012
- [12] Helena Raclavská: *Technologie a zpracování a využití kalů z ČOV*, Ostrava 2007
- [13] Komers Julius a kolektiv: *Čištění odpadních vod z rafinerií minerálních olejů*, 1951
- [14] Landa Stanislav a kolektiv: *Čištění odpadních vod z rafinerií olejů – zpráva o výzkumu*, Ústav technologie paliv, Praha 1950
- [15] http://paramo.cz/miranda2/export/sites/www.paramo.cz/cs/sys/galerie-download/Paramo_Zprava_o_vlivu_2008_monitor.pdf - staženo 31. 5. 2012

- [16] ČSN ISO 5667-10: *Jakost vod - Odběr vzorků. Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod* (Leden 1996)
- [17] <http://rozbory.com/rozbory-vod> - staženo 2. 6. 2012
- [18] ČSN ISO 10523: *Jakost vod - Stanovení pH* (Březen 2010)
- [19] ČSN 75 7350: *Jakost vod - Stanovení ztráty žíháním nerozpuštěných látek* (Květen 2008)
- [20] ČSN EN 1899-2: *Jakost vod - Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BSK_n) - Část 2: Metoda pro neředěné vzorky* (Únor 1999)
- [21] ČSN EN ISO 8467: *Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem (CHSK_{Mn})* (Únor 1997)
- [22] ČSN ISO 9297: *Jakost vod - Stanovení chloridů. Argentometrické stanovení s chromanovým indikátorem (metoda podle Mohra)* (Únor 1996)
- [23] <http://uiozp.ft.cz/studmat/.../StanoveníAmonNitriDenitriWeb.doc> - staženo 6. 6. 2012
- [24] Jana Ambrožová: *Mikrobiologie v technologii vod*, VŠCHT, Praha 2008
- [25] ČSN ISO 7899-2: *Jakost vod - Stanovení intestinálních enterokoků - Část 2 : Metoda membránových filtrů* (Duben 2001)
- [26] ČSN EN ISO 8692: *Jakost vod - Zkouška inhibice růstu sladkovodních zelených řas* (Červenec 2005)
- [27] Vladimír Sládeček, Alena Sladká, Jana Häuslerová, Alena Sládečková: *Příručka k mikroskopickému hodnocení čistíren odpadních vod*, Praha 1996
- [28] ČSN ISO 7150-1: *Jakost vod - Stanovení amonných iontů - Část 1: Manuální spektrometrická metoda* (Červenec 1994)
- [29] ČSN EN 26777: *Jakost vod - Stanovení dusitanů. Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda* (Září 1995)
- [30] ČSN EN ISO 6878: *Jakost vod - Stanovení fosforu - Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným* (Únor 2005)
- [31] ČSN ISO 8165-1: *Jakost vod - Stanovení vybraných jednosytných fenolů - Část 1: Metoda plynové chromatografie po extrakčním zkoncentrování* (Únor 1996)

- [32] ČSN EN ISO 6468 : *Jakost vod - Stanovení některých organochlorových insekticidů, polychlorovaných bifenyků a chlorbenzenu - Metoda plynové chromatografie po extrakci kapalina-kapalina* (Červenec 1998)
- [33] ČSN EN 1484: *Jakost vod - Stanovení celkové organického uhlíku (TOC) a rozpuštěného organického uhlíku* (Červenec 1998)
- [34] ČSN EN ISO 10304-2: *Jakost vod - Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů - Část 2: Stanovení bromidů, chloridů, dusitanů, dusičnanů, fosforečnanů a síranu v znečištěných vodách* (Červenec 1998)