

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ  
FAKULTA STAVEBNÍ  
KATEDRA ZDRAVOTNÍHO A EKOLOGICKÉHO INŽENÝRSTVÍ**



**VYHODNOCENÍ PILOTNÍHO PROVOZU STANICE  
PRO KOMPLEXNÍ HAVARIJNÍ MONITORING  
PŘÍTOKU ODPADNÍCH VOD NA ÚČOV PRAHA**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**ILONA RÝZNAROVÁ**

**Vedoucí diplomové práce: doc. Mgr. Jana Nábělková, Ph.D.**

**LEDEN 2017**



## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

### I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: <u>Bc. Rýznarová</u>	Jméno: <u>Iлона</u>	Osobní číslo: <u>396489</u>
Zadávací katedra: <u>K144 - Katedra zdravotního a ekologického inženýrství</u>		
Studijní program: <u>Stavební inženýrství</u>		
Studijní obor: <u>Vodní hospodářství a vodní stavby</u>		

### II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce: <u>Vyhodnocení pilotního provozu stanice pro komplexní havarijní monitoring přítoku odpadních vod na ÚČOV Praha</u>	
Název diplomové práce anglicky: <u>The assessment of the pilot operation of the station for emergency monitoring of the wastewater influent in Prague CWWTP</u>	
Pokyny pro vypracování: Vyhodnocení pilotního provozu stanice pro komplexní havarijní monitoring přítoku odpadních vod na ÚČOV Praha na základě vlastního měření při několika odběrových kampaních a dat měřených stanicí.	
Seznam doporučené literatury: PITTER, Pavel. Hydrochemie. 4. aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2009, 579 s. ISBN 9788070807019. Manuály firmy s::scan pro con::cube, oxi::lyser, redo:lyser a spectro:meter.	
Jméno vedoucího diplomové práce: <u>doc. Mgr. Jana Nábělková, Ph.D.</u>	
Datum zadání diplomové práce: <u>15.10.2016</u>	Termín odevzdání diplomové práce: <u>8.1.2017</u> <i>Údaj uveďte v souladu s datem v časovém plánu příslušného ak. roku</i>
Podpis vedoucího práce	Podpis vedoucího katedry

### III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

*Beru na vědomí, že jsem povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je nutné uvést v diplomové práci a při citování postupovat v souladu s metodickou příručkou ČVUT „Jak psát vysokoškolské závěrečné práce“ a metodickým pokynem ČVUT „O dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací“.*

Datum převzetí zadání	Podpis studenta(ky)
-----------------------	---------------------

---

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracovala samostatně a že jsem uvedla veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o etické přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze, 8. 1. 2017

vlastnoruční podpis

---

---

## PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala především doc. Mgr. Janě Nábělkové, Ph.D. za odborné vedení této práce, podnětné připomínky a za ochotné zodpovězení specifických otázek týkajících se tématu. Dále bych ráda poděkovala společnosti Pražské vodovody a kanalizace, a.s., především Ing. Petru Kelbichovi a Ing. Janu Hartigovi za pomoc při měrných kampaních, odborné postřehy a za poskytnutí informací nezbytných pro vypracování mé diplomové práce. Poděkování dále patří mým blízkým, kteří mi během posledních pár měsíců poskytovali morální a technickou podporu.

---

---

## **ABSTRACT**

The aim of this thesis is the evaluation of the pilot operation of the station for on-line emergency monitoring of the wastewater quality on the influent to Prague CWWTP. The main target is to assess the accuracy of the measurement of individual indicators of the wastewater quality by comparing the data measured by the station with results obtained from my own measurements during sampling. The thesis brings the experience with almost one-year trial operation and the general view of the monitoring system benefits for the protection of WWTP from the collision. The final part is devoted to the experience with the on-line monitoring of the wastewater quality at other WWTP in the Czech Republic and abroad.

## **KEYWORDS**

Wastewater, wastewater treatment plant, wastewater quality parameters, monitoring of the wastewater quality

## **ABSTRAKT**

Předmětem diplomové práce je vyhodnocení pilotního provozu stanice pro on-line havarijní monitoring kvality odpadních vod na přítoku na ÚČOV Praha. Hlavním cílem je posoudit přesnost měření jednotlivých ukazatelů kvality odpadních vod na základě porovnání dat měřených stanicí s výsledky získanými vlastním měřením během realizovaných odběrných kampaní. Práce dále přináší zkušenosti provozovatele z téměř ročního zkušebního provozu a vůbec celkový pohled na přínos monitorovacího systému z hlediska ochrany čistírny před havárií. Závěrečná část je věnována zkušenostem s on-line monitoringem kvality odpadních vod na jiné ČOV v ČR a v zahraničí.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Odpadní vody, čistírna odpadních vod, kvalitativní parametry odpadních vod, monitoring kvality odpadních vod.

---

# OBSAH

1	Stanovení cílů práce .....	8
2	Úvod .....	9
3	Teoretická část.....	10
3.1	Odpadní vody.....	10
3.1.1	Definice .....	10
3.1.2	Druhy odpadních vod .....	10
3.1.3	Klasifikace látek obsažených v odpadních vodách .....	12
3.1.4	Nejvyšší přípustná míra znečištění odpadních vod .....	13
3.1.5	Rozbor odpadních vod – parametry a jejich stanovení.....	16
4	Praktická část.....	37
4.1	Stručný popis ÚČOV .....	37
4.2	Problematika znečištění na přítoku do ÚČOV .....	39
4.2.1	Havárie ÚČOV Praha .....	40
4.3	Stanice pro komplexní havarij. monitoring přítoku odpadních vod na ÚČOV.....	44
4.3.1	Účel stanice.....	48
4.3.2	Měřicí vybavení stanice.....	48
4.3.3	Údržba měřicího vybavení stanice a chemikálie potřebné k jeho provozu ...	52
4.3.4	Provozní zkušenosti .....	53
4.4	Měrné kampaně na ÚČOV .....	55
4.4.1	Metodika měrných kampaní .....	55
4.4.2	Měrné kampaně – výsledky a diskuse .....	57
4.4.3	Význam parametrů měřených stanicí .....	67
4.4.4	Zkušenosti z jiných ČOV v ČR.....	72
4.4.5	Zkušenosti ve světě.....	78
5	Závěr.....	81

---

6	Seznam literatury a podkladů.....	83
7	Seznam obrázků .....	87
8	Seznam tabulek .....	88
9	Seznam příloh.....	90

---

# **1 STANOVENÍ CÍLŮ PRÁCE**

Diplomová práce nese název Vyhodnocení pilotního provozu stanice pro komplexní havarijní monitoring přítoku odpadních vod na ÚČOV Praha. Jejím hlavním cílem je posoudit přesnost měření jednotlivých ukazatelů kvality odpadních vod na základě vlastního měření při několika odběrových kampaních a dat měřených stanicí.



---

## 2 ÚVOD

Se zpřísňujícími se požadavky na čištění odpadních vod vyvstává před provozovateli čistíren odpadních vod (dále jen ČOV) otázka, jak se těmto podmínkám co nejlépe přizpůsobit. Kontinuální sledování kvality odpadní vody je významný nástroj pro zefektivnění provozu čistírny a její ochranu před možnou havárií. Umožňuje získat představu o okamžitém znečištění odpadních vod a tím poskytnout provozovateli čas potřebný k vhodné reakci, která může vést např. ke snížení spotřeby energie a provozních nákladů za současného udržení účinnosti čistírny na stejné úrovni. Jak je napsáno v jedné zahraniční literatuře: „*To measure is to know [31].*“ V překladu: „Měřit znamená vědět“.

Díky rychlému rozvoji měřicí techniky je v současnosti k dispozici celá řada přístrojů určených k on-line měření nejrůznějších parametrů charakterizujících kvalitu vod. Jejich aplikace v rámci čistírenského procesu proto není úplnou novinkou a stále větší počet ČOV začíná této možnosti využívat. Výjimkou není ani Ústřední čistírna odpadních vod v Praze (dále jen ÚČOV Praha).

ÚČOV Praha zabezpečuje čištění 92,8 % odpadních vod vyprodukovaných na území hlavního města. Protože má čistírna pravidelně problémy s nelegálním vypouštěním vysoce znečištěných odpadních vod do kanalizační sítě a vypátrat viníka je téměř vždy nad lidský úkol, přišel provozovatel s myšlenkou instalovat na kolektor ACK, kterým je na ÚČOV přiváděno přes 60 % odpadních vod, stanici pro on-line havarijní monitoring kvality odpadních vod.

Monitoring odpadní vody, a zejména na přítoku do čistírny, má však jistá úskalí oproti monitoringu pitné či užitkové vody. Především proto, že odpadní voda obsahuje mnohem širší spektrum různých rozpuštěných i nerozpuštěných látek a některé z nich mohou mít na stanovení rušivý účinek, nemluvě o možném častějším zanášení systému nečistotami. Posouzení, zda monitorovací systém funguje v daném prostředí správně, je proto nezbytný.

Z tohoto důvodu byl na ÚČOV v únoru 2016 zahájen zkušební provoz monitorovací stanice s cílem odhalit její nedostatky, co se týče provozu i přesnosti měření jednotlivých ukazatelů kvality odpadních vod.

---

## 3 TEORETICKÁ ČÁST

V této kapitole definuji pojem odpadní vody. Dále se věnuji jejich druhům, charakteru látek v nich obsažených a přípustné míře znečištění odpadních vod. Hlavní část teoretického pojednání je zaměřena na základní parametry, které charakterizují kvalitu odpadních vod, a jejich možné způsoby stanovení.

### 3.1 ODPADNÍ VODY

#### 3.1.1 DEFINICE

Dle Zákona č. 254/2001 Sb. o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon) [17] jsou odpadními vodami „vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost (složení nebo teplotu), jakož i jiné vody z těchto staveb, zařízení nebo dopravních prostředků odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Odpadní vody jsou i průsakové vody z odkališť, s výjimkou vod, které jsou zpětně využívány pro vlastní potřebu organizace, a vod, které odtékají do vod důlních, a dále jsou odpadními vodami průsakové vody ze skládek odpadu.“

„Vody z drenážních systémů odvodňovaných zemědělských pozemků, chladicí vody užívané na plavidlech a pro vodní turbíny, u nichž došlo pouze ke zvýšení teploty, a nepoužité minerální vody z přírodního léčivého zdroje nebo zdroje přírodní minerální vody nejsou odpadními vodami podle tohoto zákona.“

„Za odpadní vody se dále nepovažují srážkové vody z dešťových oddělovačů, pokud oddělovač splňuje podmínky, které stanoví vodoprávní úřad v povolení. Odpadními vodami nejsou ani srážkové vody z pozemních komunikací, pokud je znečištění těchto vod závadnými látkami řešeno technickými opatřeními podle Vyhlášky č. 104/1997 Sb., kterou se provádí zákon o pozemních komunikacích.“

#### 3.1.2 DRUHY ODPADNÍCH VOD

Podle původu a druhu znečištění lze odpadní vody rozdělit do několika skupin:

- splaškové,
- průmyslové,

- 
- dešťové,
  - infekční,
  - oplachové,
  - ostatní odpadní vody [18].

**Splaškové odpadní vody** jsou odpadní vody z domácností, technické občanské vybavenosti, hygienických zařízení, objektů společného stravování, ubytování apod. Obsahují záchodové odpadní vody (moč, fekálie, voda použitá při splachování), zbytky jídel z mytí nádobí, nečistoty z mytí a praní atd. Povaha těchto látek je převážně organická [18].

**Průmyslové odpadní vody** jsou vody použité při výrobním procesu v průmyslových závodech (v technologických provozech, i vody chladicí), ale i menších provozovnách, a které jsou ze závodu vypouštěny a pro daný proces jsou už nepoužitelné. Patří sem i vody ze zemědělských závodů a objektů. Druh a povaha znečištění jsou různorodé. Některé průmyslové odpadní vody lze čistit společně se splaškovými, jiné vyžadují oddělené čištění nebo alespoň předčištění [18].

Určitou podskupinu tvoří **městské odpadní vody**, které jsou směsí splaškových a průmyslových odpadních vod.

**Dešťové odpadní vody** jsou vody ze všech druhů atmosférických srážek spadlých na povrch území a dále po něm odtékajících do stoky. Při průchodu atmosférou, ale zejména oplachem terénu tyto vody získávají různé organické a anorganické znečištění [18].

**Infekční vody** jsou vody z infekčních oddělení nemocnic, mikrobiologických laboratoří, TBC sanatorií apod. Mohou obsahovat choroboplodné nebo jinak škodlivé zárodky, proto musí být před vypouštěním do stokové sítě hygienicky zabezpečeny, případně jsou likvidovány samostatně v místě vzniku [18].

**Oplachové vody** jsou vody použité při čištění chodníků, komunikací a dalších zpevněných ploch. Povaha znečištění odpovídá dešťovým odpadním vodám [18].

**Ostatní odpadní vody** jsou vody, které nepatří do žádné z uvedených skupin, nebo se do stokové sítě dostaly za nepředvídaných okolností. Neznečištěné vody (chladicí, kondenzované, pitné, užitkové, podzemní, pramenité, neznečištěné vody dešťové apod.),

nejsou odpadními vodami, pokud nejsou odváděny kanalizační sítí. Pokud se do kanalizace dostanou, s výjimkou neznečištěných vod dešťových, mluvíme o nich jako o odpadních vodách balastních [18].

### 3.1.3 KLASIFIKACE LÁTEK OBSAŽENÝCH V ODPADNÍCH VODÁCH

Z chemického hlediska lze látky obsažené ve vodách rozdělit na organické a anorganické. Z fyzikálního pohledu jsou tyto látky ve vodě přítomné jako iontově rozpuštěné (elektrolyty) nebo jako neiontově rozpuštěné látky (neelektrolyty), popř. jako látky nerozpuštěné. U nerozpuštěných látek se s ohledem na jejich transport a samočisticí procesy zajímáme především o jejich schopnost sedimentace [21]. Pro přehlednost jsou v Tab. 3.1 uvedeny skupiny, do kterých můžeme rozdělit znečišťující látky v odpadních vodách.

Tab. 3.1 - Charakter znečišťujících látek v odpadních vodách [20]

Skupina	Znečišťující látky	Příklady
<b>1</b>	<b>Rozpuštěné</b>	(za filtrem – velikost pórů 0,45 (1,0) µm)
<b>1.1</b>	- organické	
<b>1.1.1</b>	- biologicky rozložitelné	(cukry, mastné kyseliny, ...)
<b>1.1.2</b>	- biologicky nerozložitelné	(azobarviva, ...)
<b>1.2</b>	- anorganické	(amonné ionty, fosforečnany, ...)
<b>2</b>	<b>Nerozpuštěné</b>	
<b>2.1</b>	- organické	
<b>2.1.1</b>	- biologicky rozložitelné	(škrob, bakterie, ...)
<b>2.1.2</b>	- biologicky nerozložitelné	(papír, plasty, ...)
<b>2.1.3</b>	- usaditelné	(celulosa vlákna, ...)
<b>2.1.4</b>	- neusaditelné	
<b>2.1.4.1</b>	- koloidní	(bakterie, ...)
<b>2.1.4.2</b>	- plovoucí	(papír, ...)
<b>2.2</b>	- anorganické	
<b>2.2.1</b>	- usaditelné	(písek, hlína, ...)
<b>2.2.2</b>	- neusaditelné	(brusný prach, ...)

---

Takto sestavená klasifikace polutantů není samozřejmě úplná, neboť některé typy znečištění do ní nelze zařadit, proto je nutné zmínit ještě další specifické druhy znečištění, jako jsou tepelné znečištění, radioaktivita, mikrobiální znečištění, povrchově aktivní látky a různé mikropolutanty, což jsou látky, které už v nepatrných koncentracích mohou negativně ovlivnit kvalitu vody, popřípadě její působení na člověka [20].

### 3.1.4 NEJVYŠŠÍ PŘÍPUSTNÁ MÍRA ZNEČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD

Limity znečištění odpadních vod jsou nejvyšší povolené koncentrační a bilanční hodnoty znečištění pro vypouštění odpadních vod do kanalizace pro veřejnou potřebu a jsou dány kanalizačním řádem. Limity se liší podle producentů odpadních vod [6]. V kanalizačním řádu se rozlišují 3 typy producentů odpadních vod:

- **Producenti pouze splaškových vod** – jedná se především o producenty z řad obyvatelstva, kteří vypouštějí pouze splaškové vody [6]. Platí pro ně limity znečištění dané Tab. 3.2 a Tab. 3.3.
- **Producenti splaškových vod a technologických vod** – jedná se o producenty, kteří významně neovlivňují kvalitu odpadních vod ve stokové síti, např. školy, zdravotnická zařízení, hotely apod. [6]. Platí pro ně taktéž limity uvedené v Tab. 3.2 a Tab. 3.3.
- **Producenti průmyslových odpadních vod** – jedná se o producenty, kteří významně ovlivňují kvalitu a množství odpadních vod ve stokové síti. Vybraná část producentů z této skupiny byla rozdělena do pěti kategorií podle charakteru odpadních vod (strojírenský a chemický průmysl, farmaceutický průmysl, potravinářský průmysl, energetika a stavební průmysl) a byly pro ně kanalizačním řádem stanoveny individuální limity pro kvalitu vypouštěných odpadních vod [6].

V Tab. 3.2 jsou uvedeny limity znečištění pro souhrnnou skupinu znečišťovatelů do jednotné a splaškové kanalizace dané platným kanalizačním řádem pro ÚČOV Praha.

Hodnota „pv“ v Tab. 3.2 a Tab. 3.3 označuje maximální možnou koncentraci znečištění zjištěnou v prostém vzorku odpadních vod. Prostý vzorek je získán jednorázovým odběrem v určitém místě a čase [6].

Hodnota „sv“ v Tab. 3.2 označuje maximální možnou koncentraci znečištění zjištěnou ze směsných vzorků. Směsný 24hodinový vzorek je získán smísením více odebraných vzorků s intervalem odběru 2 hodiny nebo kratším [6].

**Tab. 3.2 - Limity znečištění pro souhrnnou skupinu znečišťovatelů do jednotné a splaškové kanalizace (ÚČOV Praha, 2015) [6]**

<b>Limity znečištění pro souhrnnou skupinu znečišťovatelů do jednotné a splaškové kanalizace</b> limity jsou uvedeny v mg/l		
<b>Základní ukazatele</b>	<b>pv</b>	<b>sv</b>
<b>pH</b>	6 - 10	
<b>teplota</b>	40°C	
<b>BSK<sub>5</sub></b> biochemická spotřeba kyslíku	900	400
<b>CHSK<sub>Cr</sub></b> chemická spotřeba kyslíku	2 000	1 200
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> dusík amoniakální	80	40
<b>N<sub>celk</sub></b> dusík celkový	110	70
<b>P<sub>celk</sub></b> fosfor celkový	18	9
<b>RL<sub>105</sub></b> rozpuštěné látky sušené při 105 °C	2 000	1 000
<b>NL<sub>105</sub></b> nerozpuštěné látky sušené při 105 °C	900	500
<b>RL<sub>550</sub></b> (RAS) rozpuštěné látky žíhané při 550 °C	1 000	500
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> sírany	400	200
<b>F<sup>-</sup></b> fluoridy	2,40	1,20
<b>CN<sup>-</sup></b> kyanidy veškeré	0,20	0,10
<b>S<sup>2-</sup></b> sulfidy	0,10	-
<b>C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub></b> uhlovodíky C <sub>10</sub> až C <sub>40</sub> ( NEL-GC)	6	3
<b>tuky a oleje</b>	100	70
<b>FN 1</b> fenoly jednosytné	10	5
<b>PAL-A</b> aniontové tenzidy	10	5
<b>PAL</b> kationtové tenzidy	1	0,5
<b>PAL</b> neiontové tenzidy	3	1,5
<b>AOX</b> adsorbovatelné organicky vázané halogeny	0,20	0,10
<b>AOX</b> (v případě povinného zdravotního zabezpečení odpadních vod chlorováním)	5,00	3,00
<b>kovy</b>		
<b>Ag</b> stříbro	0,200	0,100
<b>As</b> arzen	0,200	0,100
<b>Ba</b> baryum	3,000	1,500

<b>Cd</b>	kadmium	0,050	0,020
<b>Cr<sub>celk</sub></b>	chrom celkový	0,200	0,100
<b>Cr<sup>VI</sup></b>	chrom	0,100	0,050
<b>Cu</b>	měď	0,500	0,100
<b>Hg</b>	rtuť	0,010	0,005
<b>Ni</b>	nikl	0,100	0,050
<b>Pb</b>	olovo	0,100	0,050
<b>Se</b>	selen	0,020	0,010
<b>V</b>	vanad	0,100	0,050
<b>Zn</b>	zinek	4,000	2,000
<b>benzen</b>		0,50	
<b>ethylbenzen</b>		0,01	
<b>toluen</b>		0,50	
<b>naftalen</b>		0,50	
<b>xyleny (suma)</b>		0,50	
<b>chlorbenzen</b>		0,1000	
<b>dichlorbenzen</b>		0,0100	
<b>1,2,4 - trichlorbenzen</b>		0,0100	
<b>hexachlorbenzen</b>		0,0005	
<b>PCB</b>	polychlorované bifenyly	0,0001	
<b>PAU</b>	polycyklické aromatické uhlovodíky suma	0,1000	
<b>tetrachlormethan</b>		0,010	
<b>trichlormetan</b>		0,010	
<b>1,2 - dichlorethan</b>		0,100	
<b>1,1,2, - trichlorethan</b>		0,010	
<b>1,1,2,2, - tetrachlorethen ( TCE – PCE – perchlorethylen )</b>		0,100	
<b>1,2 - cis - dichlorethen</b>		0,010	
<b>trichlorethen</b>		0,010	
<b>2 - monochlorfenol</b>		0,001	
<b>2,4 - dichlorfenol</b>		0,001	
<b>2,4,6 - trichlorfenol</b>		0,001	
<b>pentachlorfenol</b>		0,010	

V Tab. 3.3 jsou uvedeny limity znečištění pro souhrnnou skupinu znečišťovatelů do srážkové kanalizace.

Tab. 3.3 - Limity znečištění pro souhrnnou skupinu znečišťovatelů do srážkové kanalizace (ÚČOV Praha, 2015) [6]

<b>Limity znečištění pro souhrnnou skupinu znečišťovatelů do srážkové kanalizace</b> limity jsou maximální přípustné hodnoty a jsou uvedeny v mg/l v prostém vzorku (pv)		
<b>teplota</b>		< 26°C
<b>pH</b>		5,7 - 8,5
<b>BSK<sub>5</sub></b>	biochemická spotřeba kyslíku	15
<b>CHSK<sub>Cr</sub></b>	chemická spotřeba kyslíku	75
<b>NL<sub>105</sub></b>	nerozpuštěné látky sušené při 105 °C	300
<b>RL<sub>105</sub></b>	rozpuštěné látky sušené při 105 °C	1 000
<b>RL<sub>550</sub></b>	(RAS) rozpuštěné látky žíhané při 550 °C	600
<b>konduktivita</b>	měrná elektrolytická konduktivita	1 250
<b>Cl<sup>-</sup></b>	chloridy	250
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	sírany	300
<b>P<sub>celk</sub></b>	fosfor celkový	1
<b>N<sub>celk</sub></b>	dusík celkový	8
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	dusík amoniakální	1
<b>N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	dusitanový dusík	0,2
<b>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	dusičnanový dusík	6
<b>C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub></b>	uhlovodíky C <sub>10</sub> až C <sub>40</sub> ( NEL-GC)	2
<b>tuky a oleje</b>		5

### 3.1.5 ROZBOR ODPADNÍCH VOD – PARAMETRY A JEJICH STANOVENÍ

Minimální rozsah rozborů odpadních vod přitékajících a odtékajících z čistírny zahrnuje stanovení BSK<sub>5</sub> (anglicky BOD<sub>5</sub>), CHSK<sub>Cr</sub> (anglicky COD<sub>Cr</sub>), NL, amoniakálního a celkového dusíku a celkového fosforu. Navíc u ČOV nad 100 000 EO (ekvivalentní obyvatel) se požaduje ještě stanovení celkového organického uhlíku. V závislosti na místních podmínkách mohou být případně vybrány ještě další parametry, např. rozpuštěné anorganické soli (RAS), Hg, Cd aj. [19]. Pro provoz čistírny je nezbytná



---

znalost ještě dalších ukazatelů, jako jsou teplota, hodnota pH či množství kyslíku rozpuštěného ve vodě.

Za vypouštění odpadních vod do vod povrchových se platí poplatky. Dle Vyhlášky MŽP č. 123/2012 Sb. patří ke zpoplatněným ukazatelům CHSK<sub>Cr</sub>, RAS, NL, celkový fosfor, celkový anorganický dusík, AOX, Hg a Cd.

Následující část práce je věnována popisu některých důležitých parametrů a způsobům jejich stanovení. Protože součástí havarijního monitoringu na ÚČOV Praha je i měření konduktivity, je tento ukazatel také zařazen do přehledu.

## **TEPLOTA**

Teplota je významný ukazatel jakosti a vlastností vody, proto patří mezi nejdůležitější organoleptické ukazatele. Její hodnota je důležitá, protože ovlivňuje chemickou a biochemickou reaktivitu přírodních i užitkových vod, je nezbytná při výpočtu chemických rovnováh, při stanovení biochemické spotřeby kyslíku i při hodnocení samočištění povrchových vod. Navíc teplota významně ovlivňuje rozpustnost kyslíku ve vodě a řadu dalších ukazatelů, jako jsou např. konduktivita či pH [19].

Při vypouštění odpadních vod do vod povrchových je teplota důležitá zejména z hlediska posouzení tepelného znečištění recipientu. Proto nesmí být v povrchové vodě při vypouštění překročena teplota 25 °C a vzrůst teploty v toku na konci mísící zóny nesmí být vyšší než 3 °C [19].

Teplota splaškových vod v kanalizaci se obvykle pohybuje v zimě v rozmezí 8 – 12 °C, v létě se hodnota přibližuje 20 °C. S rostoucí teplotou se urychlují biochemické pochody, takže se snáze vyčerpává rozpuštěný kyslík. Po jeho vyčerpání začínají probíhat anaerobní pochody a odpadní voda začíná intenzivně páchnout. Aby se alespoň částečně tento jev eliminoval, je zakázáno do městské kanalizace vypouštět odpadní vody s teplotou vyšší než 40 °C [19].

Nezanedbatelný význam má teplota vody na čistírnách odpadních vod, neboť je jedním z hlavních faktorů ovlivňujících biologické čisticí procesy. Většina mikroorganismů, která se podílí na biologickém čištění OV, roste v teplotním intervalu 10 – 35 °C přičemž, čím vyšší je teplota, tím vyšší je i aktivita biomasy. Při teplotách pod 10 °C se aktivita mikroorganismů naopak zpomaluje, tím dochází ke snížení rychlosti biologických procesů

---

a v případě nitrifikace může dojít až k jejímu zastavení. Vysoké teploty sice urychlují růst biomasy, ale také se při nich výrazně zvyšuje spotřeba kyslíku na endogenní rozklad kalu a snižuje se rozpouštění kyslíku v aktivační směsi. Případný nedostatek kyslíku pak vede ke zhoršení sedimentačních vlastností kalu. Citlivost vůči teplotě klesá s rostoucím stářím kalu [32], [40].

### **Stanovení teploty**

Měření se provádí dle ČSN 75 7345 Kvalita vod – Stanovení teploty. U vod s vyšší teplotou než 0 °C se stanovení provádí rtuťovým teploměrem s dělením po 0,1 až 0,05 °C, nebo elektrickým teploměrem s odporovým či termistorovým čidlem [22].

### **HODNOTA PH**

Pod pojmem pH je označován záporný dekadický logaritmus koncentrace vodíkových iontů vyjádřený v molech na litr.

Hodnota pH významně ovlivňuje chemické a biochemické procesy ve vodách a má často klíčový význam pro posuzování dalších vlastností analyzované vody, proto je její stanovení nezbytnou součástí chemického rozboru prakticky všech druhů vod. Umožňuje rozlišit jednotlivé formy výskytu některých prvků ve vodách, patří mezi hlediska pro posuzování agresivity vody, a hlavně ovlivňuje účinnost většiny chemických, fyzikálně chemických a biologických procesů používaných při úpravě a čištění vod, jako jsou koagulace, sorpce, srážení, oxidace, redukce, hydrolyza, nitrifikace, denitrifikace, aerobní a anaerobní biologický rozklad aj. [19].

### **Stanovení hodnoty pH**

Hodnotu pH lze určit mnoha způsoby počínaje těmi nejjednoduššími, jako je užití indikátorových papírků či barevných indikátorů (kolorimetrické metody), a konče složitějšími elektrometrickými metodami [22].

### ***Kolorimetrické metody***

Tyto metody využívají barevnou změnu použitých indikátorů. Po přidání indikátoru do vzorku vody dojde k jeho zabarvení, to se pak porovnává se zabarvením standardních tlumivých roztoků a na základě jejich srovnání se stanoví hodnota pH. Z důvodu omezené přesnosti tyto metody vyhovují jen pro orientační stanovení hodnoty pH nebo pro terénní měření [22].

---

### **Potenciometrická metoda**

Pro přesné určení hodnoty pH slouží potenciometrické stanovení, které využívá pracovní a referenční elektrodu. Používá se buď skleněná a srovnávací elektroda (kamelová či argentchloridová) nebo kombinovaná elektroda, která tvoří článek sama se svým vnitřním uspořádáním. Principem této metody je měření rozdílu potenciálů mezi měrnou elektrodou a referenční elektrodou, jejíž potenciál je stálý. Potenciál vzniká na základě výměny iontů mezi roztokem, do kterého se elektroda ponoří, a elektrodou, popř. difúzním dějem. Pro různé typy vod je potřeba volit vhodný typ elektrody, jejichž charakter (typ vnitřního elektrolytu, membrána a další) nejlépe vyhovuje zkoumaným vzorkům [22], [26].

Hodnota pH vzorku je výrazně ovlivněna teplotou vzorku a současně se velice rychle mění i v důsledku probíhajících chemických, fyzikálních a biologických pochodů. Proto by její měření mělo proběhnout co nejdříve, nejlépe přímo na místě hned po odběru vzorku [22].

### **ELEKTROLYTICKÁ KONDUKTIVITA**

Konduktance (vodivost) je základní aditivní vlastností roztoků elektrolytů a představuje převrácenou hodnotu odporu. Její jednotka S (Siemens) proto odpovídá i převrácené hodnotě jednotky odporu  $\Omega$  (Ohm). Za účelem porovnání schopností vodných roztoků vést elektrický proud byla zavedena konduktivita, která se obvykle označuje symbolem  $\kappa$  a představuje převrácenou hodnotu odporu roztoku obsaženého mezi dvěma elektrodami o ploše  $1 \text{ m}^2$ , které jsou od sebe vzdáleny  $1 \text{ m}$ :

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{A} \quad (1)$$

kde  $G$  je konduktance (S),  $l$  je vzdálenost elektrod (m) a  $A$  je plocha elektrod ( $\text{m}^2$ ). Základní jednotkou konduktivity je tedy S/m [22].

Konduktivita je míra koncentrace ionizovatelných anorganických a organických součástí vody. A jako taková popisuje schopnost měřeného média vést elektrický proud.

Míru konduktivity ovlivňuje několik faktorů, mezi ty nejvýznamnější patří:

- 1) **Mobilita přítomných iontů** – menší ionty jsou pohyblivější než ty větší. Navíc se mobilita zvyšuje s rostoucí teplotou.

- 
- 2) **Koncentrace přítomných iontů** – čím více iontů je obsaženo v kapalině, tím více energie přenášejí. Pokud je ale koncentrace iontů ve vodě moc vysoká, začnou se ionty navzájem ovlivňovat a jejich pohyblivost a přenesená energie klesne.
  - 3) **Druh iontů** – různé ionty jsou v různých médiích jinak aktivní.
  - 4) **Plocha elektrody** – čím je plocha větší, tím větší množství energie je možné přenést.
  - 5) **Vzdálenost elektrod** – čím blíže k sobě elektrody jsou, tím snadněji se mezi nimi energie přenáší.
  - 6) **Teplota** - změna teploty o 1 °C způsobuje změnu konduktivity minimálně o 2 %, proto je důležitou součástí analýzy konduktivity i temperování vzorku. Nejčastěji se konduktivita měří nebo přepočítává na teplotu 25 °C [19], [23].

Destilovaná voda má konduktivitu v rozmezí 0,05 až 0,5 mS/m, průměrná konduktivita pitných vod v ČR je asi 40 mS/m. V některých minerálních a průmyslových odpadních vodách se konduktivita může pohybovat v hodnotách vyšších než  $10^3$  mS/m [19].

Stanovení konduktivity patří mezi běžnou součást chemického rozboru vod. Umožňuje mimo jiné bezprostřední odhad koncentrace iontově rozpuštěných látek, celkové mineralizace a koncentrace anorganických látek ve vodách. Měření konduktivity je možné provádět kontinuálně, díky tomu lze získat okamžitou představu o časových změnách v koncentraci anorganických rozpuštěných látek v přírodních, užitkových i odpadních vodách. To má velký význam při průběžné kontrole kvality těchto vod [23].

V technologii čištění odpadních vod je přínosné měření konduktivity na přítoku na ČOV. V tomto místě bývá zpravidla měřeno pH a provádí se zde odběry vzorků média pro předepsané nebo provozní rozborů. Hodnota pH však v případě zvýšené koncentrace solí, které jsou většinou neutrální, sama o sobě neposkytuje celkovou potřebnou informaci. Naproti tomu společné měření ukazatelů pH a konduktivity je jednoduchým a ekonomicky nenáročným způsobem, jak do jisté míry odhadnout vliv kvality příchozích odpadních vod na průběh následujících procesů čištění [23].

Je potřeba si ale vždy uvědomit, co zvýšená konduktivita na přítoku na čistírnu znamená. Například její nárůst je často následován i nárůstem ukazatele celkového dusíku v aktivační nádrži. Vysoká konduktivita může mít dále negativní vliv na vlastnosti kalu (desintegrace vloček), což má za následek špatnou sedimentaci kalu. Zvýšená salinita

---

v přítékající vodě může zase ojediněle nežádoucím způsobem ovlivnit množství rozpuštěného kyslíku ve vodě. Pokud však nevíme, co zvýšenou konduktivitu způsobilo (jaké látky či jevy), je těžké danou situaci správně vyhodnotit a podniknout vhodné kroky. Vysoké hodnoty konduktivity jsou často následkem neukázněného vypouštění odpadních vod do kanalizace nebo sezóně, např. vysokým obsahem hnojiv nebo pesticidů spláchnutým z polí po přívalových deštích nebo vysokým množstvím solí spláchnutým ze silnic při tání sněhu. V tomto ohledu je nezbytná určitá zkušenost, úzká spolupráce se všemi producenty v kanalizační síti a v neposlední řadě i doplnění hodnot o další analýzy, protože informovanost může ochránit nejen biologickou linku čistírny, ale i recipienty, do kterých je voda z ČOV vypouštěna [23].

### **Stanovení elektrolytické konduktivity**

Konduktivita se měří v různých typech konduktometrů s vodivostní nádobou, která obsahuje dvě elektrody z inertního materiálu (platina, grafit apod.). Stanovení konduktivity spočívá v měření odporu mezi těmito dvěma elektrodami. Protože konduktivita závisí na vzdálenosti a ploše elektrod, je nutné před vlastním měřením odporu zjistit hodnotu odporové konstanty vodivostní nádoby ( $K$ ), která je určena vztahem:

$$\kappa = G \cdot K \quad (2)$$

kde  $\kappa$  je konduktivita (S/m),  $G$  je změřená konduktance (S) a  $K$  je odporová konstanta vodivostní nádoby (1/m) [22], [26].

Konstantu  $K$  určíme měřením vodivosti roztoků elektrolytu o známé konduktivitě (nejčastěji se používají roztoky KCl). Ke stanovení konstanty je nutné provádět měření alespoň na dvou roztocích o různé konduktivitě pro ověření přesnosti měření. Roztoky se musí vždy temperovat na teplotu 25 °C. Podle typu použitého přístroje se pak měří konduktance nebo konduktivita a odečte teplota. Následně se dle vztahu (2) vypočítá hodnota odporové konstanty. Poté už následuje vlastní měření odporu neznámého elektrolytu, jehož převrácenou hodnotou je vodivost, ta se poté musí přenásobit získanou konstantou, teprve poté získáme výslednou hodnotu konduktivity. Výsledek měření se uvádí nejčastěji v jednotkách mS/m při teplotě 25 °C [22], [26].

---

Konduktivitu je potřeba měřit co nejdříve po odběru vzorku, zejména v případě, kdy máme podezření, že by mohlo docházet k výměně plynů s okolím (oxidu uhličitého, amoniaku, apod.) nebo u biologicky aktivních vzorků [22].

## **ROZPUŠTĚNÝ KYSLÍK (DO)**

Nejvýznamnějším rozpuštěným plynem ve vodě, který s ní netvoří iontové sloučeniny, je kyslík. Do vody se dostává difúzí z atmosféry a při fotosyntetické asimilaci vodních rostlin, řas a sinic. Obsah rozpuštěného kyslíku ve vodě se vyjadřuje pomocí hmotnostní koncentrace (mg/l) a v procentech nasycení vody kyslíkem. Rozpustnost kyslíku ve vodě je závislá na teplotě vody a na atmosférickém tlaku [22].

Kyslík je ve vodě spotřebováván při:

- aerobním biologickým rozkladu organických látek,
- disimilaci zelených organismů, resp. při respiraci zooplanktonu,
- nitrifikaci,
- oxidaci železa, manganu a sulfidů [19].

Přítomnost či absence kyslíku indikuje stav jakosti vod a rozhoduje o tom, zda budou ve vodě probíhat aerobní nebo anaerobní pochody. Kyslík je nezbytný pro zajištění aerobních procesů při samočištění povrchových vod a při biologickém čištění odpadních vod. Pokud je z vody vyčerpán, dochází nejdříve k redukci některých anorganických látek (dusičnanů) a poté k redukci síranů na organolepticky závadný a toxický sulfan a organických látek na methan. Z uvedených důvodů je rozpuštěný kyslík významným chemickým ukazatelem čistoty povrchových vod. Jeho stanovení je důležité při rozboru povrchových vod, rozhodování o vypouštění odpadních vod do vod povrchových, hodnocení agresivního působení vody na kovy (kyslíková eroze), dále při řízení a kontrole chodu biologických čistíren odpadních vod a při stanovení BSK<sub>5</sub> [19], [22].

### **Stanovení rozpuštěného kyslíku**

Rozpuštěný kyslík je rychle se měnící parametr, jehož hodnota je ovlivňována celou řadou faktorů. Z tohoto důvodu je nutné ho stanovit nebo alespoň fixovat hned po odběru vzorku, přičemž je důležité zaznamenat i teplotu odebírané vody, teplotu okolí a tlak vzduchu [22].

---

Pro stanovení se používají dvě všeobecně známé metody. Tou první je klasická jodometrická metoda, která spočívá v nepřímém stanovení kyslíku pomocí titrace založené na jeho oxidační schopnosti. Druhou je elektrochemická metoda s membránovou sondou založená na rychlosti difúze molekulárního kyslíku speciální membránou [22]. V současné době se pro měření rozpuštěného kyslíku začíná uplatňovat i moderní optická metoda LDO.

#### ***Jodometrická metoda - modifikace Alsterbergova***

Původní Winklerova jodometrická metoda z roku 1888 byla postupem času modifikována do mnoha verzí s cílem minimalizovat rušivé vlivy některých složek vody při stanovení. Nejpoužívanější modifikací Winklerovy metody je modifikace Alsterbergova. Ta spočívá v reakci kyslíku rozpuštěného ve vzorku s hydroxidem manganatým v alkalickém prostředí za vzniku ekvivalentního množství hydroxidu manganitého a manganičitého. Mangan s vyšším oxidačním číslem přechází po okyselení vzorku v přítomnosti jodidu opět na kationt manganatý a přitom oxiduje jodid na ekvivalentní množství jodu. Množství jodu se poté určí titrací odměrným roztokem thiosíranu na škrob jako indikátor. Kyslík je tedy stanovován nepřímo v podobě jodu. Nežádoucí vliv dusitanů při stanovení je vyřešen jejich převodem na dusík pomocí azidu sodného [22].

#### ***Elektrochemická metoda s membránovou sondou***

Pro stanovení se využívá sonda složená z dvojice kovových elektrod (indikační a referenční) a vhodného elektrolytu, která je oddělená od vzorku tenkou selektivní membránou z plastu (polyethylen, teflon) propustnou pouze pro plyny, z nichž s elektrodami reaguje pouze kyslík. Vzhledem k rozdílnému potenciálu mezi elektrodami je kyslík prostupující membránou na katodě redukován na hydroxidové ionty a na anodě vcházejí do roztoku kovové ionty. Tím vzniká proud, který je přímo úměrný transportní rychlosti kyslíku membránou a vrstvou elektrolytu, a tedy i parciálnímu tlaku rozpuštěného kyslíku ve vodě za dané teploty a daného atmosférického tlaku. Podle druhu použité sondy lze měřit buď koncentraci kyslíku v mg/l, nebo procento nasycení (% rozpuštěného kyslíku) nebo obojí [22].

Schopnost membrány propouštět plyny se s teplotou výrazně mění, pokud je teplota vzorku, ve kterém provádíme měření, rozdílná od teploty, na kterou je přístroj nakalibrován, je vyžadována kompenzace [22].

---

Metoda s membránovou sondou se přednostně používá tam, kde selhává jodometrické stanovení. Je výhodná pro práci v terénu a pro kontinuální měření koncentrace kyslíku v laboratorních i terénních podmínkách, což ji dělá vhodnou i pro kontinuální monitoring BSK [22].

### ***Metoda optického měření***

Moderní metodou používanou pro stanovení rozpuštěného kyslíku ve vodě je metoda LDO (Luminescent Dissolved Oxygen). Jedná se o optickou metodu měření, která je založena na luminiscenci luminoforu. Koncentrace kyslíku je při ní stanovena na základě čistě fyzikálního měření času [35].

Luminiscence je schopnost některých látek (tzv. luminoforů) při excitaci jiným stimulantem, než je teplo, emitovat světlo. U metody LDO je tímto stimulantem světlo. Při vhodné kombinaci luminoforu a vlnové délky excitačního světla jsou intenzita luminiscence a doba jejího trvání závislé na koncentraci kyslíku v okolním prostředí [35].

Na metodě LDO je založena i sonda od společnosti Hach, která byla použita pro vyhodnocení přesnosti měření staniční sondy oxilyser od rakouské firmy Scan Messtechnik GmbH (viz podkapitola 4.4). I samotný oxilyser funguje na podobném principu, konkrétně využívá jevu fluorescence (viz podkapitola 4.3.2), což je typ luminiscence.

## **CELKOVÉ, ROZPUŠTĚNÉ A NEROZPUŠTĚNÉ LÁTKY**

Látky přítomné ve vodě můžeme z fyzikálního hlediska rozdělit na látky rozpuštěné a nerozpuštěné. Součtem těchto dvou skupin jsou látky celkové. Stanovení obsahu rozpuštěných a nerozpuštěných látek patří mezi základní ukazatele chemického složení odpadních vod [19], [22].

V hydrochemii a analytice vody byla zavedena mezinárodně uznávaná dohoda, že za rozpuštěné se budou považovat látky, které projdou při filtraci vody membránovými filtry o střední velikosti pórů 0,45  $\mu\text{m}$  (při analýze odpadních vod se připouštějí filtry o střední velikosti pórů 0,8 – 3  $\mu\text{m}$ ) [19].

### **Stanovení**

Ke stanovení celkových, rozpuštěných a nerozpuštěných látek slouží gravimetrické uzanční skupinové stanovení. Uvedené látky jsou stanovovány buď při teplotě 105 °C,



---

pak se mluví o procesu sušení a výsledkem je sušina, nebo při 550 °C, tento děj se nazývá žíhání, po jehož skončení se získá zbytek po žíhání. Teplota žíhání je zvolena tak, aby došlo ke spálení organického uhlíku, ale aby změny v anorganickém složení byly pokud možno minimální. Hmotnostní rozdíl mezi sušinou a zbytkem po žíhání se nazývá ztráta žíháním vyjadřující podíl organické hmoty. Výsledky se uvádějí v mg/l, u ztráty a zbytku po žíhání také v procentech. U odpadních vod, kalů a sedimentů slouží ztráta žíháním k odhadu množství organických látek a zbytek po žíhání k odhadu množství anorganických látek. Proto se pro rozpuštěné látky žíhané také používá označení rozpuštěné anorganické soli [19], [22].

U jednotlivých typů látek se liší způsob předúpravy vzorku před stanovením:

- **celkové látky** – stanovení probíhá po důkladné homogenizaci nefiltrovaného vzorku,
- **rozpuštěné látky** – vzorek je po homogenizaci přefiltrován filtrem s vhodnou pórovitostí, pro další analýzu se používá filtrát,
- **nerozpuštěné látky** - vzorek je po homogenizaci přefiltrován filtrem s vhodnou pórovitostí, pro další analýzu se používá podíl zachycený na filtru [22].

#### ***Gravimetrické stanovení celkových a rozpuštěných látek***

Vhodné množství předupraveného vzorku (viz předchozí odstavec) se nechá odpařit na vodní lázni a poté vysušit v sušárně při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Zbytek po žíhání je získán žíháním vysušeného odparku při 550 °C do konstantní hmotnosti. Ztráta žíháním se vypočítá jako rozdíl ze získaných hodnot sušeného a žíhaného odparku [22].

#### ***Gravimetrické stanovení nerozpuštěných látek***

Přesně odměřené množství homogenizovaného vzorku necháme přefiltrovat filtrem ze skleněných vláken o vhodné velikosti pórů. Vysušením filtru v sušárně při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti získáme hodnotu nerozpuštěných látek. Zbytek po žíhání je získán žíháním vysušeného filtru při teplotě 550 °C do konstantní hmotnosti. Ztráta žíháním se získá jako rozdíl ze stanovených hodnot.

---

## CHEMICKÁ SPOTŘEBA KYSLÍKU (CHSK, COD)

Chemická spotřeba kyslíku se používá pro skupinové stanovení celkových organických látek ve vodě. Jedná se tedy o nescifický ukazatel vody. Je definována jako hmotnostní koncentrace kyslíku, která je ekvivalentní hmotnosti silného oxidačního činidla spotřebovaného za určitých podmínek na oxidaci oxidovatelných látek ve vzorku vody o objemu 1 l. Hlavní skupinou těchto oxidovatelných látek jsou právě organické látky, které jsou v různé koncentraci obsaženy ve vodě. CHSK se obvykle udává v jednotkách mg/l (rozumí se mg kyslíku odpovídajícího podle stechiometrie spotřebě oxidačního činidla na 1 litr vody) [22].

Hodnota CHSK patří mezi nejdůležitější stanovované ukazatele při rozbořech všech druhů vod. Uplatňuje se při:

- *„rozboru pitné vody (indikátorový chemický ukazatel jakosti pitné vody),*
- *kontrole jakosti a klasifikaci jakosti povrchových vod (významný základní ukazatel znečištění vod),*
- *kontrole odpadních vod a zvláštních vod (charakteristický ukazatel kyslíkového režimu),*
- *vypouštění splaškové a městské odpadní vody a při vypouštění průmyslové odpadní vody obsahující organické látky (závazný stanovený ukazatel, jeden z devíti ukazatelů, které jsou u odpadních vod zpoplatněny) [22].“*

### Stanovení CHSK

Organické látky mohou být oxidovány do různého stupně, který stejně jako rychlost oxidace závisí na struktuře organické látky a na metodě stanovení [19].

Pro stanovení CHSK v dnešní době slouží dvě klasické metody, které se od sebe odlišují zejména aplikovaným oxidačním činidlem. V současnosti se zásadně používá dichroman draselný (odtud  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ ), jen výjimečně se využívá i manganistan draselný (obdobně  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ). Důvodem je vyšší oxidační účinnost metody  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  oproti  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , která je způsobená používáním větší koncentrace oxidačního činidla, delší reakční dobou, vyšší teplotou při oxidaci a aplikací iontů  $\text{Ag}^+$  jako katalyzátoru. Hodnota  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  je proto obvykle nejméně dvakrát až třikrát vyšší než hodnota  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , což dokazuje, že  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  není skutečnou mírou organického znečištění vod, které je jednoznačně podhodnoceno. Přes značné nevýhody se metoda pro svoji vyšší citlivost stále ještě používá,

---

a to při analýze pitných a podzemních vod, i když i zde je pomalu nahrazována dichromanovou metodou [19], [22].

Pro stanovení CHSK v odpadních vodách slouží výhradně dichromanová metoda, při které lze kvantitativně oxidovat většinu organických látek. Běžně se používá i při analýze povrchových vod, protože poměrně dobře vystihuje celkové množství organického znečištění těchto vod, které je vyjádřeno v kyslíkových ekvivalentech. To je významné zejména při posuzování samočištění povrchových vod a při biologickém čištění odpadních vod [19].

#### ***Klasická titrační dichromanová metoda (CHSK<sub>Cr</sub>, COD<sub>Cr</sub>)***

Princip metody spočívá v oxidaci organických látek dichromanem draselným v prostředí 50% kyseliny sírové při teplotě 150 °C po dobu 2 hodin za působení síranu stříbrného jako katalyzátoru. Pro eliminaci vlivu chloridů, které se dichromanem v kyselém prostředí oxidují na elementární chlor a způsobují tak pozitivní chybu při analýze, se přidává síran rtuťnatý. Nezreagovaný dichroman se určí titrací síranem diamonno-železnatým na indikátor ferroin [20], [22].

Nevýhody klasické dichromanové metody, které spočívají ve velké spotřebě drahých a toxických chemikálií a neschopnosti stanovení nižších hodnot CHSK<sub>Cr</sub>, vedly k vývoji různých modifikovaných metod, z nichž se v České republice nejvíce rozšířila semimikrometoda. Jedna z variant semimikrometody je vhodná i pro stanovení CHSK<sub>Cr</sub> v čistých povrchových, podzemních a v pitných vodách v hodnotách již od 2 mg/l [19], [22].

#### ***Semimikrometoda***

Oxidační činidlo i reakční podmínky pro oxidaci organických látek jsou stejné jako u klasické metody s tím rozdílem, že se zmenšily objemy všech reakčních činidel i vzorku. Oxidace vzorku probíhá v uzavřených zkumavkách a koncentrace chromitého iontu Cr<sup>3+</sup> vzniklého redukcí z dichromanu draselného, která je úměrná obsahu organických látek, se stanoví spektrofotometricky [19], [22].

### **BIOCHEMICKÁ SPOTŘEBA KYSLÍKU (BSK, BOD)**

Biochemická spotřeba kyslíku je definována jako hmotností koncentrace rozpuštěného kyslíku spotřebovaného za stanovených podmínek v oxickém prostředí biochemickou

---

oxidací organických, popř. anorganických látek ve vodě a vyjadřuje se v mg/l. Anorganickými látkami se rozumí amoniakální dusík (případně dusitany), které za určitých podmínek mohou také podléhat biochemické oxidaci (nitrifikaci). Vliv anorganických látek se však při stanovení BSK obvykle eliminuje, proto lze hodnotu BSK považovat za míru koncentrace biologicky rozložitelných organických látek obsažených ve vodě oproti CHSK, která postihuje biologicky rozložitelné i nerozložitelné organické látky [19], [22].

Protože organické látky jsou jednou z hlavních složek znečištění vody, patří stanovení BSK mezi běžnou součást chemického rozboru povrchových a odpadních vod a mezi základní parametry při kontrole jakosti odpadních vod, posuzování účinnosti biologického čištění odpadních vod a při hodnocení biologické rozložitelnosti látek. Organické látky, stanovené jako BSK, mají důležitou roli i při odčerpávání rozpuštěného kyslíku z vody, proto je BSK významným ukazatelem kyslíkového režimu vod [19], [22].

### **Stanovení BSK**

Průběh biochemické spotřeby kyslíku závisí na čase, tj. době inkubace, a na mnoha dalších faktorech, jako jsou např. teplota při inkubaci, druh, koncentrace a stupeň adaptace mikroorganismů provádějících rozklad, koncentrace biogenních prvků v prostředí, přítomnosti toxických či jiných inhibičních látek, koncentrace kyslíku, hodnota pH prostředí atd. Aby bylo možné získat porovnatelné výsledky, používají se standardní metody stanovení, při kterých jsou podmínky přesně specifikovány. Mezinárodně unifikovanou a dosud nejpoužívanější metodou stanovení je tzv. standardní zřed'ovací metoda [22].

#### ***Standardní zřed'ovací metoda***

Při stanovení BSK standardní zřed'ovací metodou jsou celosvětově dodržovány tyto podmínky:

- doba inkubace 5 (7) dnů,
- teplota inkubace 20 °C,
- vyloučení přísunu atmosférického kyslíku a světla,
- aerobní podmínky během celé doby inkubace [22].

---

Metoda je založena na měření úbytku rozpuštěného kyslíku ve vzorku vody na začátku a na konci doby inkubace. Inkubace vzorku spočívá v tom, že vzorek vody obsahující dostatečné množství rozpuštěného kyslíku a organotrofních bakterií je ponechán v uzavřené láhvi v klidu při teplotě 20 °C bez přístupu vzduchu a světla po dobu 5 (7) dní. Koncentrace rozpuštěného kyslíku se stanovuje buď chemicky Winklerovou metodou, nebo kyslíkovou elektrodou (viz str. 22 – 24). Kvůli poměrně malé rozpustnosti kyslíku ve vodě se musí vzorky vody obsahující větší množství znečištění před stanovením dostatečně zředit (odtud název zředovací metoda), v opačném případě by mohlo dojít až k úplnému vyčerpání rozpuštěného kyslíku [19], [22].

Úplná biochemická oxidace organických látek obsažených ve splaškové odpadní vodě trvá při zředovací metodě asi 20 dní, pro využití v praxi je tato doba ale příliš dlouhá, proto byla zvolena jednotná inkubační doba 5 dní (v některých zemích se z praktických důvodů používá 7 dní). Výsledek stanovení je potom označován jako pětidenní, resp. sedmidenní biochemická spotřeba kyslíku se zkratkou BSK<sub>5</sub>, resp. BSK<sub>7</sub>. Nejedná se tedy o úplnou biochemickou spotřebu kyslíku, ale pouze její část, která závisí na rychlosti rozkladu organických látek. Podmínky stanovení touto metodou jsou navíc odlišné od skutečných podmínek panujících v povrchových a odpadních vodách. Zředěním se zmenšuje koncentrace mikroorganismů i substrátu, při stanovení nedochází k míchání vzorku apod. Tyto faktory mají vliv na kinetiku BSK a laboratorní výsledky tak nemusí odpovídat realitě [19].

Kromě standardní zředovací metody existují ke stanovení BSK ještě metody respirometrické, pracující na principu plynoměrné analýzy (volumetrické a manometrické). Hodnoty zjištěné klasickou metodou a respirometrickými metodami však nejsou vzájemně porovnatelné, protože jsou založeny na různých podmínkách. Respirometrické metody proto nemohou nahradit výsledky získané zředovací metodou [19].

## **SLOUČENINY DUSÍKU**

Dusík se ve vodách vyskytuje v různých oxidačních stupních, v iontové i neiontové podobě, a dělí se na anorganicky vázaný a organicky vázaný. Mezi hlavní formy anorganicky vázaného dusíku spadá amoniakální, dusitanový a dusičnanový dusík. Organicky vázaný dusík se ve vodách vyskytuje v několika formách, jako jsou bílkoviny, močovina, aminosacharidy atd., včetně dusíkatých látek vznikajících ve vodách

---

při rozkladu biomasy organismů. Sloučeniny dusíku jsou ve vodách nestabilní a podléhají v závislosti na oxidačně-redukčním potenciálu a hodnotě pH biochemickým přeměnám. Mezi nejvýznamnější biochemické přeměny patří oxidace amoniakálního dusíku na dusitany až dusičnany (nitrifikace) a redukce dusičnanů na elementární dusík (denitrifikace) [19].

Dusík společně s fosforem patří mezi nejdůležitější makrobiogenní prvky a řadíme je do skupiny tzv. nutrientů, což jsou látky nezbytné pro rozvoj mikroorganismů. Jedná se o velice významný prvek, neboť se uplatňuje při všech biologických procesech probíhajících v povrchových, podzemních a odpadních vodách a při biologických procesech čištění a úpravy vody. Sloučeniny dusíku proto patří mezi základní složky rozboru všech druhů vod [19], [22].

**Amoniakální dusík** se ve vodách vyskytuje jako disociovaný iont  $\text{NH}_4^+$  a nedisociovaný  $\text{NH}_3$ , tyto dvě formy společně tvoří celkový amoniakální dusík. Najdeme ho téměř ve všech druzích vod. V přírodních vodách bývají koncentrace amoniakálního dusíku malé (většinou desetiny mg/l), naproti tomu odpadní vody jsou na něj velmi bohaté. Koncentrace amoniakálního dusíku ve splaškových odpadních vodách se pohybují v desítkách mg/l. Zdrojem jsou hlavně fekálie (moč) a rozkladné produkty dusíkatých org. látek. V některých průmyslových odpadních vodách a odpadních vodách ze zemědělství lze zjistit až stovky mg/l amoniakálního dusíku. Z hygienického hlediska je amoniakální dusík velice důležitý, protože je jedním z primárních produktů rozkladu organických dusíkatých látek, což z něj dělá významný chemický indikátor znečištění podzemních vod živočišnými odpady. Nedisociovaná molekula  $\text{NH}_3$  je navíc velmi toxická pro ryby [19].

**Dusitany** se ve vodách nevyskytují jako minerály, pokud jsou přítomné, vznikají především biochemickou oxidací amoniakálního dusíku (nitrifikací). Méně častým způsobem vzniku je pak biochemická redukce dusičnanů. Vzhledem k jejich chemické a biochemické nestabilitě může docházet během krátké doby ke koncentračním změnám, takže údaje o obsahu dusitanů ve vodách se mohou rychle měnit. Zpravidla jsou ve vodách obsaženy ve velmi nízkých koncentracích. Ve vyšších koncentracích jsou obsaženy ve splaškových odpadních vodách (i přes 1 mg/l) a v některých průmyslových odpadních vodách [19], [22].

---

**Dusičnany** vznikají především sekundárně při nitrifikaci amoniakálního dusíku a jsou konečnou fází rozkladu dusíkatých organických látek v oxickém prostředí. Dalším významným zdrojem dusičnanů ve vodách je splach dusíkatých hnojiv ze zemědělsky obhospodařované půdy. Anorganickým zdrojem jsou pak atmosférické vody. Dusičnany se vyskytují opět téměř ve všech druzích vod, od koncentrací v desetinách až jednotkách mg/l ve srážkových vodách, až po stovky mg/l v některých průmyslových odpadních vodách [19].

Jako nutrient se dusík podílí na eutrofizaci povrchových vod, a proto celkový dusík patří mezi ukazatele přípustného znečištění vypouštěných splaškových a městských odpadních vod do vod povrchových. Společně s celkovým dusíkem se mezi tyto ukazatele řadí i amoniakální dusík, jakožto majoritní složka celkového dusíku v odpadních vodách. Druhou nejvýznamnější složkou celkového dusíku ve splaškových a městských odpadních vodách je organický dusík. Proto se při zmínce o různých způsobech stanovení zaměřím jen na amoniakální, organický a celkový dusík. Možné způsoby stanovení dusitanů a dusičnanů ve vodách jsou uvedeny např. v knize Analytika vody od Horákové a kol. [22]. Podrobněji je o podílu zastoupení jednotlivých forem dusíku v odpadní vodě pojednáno v podkapitole 4.4.3.

### **Stanovení amoniakálního dusíku**

Nejčastějším způsobem stanovení amoniakálního dusíku jsou spektrofotometrické metody. Tou nejstarší a nejrozšířenější je klasická Nesslerova metoda. Vedle spektrofotometrických metod se pro stanovení amoniakálního dusíku používá ještě např. neutralizační odměrné stanovení [22].

#### ***Nesslerova metoda***

Metoda je založena na reakci amoniaku a hydroxidů alkalických kovů s tzv. Nesslerovým činidlem (tj. tetrajodortuřnanem sodným nebo draselným) za vzniku jodidu tzv. Millonovy báze (tj. oxidimerkuriaminjodidu). Uvedený jodid je málo rozpustná žlutohnědá sloučenina, která při malých koncentracích amoniaku a za daných podmínek stanovení vytváří žlutohnědé koloidní roztoky, jejichž intenzitu zabarvení lze měřit spektrofotometricky. Hlavní nevýhodou Nesslerovy metody je používání rtuťnaté sloučeniny, a tím vznik toxických odpadů. Proto je nahrazována jinými spektrofotometrickými metodami, které využívají ke stanovení amoniaku reakce, při nichž vznikají modře zbarvené produkty indofenolového typu [22].

---

### ***Neutralizační odměrné stanovení***

Principem metody je převedení veškerého amoniakálního dusíku obsaženého ve vzorku vody na dusík amoniakový ( $\text{NH}_3$ ). Toho se docílí úpravou pH vody do alkalické oblasti. Dalším krokem je destilace vzorku, při které je plynný amoniak ( $\text{NH}_3$ ) těkající s vodní párou jímán do kyseliny borité. Obsah amonného dusíku v destilátu se stanoví titrací odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové na Taschirův směsný indikátor [22].

### **Stanovení organického uhlíku**

Pro stanovení celkového organického uhlíku slouží Kjeldahlova metoda, při které se stanovuje tzv. Kjeldahlův dusík. Jedná se o sumárně stanovený organický a amoniakální dusík. Od Kjeldahlovy metody se však postupně upouští a celkový organický uhlík se pak obvykle počítá jako rozdíl mezi celkovým dusíkem a dusíkem anorganicky vázaným [19].

### ***Kjeldahlova metoda***

Metoda je založena na mineralizaci organických látek koncentrovanou kyselinou sírovou při teplotě varu. Rozklad organických látek se urychluje katalytickým účinkem selenu a zvýšením bodu varu mineralizované směsi přidávkem síranu draselného. Po mineralizaci je směs zalkalizována a dusík uvolněný v podobě  $\text{NH}_3$  je destilací převeden do roztoku kyseliny borité. Amoniakální dusík se následně stanoví odměrou neutralizační metodou. Při této metodě dochází k současnému stanovení organického a amoniakálního dusíku, jehož koncentraci je nutné odečíst, pokud chceme vyhodnotit pouze obsah organického dusíku. Pro přímé stanovení organického dusíku se musí amoniakální dusík ze vzorku vody před mineralizací oddestilovat [19], [22].

### **Stanovení celkového dusíku**

Obsah celkového dusíku ve vodě je dán součtem koncentrací všech anorganických a organických dusíkatých sloučenin. Pro jeho vyhodnocení se používá buď samostatné analytické stanovení, nebo stanovení výpočtem [22].

### ***Analytické stanovení celkového dusíku***

Veškeré dusíkaté látky ve vzorku jsou nejprve převedeny na amonné ionty, kdy prvním krokem je redukce oxidovaných forem dusíku ( $\text{NO}_2^-$  a  $\text{NO}_3^-$ ) a druhým mineralizace vzorku podle Kjeldahla, poté jsou sumárně stanoveny jako amoniakální dusík. Jiná metoda spočívá v oxidaci amoniakálního dusíku, dusitanů a organicky vázaných dusíkatých



---

sloučenin na dusičnany, které jsou v další fázi redukovány na dusitany. Celkový dusík je tedy sumárně stanoven jako dusitanový dusík [22].

### ***Stanovení celkového dusíku výpočtem***

Princip spočívá v separátním stanovení obsahu všech jednotlivých forem dusíku, tj. amoniakálního, dusitanového, dusičnanového a organického, a jejich sečtení [22].

## **SLOUČENINY FOSFORU**

Celkový fosfor vyskytující se ve vodách lze z fyzikálního hlediska rozdělit na rozpuštěný a nerozpuštěný. Obě formy fosforu se dále dělí na anorganicky vázaný a organicky vázaný fosfor. Rozpuštěný anorganicky vázaný fosfor najdeme ve vodách v podobě orthofosforečnanů nebo polyfosforečnanů. Nerozpuštěný anorganicky vázaný fosfor je tvořen především fosforečnany Ca, Mg, Al a Fe, které se vyskytují buď volně, nebo se váží na jiné anorganické nebo organické nerozpuštěné látky a sedimenty. V praxi rozlišujeme zejména celkový fosfor, orthofosforečnanový fosfor a fosfor vázaný v hydrolyzovatelných fosforečnanech (polyfosforečnanech a některých organofosforečných sloučeninách) [19].

Vzhledem k tvorbě málo rozpustných fosforečnanů s Ca, Mg, Al a Fe apod. a k jejich významné sorpci na tuhých fázích (hlinitokřemičitanech, hydratovaných oxidech kovů a sedimentech) je obsah fosforečnanů v přírodních a užitkových vodách velmi nízký. Koncentrace jen výjimečně převyšují 1 mg/l. Podstatně vyšších koncentrací fosforu dosahují splaškové odpadní vody, do kterých se fosfor dostává jednak z fekálií a jednak z některých pracích a čisticích prostředků. Průměrná koncentrace celkového fosforu ve splaškových vodách některých měst v České republice je asi 5 mg/l.

Z hlediska hygienického nemají sloučeniny fosforu ve vodách významnou roli. Jsou zdravotně nezávadné, a proto se neuvádí v požadavcích na jakost pitné vody a vod balených. Jako klíčový eutrofizační prvek je však celkový fosfor jedním z ukazatelů přípustného znečištění městských odpadních vod vypouštěných do vod povrchových [19].

### **Stanovení**

Ze všech forem fosforu je v městských odpadních vodách nejvíce zastoupen orthofosforečnanový fosfor (viz Tab. 3.4), proto se v rámci metod stanovení zaměřím na něj a na celkový fosfor.

**Tab. 3.4 - Průměrné koncentrace hlavních forem fosforu v zahraničních městských odpadních vodách s nízkým podílem průmyslových odpadních vod [31]**

Parametr	[mg/l]
<b>Celkový fosfor</b>	15
<b>Orthofosforečnanový fosfor</b>	10
<b>Organický fosfor</b>	5

#### *Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným*

Metoda slouží pro stanovení orthofosforečnanů a je založená na jejich reakci s molybdenanem amonným a vinanem antimonylodrasedným v kyselém prostředí za vzniku žlutého komplexu, který redukcí kyselinou askorbovou přechází na molybdenovou modř. Platí, že čím větší je koncentrace látky, tím intenzivněji je roztok zabarven. Intenzita modrého zabarvení se vyhodnotí spektrofotometricky [22].

#### *Spektrofotometrické stanovení celkového fosforu*

Principem metody je převedení jednotlivých forem fosforu, tj. hydrolyzovatelných polyfosforečnanů a organicky vázaného fosforu na orthofosforečnany, které se následně stanoví metodou s molybdenanem amonným. Převod polyfosforečnanů je uskutečněn jejich hydrolyzou v kyselém prostředí při bodu varu vody za vzniku orthofosforečnanů. Organické sloučeniny fosforu se převádějí na orthofosforečnany rozkladem, který probíhá pod vlivem oxidačních činidel. Jako oxidační činidlo se používá např. peroxodisíran draselný v prostředí kyseliny sírové [22].

## **TĚŽKÉ KOVY**

Při posuzování znečištění prostředí kovy nebo polokovy se často mluví o samostatné skupině zvané těžké nebo toxické kovy. Tato skupina však není přesně definována. Za těžké kovy se z chemického hlediska považují ty, co mají objemovou hmotnost větší než  $5\,000\text{ kg/m}^3$  a jejichž soli se srážejí sulfidem sodným za vzniku málo rozpustných sulfidů. Často se označení těžké kovy zaměňuje s názvem toxické kovy, což může vést ke značným nesrovnalostem, protože např. beryllium je toxický kov, ale nikoliv těžký, naproti tomu železo a mangan sice patří mezi kovy těžké, ale nemají toxický účinek. Proto se nedoporučuje užívat název těžké kovy jako synonymum pro kovy toxické [19].

---

O formách výskytu kovů ve vodě a některých jejich významných specifických vlastnostech je pojednáno v podkapitole 4.4.3.

S výjimkou alkalických kovů a do jisté míry i vápníku a hořčíku se kovy nacházejí ve vodách obvykle v nízkých koncentracích, je to z toho důvodu, že podléhají hydrolyze za vzniku málo rozpustných hydratovaných oxidů a mohou se dále podle celkového složení vody vylučovat jako málo rozpustné uhličitany, fosforečnany a sulfidy. Ale i tyto relativně nízké koncentrace mohou být vážným problémem vzhledem k toxicitě některých kovů [19].

Mezi toxické kovy vyskytující se ve vodách řadíme především rtuť (Hg), kadmium (Cd), olovo (Pb), arsen (As), selen (Se), chrom (Cr), nikl (Ni), beryllium (Be), stříbro (Ag) a antimon (Sb). Z hlediska toxicity je nejvýznamnější Hg, Cd, Pb a As. Hlavním projevem toxického účinku kovů je, že inhibují růst organismů a činnost enzymů a tím nepříznivě ovlivňují samočisticí pochody v přírodních vodách a aerobní a anaerobní biologické pochody na čistírnách odpadních vod. Mohou také způsobovat akutní nebo chronická onemocnění lidí a zvířat [19].

Účinnost odstraňování kovů na čistírnách odpadních vod se pohybuje v rozmezí 20 – 90 %. Efektivita závisí na chemických vlastnostech kovu a jeho počáteční koncentraci, hodnotě pH vody a technologických parametrech čistírny [19].

### **Stanovení kovů**

Pro stanovení kovů ve vodách existuje celá řada metod. Nejčastěji používané jsou optické metody, mezi ně patří např. atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová emisní spektrometrie (AES), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) apod. a elektrochemické metody, které mají společný základ ve voltametii. Sem řadíme např. chronopotenciometrii, polarografii atd. [39]. Já se zaměřím na metodu AAS, neboť právě ta byla použita při laboratorním stanovení těžkých kovů ve vzorcích odpadní vody odebraných na ÚČOV Praha (viz podkapitola 3.4).

#### ***Atomová absorpční spektrometrie (AAS)***

Jedná se o optickou analytickou metodu pro kvantitativní stanovení více než 60 prvků. Je založena na schopnosti volných atomů v plynném stavu absorbovat záření takové vlnové délky, kterou samy emitují. Při průchodu záření optickým prostředím (plamenem, atomizátorem) s volnými atomy tak můžeme pozorovat úbytek intenzity záření způsobený

---

absorpcí. Volnými atomy neabsorbované záření prochází monochromátorem na fotonásobič, kde je registrováno jako absorbance, jejíž hodnota je úměrná koncentraci stanovovaného prvku. Zdrojem záření je většinou výbojka, která poskytuje emisní atomové spektrum daného kovu s intenzivními rezonančními čarami charakteristickými pro stanovovaný prvek (kov) [38].

U AAS existují různé možnosti atomizace, které mají vliv na detekční limit. U koncentrací kovů na úrovni mg/l se nejčastěji používá plamenná atomizace (FAAS), při níž je kapalný vzorek nasáván přes zmlžovač a zmlžovací komoru do plamene, kde dochází k vypaření aerosolu vzorku. Při koncentracích na úrovni  $\mu\text{g/l}$  se zapojuje elektrotermická atomizace (ET-AAS). Princip je stejný jako u FAAS s tím rozdílem, že plamen je nahrazen odporově vyhřívanou kyvetou, tj. trubička z grafitu nebo kovu s vysokým bodem tání, umístěnou v inertní atmosféře, do které se dává roztok vzorku. Následuje vysoušení vzorku, jeho pyrolýza a atomizace [22], [38].

---

## 4 PRAKTICKÁ ČÁST

Kapitola je nejdříve zaměřena na stručný popis ÚČOV Praha a nastínění její problematiky s vysokým znečištěním odpadních vod. Dále se zabývám celkovým popisem monitorovací stanice a zkušenostmi provozovatele během jejího téměř ročního zkušebního provozu. Následuje hlavní část, ve které se věnuji měrným kampaním a samotnému vyhodnocení zkušebního provozu monitorovací stanice. Praktická část je zakončena zkušenostmi s on-line monitoringem kvality odpadních vod na jiné ČOV v ČR a v zahraničí

### 4.1 STRUČNÝ POPIS ÚČOV

ÚČOV Praha se nachází na katastrálním území Bubeneč na Císařském ostrově. Zabezpečuje čištění 92,8 % odpadních vod vyprodukovaných na území hlavního města Prahy. Zbývajících 7,2 % je čištěno na 20 pobočných čistírnách menšího rozsahu. Čistírna je dimenzována na maximální přítok 7,0 m<sup>3</sup>/s. Průměrný přítok odpadních vod v posledních letech činí cca 3,5 m<sup>3</sup>/s.

Do ÚČOV Praha vyústí čtyři kanalizační shybky, kterými jsou do čistírny přiváděny odpadní vody celkem ze sedmi kmenových stok – A, C, K, B, D, E a F. Dvě shybky vedou pod plavebním kanálem na jižní straně ÚČOV (z levého břehu Vltavy), konkrétně se jedná o kolektory ACK a BD, zbylé dvě (stoka E a F) vedou pod korytem Vltavy na severní straně čistírny (z pravého břehu Vltavy). Odpadní vody z kolektoru BD a stoky E společně přitékají do čerpací stanice spodního horizontu (ČSSH), zatímco kolektor ACK a výtok z čerpací stanice pro shybku stoky F (ČSF) ústí do čerpací stanice horního horizontu (ČSHH). Čerpací stanice zajišťují gravitační průtok odpadních vod celou čistírnou. Před lapačem štěrku na přítoku kolektoru ACK je umístěna automatická přijímací stanice přivezených odpadních vod [6].

ÚČOV je koncipována jako mechanicko-biologická. Mechanická část se skládá z lapáku štěrku, jemných česlí, podélných provzdušňovaných lapáků písku a z osmi kruhových usazovacích nádrží. Biologický stupeň je realizován ve formě tzv. R – D – N systému, tedy aktivačního procesu zahrnujícího regeneraci vratného kalu, biologickou nitrifikaci a denitrifikaci. Za aktivací následuje osm starých a čtyři nové kruhové dosazovací nádrže, z nichž je vyčištěná odpadní voda odvedena do recipientu Vltava [6]. Fosfor se z vody

---

odstraňuje chemickým srážením. Používaným koagulantem je síran železitý, který je dávkován před lapák písku.

Primární surový kal z usazovacích nádrží je čerpán do mokré jímky. Přebytečný aktivovaný kal z dosazovacích nádrží je gravitačně a chemicky zahušťován nejdříve v dvouetážové zahušťovací nádrži (MN4) a poté na zahušťovacích odstředivkách. Takto zahuštěný přebytečný kal se čerpá do mokré jímky, kde se mísí s primárním kalem. Směsný kal je následně anaerobně stabilizován v šesti dvoustupňových vyhnívacích nádržích. Vyhnílý kal je krátce akumulován v manipulačních nádržích, poté je odvodňován na odvodňovacích odstředivkách. K odvodnění lze použít i kalová pole situovaná na pracovišti v Drastech u Klecan, kam vede z ÚČOV kalovod. Odvodněný vyhnílý kal je odvážen z čistírny k dalšímu zpracování. Kalová voda ze zahušťovacích a odvodňovacích odstředivek (fugát) je čerpána do regenerační nádrže. Kalová voda z kalových polí je zaústěna do kolektoru BD před jeho přítokem na ÚČOV [6].

Bioplyn, který je produktem anaerobního vyhnívání, je přiváděn do stanice úpravy plynu a poté využíván v kogeneračních jednotkách k výrobě elektrické energie a tepla. Pokud je provoz kogeneračních jednotek omezen, používá se k výrobě tepla kotelna. Přebytečný bioplyn je spalován v hořácích zbytkového plynu [6].

Postupem času byl na čistírně vybudován rozsáhlý zautomatizovaný monitorovací systém, který má pomoci při řízení technologických procesů čištění vody, zpracování kalů a výrobě energií. Na čistírně probíhá v současné době on-line monitoring těchto veličin:

- průtok, CHSK a NL na přítoku,
- průtok primárního kalu a NL,
- koncentrace kyslíku a teplota v aktivaci,
- koncentrace dusičnanů v denitrifikaci,
- koncentrace amoniaku v nitrifikaci,
- NL na odtoku z aktivace do starých a nových dosazovacích nádrží,
- NL, teplota, amonné ionty, dusičnany, fosforečnany a průtok na odtoku ze starých DN,
- NL, teplota a průtok na odtoku z nových DN,
- koncentrace amonných iontů a dusičnanů v regenerační nádrži,
- průtok vratného kalu ze starých a nových DN,

- 
- průtok přebytečného kalu ze starých a nových DN,
  - průtok přebytečného kalu do usazovacích nádrží,
  - průtok zahuštěného kalu a NL,
  - průtok směsného surového kalu a NL,
  - průtok směsného surového kalu do každé vyhnívací nádrže,
  - hladina kalu, produkce bioplynu a teplota,
  - průtok vyhnílého kalu,
  - hmotnost odváženého odvodněného kalu,
  - průtok fugátu,
  - výroba bioplynu pro každý plynojem,
  - spotřeba bioplynu [33].

## **4.2 PROBLEMATIKA ZNEČIŠTĚNÍ NA PŘÍTOKU DO ÚČOV**

ÚČOV Praha byla uvedena do provozu roku 1967. Aby byla schopna plnit kvantitativní i kvalitativní limity, na které původně nebyla navržena, musela projít řadou rekonstrukcí a intenzifikací [5].

Hlavním nedostatkem ÚČOV Praha je její malá účinnost při odstraňování dusíku, která je způsobená nízkým stářím kalu a absencí interního recyklu. V současnosti není ÚČOV schopna dodržet limity celkového dusíku na úrovni nejlepších dostupných technologií (BAT) dle NV 401/2015 Sb., což bylo jedním z hlavních důvodů projektu nové linky ÚČOV, jejíž výstavba byla zahájena na podzim roku 2015. Další znečištění, zejména uhlíkaté, lze za normálního stavu odstraňovat na přijatelnou úroveň. Problémem je značná nerovnováha látkově přetížené čistírny. Jakékoli vychýlení od normálního stavu způsobí poruchu některého ze stupňů vodní linky, popř. způsobí zhoršení jakosti vyčištěné odpadní vody. Provoz ÚČOV ovlivňuje především vysoké látkové zatížení, které provozovatelé zaznamenávají pravidelně v únoru a březnu. Největší problém ale představuje zásah do systému v podobě nelegálního vypouštění. V letech 2012 a 2013 se jednalo například o zvýšené přítoky těžkých kovů, v roce 2012 o měď a chrom a v roce 2013 o měď a nikl. V roce 2013 se koncentrace mědi v řadě vzorků aktivovaného kalu pohybovala v rozmezí 700 – 900 mg/kg sušiny, přičemž běžný stav je kolem 200 mg/kg sušiny. To mělo za následek částečný rozpad kalu a navíc zastavení procesu nitrifikace [5].

---

Kontinuální sledování kvality odpadní vody přitékající na ČOV je významný nástroj pro zefektivnění provozu čistírny. S jeho pomocí lze okamžitě odhalit zvýšené znečištění přitékající na ČOV a tím umožnit provozovatelům včasnou reakci s cílem dodržet limity na odtoku a eliminovat případné škody. Alespoň s touto vidinou byla v únoru 2016 uvedena do zkušebního provozu stanice pro on-line havarijní monitoring kvality odpadních vod na nátok do ÚČOV. Rozhodující se stala havárie na ÚČOV Praha v roce 2015, kdy opakovaně docházelo k nelegálnímu vypouštění extrémního znečištění do stokové sítě, jehož následkem bylo např. snížení účinnosti usazovacích nádrží a nitrifikace, což vedlo ke zhoršení kvality vody na odtoku z čistírny zejména v ukazateli CHSK. Od existence stanice pro on-line monitoring kvality odpadních vod se mimo jiné očekává, že v případě takovýchto budoucích mimořádných událostí nelegálního vypouštění umožní odhalit povahu a množství znečištění přitékajícího na čistírnu, a tím i odhadnout vliv události na čistící proces a pokud možno i blíže lokalizovat pachatele [5].

#### **4.2.1 HAVÁRIE ÚČOV PRAHA**

Na začátku února 2015 byly na přítoku do ÚČOV zjištěny on-line sondami SOLITAX (měření NL) a UVAS (měření absorbance v UV oblasti s přepočtem na rozpuštěnou CHSK) extrémně vysoké koncentrace organického znečištění. Přítok odpadní vody neodpovídající hodnotám Kanalizačního řádu [6] byl s určitostí prokázán dne 15. 2. a neustal ani v následujících dnech a měsíci březnu [5].

Na základě dopadů na čistící linku bylo usouzeno, že se jednalo nejspíše o znečištění biologického původu, protože patrně došlo k inokulaci usazovacích nádrží biologickou kulturou a následnému nastartování anaerobních dějů, které vedly ke snížení účinnosti odstraňování organického znečištění v usazovacích nádržích a flotaci kalu [5].

Dle výšky a šířky koncentračních maxim převládá předpoklad, že místo nelegálního vypouštění se nacházelo blízko přítoku na ÚČOV. Žádná z provedených šetření však tuto možnost neprokázala. Zdroj znečištění nebyl odhalen. V případě nespecifického znečištění je odhalení pachatele velice obtížné, takřka až nemožné, jak se ukázalo i v tomto případě [5]. Havárie je podrobněji popsána v následujících odstavcích.



---

### **Únor – inokulace usazovacích nádrží a snížení jejich účinnosti**

Od 9. 2. začalo docházet k hromadění šedobílé pěny na hladině některých usazovacích nádrží a byl pozorován rozklad a flotace primárního kalu. Snížením účinnosti usazovacích nádrží došlo ke zvýšení koncentrace CHSK na jejich odtoku do aktivace asi o 40 %, což se negativně projevilo i na koncentraci CHSK na odtoku z čistírny. Zvýšené množství substrátu v biologickém stupni navíc vyvolávalo rychlejší nárůst aktivovaného kalu, a tím i nutnost zvýšit odtah přebytečného kalu. V systémech s nízkým stářím kalu tato skutečnost ale znamená snižování koncentrace nitrifikantů a zhoršování účinnosti nitrifikace [5].

### **Březen a duben – rozpad vloček a snížení účinnosti nitrifikace**

Přítok nelegálně vypouštěného znečištění pokračoval i v březnu 2015, kdy byl zaznamenán od konce února do 9. 3. a pak několikrát ještě koncem měsíce. Mezitím probíhalo asi dvoutýdenní období téměř trvale zvýšené koncentrace NL, bohužel ani v tomto případě se nepodařilo zdroj znečištění odhalit [5].

Z celkového pohledu lze konstatovat, že v této době už zatížení přitékající na ÚČOV zvolna klesalo. Zatížení biologické linky bylo však stále vysoké z důvodu havarijního stavu usazovacích nádrží. Docházelo ke zhoršování separačních vlastností aktivovaného kalu. Regenerační nádrž, nátoková galerie a po určitou dobu i samotná aktivační nádrž silně pěnily. Z provedených biologických rozborů aktivovaného kalu byl zjištěn jeho problematický stav: častý výskyt volných bakterií a jejich drobných shluků způsobený nejspíše částečným rozpadem kalu. Tato fakta vedla ke zhoršení kvality vody na odtoku ve všech sledovaných ukazatelích [5].

Dalším problémem byla snížená aktivita nitrifikantů, a z toho důvodu snížená celková rychlost nitrifikace. Od 7. 3. se začalo v odtoku objevovat značné množství dusitanů, což bylo způsobeno selháním druhého stupně nitrifikace (oxidace dusitanů na dusičnany). Účinnost odstraňování dusíku nadále klesala až do poloviny dubna, kdy byla dne 16. 4. ve slévaném vzorku naměřena největší koncentrace celkového dusíku v průběhu havárie a to 33,0 mg/l [5].

### **Duben, květen a červen – havárie kalového hospodářství**

V dubnu se těžiště problémů začalo přesouvat z vodní linky do kalového hospodářství. Již v březnu docházelo k občasnému pění některých vyhnívacích nádrží a tento stav

---

se v měsíci dubnu stále zhoršoval. Pro celý duben bylo charakteristické vysoké proplynění kalu, které mělo za následek časté pění nádrží a ochromování výměníků tepla. Zhoršený přestup tepla způsobil pokles teploty ve většině vyhnívacích nádrží pod 50 °C, čímž znemožňoval jejich práci v termofilním pásmu. Klesající teplota v nádržích měla dopad i na vývin bioplynu, který dne 10. 5. klesl až na pouhých 28.900 Nm<sup>3</sup>/d. Pro srovnání při normálním stavu hodnota činí v průměru 50.900 Nm<sup>3</sup>/d. Zásadním signálem špatného stavu vyhnívacích nádrží byl i zvýšený výskyt nižších mastných kyselin. Koncentrace acetátů a propionanů byly v některých nádržích o 1 – 2 řády výše než za běžného stavu. Stav vyhnívacích nádrží se od poloviny května začínal zlepšovat. Hned na počátku června se ale situace otočila. Opět začalo docházet k pění vyhnívacích nádrží a poklesu teploty mimo termofilní pásmo. Proplynění kalu dosáhlo takového stupně, že nebylo skoro možné vyhnít kal z nádrží vypouštět. Teplota v některých nádržích klesla i pod 40 °C. Opět byly ve vyhníle kalu analyzovány vyšší koncentrace nižších mastných kyselin, se kterými korespondovalo i pH kalu, jehož nejnižší naměřená hodnota dosáhla 5,9. Vývin bioplynu skokově klesal a v období 13. – 22. 6. Byl pouhých 26.100 Nm<sup>3</sup>/d. Špatný stav kalového hospodářství začal zpětně ovlivňovat i vodní linku. V půlce června došlo v jednom dni k vypění hned tří VN, ze kterých natekl vyhníle kal čistírenskou kanalizací do nátoky na vodní linku. Zasaženy byly usazovací nádrže, na jejichž hladinách se vytvořila šedobílá pěna a část primárního kalu byla opět ve vznosu [5].

Vrcholem všeho byla havárie vyhnívací nádrže dne 23. 6., kdy z důvodu ucpání pojistné trubice penou vyrazil tlak napěněného kalu průhledítko na vrchlíku nádrže včetně kusů betonu a došlo k mohutnému výronu vyhníle kalu [5]. Havárii vyhnívací nádrže dokumentuje Obr. 4.1.



**Obr. 4.1 - Výron kalu z VN7 [5]**

Havárie trvala téměř sedm měsíců. Náklady na likvidaci škod se vyšplhaly na cca 4,5 mil. Kč. Kromě toho však nastaly velké finanční ztráty propadem vlastní výroby el. energie následkem snížené produkce bioplynu. Tyto ztráty činily odhadem 7,5 mil. Kč. Orientačně tedy lze hovořit o škodách v hodnotě okolo 12 mil. Kč [5].

---

### 4.3 STANICE PRO KOMPLEXNÍ HAVARIJ. MONITORING PŘÍTOKU ODPADNÍCH VOD NA ÚČOV

Pro instalaci stanice byl vybrán kolektor ACK, kterým je na čistírnu přiváděno přes 60 % odpadních vod. Veškerá měřicí zařízení včetně řídicí jednotky se nacházejí v mobilním kontejneru, který je umístěn v oploceném areálu ÚČOV Praha na travnaté ploše poblíž objektu čerpací stanice horního horizontu [15].

Jedná se o kontejner typu KOMA standard line o rozměrech 6058 x 2438 x 2800 mm, který je bez stavebního základu usazený na betonové desce. Je bez oken, ale klimatizovaný [15]. Jeho umístění a vzhled jsou patrné z Obr. 4.2.



**Obr. 4.2 – Umístění monitorovací stanice**

Kontejner je napojen na přívod elektrické energie. Není připojen na vodovodní síť, ale je vybaven 300 litrovou nádrží na užitkovou vodu s čerpadlem, která se dle potřeby plní pomocí zahradní hadice napojené na vodovodní rozvod v objektu čerpací stanice [15].

Vzorek odpadní vody je přes zpětnou klapku kontinuálně čerpán potrubím DN40 do kontejneru pomocí ponorného kalového čerpadla Amarex s otevřeným vířivým kolem F, které je umístěné v ochranném koši u stěny otevřené stoky mezi výtokem ze shybký ACK a čerpací stanicí horního horizontu (viz Obr. 4.3) [15].



**Obr. 4.3 - Umístění ponorného kalového čerpadla s ochranným košem**

V kontejneru prochází načerpaná odpadní voda přes tangenciální filtr o velikosti pórů 100  $\mu\text{m}$ . Přefiltrovaná část vzorku jde přes sondy a dále do retenční nádoby, zbytek vody odchází odpadovým potrubím DN90 zpět do stoky. V retenční nádobě je umístěn membránový mikrofiltr o velikosti pórů 0,2  $\mu\text{m}$ . Význam filtrů je zřejmý, odpadní voda obsahuje značné množství nerozpuštěných látek, které by v případě absence filtrů způsobily ucpání systému a tedy jeho nefunkčnost. Část odpadní vody, která projde mikrofiltrem, je kontinuálně čerpána do dalšího retenčního prvku, ze kterého je pomocí peristaltického čerpadla každé dvě hodiny odebrán vzorek a čerpán do termického mineralizátoru a dále do analyzátorů těžkých kovů. Po analýze je vzorek odpadní vody, stejně jako voda z retenční nádoby, která neprošla mikrofiltrem, vrácen zpět do stoky [15]. Rozmístění jednotlivých prvků je zřejmé z Obr. 4.4 a 4.5.



**Obr. 4.4 – Rozmístění ponorných sond a senzorů, retenční nádoby s mikrofiltrem a tangenciálního filtru**

Na Obr. 4.4 je vidět retenční nádoba s mikrofiltrem, která je umístěna vlevo dole u čelní stěny. Napravo od nádoby je situován svislý retenční prvek a ponorné sondy a senzory, nad kterými je instalována řídicí jednotka. U pravé stěny kontejneru se nachází trubní systém s tangenciálním filtrem uprostřed.



**Obr. 4.5 – Analyzátoři těžkých kovů s termickým mineralizátorem**

Obr. 4.5 zobrazuje analyzátoři těžkých kovů s termickým mineralizátorem, který je uprostřed. Pod analyzátoři a mineralizátorem jsou umístěny chemikálie potřebné k jejich provozu.

---

Pro delší životnost tangenciálního filtru a sond je stanice vybavena dvěma kompresory, které v pravidelných 5minutových intervalech zajišťují jejich profuk vzduchovým rázem. Účinnost mikrofiltru je zajištěna jeho kontinuálním probubláváním [15].

Stanice je dále vybavena dvěma vzorkovači vody (viz Obr. 4.6 vpravo), které umožňují v případě potřeby odběr vzorku odpadní vody přefiltrované přes tangenciální filtr. Tento typ vzorku je možné odebrat v kontejneru i manuálně pomocí výpustního kohoutu umístěného za tangenciálním filtrem. Surovou vodu ze stoky je možné také pohodlně odebrat přímo v kontejneru pomocí bypass vedení s výpustním kohoutem mimo technologickou část. Tento bypass se využívá i při pravidelném čištění, nebo jiných servisních úkonech na sondách, když je nutné odvést vodu mimo zařízení. V průběhu zkušebního provozu bylo doplněno i odběrné místo pro vzorek přefiltrovaný přes mikrofiltr [15].

V plastové nástěnné skříni Aria 108 umístěné v kontejneru vedle vchodových dveří se nachází společný rozváděč DT1, který obsahuje prvky potřebné pro napájení technologie a telemetrickou stanici. Na dveřích tohoto rozváděče je umístěno manuální ovládání a signalizace kalového čerpadla dle standardů provozovatele [15].

Telemetrická stanice je opatřena zálohovaným zdrojem napájení a její funkcí je řídit čerpadlo pro přívod vzorků a přenášet naměřené analogové veličiny včetně digitálních signálů o stavu zařízení na centrální dispečink provozovatele na Flóře. Navíc je jejím úkolem zasílat na centrální dispečink i nastavená alarmová hlášení vztahující se k provoznímu stavu měřicího systému (narušení kontejneru, zaplavení kontejneru, poruchy kalového čerpadla a výpadky napájecích napětí) a alarmová hlášení při překročení nastavených limitů měřených veličin. Prostřednictvím SCADA systému TELEMAT XL3 jsou s daty prováděny běžné operace, jako jsou archivace, vyhodnocení alarmových hlášení, vizualizace atd. Veškerá analogová a digitální data jsou ve SCADA systému archivována na serverech FLORA, do kterých mají přístup pouze klienti systému TELEMAT XL3 (klientská pracoviště). Klientská pracoviště pak umožňují data zobrazit pomocí technologických obrázků, grafů a tabulek [15].

Umístění jednotlivých komponentů a vůbec celkové řešení interiéru monitorovací stanice je zřejmé z Obr. 4.6.



Obr. 4.6 – Řešení interiéru monitorovací stanice

### 4.3.1 ÚČEL STANICE

Zkušební provoz stanice byl zahájen v únoru 2016. Jejím úkolem je poskytovat v reálném čase informace o kvalitě odpadních vod přitékajících kolektorem ACK na ÚČOV ve vybraných parametrech. V případě, že systém zaznamená překročení limitu, jehož hodnota byla nastavena provozovatelem, pro některý ze sledovaných ukazatelů, nebo analyzuje výskyt toxické látky, zašle alarmové hlášení na centrální dispečink provozovatele. Po vyhodnocení alarmového hlášení jsou případně přijata opatření k odstranění hrozící havárie.

V případě, že monitorovací stanice zaznamená nevyhovující hodnoty v některém ze sledovaných ukazatelů, je systém dále vybaven dvěma vzorkovači vody Maxx, které umožňují odběry vzorků a jejich uchování pro následující analýzu.

### 4.3.2 MĚŘICÍ VYBAVENÍ STANICE

Monitorovací zařízení obsahuje řídicí jednotku, dva automatické vzorkovače, 4 sondy pracující na principu spektrofotometrie, vodivosti a potenciometrie (Spectro::Lyser, pH::lyser, Condu::lyser, Oxi::lyser) a analyzátory těžkých kovů s mineralizátorem pracující na principu průtokové coulometrie. Stanice v reálném čase vyhodnocuje a přenáší na centrální dispečink parametry znečištění odpadních vod v ukazatelích hodnota pH, konduktivita, teplota, CHSK, NL, dusičnanový dusík ( $\text{N-NO}_3^-$ ),



---

rozpuštěný kyslík (DO), toxicita a vybrané těžké kovy (Cr, Hg, Cu, As, Cd a Ni). Časový krok měření u scan sond je nastaven na 5 minut, u analyzátorů těžkých kovů na 2 hodiny.

### Řídicí jednotka con::cube

Řídicí jednotka Con::cube (viz Obr. 4.7 vlevo) je výkonný průmyslový počítač pro on-line provozování ponorných scan sond (př. spectro::lyser) a ostatních scan senzorů (př. pH::lyser, oxi::lyser). Je vybavený operačním softwarem (moni::tool), který je možné ovládat na místě přes barevný displej, nebo vzdáleně z CD pomocí integrovaného 3G modemu. Po připojení na sondy a senzory con::cube zabezpečuje všechny úlohy kompletní monitorovací stanice: sbírá a zobrazuje naměřené údaje ze sond a senzorů, ukládá všechny informace a zpřístupňuje je pro další použití [7].



Obr. 4.7 - Řídicí jednotka con::cube

### Spectro::lyser

Jedná se o kompaktní spektrometrickou sondu určenou pro on-line měření absorpčních spekter a parametrů z nich odvozených. Na ÚČOV sonda slouží pro monitoring CHSK, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NL a toxicity [9].

Pracuje na principu UV-Vis spektrometrie. Paprsek světla, který je vyzařován lampou a prochází měřeným médiem (v našem případě odpadní vodou), je zeslabován látkami, které jsou v médiu obsaženy. Každá molekula rozpuštěné látky absorbuje záření o určité známé vlnové délce. Koncentrace látek nacházejících se v médiu určuje velikost absorbance vzorku – čím vyšší je koncentrace určité látky, tím zesláblejší je paprsek světla. Po kontaktu paprsku s médiem se jeho intenzita určí detektorem [9].

---

Toxicita je poněkud zvláštní parametr, protože se nejedná o jednu konkrétní látku. Její vyhodnocení je proto poněkud složitější. Principem analýzy je vyhodnocení celkového charakteru absorpčního spektra (tzv. fingerprint) a jeho porovnání s databází absorpčních spekter různých toxických látek [9]. Pokud stanice vyhodnotí některou látku jako toxickou, ale analýza v laboratoři ukáže, že daná látka není hrozbou pro provoz čistírny, lze tuto informaci zadat do systému. Stanice si látku zapamatuje a v případě jejího dalšího výskytu už alarmové hlášení nezašle.

### **Condu::lyser**

Condu::lyser je sonda určená ke kontinuálnímu měření konduktivity ve vodném roztoku. Přístroj pracuje na principu 4 napěťových elektrod. Dvě jsou použity jako potenciál, mezi zbylými dvěma je měřen elektrochemický odpor, z jehož výsledné hodnoty se určí vodivost. Tato hodnota je významně ovlivněna teplotou, proto přístroj kontinuálně monitoruje i teplotu měřeného média a používá ji pro korekci konduktivity. Kromě toho sonda vyhodnocuje i hodnotu salinity (solnosti) [8].

### **Oxi::lyser**

Oxi::lyser je sonda určená ke kontinuálnímu měření koncentrace rozpuštěného kyslíku a teploty v kapalném médiu. Přístroj pracuje na principu fluorescence, tedy záření vydávaného sloučeninou ruthenia při jejím návratu z excitovaného stavu, který byl způsoben absorpcí energie o velké specifické vlnové délce ( $\lambda = 475 \text{ nm}$ ). Uvolněné záření má odlišnou vlnovou délku, než světlo použité na excitaci sloučeniny ruthenia. Každá intenzita světla použitá na excitaci je striktně kontrolována. Pokud se v měřeném médiu nacházejí molekuly kyslíku, intenzita fluorescence se zredukuje, tento jev se označuje jako tlumení fluorescence. Měřením míry utlumení je možné kvantifikovat množství přítomného kyslíku [11].

### **PH::lyser**

PH::lyser je sonda určená ke kontinuálnímu měření logaritmické koncentrace rozpuštěných vodíkových iontů ( $\text{H}^+$ ) ve vodě, tj. hodnoty pH. Současně kontinuálně monitoruje i teplotu média, kterou následně používá pro korekci naměřené hodnoty pH. Sonda využívá metody potenciometrie, která je založená na měření rozdílu elektrického potenciálu mezi měrnou a referenční elektrodou. Elektrický potenciál měrné elektrody závisí na koncentraci stanovované látky, potenciál referenční elektrody je konstantní. Rozdíl těchto dvou potenciálů udává míru koncentrace vodíkových iontů [10].

---

### **Vzorkovač vody Maxx**

Zařízení Maxx se používá na vzorkování vodných roztoků s teplotou v rozmezí 0 - 40 °C. Zajišťuje dočasné uskladnění kapalin se specifickým objemem tak, aby mohly být následně analyzovány. Automatický odběr vzorků může být řízen pomocí programu nebo na pokyn dispečera. Vzorkování může probíhat dle volitelného nastavení podle času, události či objemu do prvního vzorkovače s 24 nádobami, každá s objemem 1 l, nebo do druhého vzorkovače, ve kterém je umístěn barel o objemu 25 l [12].

### **Termický mineralizátor**

Princípem funkce mineralizátoru je rozklad organicky vázaných těžkých kovů chemickými činidly nebo spálením na jednoduché anorganické látky, které se snadněji analyzují. Poté, co se v mineralizátoru nahromadí dostatečné množství vzorku, jsou přidány reagenty a aktivuje se ohřev. Po skončení mineralizace pokračuje reakční směs do analyzátorů těžkých kovů, se kterými je mineralizátor propojen [29].

### **Analyzátory EcaMon SaFIA**

Jedná se o plně automatizované přístroje, které slouží ke stanovení vybraných těžkých kovů ve vzorcích odpadní vody. Konkrétně se jedná o tyto těžké kovy: Cr<sup>VI</sup> (mg/l), Ni (mg/l), Cd (μg/l), Hg (μg/l), Cu (mg/l) a As (μg/l). Časový krok měření je u analyzátorů nastaven na 2 hodiny. Mez detekce kovů je 0,01 μg/l (Hg, As, Cd), resp. 0,01 (Cr<sup>VI</sup>, Ni,Cu).

Analýza těžkých kovů probíhá ve třech krocích: mineralizace vzorku, vlastní analýza a čištění. Celý proces, který vede k získání jedné hodnoty od každého z kovů, trvá 67 minut. Každý analyzátor má vlastní analytickou celu, mineralizátor mají společný. Součástí procesu analýzy je i automatická kalibrace, která dle nastavení probíhá zhruba 1 krát za 5 analýz. Kalibrací je vyhodnocen koeficient  $\tau$  (tau), jehož hodnota vypovídá o celkovém stavu zařízení a nutnosti servisního zásahu a musí spadat do daného intervalu, který je různý pro jednotlivé kovy [13], [14].

Vlastní měření se uskutečňuje elektrochemicky využitím průtokové coulometrie nebo coulometrické titrace v porézní elektrodě (průtoková chronopotenciometrie). Coulometrická analýza se skládá z několika kroků. Nejprve je přivedený objem vzorku upraven v reakční cívce s cílem odstranit rušivé látky nebo vzorek vhodným způsobem zředit. Následně je připravený vzorek přečerpáván přes celu s pracovní elektrodou

---

nastavenou na určitý elektrický potenciál, na které je stanovovaná složka vylučována v elementární formě. V další fázi je vyloučený analyt rozpuštěn konstantním proudem, přičemž se určí změna potenciálu pracovní elektrody v čase. Výslednou koncentraci je možné při konstantním proudu vyjádřit pomocí Faradayova zákona na základě chronopotenciometrického přechodového času, tedy času nutného pro zpětné rozpuštění vyloučeného analytu, který je přímo úměrný koncentraci analytu. Koncentrace sledované látky se potom určí na základě automatické kalibrace se standartním roztokem [13], [14].

SaFIA systém se skládá z peristaltického čerpadla, reakční cívky, 6portového selektivního ventilu a měřicí clony. Zásoby reagenčních a kalibračních roztoků jsou umístěny pod vlastním analyzátozem. Roztoky jsou do systému čerpány peristaltickou pumpou. Vzorek, kalibrační roztoky a reagenty jsou nasávány skrz selektivní ventily a poté čerpány do sacího potrubí, dále do cely a nakonec do odpadu [13], [14].

### **4.3.3 ÚDRŽBA MĚŘICÍHO VYBAVENÍ STANICE A CHEMIKÁLIE POTŘEBNÉ K JEHO PROVOZU**

S::can sondy ke svému měření nepotřebují žádné přídavné chemikálie. Analyzátoři těžkých kovů složené ze společného mineralizátoru a vlastních analytických cel už chemikálie vyžadují. Pro mineralizaci jsou nutné roztoky kyseliny chlorovodíkové (HCl), manganistanu draselného (KMnO<sub>4</sub>) a směsný čisticí roztok HCl s kyselinou askorbovou. Pro vlastní analýzu kovů jsou pak dle konkrétního analytu potřebné roztoky amoniaku, octanu sodného a roztoky HCl o dvou různých koncentracích [15].

Pro správnou funkci sond je nutná jejich údržba, která probíhá zhruba 1 krát za 3 měsíce. Tato údržba zahrnuje demontáž jednotlivých sond, jejich vyčištění případně i 2% roztokem HCl a následnou manuální kalibraci a verifikaci ve spolupráci s laboratoří. Údržba analyzátorů těžkých kovů je náročnější a zpravidla je nutné ji provést 1 krát týdně v závislosti na kalibračním koeficientu  $\tau$ . Zahrnuje dle podmínek doplnění elektrolytu KCl (chlorid draselný) v měřicích celách, doplnění všech reagentů (mineralizačních, analytických, kalibračních, čisticích) a výměnu elektrody a hadiček. Zároveň je nutné pro zachování provozuschopnosti systému provádět manuální čištění filtrů a techniky zhruba 1 krát týdně a 4 krát do roka zajistit servisní prohlídku odbornou firmou [15].

---

#### 4.3.4 PROVOZNÍ ZKUŠENOSTI

V průběhu zkušebního provozu byly postupně odhalovány provozní problémy a nedostatky monitorovací stanice. Nedostatky menšího rozměru byly řešeny provozovatelem, pokud se jednalo o závažnější problémy, byl k řešení vyzván dodavatel, případně byla objednána externí specializovaná firma [41].

Prvním zásadním problémem, který musel provozovatel řešit ještě před samotnou realizací projektu, bylo, jak zajistit přítok odpadní vody tekoucí ve stoce k sondám a analyzátorům umístěným v mobilním kontejneru o pár metrů výše. K tomuto účelu bylo vybráno ponorné kalové čerpadlo Amarex N s otevřeným vířivým kolem F a výtlačným potrubím DN40 vedoucím vzorek odpadní vody k měřicímu zařízení v kontejneru. Čerpadlo bylo umístěno u stěny otevřené stoky mezi výtokem ze shybky ACK a čerpací stanicí horního horizontu. Pro zabránění poškození a ucpávání čerpadla byla kolem něj navržena ochranná klec půlkruhového průřezu s přelivnou hranou umístěnou nad hladinou běžného dešťového přítoku. Z přítokové strany je klec z nerezového plechu a ze strany odvrácené z děrovaného plechu 10 x 10 mm, čímž připomíná síto, jež propouští vodu a větší nečistoty zachycuje. Proud vody zachycené nečistoty strhává a unáší je dál, tím je zabráněno jejich hromadění. Samotné upevnění čerpadla pod hladinou odpadní vody ve stoce bez možnosti zastavení přítoku nebylo jednoduché. K realizaci byla použita konzole ve tvaru L, na kterou bylo čerpadlo umístěno a následně ponořeno pod hladinu. Pro možnost vytažení čerpadla, jeho vyčištění a následné opětovné spuštění je konzole vybavena vodicími tyčemi, nad nimiž je zhotoven jeřábek. Ochranná klec byla ze začátku umístěna cca 30 mm nade dnem stoky. Důvodem byly obavy o zajištění dostatečného přítoku k čerpadlu. Tato realizace se ale záhy ukázala jako nevhodná, protože docházelo k častému ucpávání čerpadla nerozpuštěnými nečistotami nasátými ze stoky. Proto se přistoupilo k řešení posunout klec až ke dnu stoky, čímž se problémy s ucpáváním čerpadla vyřešily [41].

Další komplikace nastala u tangenciálního filtru a mikrofiltru. Čerpadlem je do kontejneru dopravována nejen odpadní voda, ale i drobné nečistoty, které obsahuje. Ty se pak usazují na filtrech a společně s biofilmem, který se na filtrech tvoří, vedou k postupnému zanášení filtrů a ke snižování jejich propustnosti. Problém byl zejména u mikrofiltru, který byl dodán s pórovitostí 0,04  $\mu\text{m}$ . Velikost pórů byla tak malá, že se filtr i přes pravidelnou údržbu velice rychle zanášel (zhruba po 4 – 5 dnech provozu) a pak již nebyl schopen propustit dostatečné množství vzorku pro analýzu těžkých kovů. Po reklamaci

---

„mikrofiltru“ u dodavatele byl do kontejneru nainstalován nový typ filtru s pórovitostí 0,2  $\mu\text{m}$ . Po týdnu provozu bylo zjištěno, že tento mikrofiltr už splňuje kapacitní požadavky mineralizátoru. Tangenciální filtr na tom byl o něco lépe než mikrofiltr, ale i on musel být z důvodu rychlého zanášení čištěn mnohem častěji, než bylo uvedeno v předávacím manuálu, tj. minimálně 1 krát týdně, zatímco v manuálu bylo předepsáno 1 krát měsíčně. I přes častější údržbu se zdálo, že průtok přes filtr byl stále nedostačující. Jedním z důvodů byl nejspíše nedostatečný tlak vzduchu pro profuk, který způsobil, že v prvních dvou měsících provozu nedocházelo k profouknutí spodní části filtru. Problém s tangenciálním filtrem se vyřešil úpravou rozvodu vzduchu a současně zvýšením tlaku pro profuk [33], [41].

Obtížím se nevyhnuly ani analyzátory těžkých kovů. Dlouhodobě docházelo k jejich samočinnému odstavení po prvním měření. Navíc u tří ukazatelů (Hg, As, Cd) nebyl provozovatel schopen dosáhnout hodnoty kalibračního koeficientu  $\tau$  v požadovaném rozmezí, a to i přes pravidelnou údržbu přístroje a opakované kalibrace. U ukazatele Cu se zase hodnota  $\tau$  nacházela mimo požadovaný interval zhruba každé 2 – 3 dny a bylo tak nutné provádět neustále překalibraci. Problémy s kalibrací analyzátorů těžkých kovů stále přetrvávají, i přes snahu dodavatele o nápravu [33].

Mezi drobnější nedostatky, se kterými se provozovatel potýkal, patřily např. průsak vody vlivem špatného utěsnění mikrofiltru (vyměněno těsnění), poškození stěny kontejneru způsobené odvětráním z kompresoru (upraven výstup pro profuk do nově osazené sběrné nádoby), problematická manipulace při výměně či zpětné montáži tangenciálního filtru, při které docházelo k odírání těsnění filtru (dodán a upraven speciální přípravek pro montáž a demontáž filtru) a řada dalších [33].

Dále bylo nutné vyřešit otázku zajištění chemikálií potřebných pro provoz analyzátorů (mineralizační, analytické, kalibrační a čisticí roztoky). Za tímto účelem byly provozovateli bezúplatně poskytnuty receptury k chemickým roztokům, ten je díky tomu schopen si chemikálie vyrobit sám v laboratoři [33], [41].

Roční provozní náklady monitorovací stanice za spotřební materiál, tj. chemické roztoky, elektrody, hadičky, měřicí články atd., energii, revize apod. se odhadují na 350 000 Kč [41].

---

## 4.4 MĚRNÉ KAMPANĚ NA ÚČOV

Podkapitola 4.4 se zabývá samotným vyhodnocením měrných kampaní.

### 4.4.1 METODIKA MĚRNÝCH KAMPANÍ

Za účelem ověření správnosti měření stanice pro on-line monitoring znečištění na nátoky ÚČOV bylo provedeno pět kalibračních měření ve dnech 15. 6., 30. 6., 7. 7., 19. 8. a 3. 11. 2016. Po prvních třech kampaních byla provedena kalibrace měřicí stanice na základě výsledků z proběhlých kampaní. Touto kalibrací jsme se snažili zmenšit odchylky měření stanice od laboratoře. Čtvrtá a pátá kampaň pak měly ukázat, zda byla kalibrace účinná a pomohla ke zpřesnění měření stanice. Měrné kampaně probíhaly v časovém rozmezí 8. – 13. hodina. V každou celou hodinu byly souběžně odebírány tři typy vzorků. Vzorek surové vody před tangenciálním filtrem (A), přefiltrovaný vzorek přes tangenciální filtr – velikost pórů 100  $\mu\text{m}$  (B) a pro analýzu těžkých kovů ještě vzorek vody přefiltrovaný přes mikrofiltr – velikost pórů 0,2  $\mu\text{m}$  (C). Celkem tedy 6 trojic vzorků za každou měrnou kampaň. Výjimkou byla poslední kampaň ze dne 3. 11., která byla zaměřena už pouze na parametry základní chemie, vzorek typu C tedy nebyl odebírán.

Ve vzorcích typu B byly bezprostředně po odebrání stanoveny parametry znečištění v ukazatelích pH, konduktivita a rozpuštěný kyslík pomocí příslušných sond Intellical napojených na multiparametr od společnosti Hach. Ukazatel pH byl sledován pouze při první, čtvrté a páté měrné kampani, neboť v průběhu druhé a třetí byla staniční pH sonda z důvodu poruchy mimo provoz.

Dále byly ve vzorcích typu A a B stanoveny dusičnanový dusík  $\text{N-NO}_3^-$  a CHSK formou kyvetových testů. Analýza pomocí kyvetových testů je velice jednoduchá. Měřicí kyveta již obsahuje všechny nezbytné chemikálie v přesně odměřených množstvích. Uživatel už jen přidá stanovené množství homogenizovaného vzorku, případně ještě přídavný roztok, který je součástí balení.

Principem stanovení  $\text{N-NO}_3^-$  je reakce dusičnanů se směsí kyseliny sírové a fosforečné s 2,6-dimethylfenolem za vzniku 4-nitro-2,6-dimethylfenolu [2]. Do kyvety byl nejdříve odpipetován 1 ml odpadní vody a poté 0,2 ml přídavného roztoku. Následovala homogenizace vzorku několikanásobným překlopením kyvety. Po 15 minutách bylo možné

---

přímo na místě změřit příslušné hodnoty pomocí přenosného předkalibrovaného fotometru Hach.

Kyvetové testy byly použity i pro stanovení CHSK. Principem těchto testů jsou oxidovatelné látky, které reagují s roztokem kyseliny sírové – dvojjodanem draselným za přítomnosti síranu stříbrného jako katalyzátoru. Chloridy jsou maskovány síranem rtuťnatým. Vyhodnocuje se zelené zbarvení způsobené ionty  $\text{Cr}^{3+}$  [1]. Po rozmíchání usazeniny v kyvetě do suspenze byly do kyvety odpipetovány 2 ml odpadní vody. Po opětovném promíchání bylo nutné ohřívat kyvetu v termostatu po dobu 2 h při 148 °C. Tato část tedy probíhala již v laboratoři KZEI (Katedra zdravotního a ekologického inženýrství). Následně byla kyveta opět promíchána a ochlazená při pokojové teplotě. Nakonec bylo provedeno měření pomocí předkalibrovaného fotometru Hach.

Analýza nerozpuštěných látek a těžkých kovů probíhala v laboratoři KZEI. Vzorky pro analýzu nerozpuštěných látek byly odebírány do PE vzorkovnic o objemu 0,5 l, následně v nich byla stanovena koncentrace NL dle metodiky ČSN EN 872 [3]. Princip stanovení nerozpuštěných látek spočívá v kvantitativním zachycení nerozpuštěných látek z přesně odměřeného objemu homogenního vzorku na filtru o známé hmotnosti a následným vysušením filtru při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Ze známého objemu a hmotnosti vzorku byla určena koncentrace nerozpuštěných látek ve vzorcích A a B.

Těžké kovy s výjimkou As, na jehož měření v laboratoři není technika, byly stanoveny ve vzorcích typu A, B i C. Vzorky vody pro analýzu těžkých kovů byly odebírány do PE vzorkovnic o objemu 0,1 l. Zhruba třetina vzorku byla v laboratoři odebrána pro analýzu rtuti do speciálních PP vzorkovnic, ve kterých byla připravena fixační směs (1 ml kyselina dusičná a 0,1 ml dichroman draselný). Zbylý vzorek v PE vzorkovnici určený pro analýzu kovů Cd, Cu, Cr a Ni byl fixován 0,1 ml kyseliny dusičné. Fixované vzorky byly do analýzy uchovávány při teplotě 4 °C. Analýza Hg probíhala na analyzátoru AMA, analýza ostatních kovů na atomovém absorpčním spektrometru (AAS) s elektrotermickou atomizací. Každý vzorek byl analyzován ve dvou replikách, v případě RSD (relativní směrodatná odchylka, anglicky Relative Standard Deviation) vyšší než 20 % se analýza opakovala.



#### 4.4.2 MĚRNÉ KAMPANĚ – VÝSLEDKY A DISKUSE

Vyhodnocení měrných kampaní je rozděleno na dvě části. V první se zabýváme sondami, které měří parametry základní chemie, tj. CHSK, NL, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, hodnota pH, konduktivita a DO. V druhé pak posuzují monitoring těžkých kovů.

##### MĚRNÉ KAMPANĚ – ZÁKLADNÍ CHEMIE (SONDY S::CAN)

Pro vyhodnocení správnosti měření stanice byla vypočtena relativní směrodatná odchylka RSD v % mezi hodnotami naměřenými stanicí a hodnotami získanými při měrných kampaních. Měření je obecně považováno za správné, pokud výsledná RSD je ≤ 20 %. Tato přijatelná mez je dána Mezinárodní unií pro čistou a užitou chemii IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [4].

##### Před kalibrací stanice

Dle výše zmíněného kritéria vykazovala stanice největší nepřesnost měření v ukazatelích CHSK a N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. V případě CHSK dosahovala RSD hodnot v rozmezí 28 – 60 %, s tím, že stanice zaznamenávala hodnoty průměrně o 401,7 mg/l vyšší, než byly prokázány v laboratoři květovými testy. Ani v jednom z případů nebyla splněna podmínka stanovená unií (viz Tab. 4.1).

Tab. 4.1 – Vyhodnocení měrných kampaní před kalibrací stanice – CHSK

Čas [hod]	CHSK - 15. 6. [mg/l]			CHSK - 30. 6. [mg/l]			CHSK - 7. 7. [mg/l]		
	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]
8	321	798	60%	326	644	46%	450	766	37%
9	412	757	42%	384	744	45%	394	879	54%
10	571	854	28%	514	883	37%	489	968	46%
11	572	895	31%	629	965	30%	550	1100	47%
12	586	1037	39%	635	940	27%	683	1115	34%
13	506	983	45%	664	1035	31%	630	1185	43%

Obdobně na tom byla stanice z hlediska N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> s tím rozdílem, že naopak zaznamenala vždy nižší koncentraci dusičnanového dusíku oproti laboratoři, a to průměrně o 0,7 mg/l. RSD se pohybovala v rozmezí 28 – 81 % (viz Tab. 4.2).

**Tab. 4.2 - Vyhodnocení měrných kampaní před kalibrací stanice – N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**

Čas [hod]	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - 15. 6. [mg/l]			N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - 30. 6. [mg/l]			N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - 7. 7. [mg/l]		
	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]
8	1,50	0,41	81%	1,62	0,68	58%	1,74	0,60	69%
9	1,44	0,63	55%	1,24	0,52	58%	1,43	0,62	56%
10	1,00	0,59	36%	1,02	0,44	56%	0,83	0,55	28%
11	1,16	0,56	49%	1,17	0,39	71%	0,88	0,51	38%
12	1,01	0,39	63%	1,07	0,48	54%	1,03	0,63	34%
13	1,01	0,42	58%	1,16	0,42	66%	1,03	0,54	44%

Naopak nejpřesnější bylo měření konduktivity a pH. Pokud by šlo pouze o tyto dva parametry, kalibrace stanice by nebyla vůbec potřeba. Ve všech případech byla dodržena podmínka stanovená IUPAC. RSD se dokonce v naprosté většině pohybovala v hodnotách do 7 % (viz Tab. 4.3 a Tab. 4.4).

**Tab. 4.3 - Vyhodnocení měrných kampaní před kalibrací stanice – konduktivita**

Čas [hod]	Konduktivita - 15. 6. [mS/m]			Konduktivita - 30. 6. [mS/m]			Konduktivita - 7. 7. [mS/m]		
	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]
8	87,9	69,8	16%	113,2	103,8	6%	120,6	111,8	5%
9	94,1	89,4	4%	116,1	107,0	6%	127,4	117,0	6%
10	99,2	95,0	3%	114,2	107,6	4%	125,1	115,5	6%
11	92,9	89,4	3%	117,1	107,2	6%	123,5	113,0	6%
12	88,8	83,7	4%	115,2	106,5	6%	125,5	113,9	7%
13	88,8	83,0	5%	118,7	107,8	7%	123,6	113,1	6%

Přestože při vyhodnocování hodnoty pH byly k dispozici pouze výsledky z první měrné kampaně, lze získané údaje brát jako dostačující a to díky velmi nízkým odchylkám měření (viz Tab. 4.4).

**Tab. 4.4 - Vyhodnocení měrných kampaní před kalibrací stanice – hodnota pH**

Čas [hod]	pH - 15. 6. [mg/l]		
	Lab.	Stanice	RSD [%]
8	7,3	7,1	2%
9	7,7	7,6	1%

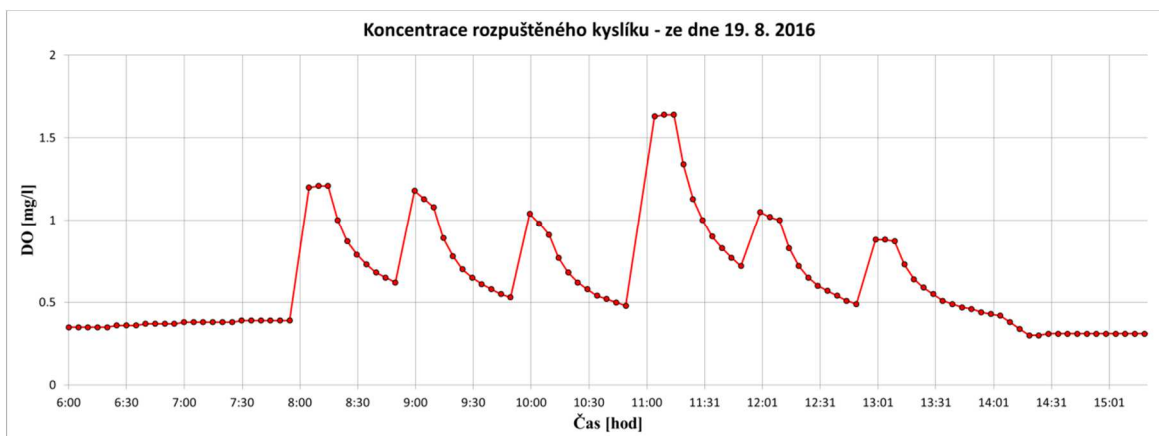
<b>10</b>	8,2	7,6	5%
<b>11</b>	8,2	7,6	6%
<b>12</b>	8,1	7,4	7%
<b>13</b>	8,1	7,4	6%

Relativně dobře vyšly i nerozpuštěné látky, u kterých se RSD pohybovala v průměru kolem 20 %. Nebyl zde rozpoznán jednoznačný trend, jako tomu bylo u ukazatelů CHSK a N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Stanice měřila převážně vyšší hodnoty, než byly analyzovány v laboratoři, ale ne nezbytně. Průměrná odchylka měření se v absolutní hodnotě pohybovala okolo 83,9 mg<sub>NL</sub>/l. Třetí vzorek ze dne 15. 6. byl z vyhodnocení vypuštěn, na filtru se pravděpodobně zachytila větší částice, která způsobila zkreslení výsledku v podobě odchylky vyšší než 100 %. Výsledky z analýzy nerozpuštěných látek jsou uvedeny v Tab. 4.5.

**Tab. 4.5 - Vyhodnocení měrných kampaní před kalibrací stanice – NL**

Čas [hod]	NL - 15. 6. [mg/l]			NL - 30. 6. [mg/l]			NL - 7. 7. [mg/l]		
	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]
<b>8</b>	257,5	345,5	21%	220,0	185,9	12%	356,7	197,8	41%
<b>9</b>	225,0	239,4	4%	182,5	218,5	13%	175,0	234,5	21%
<b>10</b>	1792,5	283,8	103%	232,5	284,5	14%	207,5	289,4	23%
<b>11</b>	277,5	320,1	10%	237,5	345,9	26%	205,0	372,4	41%
<b>12</b>	355,0	496,1	23%	292,5	284,0	2%	306,7	345,3	8%
<b>13</b>	340,0	450,5	20%	280,0	408,1	26%	240,0	401,3	36%

V případě rozpuštěného kyslíku nebylo možné ze získaných dat vyvodit jednoznačný závěr. Důvodem byly nevhodné manipulace se vzorkem při odběru a při jeho analýze externí sondou. Z důvodu proměnlivých podmínek, kterým byl vzorek odpadní vody vystaven, trvalo sondě dlouho, než se ustálila a provedla měření. Zásahem do systému bylo ovlivněno i samotné měření staniční sondy. Po každém z odběrů se koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vodě značně zvýšila, jak dokumentuje Obr. 4.8, a trvalo více než hodinu, než se hodnoty vrátily do obvyklých mezí.



Obr. 4.8 – Ovlivnění měření rozpuštěného kyslíku manipulacemi při odběrech vzorků

Výsledky z analýzy rozpuštěného kyslíku jsou uvedeny v Tab. 4.6. Zajímavou skutečností je, že při druhé a třetí kampani (30. 6. a 7. 7.) se vliv odběrů vzorků na měření stanice nijak neprojevil. Stanice po oba dny vykazovala téměř konstantní koncentraci rozpuštěného kyslíku, a to 0,29 – 0,32 mg/l.

Tab. 4.6 - Vyhodnocení měrných kampaní před kalibrací stanice – DO

Čas [hod]	DO - 15. 6. [mg/l]			DO - 30. 6. [mg/l]			DO - 7. 7. [mg/l]		
	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]
8	2,76	0,64	88%	2,96	0,30	115%	2,88	0,31	114%
9	2,43	1,78	22%	0,06	0,30	94%	1,32	0,31	88%
10	2,68	1,97	22%	0,42	0,30	24%	0,36	0,31	11%
11	2,34	2,45	3%	0,37	0,30	15%	0,30	0,31	2%
12	3,31	2,74	13%	0,54	0,30	40%	1,36	0,31	89%
13	2,57	2,03	17%	0,04	0,29	107%	0,92	0,32	68%

### Po kalibraci stanice

Kromě RSD byly vypočteny i průměrné odchylky měření stanice od laboratoře v absolutní hodnotě, které byly před čtvrtou měrnou kampaní použity pro již zmíněnou kalibraci, která spočívala v úpravě rozsahu měření stanice. Odchylky měření za první tři kampaně jsou uvedeny v Tab. 4.7, v posledním sloupci je pak průměr z odchylek, který byl použit pro kalibraci.

Tab. 4.7 - Průměrné odchylky měření stanice od laboratoře za první tři kampaně

Ukazatel	Průměrné odchylky měření stanice od laboratoře							
	Kampaň 15. 6.		Kampaň 30. 6.		Kampaň 7. 7.		Kampaně celkem	
	RSD [%]	ABS	RSD [%]	ABS	RSD [%]	ABS	RSD [%]	ABS
<b>CHSK</b> [mg/l]	41%	392,6	36%	343,1	44%	469,3	40%	<b>401,7</b>
<b>pH</b> [-]	4%	0,5	-	-	-	-	4%	<b>0,5</b>
<b>konduktivita</b> [mS/m]	6%	6,9	6%	9,1	6%	10,2	6%	<b>8,7</b>
<b>DO</b> [mg/l]	27%	0,8	66%	0,6	62%	0,9	52%	<b>0,8</b>
<b>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> [mg/l]	57%	0,7	60%	0,7	45%	0,6	54%	<b>0,7</b>
<b>NL</b> [mg/l]	16%	79,3	16%	61,2	28%	111,3	20%	<b>83,9</b>

Kalibrace se ukázala jako úspěšná. Ve všech parametrech ze dne 19. 8., pokud nebereme ohled na DO, jehož vyhodnocení bylo shledáno nepřesným, se podařilo odchylky měření snížit, jak je patrné z Tab. 4.8 a Tab. 4.9. Velký pokrok byl zaznamenán zejména u N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, u kterého se průměrná RSD před kalibrací pohybovala v rozmezí 45 - 60 %, po kalibraci se snížila na 25 %. Naopak nejmenšího úspěchu bylo dosaženo v parametru CHSK, RSD se sice podařilo snížit na průměrnou hodnotu 31 %, nicméně stále je to vysoko nad akceptovatelnou mezí 20 %. Stanice tak pořád měří hodnoty v průměru o 304 mg/l vyšší oproti laboratoři (viz Tab. 4.8).

Tab. 4.8 - Vyhodnocení měrných kampaní po kalibraci stanice ze dne 19. 8. – CHSK, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, DO

Čas [hod]	CHSK - 19. 8. [mg/l]			N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - 19. 8. [mg/l]			DO - 19. 8. [mg/l]		
	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]
<b>8</b>	369	679	42%	2,01	2,10	19%	1,17	0,39	71%
<b>9</b>	450	781	38%	1,17	1,00	19%	0,76	1,18	31%
<b>10</b>	516	849	34%	0,96	1,44	19%	0,42	1,04	60%
<b>11</b>	580	895	30%	0,95	1,11	4%	0,66	1,63	60%
<b>12</b>	595	903	29%	0,89	2,06	47%	0,24	1,05	89%
<b>13</b>	678	905	20%	1,05	1,92	43%	0,29	0,88	71%

Už tak dobrou přesnost měření konduktivity se kalibrací podařilo ještě zlepšit. Průměrná RSD se snížila z 6 % až na pouhé 1 %. Pokrok byl zaznamenán i u nerozpuštěných látek. Po vyloučení prvního vzorku z vyhodnocení, nejspíše došlo opět k zachycení velké částice na filtru, se RSD dostala z 20 % na polovinu, tedy 10 %. Co se týče hodnoty pH, stanice si zachovala svou přesnost v podobě RSD 4 %.

**Tab. 4.9 - Vyhodnocení měrných kampaní po kalibraci stanice ze dne 19. 8. – konduktivita, NL, hodnota pH**

Čas [hod]	Konduktivita - 19. 8. [mS/m]			NL - 19. 8. [mg/l]			pH - 19. 8. [mg/l]		
	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]
8	127,1	121,5	3,2%	686,7	199,2	78%	7,1	7,7	6%
9	129,1	125,9	1,8%	245,7	227,0	6%	7,6	8,0	4%
10	125,9	126,2	0,2%	285,0	256,1	8%	7,5	8,0	4%
11	125,8	125,2	0,3%	302,5	281,0	5%	7,5	7,9	4%
12	123,1	122,9	0,1%	313,3	276,1	9%	7,4	7,7	3%
13	124,7	122,8	1,1%	390,0	282,5	23%	7,7	7,5	2%

Víceméně ty samé výsledky přinesla i poslední kampaň ze dne 3. 11, jak ukazuje Tab. 4.10. Až na parametr CHSK, jehož odchylka se zvýšila oproti čtvrté kampani a vrátila se do původních hodnot, jakých dosahovala před kalibrací stanice, tj. průměrně okolo 40 %. S tím rozdílem, že stanice tentokrát vykazovala cca o 246 mg/l nižší hodnoty než laboratoř. Odchylku měření u dusičnanového dusíku se podařilo ještě snížit na průměrnou hodnotu 21 %.

**Tab. 4.10 - Vyhodnocení měrných kampaní po kalibraci stanice ze dne 3. 11. – CHSK, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, DO**

Čas [hod]	CHSK - 3. 11. [mg/l]			N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - 3. 11. [mg/l]			DO - 3. 11. [mg/l]		
	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]
8	437	169	62%	1,09	1,27	11%	2,01	0,41	93%
9	444	286	31%	1,32	0,91	26%	2,08	2,63	17%
10	579	343	36%	0,97	0,69	24%	1,60	0,63	62%
11	614	361	37%	0,97	0,67	26%	1,67	0,50	76%
12	672	384	39%	1,02	0,76	21%	1,35	0,48	67%
13	679	406	36%	1,20	0,95	16%	1,46	0,50	69%

Vyhodnocení konduktivity a hodnoty pH zůstává bez výrazné změny. O něco hůře na tom byly nerozpuštěné látky, jejichž průměrná odchylka měření se vyšplhala na hodnotu 33 % (viz Tab. 4.11).

Tab. 4.11 - Vyhodnocení měrných kampaní po kalibraci stanice ze dne 3. 11. – konduktivita, NL, hodnota pH

Čas [hod]	Konduktivita - 19. 8. [mS/m]			NL - 19. 8. [mg/l]			pH - 19. 8. [mg/l]		
	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]	Lab.	Stanice	RSD [%]
8	113,8	108,7	3,2%	<del>563,3</del>	<del>166,4</del>	<del>77%</del>	8,0	7,7	2%
9	123,2	121,5	1,0%	282,5	209,2	21%	8,3	8,3	0%
10	122,4	121,3	0,6%	334,3	224,7	28%	8,5	8,2	2%
11	127,6	123,0	2,6%	334,3	230,3	26%	8,4	8,2	2%
12	124,8	122,3	1,4%	428,6	247,2	38%	8,3	8,1	2%
13	124,6	120,3	2,5%	594,3	279,6	51%	8,1	7,6	4%

Ačkoliv hodnoty měřené stanicí nejsou zatím ve všech případech zcela přesné, lze ze zjištěných zkušeností tvrdit, že jsou stabilní a vyjadřují určitý trend. V případě, že by došlo k náhlému výkyvu v měřeném parametru, stanice by tuto skutečnost zaznamenala.

#### Vliv tangenciálního filtru na parametry základní chemie

Kromě vyhodnocení přesnosti měření stanice bylo cílem kampaní zjistit, zda předúprava vzorku formou tangenciálního filtru nemá zásadní vliv na hodnoty jednotlivých parametrů. Původním plánem proto bylo stanovovat všechny parametry základní chemie nejen ve vzorku typu B, ale i v surové vodě (vzorek A). To se ale hned při první kampani ukázalo jako zbytečné. Rozdíly ve vzorcích byly minimální, z toho důvodu se upustilo od měření konduktivity, pH a rozpuštěného kyslíku v surové vodě. Spíše pro zajímavost pokračovalo ve vzorku A stanovování NL, CHSK a N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Výsledky jsou patrné z Tab. 4.12 (vyhodnocená průměrná hodnota za celou kampaň). Jak se dalo očekávat, byly hodnoty v surové vodě vždy o něco vyšší než v přefiltrované, nicméně odchylky se v naprosté většině pohybovaly do 10 %. Pouze u nerozpuštěných látek by se dalo polemizovat o určitém vlivu tangenciálního filtru, ale ani v tomto případě se nejednalo o žádný markantní rozdíl.

Tab. 4.12 - Porovnání ukazatelů CHSK, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a NL ve vzorcích typu A a B

Kampaň	CHSK [mg/l]			N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]			NL [mg/l]		
	Vzorek A	Vzorek B	RSD [%]	Vzorek A	Vzorek B	RSD [%]	Vzorek A	Vzorek B	RSD [%]
15. 6.	531,0	494,7	6%	1,33	1,19	13%	331,1	291,0	14%
30. 6.	558,8	525,3	5%	1,26	1,21	3%	369,5	245,0	29%
7. 7.	544,8	532,7	6%	1,19	1,16	6%	332,5	226,8	27%

<b>19. 8.</b>	501,2	502,0	5%	1,19	1,17	9%	401,4	307,3	18%
<b>3. 11.</b>	608,7	570,8	9%	1,21	1,10	7%	446,9	394,8	16%

## MĚRNÉ KAMPANĚ – ANALYZÁTORY TĚŽKÝCH KOVŮ

Největší otazník se vznášel nad analyzátory těžkých kovů. Už na počátku zkušebního provozu stanice se objevily pochyby, zda nebude koncentrace těžkých kovů zásadně ovlivněna předúpravou vzorků na filtrech, resp. na mikrofiltru. Původně byl součástí stanice mikrofiltr s pórovitostí 0,04  $\mu\text{m}$ , resp. dodavatelem nazýván mikrofiltr, přestože tato velikost pórů odpovídá ultrafiltraci [30]. Jeho propustnost byla ale tak malá, že nebyl schopen dodat dostatečné množství vzorku pro analýzu. Navíc by analýza kovů za tímto filtrem neměla pro čistírnu žádný význam. Výsledným produktem po ultrafiltraci by byla téměř hygienicky zabezpečená voda. Proto byl nahrazen novým typem filtru, tentokrát už opravdu mikrofiltrem s pórovitostí 0,2  $\mu\text{m}$ . Pórovitost se sice zvětšila, ale i za tímto mikrofiltrem by se teoreticky měla nacházet deionizovaná voda, tedy voda zbavená všech iontů v ní rozpuštěných. Nasvědčovaly tomu i hodnoty naměřené stanicí, které byly velmi nízké, převážně až nulové. Stanice tak nebyla schopna poskytnout data vhodná k porovnání.

Navíc dochází k výrazné časové prodlevě mezi nasátím vzorku a vlastní analýzou vlivem průchodu vzorku přes mikrofiltr, jeho akumulací a následnou mineralizací. I analyzátorům trvá analýza nějaký čas. Bylo by tedy těžké stanovit hodnotu získanou analyzátořem, která by časově odpovídala našemu odběru.

Z těchto důvodů nebylo cílem kampaní při analýze těžkých kovů vyhodnotit přesnost měření stanice, ale spíše odhalit očekávaný vliv mikrofiltru na koncentraci těžkých kovů v odpadní vodě. Toho bylo dosaženo porovnáváním koncentrací v jednotlivých typech vzorků (A, B, C) podle jejich předúpravy.

Vyhodnocení domněnku potvrdilo. Ukázalo se, že předúprava tangenciálním filtrem nemá na obsah těžkých kovů zásadní význam, to se ale nedá říci o mikrofiltru. Z výsledků vyplynulo, že mikrofiltr zachytí v průměru 40 % Cr, 59 % Cu, 69 % Hg a až 73 % Cd, pouze Ni se zdá být mikrofiltrem významně neovlivněn. Tabulky s výsledky pro jednotlivé kovy jsou uvedeny v Přílohách 1 - 10.



Faktem je, že analyzátory kovů v průběhu kampaní vykazovaly u většiny kovů samé nuly. Pokud stanice změřila alespoň nějakou nenulovou hodnotu, byla výrazně nižší, než koncentrace získané v laboratoři.

Výjimkou byl staniční analyzátor Cr, který zatím bez rozumného vysvětlení naopak zaznamenával o jeden až dva řády vyšší hodnoty, než jaké byly zjištěny v laboratoři v surové vodě (viz Tab. 4.13).

**Tab. 4.13 - Vyhodnocení měrných kampaní – Cr**

Čas [hod]	Cr - 15. 6. [µg/l]		Cr - 30. 6. [µg/l]		Cr - 7. 7. [µg/l]		Cr - 19. 8. [µg/l]	
	A	St.	A	St.	A	St.	A.	St.
8	4,52	-	7,73	-	3,67	-	2,08	-
9	2,70	21,0	7,22	42,0	4,27	84,0	3,00	227,0
10	3,14	-	7,69	-	2,90	-	3,12	-
11	2,02	22,0	14,31	42,0	3,28	83,0	4,07	278,0
12	5,02	-	11,39	-	3,17	-	3,44	-
13	4,53	19,0	11,72	42,0	3,21	88,0	3,10	140,0

V ojedinělých případech byly v laboratoři ve vzorcích typu B a C naměřeny vyšší koncentrace těžkých kovů než v surové vodě (vzorek A). To bylo nejspíše zapříčiněno několikasekundovou prodlevou mezi odběry jednotlivých typů vzorků, která byla způsobena v případě vzorku C zejména důsledkem průchodu vzorku přes mikrofiltr. Průměrné koncentrace těžkých kovů v jednotlivých typech vzorků jsou znázorněny v Tab. 4.14.

**Tab. 4.14 - Vyhodnocení měrných kampaní – průměrné koncentrace těžkých kovů**

	Průměrná koncentrace											
	Kampaň 15. 6.			Kampaň 30. 6.			Kampaň 7. 7.			Kampaň 19. 8.		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
<b>Cd [µg/l]</b>	0,044	0,054	0,002	0,013	0,010	0,000	0,046	0,045	0,005	0,025	0,051	0,023
<b>Cr [mg/l]</b>	0,004	0,005	0,003	0,010	0,009	0,003	0,003	0,006	0,002	0,003	0,005	0,002
<b>Cu [mg/l]</b>	0,039	0,021	0,004	0,032	0,024	0,007	0,008	0,007	0,001	0,020	0,015	0,024
<b>Hg [µg/l]</b>	0,155	0,250	0,025	0,402	0,105	0,102	0,318	0,248	0,182	0,493	0,313	0,133
<b>Ni [mg/l]</b>	0,005	0,005	0,007	0,015	0,015	0,013	0,012	0,015	0,007	0,009	0,010	0,037

Je potřeba ale zmínit skutečnost, že koncentrace kovů v surové vodě se při všech dosavadních kampaních pohybovaly ve velmi nízkých hodnotách. Je tedy těžké odhadovat, co by se dostalo přes mikrofiltr, kdyby koncentrace některého z kovů dosahovaly rizikových hodnot. Porovnání průměrných koncentrací těžkých kovů v surové vodě při kampaních se stanovenými limity pro prostý vzorek pro souhrnnou skupinu znečišťovatelů do jednotné a splaškové kanalizace dle kanalizačního řádu (KŘ) je znázorněno v Tab. 4.15.

**Tab. 4.15 - Porovnání průměrných koncentrací těžkých kovů v surové vodě s limity dle KŘ [6]**

	Limit dle KŘ	Průměrná koncentrace v surové vodě			
		Kampaň 15. 6.	Kampaň 30. 6.	Kampaň 7. 7.	Kampaň 19. 8.
<b>Cd</b>	0,05 mg/l	0,044 µg/l	0,013 µg/l	0,046 µg/l	0,025 µg/l
<b>Cr</b>	0,20 mg/l	0,004 mg/l	0,010 mg/l	0,003 mg/l	0,003 mg/l
<b>Cu</b>	0,50 mg/l	0,039 mg/l	0,032 mg/l	0,008 mg/l	0,020 mg/l
<b>Hg</b>	0,01 mg/l	0,155 µg/l	0,402 µg/l	0,318 µg/l	0,493 µg/l
<b>Ni</b>	0,10 mg/l	0,005 mg/l	0,015 mg/l	0,012 mg/l	0,009 mg/l

## SHRNUTÍ POZNATKŮ Z MĚRNÝCH KAMPANÍ

Stanice měří až na výjimky s relativně malými odchylkami, které se po jejím zkalibrování (úpravě rozsahu měření) podařilo ještě snížit. Nicméně v parametrech CHSK a  $\text{N-NO}_3^-$  stanice stále nevykazuje dostatečnou přesnost, přestože se i u nich podařilo odchylky měření snížit a v případě  $\text{N-NO}_3^-$  výrazně. Pro analytickou spolehlivost je nutné hodnotu RSD snížit pod 20 %. V případě  $\text{N-NO}_3^-$  jsme se kalibrací dostali z hodnot okolo 50 % na 21 - 25 %. CHSK je o něco komplikovanější. Výsledky ze čtvrté kampaně byly nadějně. RSD se podařilo snížit z hodnot okolo 40 % na 32 %, ale při páté kampani se odchylka vrátila na původní hodnotu 40 %. Nejvyšší přesnosti dosahuje měření hodnoty pH a konduktivity, jejichž hodnoty RSD činí 4 a 1 %. Dobrý výsledek byl kalibrací dosažen i u parametru nerozpuštěných látek, kde RSD kalibrací klesla z hodnot okolo 20 % na 10 %. Parametr rozpuštěný kyslík nebylo možné vyhodnotit z důvodu technických možností při měrné kampani a s ohledem na nestabilitu parametru.

Vize do budoucna jsou, i přes neúspěch v parametru CHSK, pozitivní a získané údaje z kampaní nasvědčují, že další kalibrace měřicí stanice by mohly přinést uspokojivý výsledek a s::can by tak mohl zcela důvěryhodně plnit účel, za jakým byl nainstalován.

---

Lze konstatovat, že stanice je pro ÚČOV přínosem již nyní, neboť vykazuje značnou analytickou stabilitu a v případě výkyvu některé ze sledovaných látek v odpadní vodě by změnu jistě zaznamenala.

Analyzátory těžkých kovů však v testech zatím neuspěly. Úprava vzorku pro analýzu se při měrných kampaních ukázala jako nevhodná. Velikost pórů mikrofiltru je tak malá, že se na něm zachytí velká část těžkých kovů, v průměru 40 % Cr, 59 % Cu, 69 % Hg a až 73 % Cd, pouze Ni se zdá být předúpravou vzorku významně neovlivněn.

Stanice tak měří velmi nízké, většinou až nulové hodnoty. Výjimkou je staniční analyzátor Cr, který zatím bez rozumného vysvětlení naopak zaznamenává o jeden až dva řády vyšší hodnoty, než jaké byly zjištěny v laboratoři v surové vodě.

Samotná analytika těžkých kovů ve stanici bude patrně součástí další etapy řešení komplexního problému. Funkční monitoring těžkých kovů by měl pro provoz ÚČOV veliký význam. Proto se provozovatel nechce této myšlenky vzdát a bude se do budoucna snažit najít jiné vhodnější řešení.

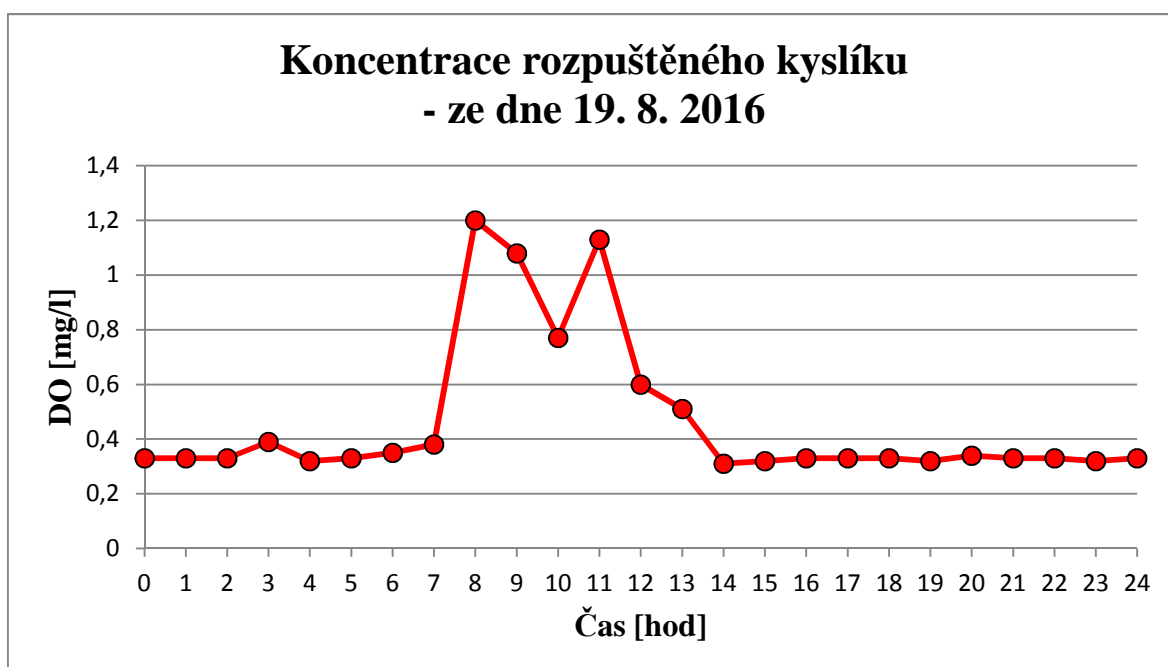
#### **4.4.3 VÝZNAM PARAMETRŮ MĚŘENÝCH STANICÍ**

Význam ukazatelů CHSK a NL a jejich stanovení na přítoku do čistírny není třeba rozebírat. Jasným důkazem je havárie ÚČOV z roku 2015 (viz podkapitola 4.2.1). Co se týče konduktivity a pH, není jejich stanovení zas tak důležité. Konduktivita nemá zvláštní význam ve splaškových odpadních vodách, jak dokazují i hodnoty měřené stanicí, které se pohybují okolo 100 mS/m, jsou tedy na úrovni pitné vody [19]. Aby se havárie projevila na konduktivitě či pH, muselo by být do kanalizace v blízkosti čistírny vypuštěno např. nadměrné množství soli či kyseliny, v opačném případě by se voda stihla naředit a už by tak významné koncentrace neobsahovala. Přesto jejich měření na přítoku může být určitým přínosem (viz str. 20 - 21). Význam on-line monitoringu zbývajících parametrů měřených stanicí, kterými jsou DO, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a těžké kovy, je probrán v následujících odstavcích.

#### **ROZPUŠTĚNÝ KYSLÍK**

Jak bylo zmíněno v teoretické části, rozpustnost kyslíku ve vodě závisí na atmosférickém tlaku a na teplotě, s tím, přičemž čím vyšší je teplota vody, tím nižší je rozpustnost. Kromě toho je rozpustnost ovlivňována i koncentrací rozpuštěných látek, s jejímž vzrůstem

klesá, a obsahem organického znečištění ve vodě, protože biochemickými rozkladnými procesy se kyslík z vody vyčerpává. Všechny zmíněné faktory vedou k závěru, že koncentrace rozpuštěného kyslíku v odpadních vodách je velice nízká. V extrémních případech, pokud odpadní vody obsahují nadměrné množství organického znečištění, může koncentrace poklesnout až na nulovou hodnotu. Nízké koncentrace kyslíku v odpadní vodě prokazují i hodnoty naměřené stanicí, které se pravidelně pohybují v desetinách mg/l. Důkazem je Obr. 4.9, který zobrazuje data ze stanice dne 19. 8. 2016, kdy se koncentrace kyslíku nacházela po celý den v rozmezí 0,3 – 0,4 mg/l. Výjimkou je časový interval mezi 8. a 13. hodinou. V tuto dobu probíhala čtvrtá měrná kampaň a docházelo k zásahům do systému při odběru vzorků (viz podkapitola 4.4.2) [19].



**Obr. 4.9 - Koncentrace rozpuštěného kyslíku ze dne 19. 8. 2016**

Kyslík je nezbytný pro zajištění aerobních procesů při biologickém čištění odpadních vod. Pro provoz biologické čistírny je proto nutné znát jeho obsah především v aktivaci. Přitékající odpadní voda obsahuje určité množství kyslíku, ale cestou do aktivace na ni působí celá řada různých faktorů a díky tomu dochází ke změnám koncentrace kyslíku, měření na přítoku je z tohoto hlediska tedy nedostačující. Biologické čistírny, včetně ÚČOV, jsou proto vybaveny kyslíkovou sondou pro on-line monitoring koncentrace kyslíku přímo v aktivačních nádržích. Sonda bývá napojena na dmychadlo

s regulací otáček, které zajišťuje dodávku kyslíku do systému. Obecně se doporučuje v aktivaci dodržovat koncentraci kyslíku 2 mg/l [32].

Ze zmíněných důvodů si myslím, že on-line monitoring rozpuštěného kyslíku na přítoku nemá pro provoz čistírny žádný mimořádný význam, nicméně kromě běžné údržby staniční sonda nevyžaduje zvláštní nároky, a proto jako součást měřicího systému nemůže být na škodu.

## DUSIČNANY

Hlavním zdrojem dusíkatých látek v odpadních vodách je moč. V čerstvé moči je nejvíce zastoupena močovina, která však velmi snadno podléhá biologické hydrolýze a rozkládá se na amoniakální dusík. Koncentrace močoviny v moči proto časem klesá a dominující složkou se stává amoniakální dusík. Biologickým změnám snadno podléhají i ostatní formy organicky vázaného dusíku, proto se jejich kvantitativní i kvalitativní zastoupení ve vodě značně mění v závislosti na čase. Obecně lze říci, že hlavními dusíkatými látkami obsaženými ve splaškových vodách jsou amoniakální dusík, močovina a volné a vázané aminokyseliny. Koncentrace se mohou různě měnit podle místních podmínek, u městských odpadních vod závisejí na podílu průmyslových odpadních vod [19]. Podrobnější představu o zastoupení jednotlivých forem dusíku lze získat z Tab. 4.16.

**Tab. 4.16 - Výsledky chemického rozboru dusíkatých sloučenin v městských odpadních vodách přítékajících na ČOV v Přerově, Praze, Mělníce a v Brně [19]**

Ukazatel	ČOV Přerov		ÚČOV Praha		ČOV Mělník	ČOV Brno
	Rozmezí [mg/l]	Průměr [mg/l]	Rozmezí [mg/l]	Průměr [mg/l]	Rozmezí [mg/l]	Průměr [mg/l]
N-NH <sub>4</sub>	13,0 – 47,5	25,0	14,0 – 26,0	19,0	39,5	34,8
N-NO <sub>2</sub>	-	-	0,02 – 1,00	0,23	0,20	-
N-NO <sub>3</sub>	-	-	0,05 – 0,80	0,21	0,40	-
N <sub>org</sub>	1,5 – 29,2	13,3	12,6 – 28,0	21,8	40,1	-

Tab. 4.16 je důkazem, že dominujícími formami dusíku v surových splaškových odpadních vodách jsou dusík amoniakální a dusík organicky vázaný, přičemž, ač to z tabulky není úplně patrné, zpravidla převažuje dusík amoniakální. Oxidované formy dusíku – dusitany a dusičnany jsou přítomny jen v nízkých koncentracích [19].

---

Proto i kanalizační řády předepisují jako ukazatele přípustné míry znečištění odpadních vod vypouštěných do jednotné a splaškové kanalizace amoniakální dusík a celkový dusík, nikoli dusičnanový či dusitanový (viz Tab. 3.2). Z tohoto pohledu by bylo účelnější zahrnout do on-line monitoringu na přítoku ÚČOV spíše měření amoniakálního dusíku než dusičnanů. Problém tkví v tom, že zkušenosti se sondami na amonné ionty určenými na odpadní vodu nejsou moc pozitivní. Ani drahé iontově selektivní amoniakální sondy nefungují v prostředí odpadní vody zcela správně.

Dokladem může být příklad z jedné nejmenované ČOV v České republice, ve které byl nainstalován on-line měřicí systém, jehož součástí jsou i sondy na měření amoniakálního dusíku. Těchto sond bylo na čistírně umístěno celkem 5. Nachází se na přítoku na ČOV, na přítoku do AN, v AN, na odtoku z AN a na odtoku z ČOV. V létě letošního roku probíhaly na čistírně měrné kampaně, jejichž dílčím cílem bylo určit přesnost měření amoniakálních sond na všech výše zmíněných lokacích. Podrobnější informace o průběhu měrných kampaní a získaných výsledcích jsou uvedeny v podkapitole 4.4.4.

Jistou alternativou by mohlo být použití analyzátoru místo sondy, jehož provoz je sice dražší, neboť ke správné funkci vyžaduje reagenty a je náročnější na údržbu, ale na druhou stranu je vyzkoušený, ÚČOV s ním má zkušenosti, protože ho běžně využívá pro on-line měření amonických iontů v nitrifikaci, na odtoku ze starých dosazovacích nádrží a v regeneračních nádržích.

## **TĚŽKÉ KOVY**

Problém některých těžkých kovů spočívá zejména v jejich toxickém účinku na mikroorganismy v biologickém stupni čištění odpadních vod, který se projevuje zvýšenou obtížností přísunu živin. Nedostatek potravy způsobuje snížení rychlosti růstu, v krajních případech až smrt buňky. Jejich monitoring na přítoku do čistírny by byl velkým přínosem, bohužel jejich stanovení je poněkud komplikované [31].

Kovy se ve vodách vyskytují v rozpuštěné i nerozpuštěné podobě. V rozpuštěné formě nejsou kovy většinou přítomny jako jednoduché ionty (s výjimkou kovů v málo mineralizovaných vodách bez organického znečištění a alkalických kovů), nýbrž jako komplexy s anorganickými nebo organickými ligandy. Jednou ze specifických vlastností kovů, zejména těch těžkých, je jejich sklon vázat se adsorpcí na různé tuhé fáze, jako jsou nerozpuštěné látky (suspendované, koloidní), jíly či sedimenty, tzn., že se kovy

---

vyskytují převážně ve formě nerozpuštěné [19]. Takto může být vázáno až několik desítek procent z celkového množství kovů ve vodě, jak to bylo prokázáno i na ÚČOV Praha. Jiné zdroje uvádějí, že obecně více než 90 % těžkých kovů je ve vodním prostředí vázáno do pevné matrice [27]. Dalším příkladem je kanadská studie z roku 2004, ve které bylo zjištěno, že v jezeře Ontario je vázáno na nerozpuštěné látky až 80 % Cu, 40 % Ni, 60 % Cd, více než 60 % Pb a ještě vyšší podíl Hg [28]. Jestliže voda obsahuje velké množství organismů, je nutné brát v úvahu i možnost inkorporace kovů do jejich biomasy [19].

Pokud chceme mít představu o skutečném znečištění vodního prostředí kovy, nestačí nám tedy pouhá analýza kapalné fáze po filtraci, ale je nezbytné analyzovat i sedimenty, příp. i vodní organismy. Aby bylo možné na přítoku do čistírny zachytit havárii danou těžkými kovy, bylo by nutné průběžně analyzovat i látky zachycené na filtrech. Ty by se však musely před vlastní analýzou nejdříve rozložit na jednoduché anorganické látky, z čehož vyplývá, že celkové stanovení je časově náročné a není možné měření provádět on-line. Jedinou možností je vyloučit předúpravu vzorků na filtrech a najít způsob, jak zabránit ucpávání systému nerozpuštěnými látkami.

## **ROZŠÍŘENÍ MONITORINGU O DALŠÍ PARAMETRY**

V rámci monitoringu se nabízí ještě možnost měření fosforečnanů. Fosfor je nedílnou součástí splaškových odpadních vod a v České republice je považován za klíčový prvek eutrofizace, proto patří mezi ukazatele přípustného znečištění městských odpadních vod do vod povrchových. V odpadní vodě se fosfor vyskytuje především ve formě orthofosforečnanů, o něco méně pak v podobě organického fosforu [19]. On-line analyzátor fosforečnanů by mohl napomoci při regulaci dávkování koagulantu podle aktuálního zatížení přitékajícího na čistírnu, a ušetřit tak množství použitého srážedla a snížit objem vysráženého kalu za spolehlivého dodržení emisního limitu pro celkový fosfor na odtoku.

#### 4.4.4 ZKUŠENOSTI Z JINÝCH ČOV V ČR

ÚČOV Praha není jediným případem v České republice, kdy se provozovatel snaží uplatnit on-line monitoring kvality odpadních vod v čistírenském procesu. Za účelem kontrolovat chod čistírny, a tím zvýšit její účinnost se současným snížením nákladů a spotřeby energie, byl na jedné nejmenované ČOV v ČR instalován on-line měřicí systém IQ sensor NET 2020 XT od společnosti WTW. Ten se skládá z řídicí jednotky, napájecího zdroje a několika sond, které zprostředkovávají monitoring parametrů znečištění v ukazatelích amoniakální dusík, dusičnanový dusík, CHSK, NL, pH, ORP a konduktivita [36].

Konkrétně se jedná o tyto sondy:

- Sensolyt – pro měření pH a ORP,
- TetraCon – pro měření konduktivity,
- CarboVis 701 – pro měření CHSK,
- VisoLid – pro měření NL,
- Ammolyt – pro měření amoniakálního dusíku,
- NitraLyt – pro měření dusičnanového dusíku [36].

Pro vyhodnocení přesnosti on-line monitorovacího zařízení byly realizovány měrné kampaně zaměřené na parametry  $N-NH_4^+$ ,  $N-NO_3^-$ , CHSK, pH a konduktivita, přičemž vzorky odpadní vody byly odebírány z 5 míst - přítok na ČOV, přítok do AN, AN, odtok z AN a odtok z ČOV. Tab. 4.17 znázorňuje, kde jsou vybrané parametry měřeny [36].

Tab. 4.17 – Rozmístění sond pro měření  $N-NH_4^+$ ,  $N-NO_3^-$ , CHSK, konduktivity a pH [36]

Parametr	Přítok na ČOV	Přítok do AN	AN	Odtok z AN	Odtok z ČOV
$N-NH_4^+$	✓	✓	✓	✓	✓
$N-NO_3^-$	×	×	✓	✓	✓
CHSK	✓	×	×	×	✓
Konduktivita	✓	×	×	×	✓
pH	✓	×	×	×	✓

Celkem se jednalo o jednu čtyřdenní kampaň, která proběhla před kalibrací sond, a jednu dvoudenní po kalibraci. Každý den byl odebrán jeden vzorek odpadní vody [36].



---

Po odběru vzorků následovala jejich analýza pomocí klasických analytických metod. Koncentrace CHSK, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se určily spektrofotometricky za použití kyvetových testů Hach. Konduktivita a hodnota pH byly změřeny sondami TetraCon pro konduktivitu a SenTix pro pH napojenými na multiparametr WTW [36].

Získané laboratorní výsledky se porovnal s on-line měřením pomocí korelační analýzy, při níž byl určován koeficient determinace ( $R^2$ ). Korelační analýza se zabývá mírou závislosti náhodných dat a jejím nejčastějším výstupem je korelační koeficient ( $R$ ), který vyjadřuje vzájemný lineární vztah mezi dvěma veličinami. Nabývá hodnot od -1 do 1 s tím, že čím více se jeho absolutní hodnota blíží k jedné, tím těsnější je mezi veličinami vztah. Naopak hodnota nula znamená nezávislost veličin. Někdy není jasně určeno, která veličina je závislá a která nezávislá. Tady u korelačního koeficientu nastává problém, protože lineární regrese X na Y nedává stejný výsledek jako regrese Y na X, z toho důvodu byl zaveden koeficient determinace jako druhá mocnina korelačního koeficientu. Jeho hodnota měří velikost lineárního vztahu mezi veličinami X a Y bez ohledu na jejich závislost. Z jeho definice vyplývá, že nabývá hodnot od 0 do 1. Opět platí, že čím je jeho hodnota vyšší, tím silnější je mezi proměnnými vztah [37]. Pro názornější porovnání výsledků jsem ke koeficientu determinace přidala ještě způsob vyhodnocení měření, který byl použit na ÚČOV Praha, tj. pomocí RSD a odchylky v absolutní hodnotě.

Jak bylo již zmíněno, proběhly dvě měrné kampaně, jejichž cílem bylo také zjistit vliv kalibrace na přesnost měření sond. Jak se dalo očekávat, ve všech případech se kalibrací přesnost měření více či méně zvýšila, proto v další části vynechám výsledky z první měrné kampaně a budu se zabývat pouze daty získanými po kalibraci sond.

## **AMONIAKÁLNÍ DUSÍK**

Přestože koeficient determinace dosahuje na přítoku na ČOV vysoké hodnoty, odchylky měření se pohybují okolo 40 – 50 %. Sonda instalovaná na přítoku do AN je na tom z hlediska odchylek výrazně lépe a téměř splňuje akceptovatelnou hranici 20 % (viz Tab. 4.18). Příčinou nižší přesnosti měření na přítoku do čistírny by mohla být přítomnost většího množství rušivých složek, než se nachází v odpadní vodě odtékající z mechanického stupně čištění, kde se z vody odstraní část rozpuštěných a nerozpuštěných látek.

**Tab. 4.18 – Výsledky měření amoniakálních sond na přítoku na ČOV a do aktivace (po kalibraci) [36]**

Číslo měření	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - přítok na ČOV					N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - přítok do aktivace				
	Senzor [mg/l]	Analyt. metoda Hach [mg/l]	RSD [%]	ABS [mg/l]	R <sup>2</sup>	Senzor [mg/l]	Analyt. metoda Hach [mg/l]	RSD [%]	ABS [mg/l]	R <sup>2</sup>
1	23,9	11,9	47%	12	0,985	12,5	10,2	14%	2,3	0,988
2	24,9	14,3	38%	10,6		12,5	9	23%	3,5	

Výsledky z měření amoniakálního dusíku v AN a na odtoku z ní nebyly pozitivní. Ukázala to nejen směrodatná odchylka, která dokonce překročila hodnotu 100 %, ale i koeficient determinace, jak ukazuje Tab. 4.19. Nicméně, je potřeba vzít v úvahu, že měřicí rozsah použitých kyvetových testů byl 0,4 – 50 mg/l, hodnoty se tak nacházely na jeho dolní hranici, což mohlo vnést do měření značnou nejistotu [36].

**Tab. 4.19 - Výsledky měření amoniakálních sond v AN a na odtoku z AN (po kalibraci) [36]**

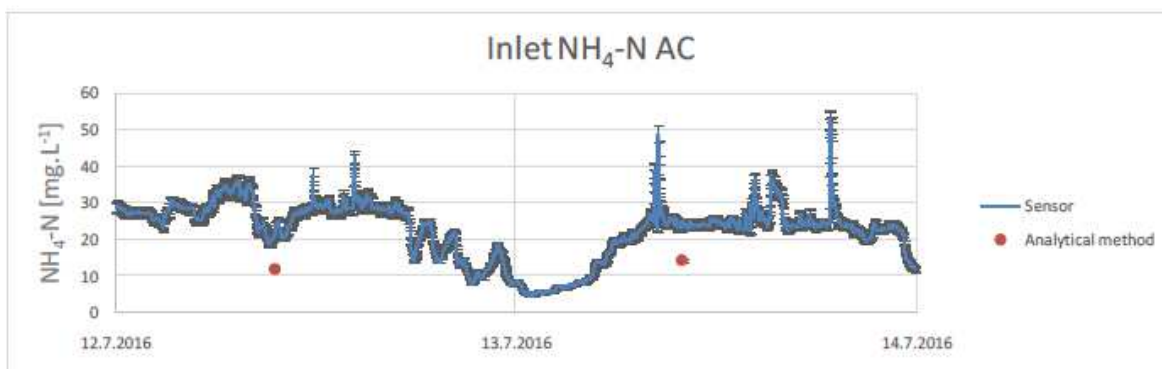
Číslo měření	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - aktivační nádrž					N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - odtok z aktivační nádrže				
	Senzor [mg/l]	Analyt. metoda Hach [mg/l]	RSD [%]	ABS [mg/l]	R <sup>2</sup>	Senzor [mg/l]	Analyt. metoda Hach [mg/l]	RSD [%]	ABS [mg/l]	R <sup>2</sup>
1	0,1	1	116%	0,9	0,534	0,9	0,4	54%	0,5	0,581
2	0,1	0,3	71%	0,2		0,8	0,1	110%	0,7	

Jasným důkazem, že koeficient determinace nevyhodnocuje přesnost měření v tom pravém smyslu, ale jen funkční závislost mezi dvěma veličinami, jsou výsledky z měření na odtoku z ČOV, kdy součinitel nabyl hodnoty rovné 1, ačkoli odchylky byly relativně vysoké (viz Tab. 4.20). Je ale nutné zmínit, že druhý den se naměřená hodnota nacházela pod měřicím rozsahem kyvetových testů.

Tab. 4.20 - Výsledky měření amoniakálních sond na odtoku z ČOV (po kalibraci) [36]

Číslo měření	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - odtok z ČOV				
	Senzor [mg/l]	Analyt. metoda Hach [mg/l]	RSD [%]	ABS [mg/l]	R <sup>2</sup>
1	1,1	1,7	30%	0,6	1
2	0,2	0,3	28%	0,1	

Výsledky z měrných kampaní sice nebyly pro měření amoniakálního dusíku úplně pozitivní, neboť ve většině případů se odchylky nacházely výrazně nad 20 %, ale výstupy z on-line sond naznačují, že jsou schopny zachytit koncentrační výkyvy, jak je patrné z Obr. 4.10. Navíc na nepřesnost měření mohly mít vliv i nízké koncentrace amoniakálního dusíku ve vodě. Některé sondy totiž nemusí být dost citlivé a při stanovování hodnot okolo 1 mg/l a nižších mohou mít problémy. Za takových podmínek je také obtížné provádět kalibrace sond.



Obr. 4.10 - Porovnání on-line měření s analytickým stanovením N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> na přítoku na ČOV (po kalibraci) [36]

## DUSIČNANOVÝ DUSÍK

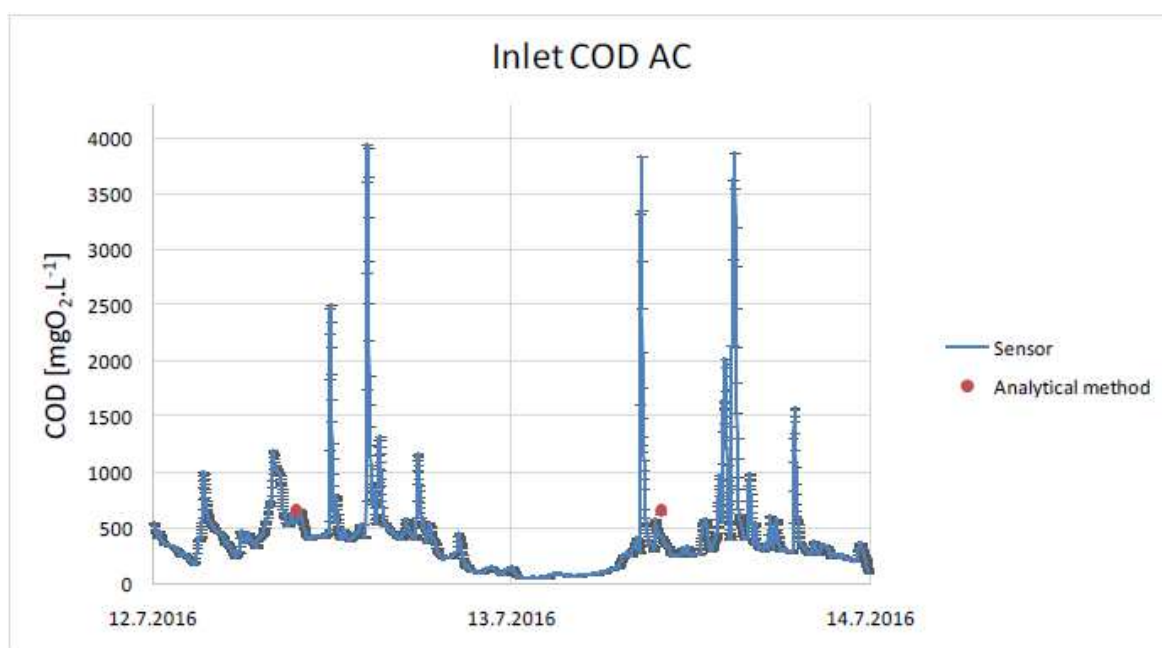
Změny koncentrací dusičnanů v odpadní vodě jsou velmi dynamické, možná to je důvod, proč výsledky získané sondou a kyvetovými testy byly těžko porovnatelné [36]. Zejména při měření dusičnanů v aktivační nádrži, kdy součinitel determinace vyšel pod hodnotu 0,4 (viz Tab. 4.21). Svou roli při měření mohly, stejně jako v případě amoniakálního dusíku, sehrát i nízké koncentrace dusičnanů ve vodě.

Tab. 4.21 - Výsledky z měření dusičnanového dusíku v AN a na odtoku z ČOV (po kalibraci) [36]

Číslo měření	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - aktivační nádrž					N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - odtok z ČOV				
	Senzor [mg/l]	Analyt. metoda Hach [mg/l]	RSD [%]	ABS [mg/l]	R <sup>2</sup>	Senzor [mg/l]	Analyt. metoda Hach [mg/l]	RSD [%]	ABS [mg/l]	R <sup>2</sup>
1	3,9	2,4	34%	1,5	0,357	2,0	2,3	10%	0,3	0,693
2	2,5	5,2	50%	2,7		0,6	1,9	74%	1,3	

## CHEMICKÁ SPOTŘEBA KYSLÍKU

Kyvetovými testy byly na přítoku do ČOV analyzovány vyšší koncentrace CHSK než sondou. Přestože první den kampaně byla odchylka nad 20 % a měření je tak považováno za nedostatečně přesné, i tady platí, že sonda dokáže zachytit výkyvy koncentrací. Obr. 4.11 zobrazuje výstupní data ze sondy na přítoku, která zaznamenala nárůsty koncentrací CHSK způsobené vypouštěním fekálních vozů [36].



Obr. 4.11 - Porovnání on-line měření s analytickým stanovením CHSK na přítoku na ČOV (po kalibraci) [36]

Koeficient R<sup>2</sup> vypovídá o těsnější vazbě mezi daty získanými na odtoku z ČOV než na jejím přítoku, naproti tomu odchylky pohybující se kolem 50 % ukazují na výrazně nižší přesnost měření. Výsledky měření CHSK jsou zobrazeny v Tab. 4.22.

Tab. 4.22 - Výsledky z měření CHSK na přítoku na ČOV a odtoku z ČOV (po kalibraci) [36]

Číslo měření	CHSK – přítok na ČOV					CHSK – odtok z ČOV				
	Senzor [mg/l]	Analyt. metoda Hach [mg/l]	RSD [%]	ABS [mg/l]	R <sup>2</sup>	Senzor [mg/l]	Analyt. metoda Hach [mg/l]	RSD [%]	ABS [mg/l]	R <sup>2</sup>
1	423	650	30%	227	0,945	48	23	50%	25	0,996
2	555	645	11%	90		39	20	45%	19	

## KONDUKTIVITA A HODNOTA PH

Součinitel determinace roven 1, stejně jako odchylky měření nepřesahující hodnotu 3 %, naznačují, že konduktivita nepředstavuje pro on-line monitoring žádný problém. Vyhodnocení je uvedeno v Tab. 4.23.

Tab. 4.23 - Výsledky z měření konduktivity na přítoku na ČOV a odtoku z ČOV (po kalibraci) [36]

Číslo měření	Konduktivita – přítok na ČOV					Konduktivita – odtok z ČOV				
	Senzor [mg/l]	Analyt. metoda Hach [mg/l]	RSD [%]	ABS [mg/l]	R <sup>2</sup>	Senzor [mg/l]	Analyt. metoda Hach [mg/l]	RSD [%]	ABS [mg/l]	R <sup>2</sup>
1	548	530	2%	18	0,999	1083	1081	0,1%	2	1
2	1036	989	3%	47		724	722	0,2%	2	

Obdobně jako konduktivita je na tom i hodnota pH, jak ukazuje Tab. 4.24.

Tab. 4.24 - Výsledky z měření hodnoty pH na přítoku na ČOV a odtoku z ČOV (po kalibraci) [36]

Číslo měření	pH – přítok na ČOV					pH – odtok z ČOV				
	Senzor [mg/l]	Analyt. metoda Hach [mg/l]	RSD [%]	ABS [mg/l]	R <sup>2</sup>	Senzor [mg/l]	Analyt. metoda Hach [mg/l]	RSD [%]	ABS [mg/l]	R <sup>2</sup>
1	6,1	7,1	11%	1,0	1	7,1	7,1	1%	0,1	1
2	7,1	6,8	3%	0,3		7,0	6,8	2%	0,2	

---

## SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ

Výsledky se vesměs shodují s tím, co bylo zjištěno na ÚČOV Praha. Nejvyšší přesnost měření vykazují sondy pro konduktivitu a hodnotu pH. Parametry CHSK a  $\text{N-NO}_3^-$  se i v tomto případě ukázaly jako problematické, stejně jako  $\text{N-NH}_4^+$ , u kterého dosáhla nejlepších výsledků sonda umístěná na přítoku do aktivační nádrže.

Získané poznatky je ale potřeba brát s rezervou s ohledem na nedostatečné množství dat (při malém souboru korelovaných dat může být i poměrně vysoká hodnota součinitele determinace pouze dílem náhody), nízké koncentrace některých parametrů v odpadní vodě, a s tím související ne vždy vhodně zvolený měřicí rozsah kyvetových testů. Vliv na vyhodnocení přesnosti měření měl i vlastní odběr vzorků. Sonda měří v průtočném systému a pro laboratorní analýzu není možné odebrat zcela stejný vzorek odpadní vody. Tento faktor působí vždy a většího významu nabývá právě při nízkých koncentracích sledované složky.

### 4.4.5 ZKUŠENOSTI VE SVĚTĚ

On-line monitoring kvality odpadních vod není předmětem zájmu pouze u nás v České republice, ale i ve světě. Jako důkaz uvádím následující příklad ze Srbska.

#### ON-LINE MONITORING KVALITY OV VE MĚSTĚ NOVI SAD (SRBSKO)

Z důvodu zhoršující se kvality vody v řece Dunaji ve městě Novi Sad v Srbsku byl zahájen průzkum, který měl za cíl zefektivnit výzkum kvality vypouštěných odpadních vod rozvinutím on-line monitorovacího systému. Ten by byl poté použit jako varovný systém a poskytoval informace umožňující včasnou reakci při čisticím procesu k zabránění případné kontaminace recipientu [34].

V rámci výzkumu byl poprvé v srbském městě Novi Sad použit systém kontinuálního on-line monitoringu kvality odpadních vod. Pro měření bylo použito zařízení spectro::lyser od rakouské firmy Scan Messtechnik GmbH, tedy stejný přístroj, který je instalován v monitorovací stanici na ÚČOV Praha. Přístroj v reálném čase měřil parametry znečištění v ukazatelích BSK, CHSK a  $\text{N-NO}_3^-$  [34].

Hlavním cílem studie bylo vyhodnotit přesnost měření spectro::lyseru a dokázat tak, že toto zařízení může být použito jako časově a nákladově efektivní nástroj pro kontinuální

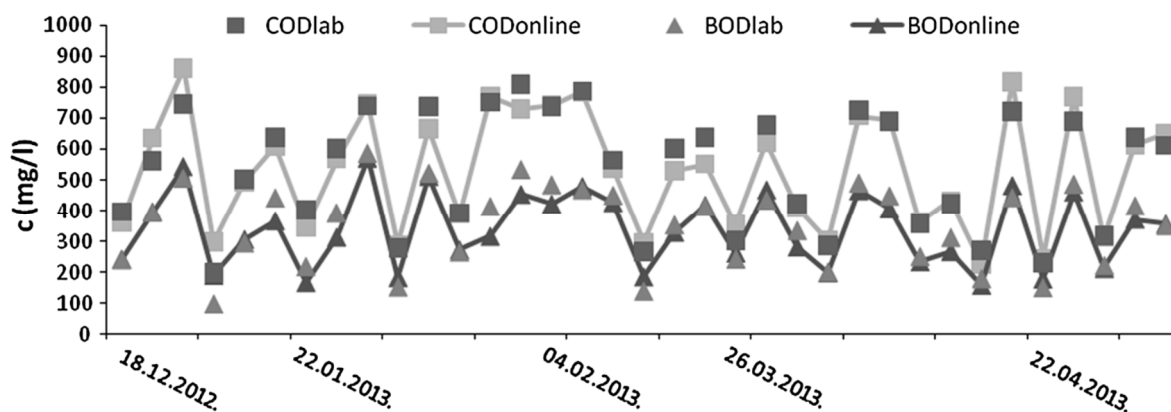
---

on-line monitoring základních fyzikálně-chemických parametrů ve vzorcích odpadní vody. Toho bylo docíleno porovnáním výsledků z přístroje s hodnotami získanými v akreditované laboratoři [34].

Monitorovací přístroj byl instalován na jednom ze čtyř výpustních míst odpadní vody ve městě Novi Sad, odkud bylo vypouštěno největší množství předčištěných průmyslových odpadních vod přímo do recipientu Dunaj. Časový interval měření přístroje byl nastaven na 15 minut. Pro porovnání výsledků bylo realizováno 9 vzorkovacích kampaní v průběhu pěti měsíců, z toho tři kampaně trvaly 24 hodin a šest kampaní bylo 48hodinových. Kampaně probíhaly od prosince 2012 do dubna 2013. Vzorky byly odebírány vždy třikrát za den, a to v časech 6:00, 14:00 a 22:00. Celkem za všechny kampaně bylo tedy odebráno a v laboratoři analyzováno 45 vzorků [34].

Přesnost měření spectro::lyseru byla zjišťována porovnáním dat získanými při on-line monitoringu s výsledky z laboratoře pomocí softwaru IBM SPSS za použití Pearsonova korelačního koeficientu při hladině významnosti 0,01 [34]. Jednalo se tedy o stejný princip porovnání, jaký byl uveden v podkapitole 4.4.4.

Ze statistické analýzy získaných výsledků vyplynul pozitivní korelační vztah mezi on-line měřením a laboratorní analýzou koncentrací CHSK a BSK. Pearsonův korelační koeficient nabyl hodnoty 0,91 pro CHSK a 0,657 pro BSK. Z toho se ukázalo, že lepších výsledků přístroj dosahoval v parametru CHSK. Důvodem byl rozdílný způsob stanovení BSK spectro::lyserem a laboratoří. On-line zařízení měřilo hodnotu BSK v každém časovém intervalu, zatímco v laboratorních podmínkách byla dodržována standartní inkubační doba 5 dní. Výsledky měrných kampaní jsou patrné z Obr. 4.12 [34].



Obr. 4.12 - Porovnání on-line měření s laboratorní analýzou, město Novi Sad (Srbsko) [34]

Kromě ukazatelů CHSK a BSK byl monitorován i  $\text{N-NO}_3^-$ . V tomto případě monitoring nebyl považován za úspěšný. Při všech kampaních byla koncentrace dusičnanů pod detekčním limitem přístroje, z čehož byl vyvozen závěr, že zařízení nebylo dostatečně citlivé pro měření koncentrací dusičnanů [34].

Výsledky průzkumu potvrdili účinnost spectro::lyseru a ten byl díky tomu shledán vhodným pro kontinuální on-line monitoring koncentrací BSK a CHSK v odpadních vodách. Pro detekci koncentrací  $\text{N-NO}_3^-$  se však přístroj neosvědčil [34].

Jak se ukázalo v předchozí podkapitole, není tento způsob vyhodnocení přesnosti měření úplně výmluvný. Vysoké hodnoty koeficientu determinace vypovídají o lineární závislosti mezi daty, ale nemusí nutně znamenat i malé odchylky mezi měřeními. Důkazem je Tab. 4.25, ve které jsou uvedeny součinitele determinace, vypočtené z dat získaných na ÚČOV Praha při jednotlivých měrných kampaních pro parametr CHSK, a k tomu příslušné odchylky měření.

Tab. 4.25 – Porovnání hodnot koeficientů determinace s RSD pro parametr CHSK (ÚČOV Praha)

Měrná kampaň	CHSK	
	$R^2$ [-]	Průměrná RSD [%]
1	0,939	41%
2	0,978	36%
3	0,971	44%
4	0,971	32%
5	0,969	40%



---

## 5 ZÁVĚR

Předmětem diplomové práce bylo vyhodnotit pilotní provoz stanice pro on-line havarijní monitoring kvality odpadních vod na nátoku čerpací stanice horního horizontu ÚČOV Praha. Hlavním cílem bylo posoudit přesnost měření jednotlivých ukazatelů kvality odpadních vod na základě porovnání dat měřených stanicí s výsledky získanými vlastním měřením během realizovaných odběrných kampaní.

Tomu byla v mé práci věnována podkapitola 4.4. Z jejího shrnutí vyplývá, že sondy měří s relativně malými odchylkami. V případě konduktivity a pH se jedná o odchylky v řádu jednotek %. Výjimku tvoří ukazatelé CHSK a  $\text{N-NO}_3^-$ , u kterých sondy ani po zkalibrování zatím stále nevykazují dostatečnou přesnost měření. Vize do budoucna jsou ale pozitivní, získané údaje totiž nasvědčují, že další kalibrace by mohly přinést uspokojivý výsledek. Navíc z výsledků lze konstatovat, že sondy jsou schopny zachytit koncentrační výkyvy a jsou díky tomu pro čistírnu přínosem již nyní. Kromě přesnosti měření jsem se na konci třetí kapitoly zaměřila i na výběr parametrů měřených sondami z hlediska jejich významu pro havarijní monitoring přítoku na ÚČOV. Došla jsem k závěru, že nejdůležitější je pro čistírnu bezpochyby měření CHSK a NL. Monitoring ostatních parametrů na přítoku nemůže být na škodu, nicméně žádný speciální význam v tomto ohledu nemá. Jistým vylepšením by mohlo být doplnění systému o měření amoniakálního dusíku a orthofosforečnanového fosforu.

Druhá část vyhodnocení se týkala analyzátorů těžkých kovů. Jak bylo zmíněno v úvodu práce, stanice byla původně realizována pro čistou vodu. Pro měření v prostředí odpadní vody musela být tedy přizpůsobena. Aby nedocházelo k zanášení, byla do systému zařazena předúprava vzorku na filtrech – tangenciálním a mikrofiltru. Proto byl při měrných kampaních posuzován i vliv filtrů na hodnoty jednotlivých parametrů. Zatímco tangenciální filtr představoval minimální rozdíly ve vzorcích, u mikrofiltru už nastal problém. Ukázalo se, že velikost pórů mikrofiltru je tak malá, že se na něm zachytí velká část těžkých kovů, v průměru 40 % Cr, 59 % Cu, 69 % Hg a až 73 % Cd, pouze Ni se zdá být předúpravou vzorku významně neovlivněn. Pokud bychom chtěli mít představu o skutečném znečištění vodního prostředí kovy, nestačila by tedy pouhá analýza kapalně fáze po filtraci, ale musely by se průběžně analyzovat i látky zachycené na mikrofiltru, resp. na filtrech. Analyzátoři tak vykazují velmi nízké, většinou až nulové

---

koncentrace kovů. K tomu již od začátku zkušebního provozu přetrvávají problémy s automatickými kalibracemi analyzátorů, kdy nelze u některých kovů dosáhnout hodnoty kalibračního koeficientu v požadovaném rozmezí. Provozovatel má v současnosti zásoby spotřebního materiálu na provoz analyzátorů těžkých kovů zhruba na jeden rok. Někjaký čas tak nejspíše zůstanou v chodu. Co se s nimi stane potom, či zda bude doplněn on-line monitoring na zbývajících nátokových místech na ÚČOV, bude patrně součástí další etapy řešení.

Při vypracovávání diplomové práce jsem načerpala mnoho nových informací o on-line monitoringu a vůbec o čistírnách odpadních vod a o problémech, se kterými se při svém provozu musí potýkat. Jako velice přínosné hodnotím především možnost porovnat mé zkušenosti s monitoringem kvality odpadních vod s poznatky získanými na jiných čistírnách odpadních vod u nás a v zahraničí.

---

## 6 SEZNAM LITERATURY A PODKLADŮ

- [1] HACH LANGE s.r.o. *Pracovní postup: LCK514 / LCK 514 CHSK - Chemická spotřeba kyslíku*. Praha, 2013. Dostupné také z:  
<http://cz.hach.com/chsk-kyvetovy-test-100-2-000-mg-l-o-sub-2-sub/product-downloads?id=25651592774&callback=qs>
- [2] HACH LANGE s.r.o. *Pracovní postup: LCK339 Dusičnany*. Praha, 2013. Dostupné také z:  
<http://cz.hach.com/dusicnany-kyvetovy-test-0-23-13-5-mg-l-no-sub-3-sub-n/product-downloads?id=25651613336&callback=qs>
- [3] ČSN EN 872. *Jakost vod - Stanovení nerozpuštěných látek - Metoda filtrace filtrem ze skleněných vláken*. Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [4] UNSWORTH, J. RESIDUE ANALYTICAL METHODS. *IUPAC* [online]. 7th April 2010 [cit. 2016-09-11]. Dostupné z:  
[http://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com\\_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=7&sobi2Id=13&Itemid=22](http://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=7&sobi2Id=13&Itemid=22)
- [5] HRUBÝ, T., SRB, M., ČECH, P., ROSYPALOVÁ, H. a SÝKORA, P. *Havárie ÚČOV Praha způsobená nelegálním vypouštěním na stokové síti – zkušenosti a poznatky z řešení*. Praha, 2015.
- [6] PRAŽSKÁ VODOHOSPODÁŘSKÁ SPOLEČNOST a.s. *Kanalizační řád: kanalizace pro veřejnou potřebu v povodí Ústřední čistírny odpadních vod Praha*. Praha, 2015. Dostupné také z:  
[http://www.pvs.cz/files/pro-zakazniky/krucov\\_2015.pdf](http://www.pvs.cz/files/pro-zakazniky/krucov_2015.pdf)
- [7] S::CAN MESSTECHNIK GmbH. *Manuál: con::cube V1.0*. Vienna, 2011.
- [8] S::CAN MESSTECHNIK GmbH. *Prevádzkový manuál: condu::lyser V2*. Vienna, 2011.
- [9] S::CAN MESSTECHNIK GmbH. *Manuál: Spektrometrická sonda V2*. Vienna, 2011.
- [10] S::CAN MESSTECHNIK GmbH. *Prevádzkový manuál: pH::lyser/redo::lyser V2*. Vienna, 2011.
- [11] S::CAN MESSTECHNIK GmbH. *Prevádzkový manuál: oxi::lyser V1*. Vienna, 2011.
- [12] MAXX MESS UND PROBENAHEMETECHNIK GmbH. *Prevádzkový manuál: Vzorkovač vody: MAXX SP5 S /-B /-M /-F /-A /-MS*. Rangendingen, 2012.

- 
- [13] ISTRAN, s.r.o. *Manual: EcaMon SaFIA (Cr(VI)-Ni-Cd)*. Bratislava.
- [14] ISTRAN, s.r.o. *Manual: EcaMon SaFIA (Hg-Cu-As)*. Bratislava.
- [15] PRAŽSKÉ VODOVODY A KANALIZACE, a.s. *Provozní řád stanice pro on-line monitoring znečištění na nátoku ÚČOV*. Praha, 2016.
- [16] Zákon, kterým se mění zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), ve znění pozdějších předpisů, a zákon č. 200/1990 Sb., o přestupcích, ve znění pozdějších předpisů. In: *Sbírka zákonů*. Česká Republika, 2010, částka 53, 150 / 2010.
- [17] Zákon o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon). In: *Sbírka zákonů*. Česká Republika, 2001, 254/2001.
- [18] NYPL, V. a SYNÁČKOVÁ, M. *Zdravotně inženýrské stavby 30: stokování*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1998. ISBN 80-010-1729-X.
- [19] PITTER, P. *Hydrochemie*. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [20] BINDZAR, J. *Základy úpravy a čištění vod*. Vydání první. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2011. ISBN 978-80-7080-729-3.
- [21] HLAVÍNEK, P., MIČÍN, J. a PRAX, P. *Příručka stokování a čištění*. Vyd. 1. Brno: NOEL 2000, c2001. ISBN 80-860-2030-4.
- [22] HORÁKOVÁ, M. *Analytika vody*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000. ISBN 80-708-0391-6.
- [23] *Řešení extrémních požadavků na čištění odpadních vod: Blansko 24. - 25. 2. 2011*. 1. Brno: Tribun EU, 2011, 176 s. ISBN 978-80-7399-286-6.
- [24] *Řešení extrémních požadavků na čištění odpadních vod: Blansko 21. - 22. 2. 2013*. 1. Brno: Tribun EU, 2013, 184 s.
- [25] *Řešení extrémních požadavků na čištění odpadních vod: Boskovice 2007*. 2007.
- [26] HORÁKOVÁ, M., LISCHKE, P. a GRÜNWARD, A. *Chemické a fyzikální metody analýzy vody*. 2. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989.
- [27] CALMANO, W., HONG, J. a FÖRSTNER, U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Sci. and Tech.* 1993, **28**(8-9), 14.
- [28] ANDERSON, B. C., BELL, T., HODSON, P., MARSALEK J. and WATT, W. E. Accumulation of Trace Metals in Freshwater Invertebrates in Stormwater

---

Management Facilities. *Water Quality Research Journal of Canada*. 2004, **39**(4), 362-373. Dostupné také z:

[http://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/32445911/Accumulation\\_HN\\_in\\_invertebrates.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAJ56TQJRTWSMTNPEA&Expires=1479236692&Signature=KIDx5f4T%2F2Zu684kePFCWa0tJkI%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DAccumulation\\_of\\_Trace\\_Metals\\_in\\_Fresh\\_wat.pdf](http://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/32445911/Accumulation_HN_in_invertebrates.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAJ56TQJRTWSMTNPEA&Expires=1479236692&Signature=KIDx5f4T%2F2Zu684kePFCWa0tJkI%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DAccumulation_of_Trace_Metals_in_Fresh_wat.pdf)

- [29] ISTRAN, s.r.o. *Manuál: Termický mineralizátor TD-40*. Bratislava.
- [30] SLAVÍČKOVÁ, K. a SLAVÍČEK, M. *Vodní hospodářství obcí 1: úprava a čištění vody*. 2., přeprac. vyd. V Praze: České vysoké učení technické, 2013. ISBN 978-80-01-05390-4.
- [31] HENZE, M. *Biological wastewater treatment: principles, modelling and design*. London: IWA Pub., 2008. ISBN 978-184-3391-883.
- [32] LESLIE GRADY JR., C. P. et al. *Biological wastewater treatment*. 3rd ed. Boca Raton, FL [etc.]: CRC Press, 2011. ISBN 18-433-9342-5.
- [33] Interní materiály ÚČOV Praha a firmy Pražské vodovody a kanalizace a.s.
- [34] MIHAJLOVIĆ, I., PAP, S., SREMAČKI, M., BRBORIĆ, M., BABUNSKI, D. a ĐOGO, M. Comparison of Spectrolyser Device Measurements with Standard Analysis of Wastewater Samples in Novi Sad, Serbia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 2014, **93**(3), 354-359 [cit. 2016-11-27]. DOI: 10.1007/s00128-014-1323-5. ISSN 0007-4861. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00128-014-1323-5>
- [35] HACH LANGE s.r.o. *Optické měření koncentrace kyslíku ve vodách*. Düsseldorf.
- [36] BOŠNJAK, I. *Evaluation of efficiency of biochemical processes at WWTP using standard analytical methods and on-line measurements*. Zagreb, 2016. Master Thesis.
- [37] KEMEL, M. *Klimatologie, meteorologie, hydrologie*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1996. ISBN 80-010-1456-8.
- [38] Atomová absorpční spektrometrie. In: *Datový standard MZ ČR: Webové služby pro distribuci číselníků datového standardu, DTD a schemat* [online]. 2016 [cit. 2016-12-12]. Dostupné z: <http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD/hypertext/JVABL.htm>

- 
- [39] Stanovení těžkých kovů ve vodách pomocí AAS, rozpouštěcí voltametrie a chronopotenciometrie. In: *Katedra analytické chemie - UP Olomouc* [online]. Olomouc, ©2008 [cit. 2016-12-12]. Dostupné z:  
<http://ach.upol.cz/user-files/files/achzp-4.pdf>
- [40] Podmínky ovlivňující funkčnost a bezproblémový provoz biologických ČOV. *TZB-info* [online]. ©2001-2016 [cit. 2016-12-12]. Dostupné z:  
<http://www.tzb-info.cz/2876-podminky-ovlivnujici-funkcnost-a-bezproblemovy-provoz-biologickych-cov>
- [41] HARTIG, J., KELBICH, P., RÝZNAROVÁ, I., HOLANOVÁ, A., NÁBĚLKOVÁ J. a SÝKORA, P. 2016. *Pilotní provoz stanice pro komplexní havarijný monitoring přítoku odpadních vod na ÚČOV Praha*. Praha.

---

## 7 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 4.1 - Výron kalu z VN7 [5] .....	43
Obr. 4.2 – Umístění monitorovací stanice .....	44
Obr. 4.3 - Umístění ponorného kalového čerpadla s ochranným košem.....	45
Obr. 4.4 – Rozmístění ponorných sond a senzorů, retenční nádoby s mikrofiltrem a tangenciálního filtru.....	46
Obr. 4.5 – Analyzátory těžkých kovů s termickým mineralizátorem.....	46
Obr. 4.6 – Řešení interiéru monitorovací stanice .....	48
Obr. 4.7 - Řídicí jednotka con::cube.....	49
Obr. 4.8 – Ovlivnění měření rozpuštěného kyslíku manipulacemi při odběrech vzorků....	60
Obr. 4.9 - Koncentrace rozpuštěného kyslíku ze dne 19. 8. 2016.....	68
Obr. 4.10 - Porovnání on-line měření s analytickým stanovením N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> na přítoku na ČOV (po kalibraci) [36].....	75
Obr. 4.11 - Porovnání on-line měření s analytickým stanovením CHSK na přítoku na ČOV (po kalibraci) [36].....	76

---

## 8 SEZNAM TABULEK

Tab. 3.1 - Charakter znečišťujících látek v odpadních vodách [20].....	12
Tab. 3.2 - Limity znečištění pro souhrnnou skupinu znečišťovatelů do jednotné a splaškové kanalizace (ÚČOV Praha, 2015) [6].....	14
Tab. 3.3 - Limity znečištění pro souhrnnou skupinu znečišťovatelů do srážkové kanalizace (ÚČOV Praha, 2015) [6] .....	16
Tab. 3.4 - Průměrné koncentrace hlavních forem fosforu v zahraničních městských odpadních vodách s nízkým podílem průmyslových odpadních vod [31] .....	34
Tab. 4.1 – Vyhodnocení měrných kampaní před kalibrační stanice – CHSK.....	57
Tab. 4.2 - Vyhodnocení měrných kampaní před kalibrační stanice – N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	58
Tab. 4.3 - Vyhodnocení měrných kampaní před kalibrační stanice – konduktivita.....	58
Tab. 4.4 - Vyhodnocení měrných kampaní před kalibrační stanice – hodnota pH .....	58
Tab. 4.5 - Vyhodnocení měrných kampaní před kalibrační stanice – NL.....	59
Tab. 4.6 - Vyhodnocení měrných kampaní před kalibrační stanice – DO .....	60
Tab. 4.7 - Průměrné odchylky měření stanice od laboratoře za první tři kampaně.....	61
Tab. 4.8 - Vyhodnocení měrných kampaní po kalibraci stanice ze dne 19. 8. – CHSK, N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , DO .....	61
Tab. 4.9 - Vyhodnocení měrných kampaní po kalibraci stanice ze dne 19. 8. – konduktivita, NL, hodnota pH.....	62
Tab. 4.10 - Vyhodnocení měrných kampaní po kalibraci stanice ze dne 3. 11. – CHSK, N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , DO .....	62
Tab. 4.11 - Vyhodnocení měrných kampaní po kalibraci stanice ze dne 3. 11. – konduktivita, NL, hodnota pH.....	63
Tab. 4.12 - Porovnání ukazatelů CHSK, N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a NL ve vzorcích typu A a B.....	63
Tab. 4.13 - Vyhodnocení měrných kampaní – Cr .....	65
Tab. 4.14 - Vyhodnocení měrných kampaní – průměrné koncentrace těžkých kovů .....	65
Tab. 4.15 - Porovnání průměrných koncentrací těžkých kovů v surové vodě s limity dle KŘ [6] .....	66
Tab. 4.16 - Výsledky chemického rozboru dusíkatých sloučenin v městských odpadních vodách přítékajících na ČOV v Přerově, Praze, Mělníce a v Brně [19].....	69
Tab. 4.17 – Rozmístění sond pro měření N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CHSK, konduktivity a pH [36] .....	72



---

Tab. 4.18 – Výsledky měření amoniakálních sond na přítoku na ČOV a do aktivace (po kalibraci) [36].....	74
Tab. 4.19 - Výsledky měření amoniakálních sond v AN a na odtoku z AN (po kalibraci) [36] .....	74
Tab. 4.20 - Výsledky měření amoniakálních sond na odtoku z ČOV (po kalibraci) [36]...	75
Tab. 4.21 - Výsledky z měření dusičnanového dusíku v AN a na odtoku z ČOV (po kalibraci) [36].....	76
Tab. 4.22 - Výsledky z měření CHSK na přítoku na ČOV a odtoku z ČOV (po kalibraci) [36] .....	77
Tab. 4.23 - Výsledky z měření konduktivity na přítoku na ČOV a odtoku z ČOV (po kalibraci) [36].....	77
Tab. 4.24 - Výsledky z měření hodnoty pH na přítoku na ČOV a odtoku z ČOV (po kalibraci) [36].....	77
Tab. 4.25 – Porovnání hodnot koeficientů determinace s RSD pro parametr CHSK (ÚČOV Praha).....	80

---

## 9 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 - Analyzátory těžkých kovů - Cd - měrné kampaně 15. 6. a 30. 6.....	91
Příloha 2 - Analyzátory těžkých kovů - Cd - měrné kampaně 7. 7. a 19. 8.....	91
Příloha 3 - Analyzátory těžkých kovů - Cr - měrné kampaně 15. 6. a 30. 6. ....	91
Příloha 4 - Analyzátory těžkých kovů - Cr - měrné kampaně 7. 7. a 19. 8. ....	91
Příloha 5 - Analyzátory těžkých kovů - Cu - měrné kampaně 15. 6. a 30. 6.....	92
Příloha 6 - Analyzátory těžkých kovů - Cu - měrné kampaně 7. 7. a 19. 8.....	92
Příloha 7 - Analyzátory těžkých kovů - Hg - měrné kampaně 15. 6. a 30. 6. ....	92
Příloha 8 - Analyzátory těžkých kovů - Hg - měrné kampaně 7. 7. a 19. 8. ....	92
Příloha 9 - Analyzátory těžkých kovů - Ni - měrné kampaně 15. 6. a 30. 6. ....	93
Příloha 10 - Analyzátory těžkých kovů - Ni - měrné kampaně 7. 7. a 19. 8. ....	93
Příloha 11 – Nádrž na užitkovou vodu s čerpadlem.....	93
Příloha 12 - Kompresor zajišťující profuk tangenciálního filtru.....	94
Příloha 13 - Vlevo řídící jednotka, vpravo skříňka s kompresorem pro profuk sond .....	94
Příloha 14 - Umístění tangenciálního filtru a odběrných míst pro surovou vodu a vodu přefiltrovanou přes tangenciální filtr .....	95
Příloha 15 - Odběrné místo pro vodu přefiltrovanou přes mikrofiltr .....	95

**Příloha 1 - Analyzátory těžkých kovů - Cd - měrné kampaně 15. 6. a 30. 6.**

Čas [hod]	Cd - 15. 6. [µg/l]				Cd - 30. 6. [µg/l]			
	A	B	C	Stanice	A	B	C	Stanice
8	0,069	0,066	0,000	-	0,000	0,000	0,000	-
9	0,028	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,023	0,027	0,000	-	0,000	0,000	0,000	-
11	0,025	0,027	0,010	0,000	0,069	0,062	0,000	0,000
12	0,054	0,042	0,002	-	0,000	0,000	0,000	-
13	0,066	0,135	0,000	0,001	0,007	0,000	0,000	0,000

**Příloha 2 - Analyzátory těžkých kovů - Cd - měrné kampaně 7. 7. a 19. 8.**

Čas [hod]	Cd - 7. 7. [µg/l]				Cd - 19. 8. [µg/l]			
	A	B	C	Stanice	A	B	C	Stanice
8	0,069	0,081	0,017	-	0,016	0,094	0,058	-
9	0,031	0,021	0,010	0,000	0,020	0,041	0,035	0,018
10	0,026	0,032	0,000	-	0,029	0,045	0,019	-
11	0,064	0,060	0,000	0,005	0,026	0,042	0,019	0,040
12	0,035	0,049	0,000	-	0,025	0,031	0,000	-
13	0,050	0,026	0,001	0,016	0,037	0,051	0,009	0,026

**Příloha 3 - Analyzátory těžkých kovů - Cr - měrné kampaně 15. 6. a 30. 6.**

Čas [hod]	Cr - 15. 6. [µg/l]				Cr - 30. 6. [µg/l]			
	A	B	C	Stanice	A	B	C	Stanice
8	4,52	3,62	3,24	-	7,73	9,60	2,65	-
9	2,70	2,43	3,46	21,0	7,22	5,23	3,96	42,0
10	3,14	3,66	1,53	-	7,69	5,44	3,39	-
11	2,02	3,51	1,49	22,0	14,31	11,93	1,94	42,0
12	5,02	10,32	3,90	-	11,39	10,76	1,80	-
13	4,53	5,74	1,72	19,0	11,72	12,07	5,10	42,0

**Příloha 4 - Analyzátory těžkých kovů - Cr - měrné kampaně 7. 7. a 19. 8.**

Čas [hod]	Cr - 7. 7. [µg/l]				Cr - 19. 8. [µg/l]			
	A	B	C	Stanice	A	B	C	Stanice
8	3,67	13,28	1,77	-	2,08	11,69	1,30	-
9	4,27	4,71	1,23	84,0	3,00	4,33	1,27	227,0
10	2,90	4,47	3,64	-	3,12	2,76	1,21	-
11	3,28	3,90	0,83	83,0	4,07	4,71	2,21	278,0

<b>12</b>	3,17	3,53	0,93	-	3,44	2,70	4,30	-
<b>13</b>	3,21	3,35	1,42	88,0	3,10	3,16	2,26	140,0

**Příloha 5 - Analyzátory těžkých kovů - Cu - měrné kampaně 15. 6. a 30. 6.**

Čas [hod]	Cu - 15. 6. [µg/l]				Cu - 30. 6. [µg/l]			
	A	B	C	Stanice	A	B	C	Stanice
<b>8</b>	37,47	24,83	3,68	-	21,71	23,47	8,92	-
<b>9</b>	42,54	31,64	0,84	-	12,07	13,68	8,50	-
<b>10</b>	30,06	7,81	2,31	-	24,45	14,80	5,87	-
<b>11</b>	36,62	41,50	3,69	-	64,50	64,44	1,74	-
<b>12</b>	49,39	13,07	8,87	-	17,20	10,01	6,97	-
<b>13</b>	38,81	10,07	2,00	-	54,13	17,15	8,52	-

**Příloha 6 - Analyzátory těžkých kovů - Cu - měrné kampaně 7. 7. a 19. 8.**

Čas [hod]	Cu - 7. 7. [µg/l]				Cu - 19. 8. [µg/l]			
	A	B	C	Stanice	A	B	C	Stanice
<b>8</b>	3,57	6,66	2,47	-	14,49	8,44	71,54	-
<b>9</b>	4,42	7,59	0,12	-	23,18	21,86	22,54	-
<b>10</b>	10,28	6,76	0,14	-	26,67	21,08	21,21	-
<b>11</b>	9,44	9,25	0,15	-	22,42	13,20	12,95	-
<b>12</b>	10,21	5,39	1,08	-	17,53	12,44	7,39	-
<b>13</b>	7,22	5,73	3,19	-	13,77	10,52	7,96	-

**Příloha 7 - Analyzátory těžkých kovů - Hg - měrné kampaně 15. 6. a 30. 6.**

Čas [hod]	Hg - 15. 6. [µg/l]				Hg - 30. 6. [µg/l]			
	A	B	C	Stanice	A	B	C	Stanice
<b>8</b>	0,20	0,23	0,06	-	1,20	0,05	0,09	-
<b>9</b>	0,10	0,33	0,00	-	0,62	0,03	0,07	-
<b>10</b>	0,05	0,31	0,00	-	0,29	0,11	0,11	-
<b>11</b>	0,12	0,07	0,06	-	0,20	0,17	0,09	-
<b>12</b>	0,01	0,47	0,03	-	0,04	0,11	0,13	-
<b>13</b>	0,45	0,09	0,00	-	0,06	0,16	0,12	-

**Příloha 8 - Analyzátory těžkých kovů - Hg - měrné kampaně 7. 7. a 19. 8.**

Čas [hod]	Hg - 7. 7. [µg/l]				Hg - 19. 8. [µg/l]			
	A	B	C	Stanice	A	B	C	Stanice
<b>8</b>	0,12	0,29	0,24	-	1,13	0,22	0,12	-
<b>9</b>	0,79	0,24	0,09	-	0,4	0,37	0,11	-

10	0,20	0,20	0,30	-	0,50	0,27	0,10	-
11	0,38	0,15	0,33	-	0,38	0,23	0,13	-
12	0,17	0,31	0,10	-	0,33	0,39	0,14	-
13	0,25	0,30	0,03	-	0,22	0,40	0,20	-

**Příloha 9 - Analyzátoři těžkých kovů - Ni - měrné kampaně 15. 6. a 30. 6.**

Čas [hod]	Ni - 15. 6. [µg/l]				Ni - 30. 6. [µg/l]			
	A	B	C	Stanice	A	B	C	Stanice
8	4,05	8,28	14,30	-	11,26	24,75	17,22	-
9	3,13	2,64	1,62	0,00	12,29	9,31	15,83	0,00
10	2,49	5,09	5,32	-	13,20	12,82	10,03	-
11	5,87	4,25	4,20	0,00	24,27	21,04	10,12	34,00
12	5,86	7,29	9,12	-	14,73	12,40	8,80	-
13	7,18	3,14	5,58	0,00	16,93	9,47	15,38	0,00

**Příloha 10 - Analyzátoři těžkých kovů - Ni - měrné kampaně 7. 7. a 19. 8.**

Čas [hod]	Ni - 7. 7. [µg/l]				Ni - 19. 8. [µg/l]			
	A	B	C	Stanice	A	B	C	Stanice
8	19,13	31,60	10,01	-	4,13	16,55	13,68	-
9	14,50	17,06	2,73	0,00	11,91	10,62	28,79	0,00
10	12,63	15,26	5,02	-	6,69	7,54	33,56	-
11	11,00	12,76	5,05	0,00	5,82	6,15	42,02	0,00
12	7,65	8,38	8,63	-	13,88	11,72	80,07	-
13	6,80	5,86	12,72	0,00	10,44	7,22	26,03	0,00

**Příloha 11 – Nádrž na užitkovou vodu s čerpadlem**



---

**Příloha 12 - Kompresor zajišťující profuk tangenciálního filtru**

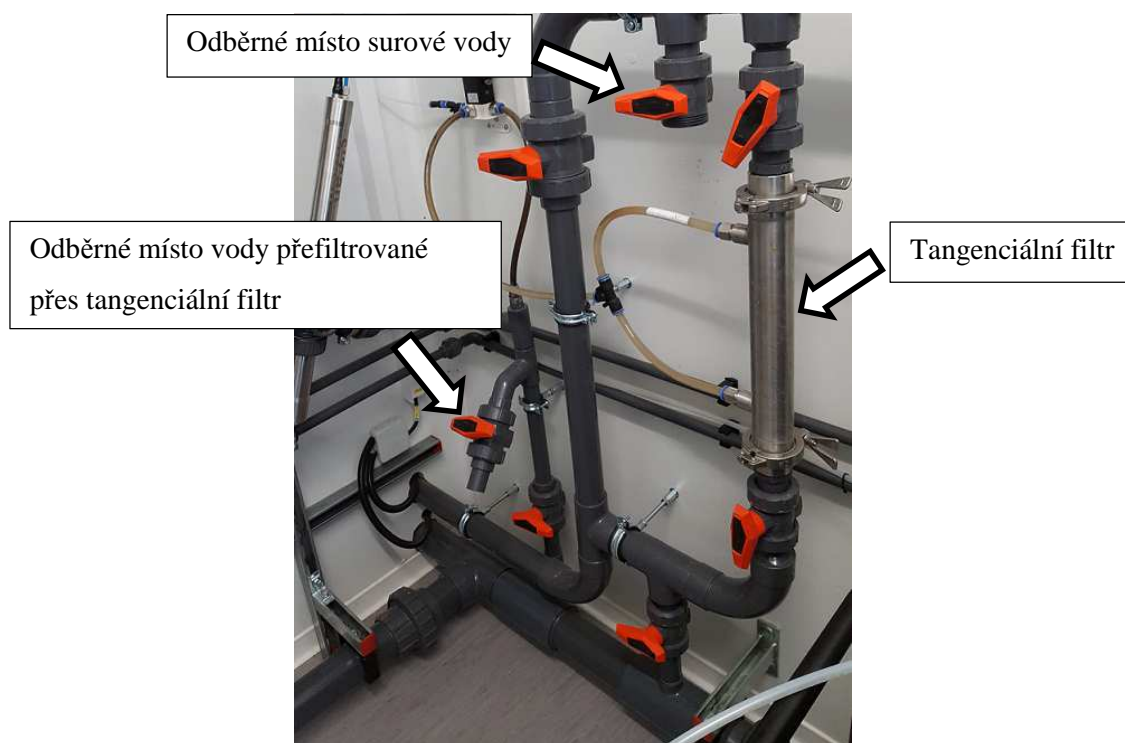


**Příloha 13 - Vlevo řídicí jednotka, vpravo skříňka s kompresorem pro profuk sond**



---

**Příloha 14 - Umístění tangenciálního filtru a odběrných míst pro surovou vodu a vodu přefiltrovanou přes tangenciální filtr**



**Příloha 15 - Odběrné místo pro vodu přefiltrovanou přes mikrofiltr**

