

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **30.06.2010**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.02.2012**
(Věstník č. 7/2012)

(21) Číslo dokumentu:

2010-518

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C02F 1/46 (2006.01)

C02F 101/36 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Eco Fuel Laboratories s. r. o., Praha 2, CZ

(72) Původce:

Kaštánek Petr Ing. Ph.D., Praha 2, CZ

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Integrovaná jednotka pro odstraňování
pesticidů, farmaceutických produktů a
produktů osobní péče, zejména pak s
vlastnostmi endokrinních disruptorů z
kontaminovaných vod**

(57) Anotace:

Vynález se týká zařízení, ve kterém jsou dekontaminovány vody, znečištěné zdravotně nebezpečnými organickými látkami, jako jsou například pesticidy, herbicidy, ropné produkty, polyaromatické látky, rezidua produktů osobní péče a jiné chemické látky, ale i různé farmaceutické přípravky, jako jsou hormony a léčiva, které se dostaly z životního prostředí do odpadních vod, vykazují často vlastnosti endokrinních disruptorů. Integrovanou jednotku tvoří soubor vzájemně propojených zařízení, ve kterých probíhají postupně operace, kterými jsou reduktivní dehalogenace v elektrickém poli, pokročilá oxidace tzv. hydroxylovými ionty v elektrickém poli a adsorpce těchto látek, zejména z kontaminovaných vod určených jako zdroje pitné vody.

Integrovaná jednotka pro odstraňování pesticidů, farmaceutických produktů a produktů osobní péče, zejména pak s vlastnostmi endokrinních disruptorů, z kontaminovaných vod

Oblast techniky

Vynález se týká zařízení, ve kterém jsou dekontaminovány vody, znečištěné zdravotně nebezpečnými organickými látkami, jako jsou například různé pesticidy, herbicidy, ropné produkty, polyaromatické látky, rezidua produktů osobní péče a jiné chemické látky, ale i různé farmaceutické přípravky, jako jsou hormony a léčiva, které se dostaly z životního prostředí do odpadních vod, a které není možné současnými a běžnými biologickými způsoby, užívanými např. v čističkách odpadních vod anebo ze zdrojů vod pro pitné účely, odstranit. Takové vody, které obsahují látky vykazující často vlastnosti endokrinních disruptorů jsou podle našeho vynálezu těchto látek zbavovány fyzikálně-chemickými metodami, které jsou realizovány v integrované jednotce. Integrovanou jednotku tvoří soubor vzájemně propojených zařízení, ve kterých probíhají postupně operace, kterými jsou reduktivní dehalogenace v elektrickém poli, pokročilá oxidace tzv. hydroxylovými ionty v elektrickém poli a adsorpce těchto látek, zejména z kontaminovaných vod určených jako zdroje pitné vody.

Dosavadní stav techniky

Nedostatek pitné vody je značný problém, zejména v aridních a semi-aridních oblastech, ale začíná se projevovat i v našich zeměpisných šířkách. Rostoucí problémy v zásobování čistou pitnou vodou a její rostoucí spotřeba stále více nutí využívat k výrobě pitné vody i odpadní a povrchové vody. Dostáváme se tak k nutnosti řešit řadu problémů s touto skutečností spojených, zejména řešit odstranění nebezpečných látek, zejména pesticidů, farmaceutických produktů a produktů osobní péče, které se ve stále se zvyšující míře v takových vodách vyskytují.

Během posledních let v důsledku širokého užívání pesticidů v zemědělství, vzrostlo výrazně jejich množství ve vodách. Dnes představují hlavní polutant vodního prostředí a jejich přítomnost zde je závažná vzhledem k jejich toxicitě vůči živým organismům. Počet různých pesticidů jde dnes do stovek a jsou ročně aplikovány v obrovských objemech. Například malathion je spotřebováván v množstvích řádově 25×10^6 kg/rok, atrazinu je dodáváno do životního prostředí ročně přes 90×10^6 kg. Důsledkem jsou vysoké hladiny pesticidů v podzemních vodách, např. v USA se pohybují v rozmezí 0,1-0,3 mikrogramů/l, podobně v Evropě (0,03-0,5 mikrogramů/l. Obecně rozdělujeme

pesticidy na neperzistentní a perzistentní, kdy rozhoduje, zda je daný pesticid v reálném čase, například ve dnech a týdnech, spontánně degradovatelný v životním prostředí. Například za perzistentní látky považujeme DDT, aldrin, dieldrin, chlordan, za neperzistentní pak například methoxychlor, sevin, malathion a lindan.

Předmětem zájmu jsou spíše perzistentní pesticidy, protože tím, že přetrvávají v prostředí, mají vyšší příležitost ke kontaktům s živými organismy. Některé pesticidy, spolu s farmaceutickými produkty a produkty osobní péče, mají vlastnosti tzv. endokrinních disruptorů. Podle Stockholmské konvence patří mezi ostře sledované nebezpečné látky řada pesticidů, zejména:

Chlordekon, chlorovaný polycyklický keton o chemickém vzorci $C_{10}Cl_{10}O$ (1,1a,3,3a,4,5,5a,5b,6-decachloro octahydro-2H-1,3,4 (methanetriyl)cyclobuta[cd]-pentalen-2-one), aldrin ($C_{12}H_8Cl_6$), chlordan ($C_{10}H_6Cl_8$), DDT ($C_{14}H_9Cl_5$), dieldrin ($C_{12}H_8Cl_6O$ – 1,2,3,4,10,10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a, 5,6,7,8, 8a-octahydro-1,4,5,8-dimethanonafalen), endrin ($C_{12}H_8Cl_6O$ -(1aR,2S,2aS,3S,6R,6aR,7R,7aS)-3,4,5,6,9,9-hexachlor-1a,2,2a,3,6,6a,7,7a-oktahydro-2,7:3,6-dimethannafto[2,3-b]oxiren), HCB (C_6Cl_6), HCH, resp. γ -HCH ($C_6H_6Cl_6$), heptachlor ($C_{10}H_5Cl_7$), hexabromobifenyl ($C_{12}H_6Br_6$), mirex ($C_{10}Cl_{12}$ – pomalou oxidací z něj vzniká chloredekan), taxafen (směs asi 200 organických sloučenin odvozených při chloraci kampénu, sumárních vzorců $C_{10}H_{11}Cl_5$ až $C_{10}H_{11}Cl_{12}$) a PCB (polychlorované bifenylly, komerční výrobky představují směsi s různým obsahem Cl v molekule bifenylu, nejčastěji s převahou 3-4 atomů Cl, nebo 6 atomů Cl).

Používání těchto látek je dnes zakázáno, ale protože se v nedávné minulosti hojně používaly, stále ještě z kontaminovaných půd transferují do životního prostředí. Na rozdíl od např. PCB, s takovými látkami, jako jsou polybromované bifenyl ethéry (PBDE) jsme kontaktováni v každodenním styku, a i při jejich nepatrné rozpustnosti se různými cestami dostávají do potravinových řetězců a do orgánů živých organismů. Často v orgánech živočichů mění jejich funkce, což je zvláště nebezpečné, jestliže ovlivňují endokrinní systém. Mluvíme pak o tzv. endokrinních disruptorech.

Endokrinní disruptory jsou tedy látky, které účinkují jako hormony v endokrinním systému a narušují fyziologické funkce endogenních hormonů. Za tyto disruptory jsou považovány např. nonylfenol, některé ftaláty, již zmíněné PBDE, bisfenol A, z uvedených pesticidů atrazin a chlordekon. Napodobují působení přirozeně produkovaných hormonů, např. estrogenu, čímž vyvolávají obdobné reakce v těle, zamezují působení běžných hormonů, např. PBDE hormonů štítné žlázy, čímž zamezují jejich působení, ovlivňují syntézu přirozených hormonů a metabolismus. Vedle přirozených hormonů sem patří i látky uměle vyrobené, zejména řada chemikálií, vzniklých jako meziprodukty průmyslových výrob (dioxiny). Působí jako endokrinní disruptory, jsou všude kolem nás a jsou perzistentní.

Lidské i zvířecí orgány produkují hormony, zejména například estrogeny, které náleží k pohlavním steroidním hormonům, a část této produkce přechází do životního prostředí. Množství těchto hormonů, které se dostávají do životního prostředí, se v jednotlivých státech odhaduje ve stovkách kilogramů ročně. Koncentrace, které se pak dostávají do vod mohou činit až jednotky nanogramů na litr. Jsou to koncentrace zdánlivě malé, ale permanentní přítomnost nanogramových množství v litru vody kterou posléze pijeme stačí k výraznému zásahu do chodu organismu. V poslední době jsou ve vodách zjišťovány značná množství umělých estrogenů, konkrétně antikoncepčních, např. deriváty estradiolu (17.α-ethynylestradiol, $C_{20}H_{24}O_2$), které začínají ovlivňovat endokrinní systém např. mužské populace.

Vyskytují se ve vodách odcházejících z čističek komunálních vod a tím jsou i zdrojem pro úpravny pitné vody. Že se takové látky vyskytují v těchto vodách je známo již přes 30 let, ale teprve v poslední dekádě jsou tyto informace spojovány s jejich dopady na biologické systémy. Těmto složkám se nyní dostává vysoké pozornosti na všech společenských a vědních úrovních, protože o mnohých z nich je známo, že interferují s hormonálním systémem a jsou tudíž potenciálně nebezpečné pro vývoj a reprodukci i při sub-nanogramové expozici.

V literatuře je mnoho studií o výskytu pesticidů, endokrinních disruptorů a produktů tzv. osobní péče (PEO), ale jen málo je poznatků zaměřených na zdroje pitné vody (viz např. AWWA Research Foundation, Endocrine Disruptors, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in Drinking Water: An Overview of AWWA Research to Date, January/February 2007 in Drinking Water Research). Jejich detekce umožňují nové, velmi citlivé chemické a biochemické analytické metody. Ukazuje se, že například v USA zhruba 60% zdrojů pitné vody již vykazuje určitou hladinu estrogení aktivity. Nejběžnějším kontaminantem jak ve zdrojích pitné vod, tak v pitné vodě samotné byl detekován hmyzí repelent DEET. Carbamazepin, dilantin, sulfamethoxazol a meproamat jsou farmaka, která se nejčastěji vyskytují ve zdrojové vodě, přičemž meproamat, dilantin, ibuprofen a iopromid se vyskytovaly ve více jak 65% vzorků pitné vody. Obecně se však farmaka jen zřídka vyskytují v koncentracích větších než 10 ng/l. Atrazin, široce využívaný herbicid, který je známý jako endokrinní disruptor, se vyskytoval nejvíce ze všech testovaných kontaminantů, a to jak ve zdrojové tak pitné vodě, ale pod hranicí jeho maximálně považované hladiny 3 mikrogramy/l. Hormony se vyskytovaly nepravidelně, pod hranicí 1 ng/l.

Tyto látky lze jen obtížně odstranit dosavadními čistírenskými biologickými procesy a posléze i tradičními procesy úpravy na pitnou vodu, jako jsou například koagulace a oxidace chlorem.

Tradiční fyzikální techniky (koagulace, adsorpce na aktivním uhlí, reverzní osmóza, apod.), mohou být sice obecně použity i pro odstranění většiny těchto polutantů, ale jsou to metody separační a

nedestruktivní a vyžadují další náročné ošetření separovaných nebezpečných odpadů. Je tudíž značný zájem vyvinout jednoduché, laciné a rychlé metody pro destrukci těchto látek ve vodách.

Koagulace a flokulace:

Hydrofobní složky jsou schopné se vázat na částice a mohou být poté separovány usazováním, ale více rozpustné sloučeniny nejsou tímto způsobem odstraněny. Koagulace je aplikovaná za užití tradičních koagulantů, jako je síran hlinitý, nebo chlorid železitý. Některé endokrinní disruptory a produkty osobní péče mohou být tak částečně z vod odstraněny, ale je obecné mínění, že tento způsob není efektivní.

Adsorpce na aktivní uhlí:

Hydrofobní sloučeniny vykazují vyšší účinnost separace, ve srovnání s více hydrofilnějšími, ale pro jejich účinné odstranění je nutno aplikovat vysoké dávky aktivního uhlí a dlouhou dobu kontaktu. Rozpustné kontaminanty jsou odstraněny tímto způsobem velmi rychle. Například velmi často se vyskytující látky, jako iopromid (kontrastní látka při RTG) a farmaka jako ibuprofen, meprobamat, sulfamethoxazol a diclofenac, jsou některé příklady sloučenin, které se aktivním uhlím nedaří separovat, na rozdíl od například steroidních hormonů. Adsorpce na aktivním uhlí není tedy možno zdaleka považovat za univerzální metodu.

Užití chloru a chloraminu:

Obě látky mají schopnost reagovat s různými organickými složkami ve vodě, chlor je silnější a rychleji působící oxidant než chloramin. Chlor reaguje s fenolovými a aminovými funkčními skupinami, ale je téměř nereaktivní s většinou látek s ketonovými a alkoholovými skupinami (například se to týká hormonů). Reakce je silně pH závislá (rychlejší oxidace za nízkých pH). Z desítek zkoušených pesticidů, endokrinních disruptorů a produktů osobní péče (PEO) jich asi polovinu bylo možno takto oxidovat. Chloramin je mnohem méně reaktivnější k odstraňování těchto látek než chlor: například antibiotika jako sulfamethoxazol, trimetropin a erythromycin spadají do skupiny sloučenin, které se dobře odstraňují chlorem, ale jsou odolné vůči chloraminu.

Organofosfátové pesticidy obsahující P-S vazby jsou snadno degradovatelné a jako primární produkty poskytují oxony s (P-O) vazbou. Thiobencarb je též degradován chlorací a produkuje chlorobenzylalkohol, chlorotoluen, chlorobenzylchlorid, chlorobenzoovou kyselinu a chlorobenzyl aldehydy jako chlorační vedlejší produkty. Kvalita pitné vody se musí tedy kontrolovat i na tyto produkty, což se ví již dlouho, ale neděje se (viz např. Y. Magara et al. (1994): Degradation of pesticides by chlorination during water purification. Water Sci. Technol. 30, 119-128).

Ozon:

Ozon je silný oxidant a je velmi účinný pro snižování koncentrace většiny PEO. Zejména bylo pozorováno, že ozon může odstraňovat ketonové steroidy (testosteron, progesteron,

androstenedion), které nejsou odstraňovány chlorem. Nicméně ve srovnání s fenolickými estrogény (estronem, 17 beta-estradiolem a 17alfa-ethinylestradiolem) progesteronové endokrinní disruptory reagují pomaleji. Výjimky, kdy ozon nereaguje dobře, tvoří např. redukční látka používaná hojně v biochemii a molekulární biologii tris-chloroethylfosfát (TCEP, $C_9H_{15}O_6P$), menší účinnost odstranění byla u herbicidu atrazinu, kontrastní látky pro RTG iopromidu a farmaka meprobumatu. V dosáží typické pro úpravu pitné vody je účinný pro řadu PEO (2 mg/min/l), přičemž pesticidy ve srovnání s hormony jsou více rekalcitrantními složkami (viz např. R.Broseus et al (2009): Ozone oxidation od pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Res.* 43, 4707-4717). Byla též studována oxidace endokrinního disruptoru bisfenolu A v pitné vodě. Pro počáteční koncentrace bisfenolu A rovné 11 mg/l byla při dávkování ozonu 2 mg/l dosahována degradace až 90% (Xu Bin et al.(2007): degradation of endocrine disruptor bisfenol A in drinking water by ozone oxidation. *Frontiers of Environmental Sci. and Eng. in China.* 1, 350-356..

Fotochemické metody

Můžeme je dělit na přímé a nepřímé. Přímé rozkladné fotochemické procesy je možno aplikovat tehdy, když organické látky dostatečně absorbují světlo v UV oblasti (250-300 nm). Nicméně, účinnost těchto fotoprocésů limituje ve vodném prostředí mnoho faktorů, jako jsou transparentnost vod, míra absorpce slunečního záření, pH vod. Degradanční účinnost organických látek může být výrazně zvýšena užitím nepřímých fotochemických procesů. Ve většině nepřímých fotochemických metod je aplikace UV záření spojena s přidavkem oxidujících látek, jako je peroxid vodíku, ozon, ale i různé jiné peroxidy a perkyseliny a jejich sole, často za přidavku katalyzátoru, jakým jsou např. kationty Fe(II), resp. Fe(III), což je již přes sto let známá Fentonova reakce. Tyto technologie jsou známé jako tzv. pokročilé oxidace (AOP), kde je představa, že zde působí oxidačně velmi razantní hydroxylové a obdobné radikály. Ozon v kombinaci s hydrogen peroxidem však zřejmě není více reaktivní, než při použití samotných oxidantů jednotlivě.

Ultrafialové záření UV je zejména jako nízko-energetické záření využíváno k desinfekci pitné vody. Při typické aplikaci 40 mJ/cm² není toto záření samotné schopné odstranit většinu cílových PEO, nebo jen částečně, jako je tomu u antibiotika sulfamethoxazolu, antimikrobiálního triclosanu a farmaka diclofenacu. Více-energetické UV (např. > 400 mJ/cm²) je již spíše schopné takové látky oxidovat přímou fotolýzou. Kombinace UV při těchto energetických hladinách s hydrogen peroxidem (> 3 mg/l) poskytuje nejlepší výsledky s odstraněním většiny sledovaných PEO.

Speciální způsob aplikace fotokatalytické degradace těchto látek ve vodách je za užití solárního záření. Při srovnání fotokatalytické degradace TiO₂ s jinými polovodiči se ukazuje, že např. při

degradaci endokrinního disruptoru di-n-butyl ftalátu bylo účinnější použít suspenzi ZnO (ZnO 500 mg/l, DBP 5 mg/l). Solární fotokatalytická degradace je jednoduchá, laciná a snadno ovladatelná, zejména pro subtropické a tropické oblasti. (S.Kaneco et al. (2007): Solar photo-catalytic degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate in aqueous solution using zinc oxide. Bull.Catal.Soc.india 6, 22-33.). Pro zvýšení solárního efektu se často aplikují různé parabolické kolektory-fotoreaktory. Takto byly například ošetřovány alachlor, atrazin a diuron v koncentracích do 30 mg/l pokročilou oxidací (Fentonova metoda, TiO_2 a $\text{TiO}_2 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Jde o jednu z mála publikací, kde se autoři snaží postihnout i tvorbu vedlejších produktů. Peroxidisulfát se ukázal jako výhodnější oxidant, než peroxid vodíku a reakce byla rychlejší i než za užití anatasu, přičemž foto-Fenton za použití železa (10-50 mg Fe, přikapávání peroxidu) jako katalyzátoru byl rychlejší, než aplikace TiO_2 . Ve většině případů autoři publikují kompletní mineralizaci. Vhodnou alternativou k foto-Fentonu může být i aplikace TiO_2 (200 mg/l) a persulfátu, ale je nutno zvážit ekonomické parametry (reakce probíhá při pH 2). Mineralizace atrazinu není kompletní, ale vznik produktu – kyseliny cyauronové - byl pozorován pouze za užití persulfátu (M. Hincapié P. et al (2006): Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. Appl. Catal.B: Environmental 64, 272-281.).

Byla popsána nová elektrochemická a fotochemická metoda pro degradace pesticidů ve vodném prostředí (J.J.Aaron, M.A.Oturan (2000). New photochemical and Electrochemical methods for the Degradation of Pesticides in Aqueous Media. Presented at MBCAC III, June 2000, Antalya-Turkey). Metoda je založena elektro-Fentonově procesu, tj. simultánní redukcí O_2 a Fe^{3+} . Ve vodné prostředí se syntetizují aktivní hydroxylové radikály elektrickým proudem a rychle reagují s aromatickými pesticidy polyhydroxylačními reakcemi. Tento způsob byl aplikován na vybrané pesticidy, zahrnující herbicidy na bázi chlorfenoxy kyseliny, karbamátových a organofosfátových insekticidů. Degradace a mineralizace pesticidu monochrotophosu (organofosfátový insekticid $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{P}$) za použití elektro-Fentonova procesu za užití Fe elektrod za přídavku peroxidu vodíku byla uskutečněna během několika minut (300 mg/l MCP, 6 g/l NaCl, 93 A/m², H.C.Yatmaz, Y.Uzman (2009).: degradation of Pesticide Monochrotophos from Aqueous Solutions by Electrochemical Methods. Int.J.Electrochem.Sci.4, 614-626. Detailní elektrochemické reakce během elektrolýzy roztoku jsou komplikované a ne zcela známe. V anodické oxidaci je organický polutant rozložen tak, že absorbuje hydroxylové radikály vznikající oxidací vody na anodě

$\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{OH}^\bullet) + \text{H}^+ + \text{e}^-$, kde je znázorněna adsorpce hydroxylového radikálu na anodě M, načež tento radikál oxiduje organickou látku. Elektro-Fentonova reakce za použití různých elektrolytických cel byla studována již dříve. Fe^{2+} je produkováno na (rozpouštějící se) anodě a zásobuje tak kontinuálně Fentonovu reakci těmito ionty. Po adici peroxidu jsou organické látky

degradovány během elektrolýzy radikály $\text{OH}^{\bullet}$, jak je zřejmé ze vztahu $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{OH}^{\bullet}$.

Samostatnou třídu AOP tvoří aplikace nano TiO_2/UV , prvá důležitější sdělení se objevují v roce 1990 (např. M. Abdullah et al. (1990): effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic karbon over illumintaed titanium oxide. J.Phys. Chem. 94, 6820. J.C. D'Oliveira et al.(1990). Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in titanium dioxide aqueous suspension. Environ. Sci.technol. 24, 990-996). Nejvhodnější uspořádání reaktoru je tok kapaliny v tenkém filmu přes ozařované fotokatalytické medium s imobilizovaným nano-anatasem (např. vodnou disperzí koloidálního SiO_2). V tomto případě se chlortorulon degradoval úplněji než cyproconazol – v obou případech jde o aromatické organické látky obsahující v molekule chlor i dusík. Predikce, která látka se bude za použití AOP degradovat snadněji, nelze zatím a priori použít. Obvykle se aplikuje vlnová délka UV záření 254 nm. Byla též zkoušena simulace slunečního záření ($> 340 \text{ nm}$) na DDT vodnou suspenzí částic různých polovodičů. Pro počáteční koncentraci DDT 1 mg/l a 2 g /l TiO_2 , tok fotonů $3 \times 10^5 \text{ einstein/min}$ přes průměr cely 4 cm^2 , bylo TiO_2 nejúčinnější ze všech zkoušených polovodičů (dále ZnO , CdS , WO_3 , alfa- Fe_2O_3 a oxid titanu dopovaný 5% hm. Pt). Poločas procesu byl 40 minut, kdy podle autorů došlo k úplné mineralizaci.

Membránové separace:

Ultrafiltrace a mikrofiltrace nejsou účinné. Mohou snad adsorbovat některé PEO na povrch membrán, nebo v případě zakotvení např. nano TiO_2 a při ozařování UV (což je technicky náročné uspořádání) by mohly některé PEO být takto odstraňovány. Na druhé straně, nanofiltrace může být dobrou separační metodou pro mnoho PEO. Nejefektivnější pro většinu PEO se ukazuje reverzní osmóza, zejména pak v tzv. double-pass RO systému.

Biodegradace:

Testy prováděné AWWA ukazují, že při filtraci přes biofiltry jsou některé látky velmi rychle degradovány (např. acetaminophen, kafein, gemfibrozil, ibuprofen, estrogenové hormony), jiné (např. atrazin, carbamezepin, iopromid, dilantin, TCEP) jen velmi pomalu.

PEO se různým způsobem adsorbují na sedimenty (například ze zvodní), přičemž za určitých podmínek mohou být degradovány přirozenými mikroorganismy. Takto byly studovány např. biodegradace vybraných endokrinních disruptorů: bisfenol A (BPA), 17beta-estradiol (E2), 17alfa-ethynylestradiol (EE2), 4-tert-octylfenol (4-t-Op) a 4-n-nonylfenol (4-n-NP). 4-n-NP vykazoval největší sorpci, nejnižší BPA. Degradací experimenty ukázaly, že E2 a 4-n-NP rychle degradují za aerobních podmínek při poločase 2 a 7 dnů, EE2 degraduje pomalu (poločas 81 dnů) a ostatní zůstávají prakticky nedotčené (BPA a 4-t-OP). Jen velmi pomalu degradoval E2. Biodegradace

nebude zřejmě nejvhodnější způsob odstraňování pro většinu PEO, i když tato technologie je předmětem studií. Osud pesticidů v životním prostředí je mikrobiální aktivitou ovlivněn, ale různě. Řada pesticidů je k mikrobiální degradaci zcela rekalcitrantní. Některé kmeny *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas* a *Rhodococcus* metabolizují pesticidy. Degradace nezáleží pouze na přítomnosti mikrobů, ale na řadě environmentálních parametrů. Cestu, jak využít biodegradace pro dekontaminaci pesticidů poskytují genetické manipulace, viz např. S.Kumar et al (1996): *Molecular aspects of pesticide degradation by microorganisms*. *Critical rev.microbiol.* 22, 1-26). V biodegradativních cestách budou hrát roli oxygenázy, hydrolázy a karbon-halide lyázy. Biodegradace představují výzvu pro budoucnost i pro některé rekalcitrantní látky, jako je např. bisfenol A a atrazin.

Hydrolýza:

Některé méně perzistentní organofosfátové pesticidy (např. malathion a diazinon) je možno rozložit hydrolyticky, např. za aplikace kationických surfaktantů a hydrolytických enzymů.

Možnosti:

Možnost odstranění PEO látek ze zdrojů pitné vody obvyklými úpravárenskými procesy byla simulována kontaminací vybraných zdrojů pitné 62 různými PEO v množství 10 ng/l až 250 ng/l (P. Westerhoff, Y.Yoon, S.Snyder, E.Wert (2005): *Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care produkt Chemicals During Simulated Dribbling Water Treatment Processes*. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6649-6663) a aplikací obvyklých technik v laboratorním provedení. Koagulanty (síran amonný, chlorid železitý) odstraní některé látky, např. polyaromatické uhlovodíky, ale méně než 25% všech PEO. Přídavek 5 mg/l aktivního uhlí při 4-hodinovém kontaktu odstraní 10% až 98% , jako účinná predikce slouží výše tzv. partičního oktanol-voda koeficientu (lepší adsorpce u látek s vyšším partičním koeficientem, s výjimkou některých obsahujících heterocyklický a aromatický dusík). Zajímavé je, že odstranění nezávisí na počáteční koncentraci PEO (rozhoduje počet tzv. aktivních míst na sorbentu). Užití aktivního uhlí tedy není 100% účinné. Experimenty s chlorem a ozonem snížily počáteční koncentrace o <10% až >90% a původní PEO byly pravděpodobně převedeny na vedlejší oxidační produkty. Ozon oxidoval steroidy obsahující fenolické skupiny (estradiol, ethynylestradiol, estron) účinněji, než hormony bez aromatických a fenolických skupin (androstenedion, progesteron, testosteron). Reaktivita PEO s oxidanty se projevila různě: a) složky snadno oxidovatelné, přes 80% účinnost, kdy působení chloru a ozonu je stejné, b) složky jak s chlorem, tak ozonem neoxidovatelné (TCEP, BHC, chlordan, dieldrin), b) složky spíše oxidovatelné ozonem. Obecně konvenční způsob koagulace-chlorace nelze uvést jako zcela účinný, přídavek aktivního uhlí může zvýšit separační účinnost některých PEO. Ozon je účinný oxidant, ale některé látky DEET, ibuprofen, gemfibrozil jím nebylo možno účinně odstranit.

Některé PEO nebylo možno účinně odstranit žádnou z konvenčních vodárenských úpravárenských technik, jako atrazin ($C_8H_{14}ClN_5$), iopromid $C_{18}H_{24}I_3N_3O_8$, meprobamat (derivát karbamátu $C_9H_{18}N_2O_4$), TCEP.

Je tedy možno konstatovat že způsoby odstraňování těchto látek ve zdrojích pitné vody závisí na složení PEO a nelze dát jednoznačný návod. Většina PEO bude nejspíše odstraněna pokročilými procesy jako je

- ozonace
- AOP
- Adsorpce na aktivním uhlí
- Reverzní osmóza (RO)
- Nanofiltrace
- Kombinace všech těchto procesů

Složení zdrojových vod pro pitné vody koreluje se zdrojem původního znečištění, vody, které jsou v blízkosti např. nemocnic, budou obsahovat více farmak, než vody v sousedství zemědělských ploch, nebo farem s chovem hospodářských zvířat. Některé účinné techniky, jako např. RO a nanofiltrace jsou nákladné.

Ukazuje se však, že konvenční zařízení pro úpravu pitné vody by za aplikace chloru měly být schopné rozložit většinu přírodních a syntetických steroidních hormonů-estrogenů, což jsou cílové komponenty, které nás v současnosti nejvíce zajímají pro jejich endokrinní efekty. Problém je však v tom, že pitné vody mohou obsahovat desinfekční vedlejší produkty DBP, které mohou působit jako endokrinní disruptory. Protože DBP jsou obecně přítomné v řádově vyšších koncentracích než jiné kontaminanty a jsou považovány za reprodukční toxikanty, úsilí kontrolovat PEO oxidací může být nakonec i kontraproduktivní. Protože nejsou disponibilní jednotné analytické metody stanovení většiny PEO, a už vůbec ne jejich vedlejších produktů, může se zdát v současnosti předčasné vyvíjet technologie na dekontaminace obvykle zanedbatelných kvant těchto látek, zejména farmaceutických produktů a produktů osobní péče v pitných vodách. Některé zdroje pitných vod jsou však silně kontaminované zejména pesticidy (viz například velmi silné kontaminace podzemních vod chlordekonem z postřiku banánů v zemích Střední a Jižní Ameriky) a protože lze obdobné trendy očekávat i blízké budoucnosti i v Evropě, je třeba se tomuto problému s předstihem věnovat.

Speciální zařízení, zamezující průnik většiny PEO do zdrojů pitné vody, je zřejmě nutno navrhovat jako komplexní integrované jednotky, přičemž vždy bude složení takových jednotek závislé na konkrétním převládajícím složení PEO v takových zdrojích. Rozhodující pro jejich výběr je

jednoznačně skutečnost, co tyto degradační metody vlastně způsobují při degradaci PEO. S tím se mnoho studií doposud nezabývá.

Nejdůležitější technikou odstraňování PEO se v současné době jeví pokročilé oxidace AOP. Tomuto způsobu je v současné době věnovaná značná pozornost a počet odborných sdělení jde dnes již do tisíců. Nicméně se ukazuje, že jen málo studií se zabývá složením produktů, které při této technologii vznikají, zejména, jsou-li PEO chlorované látky. AOP sice odstraní původní PEO, ale dosažení skutečné mineralizace je v praxi pouze teoretické: vždy v reálném čase reakce končí produkcí řady nových oxidovaných produktů, které jsou většinou stejně nebo i více toxické, než původní PEO.

Ukazuje se tedy, že i když nelze navrhnout jednu zcela univerzální technologii, je možné pro většinu konkrétních situací navrhnout a aplikovat takovou základní integrovanou jednotku, která by byla nenákladná a zaručovala zneškodnění většiny PEO, které dnes můžeme ve zdrojích pitné vody očekávat. V konkrétních případech lze takovou jednotku pak dále rozšířit o speciální techniku. Většina perzistentních PEO obsahuje v jejich molekule zejména halogenované látky (Cl, Br, J) a vyznačují se složitými chemickými strukturami, kde u mnohých je i kombinaci halogenů s dusíkem (například pesticidy chlortorulon a cyproconazol). (Pokud jde o organofosfáty, ukazuje se že obvykle stačí k jejich rozkladu změna pH). Taková jednotka by byla integrovatelná ke zdroji pitné vody, dokonce by mohla být zapojena i jako mezistupeň při konvenční technologii biologického čištění odpadních komunálních vod.

Většina halogenovaných, zejména chlorovaných rezistentních PEO, poskytuje při AOP zdravotně nebezpečné meziprodukty. Zjistili jsme, že i relativně jednoduché sloučeniny, jako 4-chlorfenol, za aplikace AOP poskytují řadu hydroxylovaných derivátů, přičemž probíhají i kondenzační reakce za vzniku velmi toxických vedlejších produktů (byly detekovány i PCB látky).

Lze to odstranit předběžným odstraněním atomů halogenů z těchto PEO, např. reduktivní dehalogenací. Zbytek molekuly pak lze snadno rozložit metodami AOP bez nebezpečí vzniku ekotoxických finálních produktů. Na tomto poznatku je založen vynález integrované jednotky.

Vycházíme přitom z našich předchozích zjištění o redukční schopnosti řady bimetalických katalyzátorů, zejména na bázi nula valenčních kovů, zejména železa a paladia (viz např. F. Kaštánek et al. (2010): Efficiency Comparison of Various Bimetallic Catalysts such as Fe/Pd, Zn/Pd, Ni/Pd, Al/Pd and Mg/Pd in Reductive dehalogenation of Polyhalogenated Compounds in water. Proc. Int. Conf. Prot.rest.Environment, PRE1052ACT, Corfu, July 5-9 2010.).

Podstata vynálezu

Podstata vynálezu spočívá v našem experimentálně ověřeném zjištění, že rozhodující nevýhodu, která je charakteristická pro způsoby tzv. pokročilých oxidací AOP, tj. tvorbu nových zdravotně nebezpečných vedlejších produktů během této reakce, lze do značné míry odstranit předběžným ošetřením vody kontaminované pesticidy, produkty farmaceutického průmyslu a/nebo osobní péče, souhrnně označované jako PEO, způsobem tzv. reduktivní dehalogenace (RD). Vznik nebezpečných vedlejších látek v navazujícím dekontaminačním AOP stupni je výrazně potlačen, přičemž současně rozklad PEO ve stupni AOP, navazujícím na stupeň RD, probíhá rychleji a dosahuje se až mineralizace látek PEO, a to v realistických časech. Dekontaminace se realizuje v integrované jednotce, která je předmětem tohoto vynálezu. Integrovaná jednotka je tvořena nádobou, rozdělenou porézní přepážkou na dva prostory. První prostor, tzv. katodový, je vyplněn katalytickou účinnou směsí, kterou tvoří makro a/nebo mikročástice šedé grafitické litiny obsahující zrna hnízdového grafitu až do 5% objemových, dále je tato katalyticky účinná směs tvořena částicemi šedé grafitické litiny obsahující zrna hnízdového grafitu s vycementovaným kovovým paladiem, kdy obsah paladia je až do 1% hmotnostního. Dále je katalyticky účinná směs tvořena mikročásticemi aktivního uhlí obsahující paladium až do 3% hmotnostních. Tyto částice jsou v katodovém prostoru smíchány, ale s výhodou mohou být v tomto prostoru uloženy ve vrstvách, přičemž tyto vrstvy mohou být od sebe odděleny katalyticky inertním materiálem, např. částicemi silikátů nebo aluminu. V této vrstvě je umístěna katoda, která může být železná a/nebo grafitová, ale s výhodou je v podobě grafitové tyče, procházející vrstvou, resp. vrstvami katalyticky účinné směsi. Druhý, tzv. anodový prostor, není vyplněn katalyticky účinnou směsí, ale zasahuje do něj kovová anoda, s výhodou tvořená železnou sítí různých tvarů. Oba prostory jsou shora i zdola uzavřené. Na anodu a katodu je vloženo stejnosměrné elektrické napětí, přičemž proudová intenzita je měnitelná v rozmezí 1 až 100 A /cm². Ošetřovaná kontaminovaná voda obsahující PEO vstupuje do katodového prostoru, prochází jím a probíhá zde reduktivní reakce, kdy zejména u látek obsahující halogeny dochází k odstraňování atomů halogenů z molekul PEO, působením vznikajícího vodíku *in statu nascendi*. Voda pak z tohoto katodového prostoru vystupuje do anodového prostoru. Současně z katodového prostoru odchází část vzniklého a nezreagovaného vodíku. V katodovém prostoru koroze železa dochází ke vzniku iontů Fe²⁺ a Fe³⁺, které s odcházející vodou vstupují do anodového prostoru, kde v anodovém prostoru působí jako katalyzátor AOP reakce. V anodovém prostoru dochází ke vzniku O₂ a k dalšímu rozkladu vody za vzniku aktivních hydroxidových radikálů se silnými oxidačními účinky. Protože již značná část atomů halogenů z molekul PEO byla odbourána v katodovém prostoru, nevznikají v anodovém

prostoru ve význačné míře nebezpečné chlorované vedlejší produkty. Výška i objem obou prostorů mohou být měnitelné podle potřeby různých dob prodlení kontaminované vody v obou reakčních prostorech. Tvar obou prostorů může být ve formě hranolu, nebo válců, přičemž oba válce mohou být umístěny soustředně se společnou osou. Anodový prostor je opatřen několika vstupními a výstupními otvory: jeden otvor slouží k odvodu přebytečných plynů, zejména kyslíku, dalším otvorem odtéká ošetřovaná voda do fotoreaktoru a absorbérů s aktivním uhlím. Jiným otvorem je vložena sonda na měření pH a/nebo redox potenciálu, dále je jeden otvor vyhrazen pro vstup reakčních kapalin, např. vodného roztoku peroxidu vodíku. Do anodového prostoru může být vložena lampa, emitující UV záření (< 350 nm). V anodovém prostoru je otvor, kterým se může dávkovat směs kyslíku s ozonem, přičemž se tento ozon vyrábí nezávisle mimo integrovanou jednotku. Za integrovanou jednotkou je umístěn fotoreaktor, který může být deskový, nebo trubkový. Deskový fotoreaktor je tvořen plochou podložkou umístěnou horizontálně, a/nebo se sklonem do 10^0 shora uzavřenou křemenným sklem, kdy mezi podložkou a sklem proudí kapalina, která předtím procházela anodovým prostorem, a byla shromážděna v zásobní nádobě. Z této zásobní nádoby je voda vedena do solárního fotoreaktoru a odtud do konečného adsorbérů s náplní aktivního uhlí. Vlastní integrovaná jednotka, která je předmětem tohoto vynálezu, je tedy tvořena katodovým a anodovým prostorem s elektrodami a s náplní katalyticky aktivní směsí, a s otvory pro vstup medií, vstup sond a UV lampy. Na tuto jednotku může být superponován solární fotoreaktor, ozonizátor, absorbér s aktivním uhlím a/nebo nanofiltrační jednotka, případně předřazený mechanické filtry. Jednotka může být napojena na solární panely, případně komplex solárních panelů a baterií, umožňující nepřetržitou autonomní funkci jednotky i v oblastech bez jiných zdrojů elektrické energie.

Během průchodu vodou integrovanou jednotkou dochází vedle odstranění kontaminujících chemických látek i mikrobiologickému vyčištění vody. To, společně s využitím solárních panelů činí jednotku vhodnou pro využití též např. v místech humanitárních katastrof a v oblastech bez rozvinuté infrastruktury a zdrojů elektrické energie.

Příklad 1

Práškovitý DDT ze starých skladovaných zásob byl při teplotě $25-30^0$ C za třepání rozpouštěn ve vodě za účelem simulace kontaminované vody látkou charakteru endokrinního disruptoru. Vstupní koncentrace DDT byla $2,1 \mu\text{g/l}$. Integrovaná jednotka: Soustředné válce, průměr vnitřního katodového prostoru byl 50 mm, průměr vnějšího anodového prostoru byl 80 mm. Náplň

katodového prostoru byla 300 mm částic 2-4 mm (špony) šedé grafitické litiny s obsahem hnízdového grafitu do 3% hm. (výrobce Dýšina s.r.o.). Izolační vrstva mezi náplněmi byla výšky 25 mm z částic aluminy, další vrstva o výšce 54 mm byla paladium na aktivním uhlí, 3%, Aldrich 23,751-5. Doba zdržení při kontinuálním průtoku vody byla 18 minut. Anodová část: Fe – anoda, síťka z Fe-drátu, 1mm, 99,99%, Aldrich 26,625-6, oka 1 mm, proud 90 A/cm^2 byla umístěna stočená do válce v prostoru blíže středu mezikruží. Katoda byla grafitová tyč o průměru 8 mm. Do anodového prostoru byl kontinuálně kapán 30% peroxid vodíku, byl udržována konstantní redox potenciál, dávkování peroxidu bylo za těchto podmínek 0,5 ml/min. ošetřovaná kapalina vstupovala do vnitřního katodového prostoru zdola a poté přetékala do anodového prostoru shora, přičemž vrstva kapaliny v anodovém prostoru byla udržována přepadem, do kterého ústila po opuštění anodového prostoru a který byl nastaven na výšku anody. Doba zdržení v anodové části byla 28 minut. Bylo dosaženo téměř kvantitativního výtěžku chloridových iontů, tj. došlo k téměř úplné mineralizaci DDT. Ani DDE (1,1-dichloro-2,3-bis (p-chlorophenyl)ethylene), ani DDD (1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane nebyl detekován plynovou chromatografií. Za stejných podmínek bez předběžné reduktivní dechlorace byla za stejnou dobu reakce v anodové části konverze neúplná (teoreticky dosažitelná bilance chloridových iontů byla cca 56%) a chromatografií byly detekovány DDE i DDD.

Průmyslové využití

Integrovaná jednotka umožní zneškodnění zdravotně nebezpečných látek jako jsou pesticidy, farmaceutické výrobky a léčiva a produkty osobní péče, zejména těch, které vykazují vlastnosti tzv. endokrinních disruptorů, ze zdrojů vod určených pro výrobu pitné vody a v pitné vodě. Jednotka bude zapojena přímo ke zdrojům těchto vod, například na výstup z jednotlivých prvků čističky městských a průmyslových vod, může být integrovaná do úpraven pitných vod a může být integrovaná k podzemním a povrchovým zdrojům pitné vody, případně může být připojena k vodovodnímu řádu nebo zdroji vody v místě spotřeby pitné vody. Je tvořena jako kompaktní jednotka a rozměrem a kapacitou je vhodná pro účely zásobování městských aglomerací pitnou vodou, tak i pro ošetření vody u místních komunit nebo v případě individuálních odběrů. Při propojení jednotky se solárními panely je integrovaná jednotka vhodná i pro oblasti bez zdrojů elektrického proudu, případně do oblastí humanitárních katastrof.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Integrovaná jednotka pro odstraňování pesticidů, farmaceutických produktů a produktů osobní péče, zejména pak s vlastnostmi endokrinních disruptorů, z kontaminovaných vod vyznačená tím, že je tvořena nádobou rozdělenou porézní přepážkou na dva prostory, z nichž jeden je katodový prostor a jeden anodový prostor a kdy v katodovém prostoru je umístěna katoda, nejlépe ze železa nebo grafitu a v anodovém prostoru je umístěna anoda, nejlépe ze železa nebo titanu, přičemž objemy anodového a katodového prostoru jsou stejné nebo různé a oba prostory jsou propojeny přes zdroj elektromotorické síly uváděný jako stejnosměrné napětí na katodu a anodu, a tyto prostory jsou dále propojeny, například trubicou, umožňující proudění vody mezi oběma prostory, přičemž katodový prostor je naplněn tuhými částicemi reduktivního katalyzátoru a v anodovém prostoru je umístěna anoda, nejlépe ve tvaru síťky.
2. Integrovaná jednotka pro odstraňování pesticidů, farmaceutických produktů a produktů osobní péče, zejména pak s vlastnostmi endokrinních disruptorů, z kontaminovaných vod podle význaku 1 vyznačená tím, že katoda z grafitu je v podobě tyče, umístěné blíže nebo ve středu katodového prostoru a anoda ve formě síťky o tloušťce 0,1 až 3 mm je umístěna blíže nebo ve středu anodového prostoru.
3. Integrovaná jednotka pro odstraňování pesticidů, farmaceutických produktů a produktů osobní péče, zejména pak s vlastnostmi endokrinních disruptorů, z kontaminovaných vod podle význaků 1 a 2 vyznačená tím, že katodový a anodový prostor může být v podobě hranolů nebo válců, přičemž mezi oběma prostory je porézní přepážka tyto prostory oddělující, přičemž v případě válců mohou být válce situovány jako soustava soustředných válců se společnou osou, přičemž povrch středového válce je tvořen porézní síťkou, přičemž v tomto případě může být takto vytvořený prostor mezikruží jak anodovým, tak katodovým prostorem.
4. Integrovaná jednotka pro odstraňování pesticidů, farmaceutických produktů a produktů osobní péče, zejména pak s vlastnostmi endokrinních disruptorů, z kontaminovaných vod dle význaků 1, 2 a 3 vyznačená tím, že reduktivní katalyzátor je tvořen mikro- až milimetrovými částicemi šedé grafitické litiny s hnízdovým grafitem do obsahu grafitu 5% ^{hmotn.} ~~hm.~~, přičemž na těchto částicích může být vycementováno paladium v podobě čoček nebo jiných nepravidelných útvarů velikosti nano až mikrometrů paladia, a to od koncentrací 0,005% až do koncentrací až 3% ^{hmotn.} ~~hm.~~, nejvhodněji od 0,3% ^{hmotn.} ~~hm.~~ do 1% ^{hmotn.} ~~hm.~~ Pd.

5. Integrovaná jednotka pro odstraňování pesticidů, farmaceutických produktů a produktů osobní péče, zejména pak s vlastnostmi endokrinních disruptorů, z kontaminovaných vod podle význaků 1,2,3,4, kdy reduktivní katalyzátor je tvořen částicemi aktivního uhlí s paladiem, do koncentrací Pd od 0,01 % 10% ^{hm.} ~~hm.~~, nejvhodněji 3% ^{hm.} ~~hm.~~.
6. Integrovaná jednotka pro odstraňování pesticidů, farmaceutických produktů a produktů osobní péče, zejména pak s vlastnostmi endokrinních disruptorů, z kontaminovaných vod podle význaků 1 až 5, kdy reduktivní katalyzátor dle význaků 4 a 5 může být zastoupen v různých poměrech, smíchán, nebo ve vrstvách nad sebou v různém pořadí jednotlivých katalyzátorů, s výhodou v pořadí litina - litina s Pd - aktivní uhlí s Pd, přičemž jednotlivé vrstvy mohou být odděleny izolační vrstvou katalyticky inertního materiálu, nejlépe částicemi aluminy nebo Al-silikátů.
7. Integrovaná jednotka pro odstraňování pesticidů, farmaceutických produktů a produktů osobní péče, zejména pak s vlastnostmi endokrinních disruptorů, z kontaminovaných vod dle význaků 1 až 6, vyznačená tím, že oba prostory jsou opatřeny vstupy a výstupy pro měřidla, kterými jsou pH, teploměry a redox sondy a otvory pro vstup a výstup kapalných a plyných medií, přičemž v anodovém prostoru je vstup umožňující zabudování lampy na emitaci UV záření o vlnových délkách pod 400 nm a vstup umožňující dávkování roztoku peroxidu vodíku a plynného ozonu.
8. Integrovaná jednotka pro odstraňování pesticidů, farmaceutických produktů a produktů osobní péče, zejména pak s vlastnostmi endokrinních disruptorů, z kontaminovaných vod dle význaků 1 až 7, vyznačená tím, že zdroje elektromotorické síly uváděné jako stejnosměrné napětí na katodu a anodu je solární panel, nebo systém solárních panelů a baterií.
9. Integrovaná jednotka pro odstraňování pesticidů, farmaceutických produktů a produktů osobní péče, zejména pak s vlastnostmi endokrinních disruptorů, z kontaminovaných vod dle význaků 1 až 8, vyznačená tím, že je dále doplněna doplňkovými technologiemi na úpravu vody, např. předřazenými mechanickými filtry, solárním fotoreaktorem, ozonizátorem, absorbérem s aktivním uhlím a/nebo nanofiltrační jednotkou.