

Problematika Mikrocystinu - LR v ÚV Švařec

Jaroslav Jandl & kolektiv
Brněnské vodárny a kanalizace a.s.

Úpravna vody Švařec upravuje povrchovou vodu z údolní nádrže Víř. Odběr surové vody je možný ze tří horizontů, a to z 10 m, 30 m a 50 m. Technologie úpravy vody sestává z předoxidace variantně chlorem, chlordioxidem, ozonem nebo manganistanem draselným. Jako koagulant se používá síran hlinitý. Po flokulaci je voda filtrována přes pískové rychlofiltry. V současné době je vystrojena a v provozu polovina ze dvaceti instalovaných filtrů. Po filtraci je upravováno pH vody vápennou vodou a pak následuje dezinfekce vody variantně chlorem, chlordioxidem nebo ozonem.

Současná kapacita úpravy vody je 1.150 l/s s možností konečné kapacity 2.300 l/s po zprovoznění zbývajících poloviny filtrů.

V roce 2003, který svými klimatickými podmínkami v letním období přispěl k masovému rozvoji sinic v údolní nádrži Víř, jsme požádali Asociaci Flos Aquae o stanovení mikrocystinů ve vodách úpravy vody Švařec. I když provedené odběry a analýzy nelze považovat za reprezentativní, je možné na jejich základě učinit některá doporučení a závěry.

Koncentrace mikrocystinů v biomase sinic z údolní nádrže Víř (odběr 2. 10. 2003)

Ve vzorku biomasy sinic bylo identifikováno 5 dominantních variant mikrocystinů, jejich přehled a koncentrace jsou v následující tabulce:

Varianta	koncentrace (µg/g suš.)
Mikrocystin-RR	439,3
Mikrocystin-YR	123,3
Mikrocystin-LR	921,0
Mikrocystin-XY1	158,7
Mikrocystin-XY2	123,4
SUMA	1765,7

Stanovené koncentrace mikrocystinů (suma 1766 µg/g suš.) patří z hlediska dlouhodobého sledování koncentrací mikrocystinů v ČR mezi mírně nadprůměrné. Vzhledem k ročnímu období (kolaps vodního květu) nelze však tyto koncentrace považovat, vzhledem k sezónní variabilitě, za maximální.

Koncentrace mikrocystinů ve vodách – odběry 2. a 7. 10. 2003

Ve všech vzorcích vody odebraných 2. 10. 2003 v úpravě vody Švařec byly stanoveny významné nadnormativní koncentrace volných mikrocystinů. Při opakovaném odběru dne 7. 10. 2003 byly prokázány mikrocystiny jen v surové vodě a koncentraci cca 100x nižší než při odběrech 2. 10. 2003.

Přehled výsledků obsahu mikrocystinů ve vodách z úpravy vody Švařec je prezentován v tabulce:

Vzorek	Koncentrace (µg/L)	
	Odběry 2.10.2003	Odběry 7.10.2003
Surová voda	13,33	0,173
Po ozonizaci	16,92	-
Před filtrací	3,84	< LOD *
Akumulace	5,31	< LOD

*LOD: limit detekce metody 0,160 µg/L

- Ve vzorcích z 2. 10. 2003 byly nalezeny významné koncentrace mikrocystinů nejen v surové vodě, ve vodárenské technologii, ale také v upravené vodě.
- Opakované analýzy po pěti deštivých dnech potvrdily prognózu, že cyanobakterie budou sedimentovat, a jejich množství ve vodním sloupci bude nižší. To se projevilo nejen na snížení buněk cyanobakterií v surové vodě, ale také na snížení koncentrace mikrocystinů v surové vodě. 7. 10. 2003 byly koncentrace mikrocystinů v pitné vodě pod mezí detekce.
- Provedené analýzy potvrzují fakt, že vodárenská technologie úpravny vody Švařec není schopna odstraňovat cyanotoxiny, a kvalita upravené vody je přímo závislá na kvalitě vody surové.
- Ještě dne 7. 10. 2003, tedy po trvalých srážkách, bylo u hráze nádrže Vír významné množství biomasy cyanobakterií u hladiny, takže pohyb biomasy ve vodním sloupci bylo možné očekávat i v následujícím období.
- Dne 2. 10. 2003 byl vodárenský odběr realizován z hloubky 30 m. Množství fytoplanktonu měřené automatickou sondou z lodě u hráze bylo v této hloubce vskutku nejnižší, ale sonda prokázala, že ve vodním sloupci se pohybují oblaka cyanobakterií, jejichž koncentrace byla největší u hladiny 0-4 m (42 µg/l), dále pak v 18-25 m (65 µg/l) a nejvíce cyanobakterií bylo v dobu odběru – 2. 10. 2003 ve 14 hodin v hloubce 41-48 m (72 µg/l !!!). Přiblíží-li se tento oblak cyanobakterií k odběrové šachtě, je nasán a takto koncentrovanou biomasu cyanobakterií nedokáže současná technologie odstranit na koncentraci hygienické nezávadnosti. Celý proces pohybu cyanobakterií ve vodním sloupci je multifaktoriální a je těžko předvídatelný.
- Analýzy prokázaly, že pro výskyt cyanobakterií je předozonizace zcela nevhodná. Zvyšuje totiž množství toxinů ve vodě rozpouštěných, protože rozbíjí buňky cyanobakterií.
- Opakované odběry byly provedeny s upravenou technologií, kde maximální dávka ozonu aplikovaná v předozonizaci byla 1 mg/l, což se pozitivně projevilo na kvalitě vody v akumulaci. Je známo, že vyšší dávky působí negativně nejen na koncentrace toxinů, ale také na biologickou stabilitu dopravované vody v rozvodných sítích.

Na základě uvedených výsledků a poznatků z literatury jsme přistoupili k hledání možností změny stávající technologie úpravy vody.

Jedním z řešení se jeví doplnění technologie úpravy vody v ÚV Švařec o další stupeň filtrace, tj. filtrace přes GAU, kterého je možné docílit několika způsoby:

1. Výstavba nové haly filtrů s dvaceti filtry tak, aby přítok na filtry probíhal gravitačně. V horším případě ještě vybudovat přečerpací stanici. Tento způsob by byl časově a zejména finančně (řádově ve stovkách milionů) velmi náročný.
2. Stávající polovinu (deset) nenaplněných filtrů naplnit GAU a vybudovat přečerpávání přefiltrované vody přes pískové filtry na filtry s GAU. Toto řešení lze poměrně rychle realizovat a náklady jsou odhadovány na cca 50 mil. Kč. Nevýhodou je snížení celkové vybudované kapacity ÚV na polovinu.
3. Použití GAU, které by plně nahradilo písek v 1. stupni filtrace a současně by odstraňovalo cyanobakterie a jejich toxické produkty. Zkušenosti z ÚV Pisárky, kde byl písek v rychlofiltrech nahrazen, GAU prokázaly, že filtrací přes instalované GAU bylo dosaženo lepší kvality filtrované vody než dříve přes pískové lože. Při tomto způsobu by došlo k minimalizaci investičních nákladů, ale ke zvýšení provozních nákladů za reaktivaci GAU.

Pro ověření účinnosti filtrace GAU v ÚV Švařec jsme v průběhu I. pol. roku 2004 sestavili modelovou kolonu, která sestává ze tří samostatných válců o vnitřní světlosti 190 mm. Každý válec je opatřen regulací a měřením okamžitého průtoku, měřením celkového přefiltrovaného množství vody a měřením odporu filtračního lože.

Zkoušky byly zaměřeny na ověření účinnosti použití GAU v technologickém procesu jednak jako druhý stupeň filtrace, a jednak jako náhrada písku v 1. stupni.

Z toho důvodu byl jeden z filtrů (F1) modelu naplněn GAU Filtrasorb TL830. Bylo použito uhlí z rychlofiltru ÚV Pisárky. Toto uhlí bylo po první reaktivaci. Přes tento filtr byla filtrována nadávkovaná voda po flokulaci, která je v provozu ÚV filtrována přes pískové rychlofiltry.

Druhý filtr (F2) byl naplněn GAU AQ-30 a třetí filtr (F3) byl naplněn GAU Filtrasorb 400. Tyto filtry byly zkoušeny jako druhý stupeň filtrace a filtrovaly vodu po filtraci přes provozní pískové rychlofiltry. Použité typy GAU jsou výrobkem firmy Chemvicon Carbon a jsou vyrobeny z černého uhlí.

Jejich specifikace a vlastnosti:

		Filtrasorb TL830	AQ-30	Filtrasorb 400
jodové číslo	mg/g	min. 1000	min. 1000	min. 1050
methylenová modř	mg/g	min. 245	---	min. 260
otěr		min. 75	min. 85	min. 75
obsah vody při balení	%	max. 2	max. 3	max. 2
velikost částic				
- ne více než 4%	mm	<0.85	<0.60	<0.425
- ne více než 5%	mm	>2.00	>2.36	>1.7
hustota („bed“ density)	kg/m ³	450	430	425
specifický povrch (BET, ISO)	m ² /g	1000	1050	1050
střední velikost částic	mm	1.4	1.6	1.0
koeficient stejnoměrnosti		1.4	1.8	1.7

Zkoušky probíhaly od 2. 8. 2004 – 27. 10. 2004.

Provoz ÚV Švařec probíhal přerušovaně a ÚV byla v provozu 3x týdně v průměru 5,5 hod. v provozní dny. Po celé období byla prováděna předoxidace ozonem v dávce 1 mg/l. Dávka síranu hlinitého byla od 2. 8. 2004 do 18. 10. 2004 23 mg/l. Od 18. 10. 2004 do 27. 10. 2004 pak 25 mg/l. Odběr surové vody z ÚN Vír byl od 2. 8. 2004 do 16. 8. 2004 z hloubky 30 m, od 16. 8. 2004 do 7. 10. 2004 z hloubky 50 m a od 7. 10. 2004 do 27. 10. 2004 z hloubky 30 m.

Modelové zkoušky probíhaly taktéž přerušovaně v souběhu s provozem ÚV. Výška náplně GAU v modelových filtrech byla 1 m, což představuje objem náplně GAU 28,3 l. Průtok filtry byl nastaven tak, aby filtrační rychlost odpovídala filtrační rychlosti provozních pískových filtrů, tj. 3,6 m/hod.

Filtr F1 (GAU Filtrasorb TL830) byl celkem v provozu 197 hod. Za tuto dobu přefiltroval 18.332 l nadávkované vody. Průměrná filtrační rychlost byla 3,28 m/hod. Doba zdržení vody ve vrstvě GAU byla 18,25 min. Průměrný filtrační cyklus byl 17,9 hod.

Pro srovnání – provozní pískové filtry mají průměrný filtrační cyklus 14 hod.

Při odzkušování maximální délky filtračního cyklu bylo dosaženo 37,5 hod. I po této době nedošlo ke zhoršení kvality filtrované vody. Odpor filtru ale dosáhl 80 cm a proto byl filtr vyprán. Praní filtrů s GAU probíhalo následovně:

1. praní vzduchem	po dobu 3 min.	prací rychlost 53 m/hod.
2. praní vodou	po dobu 5 min.	prací rychlost 5 m/hod.
3. praní vodou	po dobu 10 min.	prací rychlost 25 m/hod.
4. praní vodou	po dobu 5 min.	prací rychlost 5 m/hod.

Filtr F2 (GAU AQ-30) byl v provozu celkem 199 hod. Za tuto dobu přefiltroval 18.644 l vody po pískové filtraci. Průměrná filtrační rychlost bylo 3,3 m/hod. Doba zdržení vody ve vrstvě GAU byla 18,14 min.

Filtr F3 (GAU Filtrasorb 400) byl v provozu celkem 199 hod. Za tuto dobu přefiltroval 19.510 l vody po pískové filtraci. Průměrná filtrační rychlost byla 3,45 m/hod. Doba zdržení vody ve vrstvě GAU byla 17,36 min.

Přestože se odpor obou filtrů (F2 a F3) po celou dobu provozu nezměnil a kvalita vody po filtraci nevykazovala zhoršení, byly filtry na doporučení výrobce vyprány 2x za dobu zkoušek, zhruba po 90 hod. provozu. Toto praní má zabránit tvorbě mikrobiologických nárůstů.

Vzorky vody pro analýzy byly odebírány 1 hod. po zahájení filtrace na modelu a pak za další 4 hod. provozu. Vzorky byly odebírány:

- nadávkovaná voda – označeno jako nátok na F1
- voda po filtraci pískem – označeno jako nátok na F2 a F3
- filtrovaná voda z filtru F1 – označeno jako výtok F1
- filtrovaná voda z filtru F2 – označeno jako výtok F2
- filtrovaná voda z filtru F3 – označeno jako výtok F3

Vyhodnocení kvality vody

pH

Hodnota pH se pohybovala v mírně kyselé oblasti okolo 6,5. V první třetině zkoušek se po filtraci přes nové GAU u filtru F2 a F3 pohybovala hodnota pH kolem 10 a postupně klesala. Tento jev je u nového GAU obvyklý. U modelového zařízení nebyla možnost úpravy pH před filtrací ani možnost dávkování ozonu. Vliv pH a ozonizace před filtrací GAU bude možné ověřit až přímo v provozu.

Barva – mg/l Pt

Při srovnání hodnoty barvy u provozní pískové filtrace (nátok F2, F3) a filtrace přes GAU (výtok F1) jsou hodnoty u filtrace přes GAU (výtok F1) nižší. Po filtraci GAU jako II. stupně filtrace (výtok F2, F3) je dosaženo ještě vyššího efektu snížení barvy vody.

Zákal – ZF(n)

V zákalu vody u filtrované vody není velkých rozdílů, i když po filtraci GAU jako II. stupně filtrace (výtok F2, F3) je zákal nejnižší.

CHSK – mg/l

Při srovnání CHSK u provozní pískové filtrace (nátok F2, F3) a filtrace přes GAU jako náhrada pískové filtrace (výtok F1) je zřejmé, že v tomto případě je výhodnější filtrace přes GAU, kde hodnoty CHSK jsou o 0,5 – 1,0 mg/l nižší. Druhý stupeň filtrace přes GAU (výtok F2, F3) pak vykazuje nejlepší výsledky. Některé hodnoty jsou nulové. Je však třeba počítat s tím, že použité GAU bylo nové a jeho účinnost se bude postupně snižovat.

Hliník – mg/l

Obsah hliníku je u všech filtrátů téměř stejný. Nejnižší hodnoty jsou na 2. stupni filtrace přes GAU (výtok F2, F3).

Absorbance 254 – cm⁻¹

Nejnižší hodnoty jsou u vody po filtraci GAU jako druhý stupeň filtrace (výtok F2, F3). Při srovnání pískové filtrace (nátok F2, F3) a filtrace přes GAU (výtok F1) jako první stupeň filtrace jsou hodnoty absorbance u GAU v průměru o 0,03 cm⁻¹ menší.

Počet organismů – jedinci/ml

Nevyšší efekt byl zjištěn u 2. stupně filtrace přes GAU (výtok F2, F3), kde převážná část hodnot byla nulových.

Sinice – buňky/ml

Stejně jako u počtu organismů, byl nejvyšší efekt odstranění zjištěn u 2. stupně filtrace přes GAU (výtok F2, F3), kde převážná část hodnot byla nulových.

Mikrocystin-LR

Vlivem povětrnostních podmínek v letních měsících roku 2004 nedošlo k tak významnému pomnožení cyanobakterií ve vodě v ÚN Vír, jako tomu bylo v roce 2003. Z tohoto důvodu byly hodnoty mikrocystinu převážně pod mezí detekce a jen v ojedinělých případech byly naměřeny hodnoty pod 1 µg/l.

Hodnoty mikrocystinu v µg/l - úpravna vody Švařec

Metoda	ELISA TEST			kapalinová chromatografie		
Datum odběru	surová voda	akumulace	výstup	surová voda	akumulace	výstup
26.7.2004	<0,16	<0,16	<0,16			
4.8.2004	<0,16	<0,16	<0,16			
11.8.2004	<0,16	<0,16	0,19			
18.8.2004	0,16	<0,16	0,17			
25.8.2004	<0,16	<0,16	<0,16			
3.9.2004	<0,16	<0,16	<0,16			
8.9.2004	<0,16	<0,16	<0,16	<0,10		0,14
15.9.2004	<0,16	<0,16	<0,16			
17.9.2004	<0,16	0,20	<0,16	0,24		0,62
20.9.2004	<0,16	<0,16	<0,16			
22.9.2004	<0,16	<0,16	<0,16	<0,10		<0,10
24.9.2004	0,22	0,18	0,17	0,1		<0,10
29.9.2004	0,19	<0,16	0,17	<0,10		<0,10
1.10.2004	<0,16	0,20	0,17			
8.10.2004	<0,16	<0,16	<0,16	0,18		0,17
11.10.2004	<0,16	<0,16	<0,16			
13.10.2004	<0,16	<0,16	<0,16			
14.10.2004	0,18	<0,16	<0,16	0,46		<0,10
15.10.2004	<0,16	<0,16	<0,16			
18.10.2004	<0,16	<0,16	<0,16			
20.10.2004	0,18	0,23	<0,16	<0,10	<0,10	<0,10
22.10.2004	<0,16	<0,16	<0,16			
25.10.2004	0,18	<0,16	<0,16	<0,10		<0,10
27.10.2004	<0,16	<0,16	<0,16			

Vzhledem k této skutečnosti jsme provedli laboratorní zkoušku za použití standardu mikrocystinu-LR. Připravený roztok o koncentraci 10 µg/l mikrocystinu (vzorek č. 1) jsme přefiltrovali přes vrstvu GAU TL-830 o výšce 1m. Filtrační rychlost a dobu zdržení jsme přizpůsobili provozním poměrům. Jeden vzorek (vzorek č. 2) měl zdržení ve vrstvě GAU 8 min. a druhý vzorek (vzorek č. 3) 18 min. Měření byla prováděna jednak analýzou HPLC po SPE extrakci, a jednak Elisa testem, kdy každý vzorek byl stanoven dvakrát. Výsledky jsou v následující tabulce:

<i>Metoda</i>	Mikrocystin-LR (µg/l)		
	<i>vzorek č. 1</i>	<i>vzorek č. 2</i>	<i>vzorek č. 3</i>
<i>HPLC</i>	9,9	0,3	0,3
<i>Elisa test – 1. měření</i>	9,55	0,17	0,19
<i>Elisa test – 2. měření</i>	9,61	0,17	0,22

Touto zkouškou, i když jen v laboratorním měřítku, byla prokázána vysoká účinnost odstraňování mikrocystinu-LR filtrací přes GAU.

Závěry

1. Zavedením ukazatele mikrocystin-LR ve vyhlášce č. 252/2004 Sb. vznikla pro vlastníky a provozovatele, kteří pitnou vodu upravují z vody povrchové, složitá situace. Splnění stanoveného limitu pro tento ukazatel si vyžádá poměrně vysoké investiční náklady a delší dobu pro jejich realizaci.
2. Provozně a ekonomicky realizovatelná technologie, která odstraní 100 % cyanotoxinů z pitné vody, v současné době neexistuje. V literatuře jsou uváděny různé technologie úpravy vody a dávkování chemikálií. Všechny však byly odzkoušeny pouze v laboratorních podmínkách s různým efektem odstranění toxinů sinic.
3. Vlivem povětrnostních podmínek v létě roku 2004 nebyly v surové vodě z ÚN Vír nalezeny koncentrace mikrocystinu nad 1 µg/l. Laboratorní zkouška za použití standardu mikrocystinu-LR prokázala vysokou účinnost odstranění mikrocystinu filtrací přes GAU (97 – 98 %).
4. Modelové zkoušky prokázaly, že použitím GAU jako prvního stupně filtrace (náhrada za písek) je dosahováno lepší kvality filtrované vody než filtrací přes pískovou náplň. Tato skutečnost je potvrzena i několikaletým provozem v ÚV Brno – Pisárky, kde GAU nahradilo filtrační písek v rychlofiltrech. Filtrace GAU jako druhý stupeň po pískové filtraci vykazovala při modelových zkouškách nejlepší hodnoty u sledovaných ukazatelů kvality vody.
5. Při zkouškách nebylo možné ověřit vliv pH vody a ozonizace před filtrací GAU na výslednou kvalitu vody.
6. Je reálný předpoklad, že filtrací přes GAU bude dosaženo významného odstranění mikrocystinu-LR z upravované vody.

Použitá literatura:

- Blahoslav Maršálek, Luděk Bláha: *Možnosti odstraňování cyanotoxinů vodárenskými technologiemi*
- Vyhláška č. 252/2004 Sb.