

ODSTRAŇOVÁNÍ HERBICIDU ATRAZINU Z POVRCHOVÉ VODY

HANA KRÝSOVÁ^a, JOSEF KRÝSA^b, JANA
HUBÁČKOVÁ^c, JAN TRÍSKA^d a JAROMÍR
JIRKOVSKÝ^a

^a Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejško-
va 3, 182 23 Praha 8, ^b Vysoká škola chemicko-techno-
logická, Ústav anorganické technologie, Technická 5,
166 28 Praha 6, ^c Výzkumný ústav vodohospodářský T. G.
Masaryka, Podbabská 30, 160 62 Praha 6, ^d Ústav ekolo-
gie krajiny AV ČR, Branišovská 31, 370 05 České Buděj-
ovice
krysaj@vscht.cz

Došlo 7.7.03, přijato 5.2.04.

Klíčová slova: atrazin, koagulace, filtrace, fotokatalýza,
TiO₂.

Úvod

Pesticidy představují znečištění, které se dostává do vodotečí a nádrží především splachem z polí a plodin a transportem větrem při leteckém postřiku. Pesticidy mohou porušit biologickou rovnováhu v tocích tím, že toxicky působí na biocenózu, nepříznivě ovlivňují samočisticí schopnost vody, její pach a chuť a při proniknutí do pitné vody ohrožují zdraví obyvatelstva. Atrazin patří do skupiny 1,3,5-triazinů. Strukturní vzorec atrazinu je znázorněn na obr. 5. Přítomnost herbicidu atrazinu byla např. zjištěna v malé říčce ve státě Iowa, USA¹. Koncentrace atrazinu se pohybovala v rozmezí 0,2–0,7 µg.l⁻¹ s výrazným sezónním nárůstem (2–9 µg.l⁻¹). Protože na úseku dlouhém 12 km klesla jeho koncentrace přibližně o 20 %, podléhá malá část atrazinu samovolné degradaci, ale převážná část je stabilní.

V současné době je v ČR dodávána více než polovina obyvatel zásobovaných z veřejných vodovodů voda upravená právě z povrchových zdrojů. Mnohé z nich mohou v různých koncentracích obsahovat i atrazin². Jeho přítomnost byla prokázána ve Vltavě v Praze-Podolí², kde se koncentrace atrazinu pohybovala v rozmezí 0,075–0,300 µg.l⁻¹, přičemž hygienický limit pro atrazin v pitné vodě je podle vyhlášky Ministerstva zdravotnictví č. 378/2000 Sb. 0,100 µg.l⁻¹. Rozpustnost atrazinu ve vodě je nízká (1,61.10⁻⁴ M) a nezávisí na pH (cit.³).

V literatuře je popsána řada způsobů odstraňování atrazinu. Jednou z metod je adsorpce na granulovaném aktivním uhlí (GAU). Výhodou metody je její jednoduchost a snadná aplikace v úpravách pitné vody. Nevýhodou je to, že atrazin pouze přejde do jiné fáze a k jeho destrukci nedojde. V poslední době bylo sledováno odstraňování atrazinu adsorpcí na GAU a vliv doby běžného

provozu (5–20 měsíců) na účinnost odstranění atrazinu⁴. Naměřené adsorpční izotermy ukazují, že sorbovaný organický materiál prudce snižuje adsorpční kapacitu GAU pro atrazin, zatímco kinetika adsorpce se výrazně nemění.

Mezi další metody patří tzv. pokročilé oxidační procesy, jejichž podstatou je přidavek nebo tvorba vysoce reaktivních částic, které jsou schopny oxidovat i velmi stabilní molekuly. V literatuře je popsána degradace atrazinu ultrazvukem⁵, oxidace Fentonovým činidlem^{6,7} (Fe²⁺ + H₂O₂, H₂O₂ a O₃), homogenní fotokatalýzou⁸ (H₂O₂, UV záření) a fotoheterogenní katalýzou^{9–11} (polovodičový katalyzátor TiO₂ + UV záření).

K odstraňování dochází také při koagulaci během úpravy povrchových vod na vodu pitnou. Účelem vodárenské koagulace je vytvořit v surové vodě takové podmínky, aby se agregátně stabilní nečistoty, původně přítomné ve vodě, shlukly do větších celků, které pak lze z vody odstranit sedimentací a filtrace nebo flotací a filtrace. Koagulaci se z vody odstraňují většinou jemně suspendované a koloidní složky. Při volbě vhodného koagulantu se vychází hlavně ze složení surové vody. Pro úpravu vod s malou mineralizací (z nádrží situovaných v horních úsecích toků) jsou vhodné hlinité soli. Pro úpravu vod více antropogenně zasažených, se používají soli železité. Kladně nabitě částice koagulují s částicemi nečistot koloidní povahy, které nesou záporný náboj a vytvářejí tak separovatelné vločkovité suspenze.

Cílem této práce bylo ověření schopnosti klasického procesu úpravy vod koagulací odstraňovat herbicid atrazin a dále ověření možnosti jeho následného odstranění ze surové vody fotokatalytickou degradací nebo adsorpcí na GAU.

Experimentální část

Úprava surové vody

Pro modelové zkoušky dvoustupňové úpravy vltavské vody byly použity tři koagulanty. Síran železitý ve formě vodného roztoku (PIX-113), krystalický síran hlinitý Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O a vodný roztok polyaluminiumchloridu (PAC) (Al_n(OH)_mCl_{3n-m}, 17 % Al₂O₃, hustota 1,36 g.cm⁻³, dodavatel Prochemie, výrobce Kemwater).

Do stanoveného objemu surové vltavské vody (profil VÚV TGM Praha – Podbaba) bylo přidáno určité množství zásobního roztoku atrazinu. Zásobní roztok byl připraven rozpustěním naváženého množství atrazinu (Riedel de Haen) v destilované vodě pro každý experiment s koagulantem zvlášť. Kvůli malé rozpustnosti atrazinu ve vodě bylo nutné několikanásobné míchání a následné odstranění nerozpustěného podílu filtrace. Koncentrace atrazinu v zásobním roztoku pro různé koagulanty proto kolísala (≈15–25 mg.dm⁻³), a tím se lišila jeho výsledná koncentrace v surové vodě (3,2–4,1 mg.dm⁻³). Zásobní roztok měl pH 6, což znamená, že rychlost hydrolyzy atrazinu v zásobním roztoku byla zanedbatelná.

Koncentrace atrazinu v obohacené surové vodě byla vyšší než by odpovídalo výskytu tohoto herbicidu v reálné

povrchové vodě. Bylo předpokládáno, že během dvoustupňové úpravy dojde k poklesu o 1 řád a dále během fotodegradace nebo filtrace přes GAU o další 2 řády. Aby bylo možno sledovat koncentraci atrazinu v průběhu celého experimentu metodou HPLC (mez detekce $\approx 10^{-7}$ – 10^{-8} M), byla koncentrace atrazinu zvolena $\approx 2 \cdot 10^{-5}$ M ($4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

K takto připravené vodě bylo přidáno optimální množství koagulantu (stanoveno laboratorní koagulační zkouškou) a dále byla na šestimístném laboratorním míchacím zařízení dvoustupňově upravena, tj. zkoagulována a sedimentována. Do každé ze šesti dvoulitrových kádinek bylo vzorkováno 1,5 l vody. Vzorky byly nejprve míchány s vysokou rychlostí otáček (100–200 za min) a dále míchány po dobu 20 min rychlostí 25 otáček za 1 min. Po 30 min sedimentace byly vzorky filtrovány přes plovákové filtrační elementy¹², naplněné pískem o zrnění 0,7–0,8 mm a výšce vrstvy 7 cm, při filtrační rychlosti $5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$. Aby se ustavila rovnováha při komplexační reakci mezi atrazinem a přirozeným pozadím organických látek (NOM), bylo mezi přidáním atrazinu a koagulantu vyčkáno cca 2–4 h.

Uvedený postup byl opakován až do vyčerpání zásoby surové vody obohacené atrazinem tak, aby bylo získáno 12 l vody dostačující pro třetí stupeň úpravy vody přes granulované aktivní uhlí (GAU) a pro fotokatalytickou úpravu na TiO_2 ozařovaném UV zářením.

A d s o r p c e n a G A U

Třetí stupeň úpravy byl modelován filtrací přes granulované aktivní uhlí. Pro pokusy s koagulantem Fe^{3+} bylo použito granulované aktivní uhlí Chemviron carbon Typ TL 830, Ref.: Fe 20/28 B a pro pokusy s koagulantem Al^{3+} ještě pro srovnání aktivní uhlí Desorex, určené pro plovákové filtry.

Zrněné aktivní uhlí bylo proplachováno destilovanou vodou, aby se zavodnilo a zároveň se snížilo pH. V práci¹³ doporučují před použitím GAU v procesu úpravy vody jeho zavodnění a výměnu vody o objemu min. 10, lépe

20–30 násobek jeho objemu podle druhu uhlí. U Desorexu se po čtyřdenním vyluhování nepodařilo podstatně snížit pH (pouze o desetiny). Při zavodňování po dobu 49 dní již pH výluhu pokleslo (viz tab. VI).

Vzorek po dvoustupňové úpravě byl naplněn do 2 l kádinky a bylo vloženo plovákové zařízení s filtračním elementem naplněným GAU. Filtrace probíhala při rychlosti $5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$.

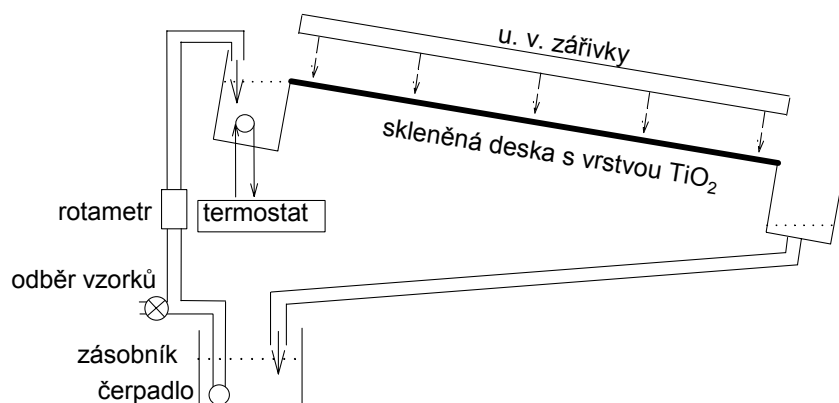
F o t o k a t a l y t i c k á d e g r a d a c e

Hlavní částí deskového vsádkového solárního reaktoru (obr. 1) je obdélníková deska se dvěma zásobníky na obou koncích, která je nakloněna pod úhlem 10° . Je konstruována tak, aby na ní bylo možno položit skleněnou desku o rozměrech $60 \times 30 \times 0,4 \text{ cm}$. Rovnoběžně nad skleněnou desku byla upevněna ocelová deska s třemi UV zářivkami (Osram Eversun L40W/79K, délka 60 cm) s maximální zářivostí při 355 nm. Zářivky byly umístěny rovnoběžně se směrem toku kapaliny s odstupy 12,5 cm a v kolmé vzdálenosti 12 cm.

Na skleněnou desku byla předem nanesena vrstva polovodivého oxidu titaničitého (P25, Degussa, složení 80 % anatas a 20 % rutil). Skleněná deska byla nejdříve odmaštěna a máčena v 20% HNO_3 . Vodná suspence TiO_2 ($10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 3) byla nalita na desku a nechána sedimentovat 3–4 h. Po této době byla deska vyjmuta a položena vertikálně tak, aby sklo přebytečné množství suspence TiO_2 . Vrstva TiO_2 byla potom sušena při pokojové teplotě. Nakonec byla vrstva vypékána 3 hodiny při $300 \pm 10^\circ \text{C}$.

A n a l y t i c k é m e t o d y

Koncentrace zásobního roztoku atrazinu v destilované vodě byla stanovena UV-VIS spektrofotometrem 2001 fy Cecil (maximum absorpance při 224 nm). Ve filtrátu po koagulaci byla stanovována hodnota pH, celkové alkality ($\text{KNK}_{4,5}$), chemické spotřeby kyslíku (CHSK_{Mn}), absorpance při 254 nm (A_{254}) a koncentrace



Obr. 1. Schéma deskového vsádkového solárního fotoreaktoru s laminárním tokem roztoku; D je vzdálenost mezi zářivkami a TiO_2 vrstvou (12 cm), w je šířka desky s TiO_2 vrstvou (30 cm), L je délka desky s TiO_2 vrstvou ($L = 60 \text{ cm}$) a α je náklon desky (10°)

zbytkového koagulantu. K stanovení fyzikálně-chemických hodnot byly použity metody uvedené v literatuře¹⁴. Hodnota pH byla měřena na pH-metru značky pH 03 Labio, A_{254} v 1 cm kyvetě na UV/VIS spektrometru Unicam 8700 Series. Koncentrace zbytkového koagulantu byla stanovována spektrofotomericky na téže přístroji při vlnové délce 500 nm (Fe^{3+}) a 535 nm (Al^{3+}). Stanovení koncentrace atrazinu v surové vodě a dále po aplikaci jednotlivých technologických postupů bylo provedeno metodou HPLC s UV detektorem. Důvodem je snížení koncentrace atrazinu po jednotlivých úpravách. Během fotodegradace navíc vznikají meziprodukty, které absorbují při stejné vlnové délce jako atrazin. K identifikaci nejvýznamějších primárních meziproduktů bylo použito metody GC-MS.

Určení optimální dávky koagulantu pro koagulaci

Byl proveden zkrácený rozbor surové vody a stanoveny hodnoty pH, $\text{KNK}_{4,5}$, CHSK_{Mn} , A_{254} a zákalu. Odhad základní koncentrace koagulantu se obvykle provádí podle obsahu hydrogenuhlíkatových iontů v surové vodě podle vzorce¹⁵:

$$D = 100m \quad (1)$$

kde D je koncentrace koagulačního činidla v mg.l^{-1} a m hodnota $\text{KNK}_{4,5}$ v mmol.l^{-1} (u běžných přírodních vod jde o koncentraci iontů HCO_3^-) nebo podle míry organického znečištění

$$D = 8\text{CHSK}_{\text{Mn}} \quad (2)$$

kde CHSK_{Mn} je hodnota chemické spotřeby kyslíku (mg.l^{-1}) podle Kubelovy metody.

Výsledky a diskuse

Úprava surové vody

Na základě zkráceného rozboru surové vody (1. ř. v tab. I až III) byly podle rovnice (1) odhadnuty základní koncentrace koagulantů. $135 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ a $120 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$, což odpovídá koncentraci $26,9 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ a $9,6 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Al}^{3+}$. Podle rovnice (2) mají základní dávky koagulantů hodnoty $8,0 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ a $3,5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Al}^{3+}$. Dále byla provedena zkouška s cílem určení optimální dávky koagulantu pro koagulaci.

Výsledky jsou pro jednotlivé koagulanty uvedeny v tab. I–III. Jako optimální byla stanovena dávka $25 \text{ mg Fe}^{3+}.\text{l}^{-1}$ (síran železitý), $7,29 \text{ mg Al}^{3+}.\text{l}^{-1}$ (síran hlinitý) a $5,7 \text{ mg Al}^{3+}.\text{l}^{-1}$ (polyaluminiumchlorid). Ze srovnání experimentálních hodnot a odhadnutých optimálních hodnot získaných na základě rovnic (1) a (2) je vidět, že experimentální výsledky jsou v dobré shodě s odhadem podle rovnice (1).

V tabulkách IV–VI jsou uvedeny parametry surové vody po dvoustupňové úpravě a následné filtraci přes GAU. Je patrné, že přidáním atrazinu se parametry surové vody nezmění, jen CHSK se mírně zvýší. Po koagulaci klesne KNK i CHSK přibližně o 50 %, koncentrace atrazi-

Tabulka I

Stanovení optimální koncentrace dávky koagulantu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (PIX 113)

Koncentrace Fe^{3+} [mg.dm^{-3}]	pH	$\text{KNK}_{4,5}$ [mmol.dm^{-3}]	Fe [mg.dm^{-3}]	CHSK_{Mn} [mg.dm^{-3}]	$A_{254 \text{ nm}}$
0,0	7,70	1,35	–	5,0	0,130
5,0	7,30	1,10	1,80	5,3	0,282
10,0	6,85	0,80	2,60	3,6	0,278
15,0	6,55	0,50	0,55	2,3	0,094
20,0	6,30	0,35	0,30	1,9	0,064
25,0	5,40	0,15	0,05	1,6	0,031
30,0	4,40	0,00	0,30	1,8	0,035

Tabulka II

Stanovení optimální dávky koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$

Koncentrace Al^{3+} [mg.dm^{-3}]	pH	$\text{KNK}_{4,5}$ [mmol.dm^{-3}]	Al [mg.dm^{-3}]	CHSK_{Mn} [mg.dm^{-3}]	$A_{254 \text{ nm}}$
0,00	7,75	1,26	–	5,4	0,146
5,67	6,75	1,00	0,135	3,2	0,044
6,48	6,60	0,75	0,143	2,2	0,069
7,29	6,50	0,70	0,178	2,2	0,066
8,10	6,50	0,60	0,245	2,1	0,047
8,91	6,45	0,50	0,266	2,1	0,048
9,72	6,40	0,45	0,630	2,1	0,049

Tabulka III

Stanovení optimální dávky koagulantu $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$ (Kemwater)

Koncentrace Al^{3+} [mg.dm^{-3}]	pH	Al [mg.dm^{-3}]	CHSK_{Mn} [mg.dm^{-3}]
0,0	7,40	–	6,3
5,7	6,85	0,04	2,4
6,5	6,80	0,01	2,2
7,3	6,70	0,00	2,2

nu klesne pro koagulant $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ o 13 %, u koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ o 11 % a pro $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$ klesne koncentrace atrazinu jen nepatrně (o 2 %).

Filtrace přes GAU probíhá daleko efektivněji při použití koagulantů obsahujících Al^{3+} , kde koncentrace atrazinu klesla na 8 % počáteční hodnoty, zatímco pro $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ koncentrace atrazinu po filtraci přes GAU klesla na 35 % původní hodnoty.

Fotokatalytická degradace

Fotokatalytické odstranění toxických látek¹⁶ spočívá v absorpci fotonu o určité energii na povrchu polovodičo-

Tabulka IV

Parametry upravované vody, koagulant $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (PIX 113)

Koncentrace Fe^{3+} : 25 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	Voda	Voda + atrazin	Po dvoustupňové úpravě	Po dvoustupňové úpra- vě a filtraci přes GAU (Chemwiron) ^a
pH	7,70	7,60	4,70	6,65
KNK _{4,5} , $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1,35	1,30	0,15	0,35
CHSK _{Mn} , $\text{mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$	5,0	5,1	1,8	1,5
A (254 nm)	0,130	0,156	0,102	0,053
$c_{\text{Fe}^{3+}}$, $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	0	0	0,25	0,075
c_{at} , $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\leq 0,06$	4,13	3,60	1,43

^a Proplach GAU 4 dny (pH ve výluhu Chemwiron carbon – 8,6, Desorex – 10,3)

Tabulka V

Parametry upravované vody, koagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$

Koncentrace Al^{3+} : 7,29 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	Voda	Voda + atrazin	Po dvoustupňové úpravě	Po dvoustupňové úpra- vě a filtraci přes GAU (Desorex) ^a	Po dvoustupňové úpra- vě a filtraci přes GAU (Chemwiron) ^a
pH	7,45	7,50	5,95 (6,2)	9,35	9,10
KNK _{4,5} , $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1,15	1,10	0,25	0,70	0,70
CHSK _{Mn} , $\text{mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$	5,6	7,2; 7,1	3,3	2,3	1,3
A (254 nm)	0,176	0,197	0,085	0,030	0,012
c_{at} , $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\leq 0,06$	3,21	2,87	0,58	0,26

^a Proplach GAU 4 dny (pH ve výluhu Chemwiron carbon – 8,6, Desorex – 10,3)

Tabulka VI

Parametry upravované vody, koagulant $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$ (KEMWATER)

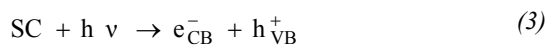
Koncentrace Al^{3+} : 5,7 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	Voda	Voda + atrazin	Po dvoustupňové úpravě	Po dvoustupňové úpravě a filtraci přes GAU (Desorex) ^a	Po dvoustupňové úpra- vě a filtraci přes GAU (Chemwiron) ^a
pH	7,40	7,30	6,80	7,70	7,65
KNK _{4,5} , $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1,30	1,10	0,75	1,10	1,40
CHSK _{Mn} , $\text{mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$	5,6	5,6	2,2	1,6	0,9
A (254 nm)	0,153	0,176	0,081	0,026	0,070
c_{at} , $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\leq 0,06$	3,23	3,16	0,52	0,24

^a Proplach GAU 49 dní (pH ve výluhu (Chemwiron carbon – 8,0, Desorex – 9,3)

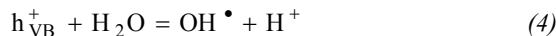
vého fotokatalyzátoru (např. TiO_2), který je v kontaktu s plynným nebo kapalným reakčním médiem.

Pokud je energie fotonu E vyšší než energetická šířka mezery mezi valenčním a vodivostním pásem (pro TiO_2 anatas musí být vlnová délka dopadajícího záření nižší než 388 nm), elektron je excitován ve valenčním pásu (VB)

a přeskočí do energeticky výše položeného vodivostního pásu (CB). Tím vznikne ve valenčním pásu díra, která představuje volně pohyblivý náboj



Díry, které vzniknou ozářením polovodivého oxidu, mají extrémně vysoký oxidační potenciál (pro TiO_2 – 3,2 eV). Tyto díry mohou reagovat na povrchu polovodiče s vodou za vzniku OH radikálů.



Tyto radikály mají velice silné oxidační vlastnosti a jsou schopné oxidovat i velmi stabilní organické látky. Hodnoty oxidačního potenciálu jsou od 1 do 3,5 V (proti standardní vodíkové elektrodě).

Jako akceptor elektronů ve vodivostním pásu slouží rozpuštěný vzdušný kyslík.



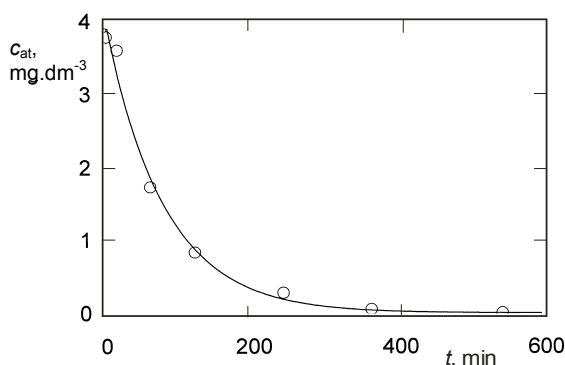
Na obr. 2 je znázorněna závislost koncentrace atrazinu na době fotodegradace pro koagulant $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Je vidět, že koncentrace klesá exponenciálně s dobou degradace. Je možno předpokládat, že při konstantní intenzitě světla bude koncentrace OH radikálů na povrchu katalyzátoru konstantní. Fotokatalytický rozklad atrazinu potom probíhá jako reakce pseudoprvního řádu a rychlost úbytku atrazinu lze vyjádřit rovnicí

$$\frac{dc_{\text{at}}}{dt} = k c_{\text{OH}^\bullet} c_{\text{at}} = k_{\text{exp}} c_{\text{at}} \quad (6)$$

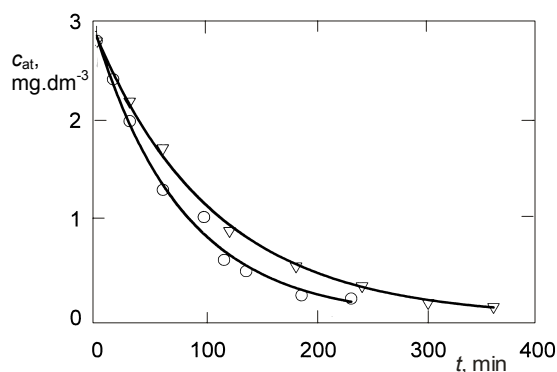
kde t je čas (s), $c_{\text{OH}^\bullet}$ je koncentrace OH radikálů ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), c_{at} je koncentrace atrazinu ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a k_{exp} je experimentální rychlostní konstanta (s^{-1}).

Vliv intenzity UV záření na rychlost fotodegradace atrazinu je pro koagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ znázorněn na obr. 3. Experimentální rychlostní konstanty jsou uvedeny v tab. VII. Rychlost fotodegradace je pro všechny tři použité koagulanty blízká a hodnoty k_{exp} se pohybují v rozmezí $0,19\text{--}0,21 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Zvýšení intenzity světla o $\approx 100\%$ vede ke zvýšení rychlostní konstanty pouze o 35 %. To ukazuje na to, že rychlost fotodegradace nevzrůstá úměrně se vzrůstem intenzity světla. Důvodem je skutečnost, že s rostoucí intenzitou světla se zvyšuje podíl fotogenerovaných děr a elektronů, které rekombinují v objemu fotokatalyzátoru, a tím se snižuje kvantový výtěžek. Tento jev byl již pozorován jinými autory^{17,18}, kteří uvádějí, že rychlost degradace je přímo úměrná druhé odmocnině intenzity světla.

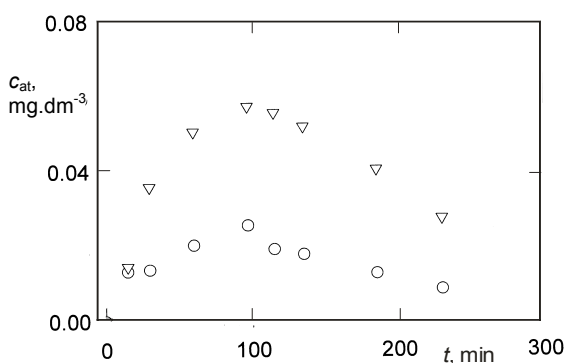
Metodou GC-MS byly identifikovány některé primární meziproducty degradace atrazinu (4-chlor-6-(ethylamino)-1,3,5-triazin-2-amin, CEAT) a (4-chlor-6-(isopropylamino)-1,3,5-triazin-2-amin, CIAT) a sledován průběh jejich koncentrací během fotodegradace atrazinu (viz obr. 4). Na obr. 5 jsou potom naznačeny počáteční stupně fotokatalytické degradace atrazinu. Je patrné, že koncentrace primárních meziproductů vykazují maxima po 100 min ozařování, kdy koncentrace atrazinu klesne na $\approx 25\%$ počáteční hodnoty. S dobou fotodegradace se dále koncentrace CEAT a CIAT snižuje, což ukazuje na to, že meziproducty dále podléhají fotokatalytické oxidaci a soutěží s atrazinem o OH radikál.



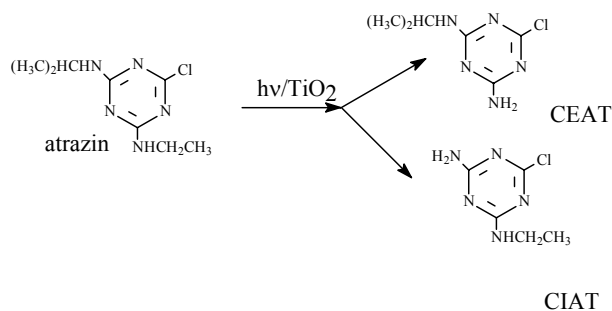
Obr. 2. Závislost koncentrace atrazinu na době fotodegradace; koagulant $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 7 zářivek, 5 l roztoku atrazinu, průtok $280 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$



Obr. 3. Závislost koncentrace atrazinu na době fotodegradace, vliv intenzity UV záření; koagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 5 l roztoku atrazinu, průtok $280 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$. ∇ 3 zářivky, $\circ$ 7 zářivek



Obr. 4. Závislost koncentrace meziproductů fotodegradace atrazinu (4-chlor-6-(ethylamino)-1,3,5-triazin-2-amin, CEAT a 4-chlor-6-(isopropylamino)-1,3,5-triazin-2-amin, CIAT) na době fotodegradace; koagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 7 zářivek, 5 l roztoku atrazinu, průtok $280 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$, ∇ CEAT, $\circ$ CIAT



Obr. 5. Počáteční stupně fotokatalytické degradace atrazinu;
CEAT: 4-chlor-6-(ethylamino)-1,3,5-triazin-2-amin,
CIAT: 4-chlor-6-(isopropylamino)-1,3,5-triazin-2-amin

Závěr

Byla ověřena možnost odstraňování herbicidů, konkrétně triazinového herbicidu atrazinu klasickým dvoustupňovým procesem úpravy vody (koagulace, filtrace). K surové vodě (vltavská voda, profil VÚV TGM Praha-Podbaba) byl přidán atrazin (koncentrace $\approx 4 \text{ mg.l}^{-1}$). Byly testovány 3 typy koagulantů: síran železitý, síran hlinitý a polyaluminiumchlorid.

Bylo zjištěno, že dvoustupňová úprava surové vody nestačí k odstranění atrazinu přítomného v množství 3–4 mg.l^{-1} . Filtrace přes GAU je možno použít k částečnému odstranění atrazinu (na hodnotu 0,2–0,5 mg.l^{-1}), problémem však zůstává likvidace použitého GAU.

Fotokatalytickou degradací byla snížena koncentrace atrazinu o 2 řády (na hodnotu 0,05 mg.l^{-1}) za 450 min, což představuje spotřebu energie $\approx 200 \text{ Wh.l}^{-1}$. Ukazuje se, že fotokatalytickou degradací je možno použít k odstranění atrazinu v surové vodě. Nevýhodou jsou však vysoké náklady na úpravu vody a dále dlouhá doba zdržení v reaktoru.

Tato studie byla vypracována za finanční podpory Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky (projekt č. FD-K3/086) a finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt č. 1M4531477201).

LITERATURA

1. Kolpln D. W., Kalkhoff S. J.: Environ. Sci. Technol. 27, 134 (1993).
2. Kužilek V.: Vodní hospodářství 8, 247 (1997).
3. Ward T. M., Weber J. B.: J. Agric. Food Chem. 16, 959 (1968).
4. Knappe D. R. U., Snoeyink V. L., Roche P., Prados M. J., Bourbigot M. M.: J. Am. Water Works Assoc.

- 91, 97 (1999).
5. Petrier Ch., David B., Laguian S.: Chemosphere 32, 1709 (1996).
6. Arnold S. M., Hickey W. J., Harris R. F.: Environ. Sci. Technol. 29, 2083 (1995).
7. Nélieu S., Kerhoas L., Einhorn J.: Environ. Sci. Technol. 34, 430 (2000).
8. Chan G. Y. S., Hudson M. J., Isaacs N. S.: J. Phys. Org. Chem. 5, 600 (1992).
9. Maurino V., Minero C., Pelizzetti E., Serpone N.: *Fine Particles Science and Technology*, E. Pelizzetti (ed.), str. 707. Kluwer Academic Publishers (1996).
10. Minero C., Pelizzetti E., Malato S., Blanco J.: Sol. Energy 56, 411 (1996).
11. Texier I., Ouazzani J., Delaire J., Giannotti Ch.: Tetrahedron 55, 3401 (1999).
12. Žáček L., Šorm J., Maštalíř L., Vaněček.: *Modifikovaný způsob provádění laboratorních koagulačních zkoušek*. VTEI č. 12, 470 (1981).
13. Hobby R., Dischhauser J., Gimbel R.: *Proc. IV-th Conf. Water Supply and Water Quality, Krakow, 10–13 září 2000*, str. 749. Krakow 2000.
14. Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. Str. 389. SNTL, ALFA, Praha 1986.
15. Žáček, L.: *Chemické a technologické procesy úpravy vody*, NOEL 2000 s.r.o. (1999).
16. Krýsa J., Vodehnal L., Jirkovský J.: J. Appl. Electrochem. 29, 429 (1999).
17. Trillas M., Peral J., Domenech X.: Appl. Catal., B 3, 45 (1993).
18. Kormann C., Bahnmann D. W., Hoffmann M. R.: Environ. Sci. Technol. 25, 494 (1991).

H. Krýsová^a, J. Krýsa^b, J. Hubáčková^c, J. Tříška^d, and J. Jirkovský^a (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, ^bDepartment of Inorganic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague, ^cT. G. Masaryk Water Research Institute, Prague, ^dInstitute of Landscape Ecology, Academy of Sciences of the Czech Republic, České Budějovice*): **Removal of Pesticide Atrazine from Raw Water**

Removal of atrazine, a triazine herbicide, from its model solutions in raw river water (3–4 mg.l^{-1}) was investigated. First, coagulation and filtration were applied. As a third step, adsorption on granulated active carbon or photocatalytic degradation on TiO_2 were used. While the classic two-step treatment practically did not change the starting atrazine concentration, the filtration through active carbon caused its decrease to 0.5–0.2 mg.l^{-1} and the photocatalysis to 0.05 mg.l^{-1} . However, a prolonged treatment process and increased operation costs are major drawbacks of the last mentioned method.