



vodní hospodářství[®]

www.vodnihospodarstvi.cz

ročník 74

12
2024

Fontana[®]



Přejeme všem našim obchodním partnerům
příjemné prožití vánočních svátků
a těšíme se na spolupráci v novém roce

2025

Fontana R s.r.o.

**!!! V tomto čísle je vložen zálohový list na předplatné
časopisu Vodní hospodářství pro rok 2025!!!**

Předejte jej prosím účtárně k proplacení.
Další info na straně 29.

Odstraňování mikropolutantů a jejich metabolitů pomocí technologie CaviPlasma

Eliška Maršálová, Blahoslav Maršálek, Štěpán Zezulka, Klára Odehnalová, Marcela Pavlíková

Abstrakt

Článek představuje novou technologii CaviPlasma, která kombinuje hydrodynamickou kavitaci a studené plazma. Jde o patentovanou AOP technologii, která produkuje UV záření v kombinaci s radikály kyslíku, dusíku a síry, které jsou schopny rozkládat toxické molekuly farmak a pesticidů. Na rozdíl od publikovaných výsledků s technologiemi plazmatu, které pracují maximálně s jednotkami litrů, je technologie CaviPlasma schopna zpracovat tisíce litrů za hodinu, a je tedy nejbližší reálnému použití ze všech dosud publikovaných technologií využívajících studené plazma pro rozklad mikropolutantů. Výsledky prezentované v této studii pocházejí z odtoku Botiče z Průhonického parku a prokazují vysoký potenciál odstranění jak farmak, tak pesticidů v povrchové vodě. V práci je diskutován potenciál využití technologie CaviPlasma ve vodním hospodářství, jeho výhody a nevýhody v porovnání s ostatními AOP technologiemi.

Klíčová slova

AOP – CaviPlasma – farmaka – pesticidy – povrchové vody

Úvod

CaviPlasma je patentovanou technologií [1] (patent č.: CZ308532, PCT patent WO 2021/115489 A1), vyvinutou ve spolupráci Masarykovy univerzity (MU), Akademie věd ČR (AV ČR) a Vysokého učení technického v Brně (VUT). Tento inovativní systém kombinuje hydrodynamickou kavitaci a nízkoteplotní plazmový výboj, řadí se mezi pokročilé oxidační procesy (AOP) a účinně odstraňuje mikropolutanty, jako jsou léčiva, pesticidy a estrogény. Kavitační proces vytváří v kapalině bubliny, přičemž plazmový výboj produkuje reaktivní částice (kyslíkové radikály), které pomáhají rozkládat znečišťující látky.

Kavitace je proces, kdy jsou v kapalině vytvářeny a kolabovány bubliny, což generuje extrémně vysoké teploty a tlaky. Plazma zase představuje ionizovaný plyn, který obsahuje volné elektrony a ionty, schopné chemicky reagovat s řadou látek, tedy i mikropolutantů.

Kombinace těchto dvou metod má několik výhod při čištění vody, jako je efektivní rozklad organických sloučenin, pesticidů, farmaceutických residuí a dalších látek. V porovnání s klasickými metodami chemické oxidace může být CaviPlasma metodou účinnější a šetrnější k životnímu prostředí.

Pro upravenou vodu pomocí CaviPlasmy se setkáváme s pojmem plazmou aktivovaná voda (PAW – Plasma activated water). Ta je známa z literatury, kde jsou výsledky publikovány ze zařízení, která produkují PAW v objemu kolem 0,1–1 litru vody. Podstatný rozdíl výše zmíněné technologie spočívá v tom, že jsme schopni produkovat tisíce litrů PAW za jednu hodinu provozu. Vzniklá kapalina má jedinečné chemické a biologické vlastnosti. PAW vzniká působením studeného plazmatu, které ionizuje molekuly vody a vytváří reaktivní formy, jako jsou například peroxid vodíku, hydroxylové radikály a reaktivní formy dusíku. Tyto aktivní sloučeniny dodávají PAW silné oxidační a antimikrobiální vlastnosti [2–4].

Rozklad léčiv a pesticidů pomocí kavitace a plazmatu zahrnuje několik fyzikálních a chemických procesů, které tyto polutanty rozkládají. Procesy, které se podílejí na rozkladu, jsou následující:

Kavitační degradace

Ke kavitaci dochází, když je kapalina vystavena rychlým změnám tlaku a vznikají malé bublinky naplněné párou. Když tyto bublinky implodují, vytvářejí vysoké lokální teploty (až několik tisíc Kelvinů) a tlaky spolu s intenzivními smykovými silami a rázovými vlnami. Tyto podmínky tak usnadňují a intenzifikují rozklad složitých organických molekul, jako jsou léčiva a pesticidy, prostřednictvím několika mechanismů:

- **Teplný rozklad:** Vysoké teploty uvnitř hroutících se bublin mohou přímo narušit chemické vazby znečišťujících látek.
- **Tvorba hydroxylových radikálů:** Kavitační proces vytváří hydroxylové radikály (OH[•]), vysoce reaktivní formy, které oxidují znečišťující látky a přeměňují je na jednodušší, méně toxické až netoxické molekuly [5, 6].
- **Mechanické účinky:** Rázové vlny a mikrotrysky vznikající při kolapsu bublin mohou fyzikálně rozkládat kontaminanty narušením molekulárních struktur.

Degradace toxických látek za asistence plazmatu

Plazma, zejména neteplné plazma (cold plasma), je částečně ionizovaný plyn složený z volných elektronů, iontů a reaktivních látek. Plazma zvyšuje rozklad znečišťujících látek prostřednictvím následujících mechanismů:

Produkce reaktivních forem prvků: Plazma vytváří vysoce reaktivní formy kyslíku, dusíku a síry, jako jsou například ozon (O₃), peroxid vodíku (H₂O₂) a hydroxylové radikály, které jsou silnými oxidanty. Tyto radikály napadají vazby v organických molekulách, jako jsou léčiva a pesticidy, a vedou k jejich oxidaci a rozpadu.

UV záření: Plazma rovněž produkuje UV záření, které může fotochemicky rozkládat znečišťující látky rozbitím chemických vazeb, zejména ve sloučeninách, jako jsou estrogény nebo pesticidy.

Plazmový výboj: Při plazmových výbojích předávají vysokoenergetické elektrony znečišťujícím látkám energii a způsobují jejich přímý rozklad štěpením vazeb [7–9].

Kombinované účinky kavitace a plazmy (CaviPlasma)

Při kombinaci kavitace a plazmy (jako je tomu v technologii CaviPlasma) dochází k synergickým účinkům:

Zvýšená tvorba reaktivních forem: Kavitační proces pomáhá vytvářet optimální prostředí pro plazmový výboj, například vytvořením kavitačního mraku, ve kterém mohou probíhat plazmové reakce. Tím se zvyšuje účinnost generování reaktivních forem kyslíku (ROS), jako jsou hydroxylové radikály a ozon.

Intenzivnější oxidace: Mechanické účinky kavitace a chemické působení plazmatu spolupracují, což vede k účinnější a rychlejší degradaci složitých organických molekul. Farmaceutika a pesticidy se často rozkládají na jednodušší organické sloučeniny a nakonec se mineralizují na neškodné produkty, jako jsou oxid uhličitý a voda.

Tato kombinace je vysoce účinná při čištění odpadních vod a odstraňování mikropolutantů, které jsou odolné vůči běžným metodám čištění.

Cílem našeho experimentu bylo ověření technologie pro snížení koncentrace mikropolutantů v reálných podmínkách povrchových vod, konkrétně v Průhonickém parku.

Materiál a metody

Odběrová lokalita

Sledovanou lokalitou v rámci projektu je Průhonický park (**obr. 1**). Pro ověření účinnosti technologie odstraňování mikropolutantů byla vybrána voda na odtoku z parku, tedy voda z Botiče, který pak dále pokračuje do Hostivařské nádrže.

Odběr vzorků, ošetření a analýzy

Vzorky vody byly odebrány do plastových nádob a převezeny v chladičím boxu do laboratoře na ošetření technologií CaviPlasma. Schéma technologické jednotky je uvedeno na **obr. 2 až 4**.

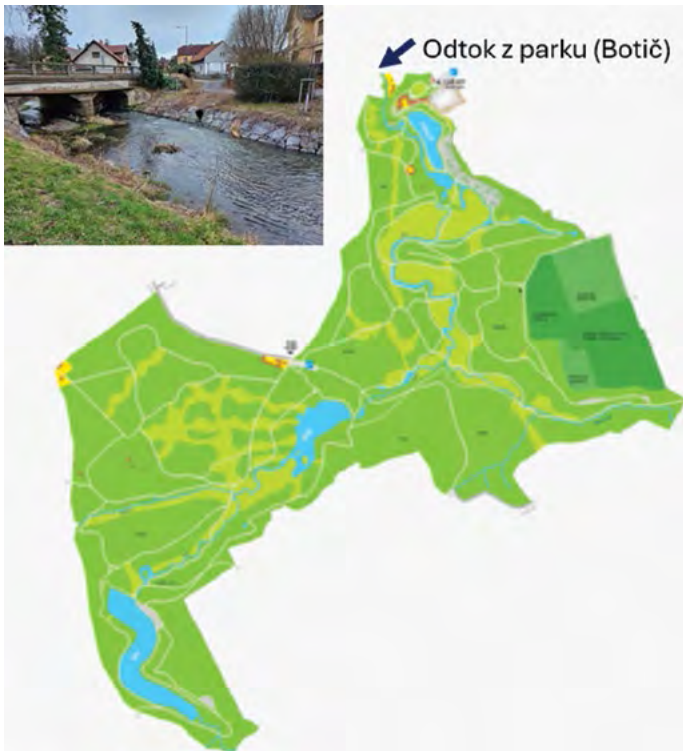
Voda o objemu 5 l byla ošetřována po dobu 62 s (II) a 102 s (III). Po každém ošetření byl odebrán vzorek o objemu 6x 40 ml, zafixován roztokem 1% thiosíranu sodného a převezen k analýzám.

Analýzy farmak, pesticidů, jejich metabolitů, residuí léčiv byly provedeny v laboratořích ALS Czech Republic metodou kapalinové chromatografie s MS/MS detekcí. Výsledky měření jsou uvedeny níže.

Výsledky a diskuze

Z výsledků uvedených v grafech na **obr. 5–8** vyplývá, že účinnost technologie CaviPlasma při odstraňování mikropolutantů, jako jsou léčiva a pesticidy, je vysoká a v porovnání s literaturou vyšší než u jiných pokročilých oxidačních procesů (AOP), a to díky využití kombinace kavitace a plazmatu. Porovnáme-li technologii CaviPlasma s jinými AOP, jako jsou ozon (O₃), UV/H₂O₂ a Fentonova reakce, lze říci, že:

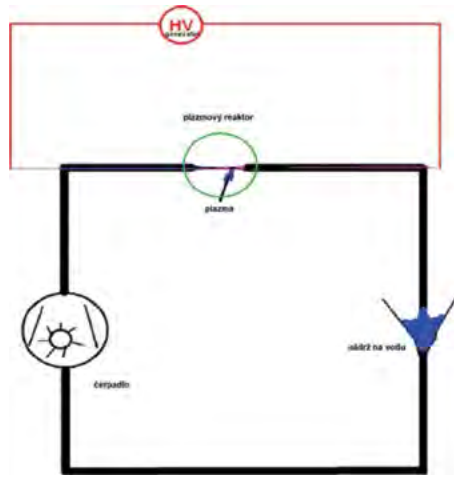
Ošetření ozonem (O₃): je účinné pro mnoho organických znečišťujících látek, ale jeho oxidační síla je omezená ve srovnání s kombi-



Obr. 1. Odběrové místo pro ověření technologie

novanými účinky kavitace a plazmatu. Samotný ozon často vyžaduje delší dobu úpravy a ve vodě s vysokým obsahem bromidů může ozon vytvářet nežádoucí vedlejší produkty, jako jsou bromičnany [11–17]. CaviPlasma s tvorbou více reaktivních forem kyslíku a dusíku nabízí úplnější rozklad znečišťujících látek.

Kombinace UV/H₂O₂: je účinná pro specifické mikropolutanty, které dobře reagují na fotolýzu vyvolanou UV zářením, ale má omezení



Obr. 2. Schematické uspořádání experimentu pro ošetření vody technologií CaviPlasma [10]

v zakalených nebo kalných vodách, kde je průnik UV záření ztížen [18–21]. CaviPlasma je méně závislá na optických vlastnostech vody a může účinně zpracovávat složité a smíšené proudy odpadních vod.

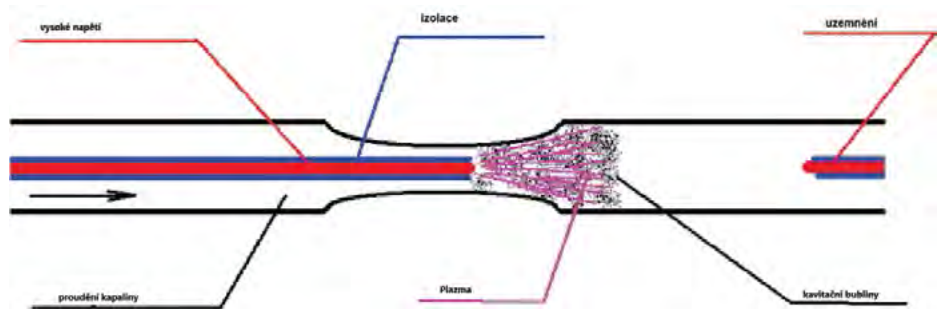
Fentonova reakce: Fentonovo činidlo (H₂O₂ a Fe²⁺) je silným oxidačním činidlem, ale vyžaduje přesnou kontrolu pH a vytváří velké množství kalu, což komplikuje následné čištění [22, 23]. Naproti tomu CaviPlasma pracuje v širším rozsahu podmínek a nepotřebuje další chemické vstupy, což z ní činí čistší a udržitelnější alternativu.

Energetická a nákladová efektivita: I když je spotřeba energie u CaviPlasma vyšší než u některých základních AOP (jako je UV/H₂O₂), poskytuje vyšší účinnost odstraňování mikropolutantů. Optimalizované CaviPlasma systémy, které jsou aktuálně vyvíjeny pro potřeby praxe, slibují snížení provozních nákladů díky lepšímu poměru přeměny energie a umožňují kontinuální průtokové čištění.

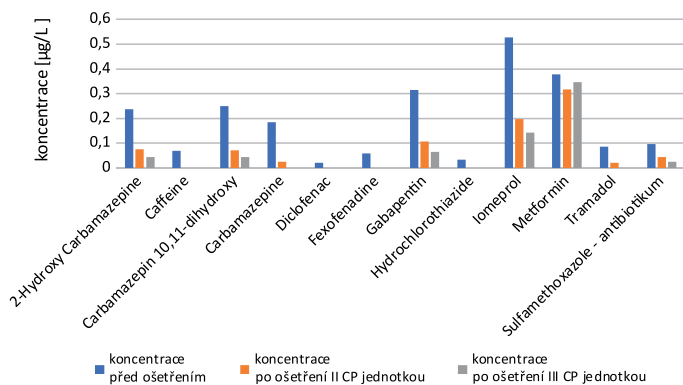
Lze tedy říci, že systém CaviPlasma nabízí robustnější a komplexnější metodu čištění, zejména pro komplexní mikropolutanty,



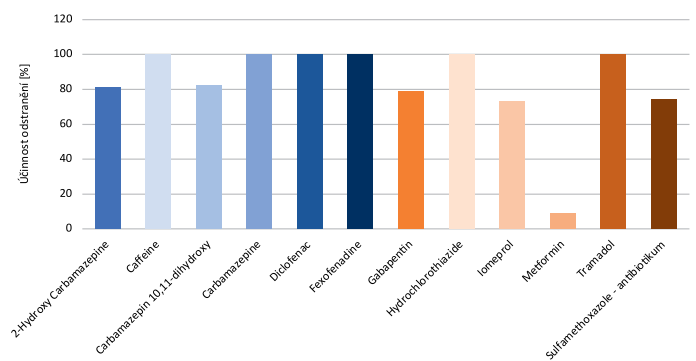
Obr. 3. Detail systému CaviPlasma – elektrodový systém



Obr. 4. Schéma CaviPlasma systému [10]



Obr. 5. Porovnání koncentrací farmak, které se nacházely v toku na odtoku z parku (koncentrace před ošetřením) a po ošetření 5 litrů odebraného vzorku vody CaviPlasmou 62 s (II CP) a 102 s (III CP).



Obr. 6. Účinnost odstranění jednotlivých farmak, které se nacházely v toku v odebraném vzorku vody technologií CaviPlasma po dobu 102 s. Hodnoty 100% účinnosti odstranění značí, že koncentrace polutantu nebyla detekována danou analytickou metodou.

díky čemuž je ve srovnání s tradičními AOP účinnější jak z hlediska odstraňování znečišťujících látek, tak z hlediska udržitelnosti.

Závěr

Technologie CaviPlasma má významný potenciál pro průmyslové a environmentální aplikace, včetně zemědělství, akvakultury, ale i nemocniční prostředí pro povrchovou dezinfekci. Tento článek přináší výsledky ukazující potenciál technologie CaviPlasma pro odstranění farmak a pesticidů z povrchových vod.

Systém CaviPlasma prokázal vysokou účinnost při odstraňování mikropolutantů, jako jsou farmaka a pesticidy. Z výsledků dalších pokusů se prokazuje vysoká účinnost technologie CaviPlasma při dezinfekci a odstranění mikroorganismů, jako jsou bakterie a sinice [10].

Kombinace kavitace (která vytváří mechanické síly a lokalizované vysoké teploty a také zásadním způsobem promíchá ošetřovanou kapalinu) a plazmatu (které vytváří vysoce reaktivní formy kyslíku, jako jsou hydroxylové radikály, ozon a peroxid vodíku) vede k rychlejší a úplnější degradaci znečišťujících látek.

CaviPlasma dokáže rozkládat hydrofobní i hydrofilní mikropolutanty, včetně perzistentních farmaceutických sloučenin, jako jsou antibiotika, hormony a pesticidy, které jsou odolné vůči tradičním metodám.

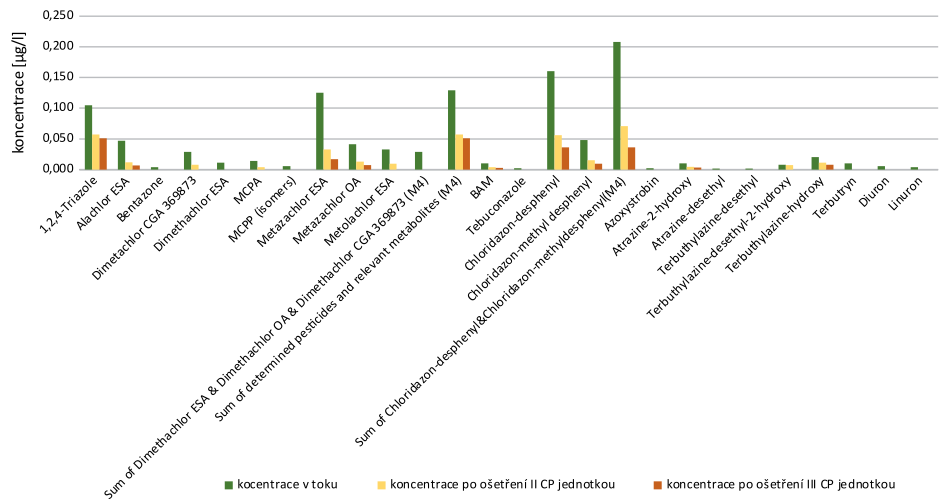
V porovnání s konvenčními AOP, které mohou zanechávat meziproducty a produkuje odpady, jako například kalu, dochází u CaviPlasma k vyšší mineralizaci (přeměně polutantů látek na CO₂, H₂O a anorganické ionty), a dochází tedy k úplnému rozkladu a detoxikaci sledovaných farmak a pesticidů.

Poděkování: Tato práce vznikla v rámci projektu NAKI III DH23P03OVV063 Autonomní systémy pokročilých a přírodě blízkých opatření pro režim péče a zlepšení kvality vody v památkách zahradního umění. Poděkování patří doc. Pavlu Sňahelovi, Ph.D., a jeho týmu z Masarykovy university za ošetření vody CaviPlasmou.

Literatura/References:

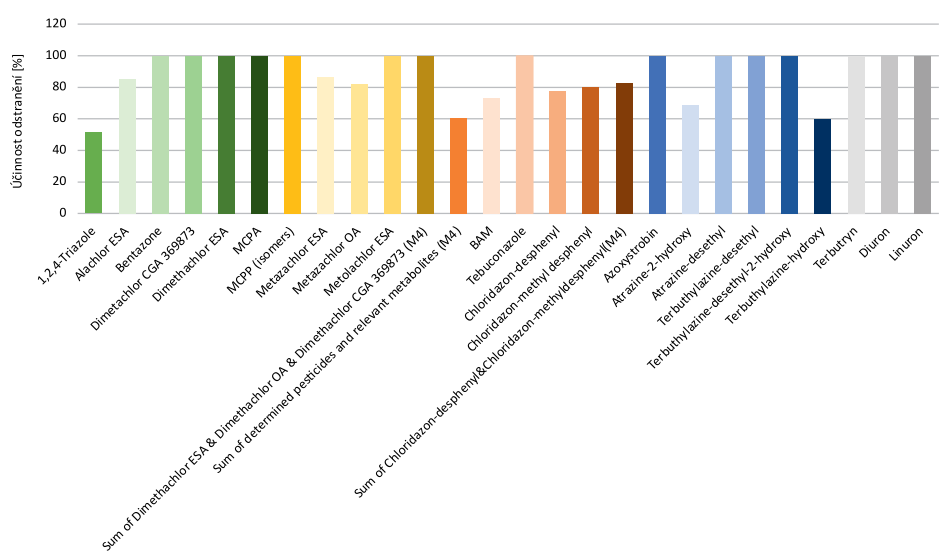
- [1] Rudolf, P. et al., *Method for cleaning liquid, involves generating electrically excited discharge of low-temperature plasma in liquid medium in device, which performs cavitation or supercavitation by flowing liquid by using tapering element*. Vysoke Ucení Tech Brne; Univ Masarykova; Botanický Ustav Av Cr Vvi.
- [2] Jia, Y. et al., *Inactivation effects of plasma-activated saline prepared by the mixed gases of discharged air and different gases*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2024. **57**(37).
- [3] Neto, N. F. A. et al., *Physical and chemical characteristics of plasma-activated water generated by hybrid dielectric barrier discharge and gliding arc discharge*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2024. **57**(41).
- [4] Abramov, V. O. et al., *Flow-mode water treatment under simultaneous hydrodynamic cavitation and plasma*. Ultrasonics Sonochemistry, 2021. **70**.
- [5] Mukherjee, J. et al., *Advanced oxidation process for the treatment of industrial wastewater: A review on strategies, mechanisms, bottlenecks and prospects*. Chemosphere, 2023. **345**: p. 140473–140473.
- [6] De-Nasri, S. J. et al., *Quantifying OH radical generation in hydrodynamic cavitation via coumarin dosimetry: Influence of operating parameters and cavitation devices*. Ultrasonics Sonochemistry, 2022. **90**.
- [7] Lamichhane, P. et al., *Enhanced dye degradation using plasma bubbles for the sustainable environmental remediation*. Chemosphere, 2024. **362**: p. 142689–142689.
- [8] Akiki, G. et al., *A Biphasic Plasma Microreactor for Pollutants Degradation in Water*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2024.
- [9] Wypart-Pawul, A. et al., *Assessment of the effectiveness of atmospheric plasma*

Koncentrace pesticidů na odtoku z parku a po ošetření CP



Obr. 7. Porovnání koncentrací pesticidů detekovaných na odtoku z parku (koncentrace před ošetřením) a po ošetření 5 litrů odebraného vzorku vody CaviPlasmou 62 s (II CP) a 102 s (III CP)

Účinnost odstranění po ošetření III CP jednotkou



Obr. 8. Účinnost odstranění detekovaných pesticidů v odebraném vzorku vody technologií CaviPlasma po dobu 102 s

on the removal of selected pharmaceuticals from water. Desalination and Water Treatment, 2024. **320**.

- [10] Maršálek, B. et al., *Removal of Microcystis aeruginosa through the Combined Effect of Plasma Discharge and Hydrodynamic Cavitation*. Water, 2020. **12**(1): p. 8.
- [11] Mecha, A. C.; Chollom, M. N., *Photocatalytic ozonation of wastewater: a review*. Environmental Chemistry Letters, 2020. **18**(5): p. 1491–1507.
- [12] Malik, S. N. et al., *Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review*. Journal of Water Process Engineering, 2020. **35**.
- [13] Bai, M. et al., *Hydroxyl radical kills water bloom microalgae and mineralized organic pollutants treatment system comprises hydroxyl radical strong oxidation pretreatment unit, which is provided with hydroxyl radical strong oxidation pretreatment unit*. Univ Xiamen.
- [14] Issaka, E. et al., *Advanced catalytic ozonation for degradation of pharmaceutical pollutants-A review*. Chemosphere, 2022. **289**.
- [15] Rame, R., Purwanto, P.; S. Sudarno, *A comprehensive review on catalytic ozonation: emerging trends and future perspectives*. Desalination and Water Treatment, 2023. **315**: p. 260–279.
- [16] Wang, B. et al., *Application of Heterogeneous Catalytic Ozonation for Refractory Organics in Wastewater*. Catalysts, 2019. **9**(3).
- [17] Wang, J. Chen, H. *Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective*. Science of the Total Environment, 2020. **704**.
- [18] Pamula, J. et al., *Comparative study on classical and modified UV/H₂O₂ and Fenton reaction based methods for the removal of*

chemical pollutants in water treatment. *Desalination and Water Treatment*, 2022. 275: p. 92–102.

- [19] Gao, J. et al., *A comparative study of UV/H₂O₂ and UV/PDS for the degradation of micro-pollutants: kinetics and effect of water matrix*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020. 27(19): p. 24531–24541.
- [20] Frangos, P. et al., *Improvement of the degradation of pesticide deethylatrazine by combining UV photolysis with electrochemical generation of hydrogen peroxide*. *Chemical Engineering Journal*, 2016. 291: p. 215–224.
- [21] Murata, Y., Sakai, H.; Kosaka, K. *Effects of UV/PS and UV/H₂O₂ on Degradation of Natural Organic Matter and Formation Potential of Haloacetonitriles in Surface Water*. *Journal of Water and Environment Technology*, 2022. 20(6): p. 188–200.
- [22] Jain, B. et al., *Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes*. *Environmental Chemistry Letters*, 2018. 16(3): p. 947–967.
- [23] Dapaah, M. F. et al., *Efficient persistent organic pollutant removal in water using MIL-metal-organic framework driven Fenton-like reactions: A critical review*. *Chemical Engineering Journal*, 2022. 431.

Ing. Eliška Maršálková, Ph.D.
(autorka pro korespondenci)
prof. Ing. Blahoslav Maršálek, CSc.
RNDr. Štěpán Zezulka, Ph.D.
Ing. Klára Odehnalová, Ph.D.
Ing. Marcela Pavlíková, Ph.D.
Botanický ústav AVČR, v.v.i.
oddělení experimentální fykologie a ekotoxikologie
Lidická 25
602 00 Brno
blahoslav.marsalek@ibot.cas.cz

Removing micropollutants and their metabolites using CaviPlasma technology (Maršálková, E.; Maršálek, B.; Zezulka, Š.; Odehnalová, K.; Pavlíková, M.)

Abstract

The paper presents a novel technology, designated CaviPlasma, which employs a combination of hydrodynamic cavitation and cold plasma. It is a patented advanced oxidation process (AOP) technology that produces ultraviolet radiation in combination with oxygen, nitrogen and sulfur radicals, which are capable of breaking down toxic pharmaceuticals and pesticide molecules. In contrast to the published results of plasma technology, which typically operate at a volume of approximately one litre, the CaviPlasma technology is capable of processing thousands of litres per hour. Consequently, it is the most realistic technology to date for the degradation of micropollutants using cold plasma. The results presented in this study

originate from the Botič runoff from Průhonice Park and demonstrate the high potential for the removal of both pharmaceuticals and pesticides in surface water. The paper discusses the potential of CaviPlasma technology in water management, its advantages and disadvantages compared to other AOP technologies.

Key words

AOP – CaviPlasm – pharmaceuticals – pesticides – surface water

EKOMONITOR

VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE

**VODÁRENSKÁ
BIOLOGIE
2025**

**6. a 7. února 2025
Interhotel Olympik, Praha**

ČESKÁ HYGIENICKÁ ÚSTAVNÍ LABORATORNÍ SOCIÉTÁ

vodní hospodářství
VÚVh
Výzkumný ústav
vodního hospodářství

veduod



Flos Aquae z.s.

Kunešova 261/6

643 00 Brno, Chrlice

www.sinice.cz

