

VÝSKYT FLUORIDOV VO VODÁCH A ICH ODSTRAŇOVANIE Z VODY

Danka Barloková, Ján Ilavský

Článok sa zaoberá výskytom fluoridov vo vodách, ich vplyvom na ľudské zdravie a metódami na zníženie ich koncentrácie vo vode. V článku sú uvedené výsledky experimentálnych meraní, ktoré boli urobené s rôznymi adsorpčnými materiálmi za účelom odstránenia fluoridov z vody tak, aby boli splnené požiadavky NV SR č. 496/2010. Použité boli materiály: Iónex A-MB20, Read-As (oxid ceričitý), GEH, Bayoxide E33, CFH18, aktivovaná alumina, prírodný a modifikovaný zeolit, Filtralite, Greensand, granulované aktívne uhlie. Výsledky ukázali, že najlepším materiálom na odstraňovanie fluoridov z vody bol GEH, čo je v protiklade s literatúrou, kde sa najčastejšie uvádza aktivovaná alumina (oxid hlinitý) ako najvhodnejší materiál na odstraňovanie fluoridov z vody.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: výskyt fluoridov vo vodách, vlastnosti fluoridov, úprava vody, odstraňovanie fluoridov, filtračné a sorpčné materiály

OCCURRENCE FLUORIDES IN WATERS AND THEIR REMOVAL FROM WATER. The article deals with the occurrence of fluorides in water, their effect on the human body and methods of reducing their concentrations in water. The experimental part presents the results obtained using different sorption materials to remove fluorides from the water to meet the requirements of the Government Regulation No. 496/2010. Materials ion exchange resins A-MB20, Read-As (Cerium oxide), iron-based media GEH, Bayoxide E33, CFH18, activated alumina, natural and modified zeolite, Greensand, granular activated carbon were used. The results showed that the best material for the removal of fluoride from water was GEH, which is contrary to the literature, where the most often cited as the most suitable material for removal of fluoride from water activated alumina (aluminum oxid).

KEY WORDS: occurrence of fluoride in water, properties of fluoride, water treatment, removal of fluoride, filtration and sorption materials

Úvod

Fluór patrí medzi prvky, ktoré sú široko zastúpené v zemskej kôre. Nachádza sa v niektorých mineráloch, napr. fluorite (CaF_2), kryolite (Na_3AlF_6), Sellaite (MgF_2), Villianmite (NaF), apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) a v rôznych fluorokremeňoch. Fluoridy sa vyskytujú vo všetkých prírodných vodách v určitých koncentráciách. Morské vody obsahujú približne $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, vodné toky a jazerá zvyčajne menej ako $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a v podzemných vodách obsah fluoridov je vyšší alebo nižší ako spomenuté hodnoty, čo závisí od geologickej stavby podložia. Na území Slovenska v dôsledku mineralogicko-petrografického charakteru hornín nie sú podmienky na mobilizovanie fluoridov do podzemných vôd z primárnych

zdrojov. Z mapy na obrázku 1 (Rapant a kol., 1996) je zrejmé, že približne polovica vzoriek obsahovala fluoridy v množstvách menších ako bol detekčný limit ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Tieto podlimitné hodnoty koncentrácií sa viažu bezprostredne na podzemné vody s mineralizáciou do $250 - 300 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Priemerná koncentrácia fluoridov z celého súboru predstavuje $0,12 \pm 0,12 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Iba približne 21 % vzoriek malo koncentráciu fluoridov $0,18 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ alebo vyššiu. Maximálna zistená koncentrácia bola $4,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, avšak ako ojedinelá hodnota. Zvýšené a maximálne koncentrácie sa viažu na oblasti juhoslovenských kotlín, juhovýchodnej časti Podunajskej nížiny a na Východoslovenskú nížinu.

V súčasnosti sa na základe výskumov o vplyve fluóru

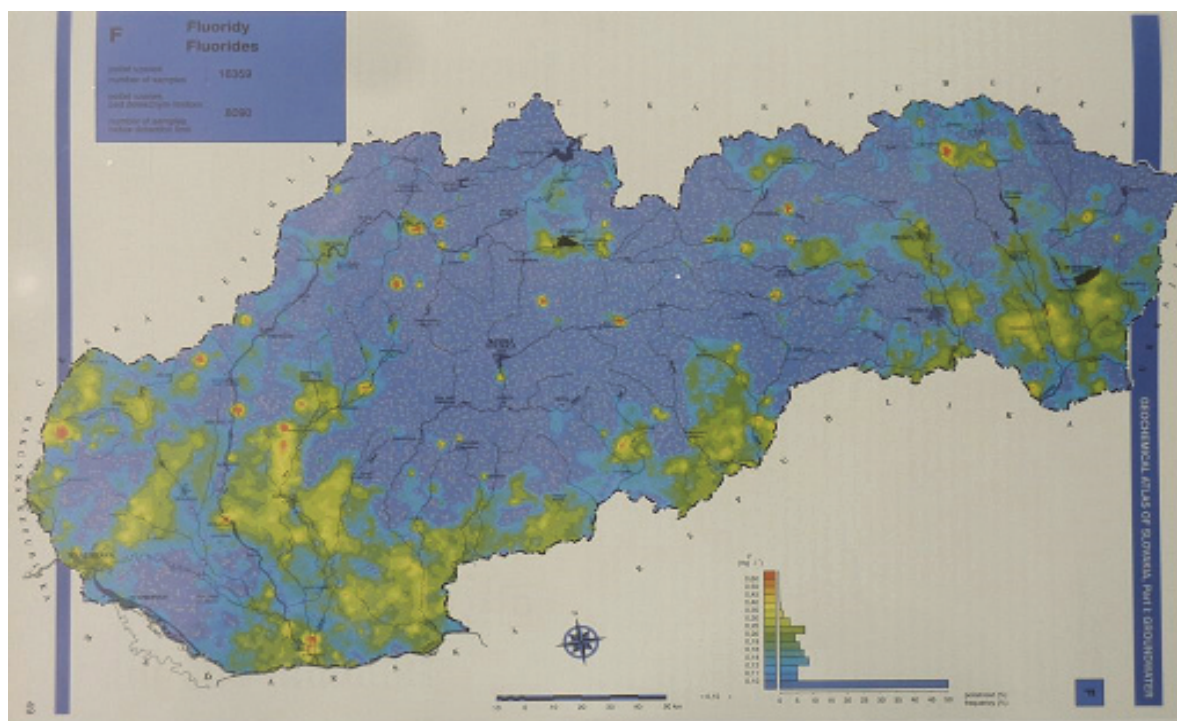
a fluoridov na ľudský organizmus diferencujú protichodné názory. Na jednej strane sa hovorí o nevyhnutnosti spomínaného prvku pre človeka a na druhej strane o škodlivosti, dokonca toxicite. Niektorí autori fluór zahrňujú medzi mikroelementy, tzn. stopové prvky nevyhnutné pre správnu činnosť ľudského organizmu. Iní zas dokazujú škodlivosť jeho pôsobenia aj v menšom množstve.

Mnohé štáty zaviedli krátko po 2. svetovej vojne fluorizáciu pitnej vody, aby zaistili zdravé zuby novým generáciám. Zatiaľ čo vo väčšine európskych krajín bola fluorizácia pitnej vody postupne pozastavená, v USA je doposiaľ 60 – 70 percent populácie zásobovanej fluoridovanou vodou. V Austrálii, Kolumbii, Írsku, Singapure a na Novom Zélande je to viac ako 50 percent populácie. Pomerne vysoký obsah fluoridov v pitnej vode z prirodzených zdrojov ($1 - 4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) sa vyskytuje

v rozsiahlych oblastiach Číny, Indie, Južnej Afriky a Turecka.

V posledných desaťročiach sa neustále zvyšuje zaťaženie životného prostredia aj zlúčeninami fluóru, v dôsledku prudkého rozvoja priemyslových odvetví, ktoré spracovávajú zlúčeniny fluóru, vzrastajúcej spotreby minerálnych hnojív a pesticídov. Fluoridy sa tak dostávajú do pôdy, vody, rastlín i do potravín. Mnohé potraviny a nápoje obsahujú v súčasnej dobe také množstvo fluoridov, ktoré niekoľkonásobne prekračujú odporúčanú dennú dávku $1-2 \text{ mg}$ fluoridov (tabuľka 1).

Z tabuľky 1 vyplýva, že veľmi vysoký obsah fluoridov je napríklad v čaji (za posledných 20 rokov vzrástol obsah fluoridov v čaji na $4,57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), vysoké množstvo fluoridov obsahuje napríklad Coca Cola, alebo grapefruitový džús. Vysoké hodnoty fluoridov má tiež želatína.



Obr. 1. Mapa výskytu fluoridov v podzemných vodách na území Slovenska.

Fig. 1. Map with occurrence of fluorides in groundwater in Slovakia.

Tabuľka 1. Obsah fluoridov vo vybraných potravinách a nápojoch

Table 1. Content of fluoride in selected foods and beverages

Zdroj fluoridov	Koncentrácia [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	Zdroj fluoridov	Koncentrácia [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]
Pitná voda vo fluoridovaných oblastiach	0,7 – 1,2	Zelený čaj	71,1 – 180
Coca-Cola	0,82 – 0,98	Čierny čaj	30 – 441
Sprite	0,73	Špenát	0,2 – 70
Grapefruitový džús	6,8	Sardinky v konzerve	61
Materské mlieko	0,02 – 0,17	Hovädzie mäso	14 – 42
Mlieko	0,1 – 1,75	Želatína	130 – 160

Fluorizácia pitnej vody (t. j. umelé pridávanie zlúčenín fluóru do pitnej vody za účelom prevencie zubného kazu) sa v bývalom Československu prakticovala cca v rokoch 1960 – 1990, ale nie všade – pri svojom „vrchole“ v polovine 80. rokov sa voda fluoridovala asi pre tretinu obyvateľov. Po roku 1990 sa začalo od tejto praxe ustupovať a posledný vodovod prestal s fluoridovaním v roku 1993. Už 23 rokov nie je nikde na Slovensku i v Českej republike pitná voda umelo fluoridovaná a až na pár výnimiek, kde je zvýšený obsah fluoridov daný geochemizmom podložia, nie je pitná voda významným zdrojom fluoridov.

Miesto pitnej vody sa v 90. rokoch začala na Slovensku a v Českej republike fluoridovať kuchynská soľ.

Na Slovensku sa výraznejšie uplatnila v prevencii kazivosti zubov metóda podávania fluoridov do organizmu detí predškolského a školského veku prostredníctvom tabliet. Jedna tableta obsahuje 0,55 mg fluoridu sodného (t. j. 0,25 mg fluoridových iónov) a treba ich užívať aspoň 250 dní v roku v dávke 0,25 – 1,0 mg denne (1 – 4 tablety). Tablety dostávali deti denne v škole. Odporúča sa podávať fluoridové tablety od veku 6 mesiacov do 14 rokov. Výhodou je individuálne dávkovanie podľa veku dieťaťa a prívodu fluoridových iónov do organizmu iným spôsobom. Nevýhodou je dlhodobosť, pretože časom aktivita dospelých v podávaní tabliet značne ochabuje. Ďalšou príčinou nepodávania fluoridových tabliet je obava pred nadbytkom fluóru v organizme, pretože jeho koncentrácia v životnom prostredí má rastúci trend. Významnú úlohu v profylaxii zubného kazu majú aj zubné pasty obohatené o zlúčeniny fluóru (1 mg fluoridov na 1 g pasty). Ich pravidelným používa-

ním s dostatočným časom pri každom umývaní (3 – 5 minút) je možné znížiť kazivosť zubov o 20 – 30 %. V predškolskom veku, keď dieťa často prehltá zubnú pastu, neodporúča sa používať zubnú pastu s fluoridom, pretože fluoridy zo zubnej pasty sa v žalúdku veľmi dobre vstrebávajú.

Stopové množstvá týchto látok sú pre zdravý život mnohých organizmov vrátane človeka potrebné. Vyššie množstvá pôsobia negatívne – podráždenie pokožky, očí, dýchacích ciest a pľúc, spôsobujú stratu chuti k jedlu, nevoľnosť, zvracanie, existuje tiež riziko poškodenia ľadvín. Nadmerný príjem fluoridových solí spôsobuje onemocnenie tzv. fluorózu (tabuľka 2).

Mnohé štúdie sa pokúsili odhadnúť priemerný denný príjem fluoridov, s použitím rôznych techník. Väčšina z nich zistila príjem od 0,01 do 0,13 mg·kg⁻¹ telesnej hmotnosti, s maximálnou hodnotou príjmu fluoridov medzi 0,03 a 0,04 mg·kg⁻¹ telesnej hmotnosti v nefluoridovaných oblastiach a 0,04 až 0,06 mg·kg⁻¹ g telesnej hmotnosti vo fluoridovaných oblastiach. Niektoré štúdie ale zistili značné rozdiely, a to najmä u detí, medzi ktorými v dôsledku požitia prostriedku na čistenie zubov môže byť príjem ďaleko vyšší ako priemerná hodnota (Warren and Levy, 1999). Tabuľka 3 uvádza príklad odhadu denného príjmu fluoridov pre dospelých a deti (Hamilton, 1992). Podľa WHO optimálna koncentrácia fluoridov vo vode potrebná pri prevencii zubného kazu je v rozmedzí 0,7 – 1,2 mg·l⁻¹. Vo Veľkej Británii sa koncentrácia 0,3 – 0,7 mg·l⁻¹ už považuje za hodnotu pod ochranou zubnému kazu, a hodnota menej ako 0,3 mg·l⁻¹ nemá žiadny vplyv na ochranu zubov (Murray et al., 1991).

Tabuľka 2. Expozícia fluoridov a priradené nežiaduce účinky

Table 2. Exposure to fluoride and associated adverse effects

Expozícia fluoridov (mg·l ⁻¹) z pitnej vody	Vek	Vplyv na človeka
≥ 2	deti	zubná fluoróza
≥ 8	všetky vekové skupiny	fluoróza kostí
≥ 50 (12 hodín)	všetky vekové skupiny	ochorenie žalúdka a čriev
Patologické dávky pre iné expozície ako z pitnej vody		
5-20 mg/m ³ vzduchu (pracovné prostredie)	dospelý	paralýza (zmrzačenie)
2500-10000 mg ústami	dospelý	akútna smrteľná dávka
≥ 16 mg/kg telesnej váhy ústami	deti	akútna smrteľná dávka

Tabuľka 3. Denná spotreba fluoridov z pitnej vody, čistenia zubov a diéty

Table 3. Daily fluoride consumption from drinking water, tooth brushing and diet

Zdroj	Koncentrácia/obsah	Príjem (mg·kg ⁻¹ telesnej váhy)*	
		deti	dospelý
Pitná voda**	1,2 mg·l ⁻¹	0,084	0,034
Čistenie zubov a umývanie úst	0,145 – 0,66 mg	0,033	0,002
Diéta	0,2 – 0,4 mg	0,010	0,006
Celkový príjem		0,127	0,042

* Za predpokladu, že hmotnosť detí a dospelých je 20 – 70 kg, spolu so 100 % absorpciou

** Za predpokladu, že deti a dospelý spotrebujú 1,4 a 2,0 litre vody za deň (v súčasnosti asi nadhodnotený)

Podľa Nariadenia vlády SR 496/2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu je obsah fluoridov v pitných vodách limitovaný hodnotou $1,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (najvyššia prípustná hodnota pre kojeneckú stolovú vodu je $1,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), čo je v súlade s obsahom fluoridov v pitných vodách podľa WHO (WHO Guidelines for Drinking-water Quality). US EPA udáva ako maximálne prípustnú koncentráciu pre fluoridy v pitnej vode $4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Spôsoby odstraňovania fluoridov z vody

Pre zníženie obsahu fluoridov vo vode na limitnú hodnotu pre pitné vody sa používajú rôzne technologické postupy: adsorpcia, iónová výmena, koagulácia, membránové technológie. Najčastejšie používanou metódou je *adsorpcia*. Ako adsorpčné materiály sa používajú rôzne materiály na báze hliníka, vápnika, uhlíka, prírodné a modifikované zeolity. Účinnosť adsorpcie ovplyvňuje zloženie vody, teplota a pH vody, doba kontaktu materiálu s vodou (filtračná rýchlosť), veľkosť častíc adsorpčného materiálu, požiadavka na upravenú vodu, atď. Po vyčerpaní adsorpčnej kapacity je potrebná regenerácia, väčšina používaných materiálov nie je regenerovateľná, čo zvyšuje náklady na ich obstarávanie a likvidáciu.

Medzi najčastejšie používané materiály na odstraňovanie fluoridov z vody patrí aktivovaná alumina. Ide o granulovaný aktivovaný oxid hlinitý (Al_2O_3), vyrábaný sušením $\text{Al}(\text{OH})_3$ pri vysokej teplote vo forme bielych guľčiek oxidu hlinitého rôzneho priemeru. Pred filtráciou týmto materiálom je potrebná predúprava surovej vody, voda by nemala obsahovať železo, mangán a mechanické nečistoty.

Aktivovaná alumina sa používa ako náplň do filtrov cez ktoré kontinuálne preteká surová voda. Ióny kontaminantu sú zachytené na povrchu aktivovanej aluminy, po vyčerpaní sorpčnej kapacity je nutná jeho regenerácia (desorpcia). Kompletná regenerácia pozostáva zo samostatnej regenerácie (pretekanie regenerantu), z prepláchnutia vodou a neutralizácie kyselinou. Ako regeneračná látka sa používa silno zásaditý roztok hydroxidu sodného a na neutralizáciu silná kyselina (najčastejšie kyselina sírová). Výhodou aktivovanej aluminy je ľahká desorpcia, pomerne lacná výroba a použiteľnosť pri rôznych výrobách. Nižšia teplota a pH filtrovanej vody (okolo 5,5) zvyšuje účinnosť odstraňovania fluoridov z vody, v literatúre sa uvádza účinnosť vyššia ako 95 %.

Pri *koagulácii* stopové množstvá fluoridových iónov majú tendenciu zostať v roztoku v dôsledku obmedzenia rozpustnosti. Pribeh zrážania výrazne ovplyvňuje pH vody, používané hydroxidy železa a hliníka sú citlivé na pH a sú menej účinné v kyslých oblastiach. Okrem toho priebeh zrážania ruší prítomnosť iných solí (iónov) vo vode. Nevýhodou koagulácie je výsledné pH upravovanej vody, pridávanie ďalších chemikálií do procesu úpravy, produkcia veľkého množstva kalov, nízka

účinnosť pre vodu s vysokým obsahom celkového množstva rozpustených látok a vysokej tvrdosti. Výhodou zrážania je pomerne nízka cena v porovnaní s ostatnými metódami, používané zrážadlá sú pomerne ľahko dostupné. Zrážanie je možné použiť pre široké spektrum kontaminantov, pri správnom prevádzkovaní sa dosiahne prijateľná účinnosť.

Metódy s použitím iónexov sú účinné na odstraňovanie fluoridov, účinnosť odstránenia je nad 90 %. Pri iónovej výmene sa využíva vzájomná výmena iónov rovnakého náboja medzi iónexom (vymeniteľný ión) a upravovanou vodou (zachytávaný ión). Iónex je materiál, ktorý je schopný vratnej, stechiometrickej výmeny kationov resp. aniónov pri zachovaní podmienky elektroneutrality. Najpoužívanjšie iónexy sú syntetické organické živice – nerozpustné vysokomolekulárne polymérne látky s priečnymi väzbami, pozostávajúce z organickej matrice a disociovatelných funkčných skupín. Pre vymieňanie iónov je dôležité, aby funkčná skupina v iónexe disociovala. Iónexy, ktorých funkčné skupiny sú úplne disociované, majú dobré výmenné schopnosti v celom rozsahu pH sa nazývajú silno kyslé katexy, alebo silno zásadité anexy (používajú sa na odstraňovanie všetkých aniónov). Iónexy, v ktorých disociácia funkčných skupín závisí od hodnoty pH, sú slabo kyslé katexy, alebo slabo zásadité anexy (používajú sa na odstraňovanie aniónov silných kyselín). Selektívne iónexy obsahujú funkčné skupiny, ktoré reagujú selektívne iba s určitou skupinou iónov, ktorú prednostne zachytávajú.

Výhodou iónovej výmeny v porovnaní s inými metódami je relatívne nízka cena. Je vyskúšaná a spoľahlivá a všetky komponenty nutné k prevádzke sú komerčne dostupné. Použitím iónexu je možné dosiahnuť vyčistenie vôd od nežiaducich látok do úrovne $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ v širokom rozsahu.

Nevýhodou použitia iónexov je ovplyvňovanie iónovej výmeny v dôsledku vysokej sťaživosti niektorých iónov (fluór, dusičnany, sírany) o miesta na iónexe, znižovanie účinnosti vplyvom obsahu suspendovaných a organických látok v upravovanej vode, ktoré rýchlo zanášajú iónexový filter. Iónová výmena sa nedá používať pre úpravu vôd s vysokými koncentraciami kontaminantov a je citlivá na hodnotu pH upravovanej vody, na kvalitu vody (alkalita, koncentrácia konkurenčných iónov). Medzi nevýhody patrí tiež požiadavka na likvidáciu použitého regenerantu a iónexu.

Membránové postupy sa zaraďujú do skupiny difúzných procesov, pri ktorých sa využívajú selektívne vlastnosti membrán (tenké polopriepustné filmy s hrúbkou steny od 0,05 do 2,0 mm) k eliminácii kontaminantov nachádzajúcich sa vo vode. V závislosti od typu vyrábaných membrán (podľa štruktúry a hnacej sily) možno tieto procesy rozdeliť na mikrofiltráciu, ultrafiltráciu, nano-filtráciu a reverznú osmózu. Membránové procesy sú účinné pri odstraňovaní fluoridov, nevýhodou je demineralizácia vody a vysoké investičné a prevádzkové náklady.

Materiál a metódy

Pre odstraňovanie fluoridov z vody bol pripravený zásobný roztok pridaním 0,1 g NaF do 3 litrov pitnej vody s výslednou koncentráciou 12,8 mg·l⁻¹ fluoridov. Počas laboratórnych stacionárnych testov bol použitý nasledovný filtračný materiál:

1. Iónex A-MB20 (Amberjet MB20 styrenový DVB Mixbed, H/OH iónová forma),
2. Read-As (oxid ceričitý, Maďarsko),
3. GEH (hydroxid železitý, GEH Wasserchemie, Nemecko),
4. Bayoxide E33 (oxid železitý, Severn Trend, Anglicko),
5. CFH18 (hydroxid železitý, Kemira, Česká Republika),
6. Aktivovaná alumina (oxid hlinitý, Čína),
7. Prírodný zeolit – ložisko pri Nižnom Hrabovci, dodávateľ Zeocem, a.s. Bystré, zrnitosť 0,5 – 1,0 mm,
8. Klinopur-Mn – povrchovo upravený zeolit zo Slovenska s vrstvou MnO₂ na povrchu, zrnitosť 0,6 – 1,6 mm),
9. Greensand (prírodný MnO₂, USA),
10. Granulované aktívne uhlie.

Kinetika adsorpcie sa vykonávala v stacionárnom režime za občasného premiešavania pri stálnej laboratórnej teplote 23 °C, pričom sa použilo 0,4 g adsorbentu a 40 ml vody (20 ml pitnej vody bez fluoridov na zmáčanie materiálu počas 12 hodín + 20 ml pitnej vody s prídavkom fluoridov) s výslednou koncentráciou surovej (upravovanej) vody 12,8 mg·l⁻¹ fluoridov. Na stanovenie fluoridov vo vode bol použitý spektrofotometer Hach-Lange DR2800, metóda s reagentom Spands a vlnová dĺžka 580 nm. Vzhľadom na vysoké koncentrácie fluoridov bolo potrebné stanovované vzorky riediť v pomere 1:4, t. j. do kyvety sa odobrali 2 ml vzorky + 8 ml destilovanej vody. Výsledky sa potom vynásobili x10.

Experimentálne práce boli rozdelené na dve časti, v 1. sérii bola sledovaná účinnosť odstraňovania fluoridov z vody pri pH 7,65 (pH pitnej vody), v 2. sérii bolo pH surovej vody upravené na pH 5,92 (prídavkom HNO₃).

Výsledky a diskusia

Výsledky statických skúšok, t.j. závislosť koncentrácie fluoridov v surovej vode a doby kontaktu upravovanej vody s filtračným (sorpčným) materiálom, sú uvedené na obr. 2. Na obrázku 2 je zároveň zobrazená limitná hodnota fluoridov v pitnej vode (1,5 mg·l⁻¹) stanovená Nariadením vlády č. 496/2010 Z.z.

Z obr. 2 vidieť, že zvyšovaním doby kontaktu materiálu s vodou koncentrácia fluoridov klesala, pričom tento pokles je najväčší v prvých hodinách adsorpcie.

Okamžitú adsorpčnú kapacitu a_t (1) a adsorpčnú účinnosť (2) sme počítali podľa vzorcov:

$$a_t = \frac{(c_0 - c_m)V}{m} \quad [\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(c_0 - c_m)100}{c_0} \quad [\%] \quad (2)$$

kde

c_0 – koncentrácia fluoridov pred adsorpciou (12,8 mg·l⁻¹),

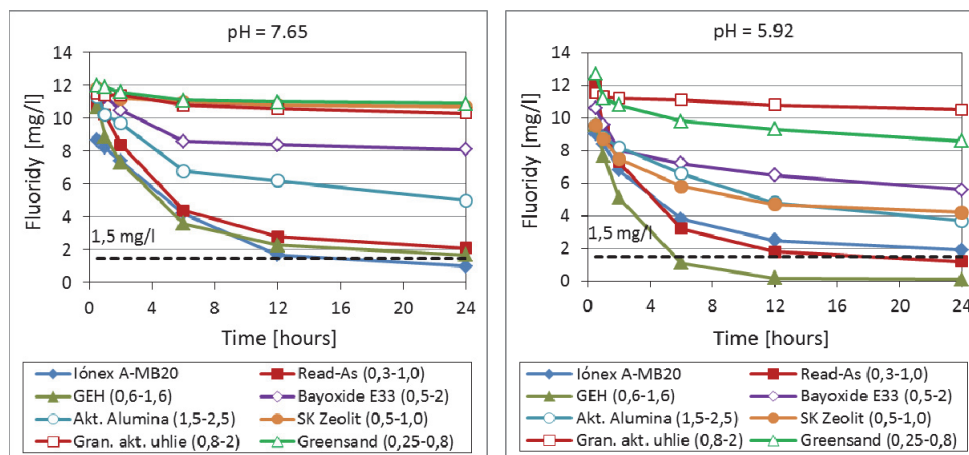
c_m – koncentrácia fluoridov (mg·l⁻¹) po adsorpcii v čase t ,

V – objem vodného roztoku (0,040 l),

m – objem vodného roztoku (0,4 g),

η – adsorpčná účinnosť (%),

a_t – okamžitá adsorpčná kapacita (mg·g⁻¹); adsorbované množstvo na jednotku hmotnosti sorpčného materiálu v čase t .

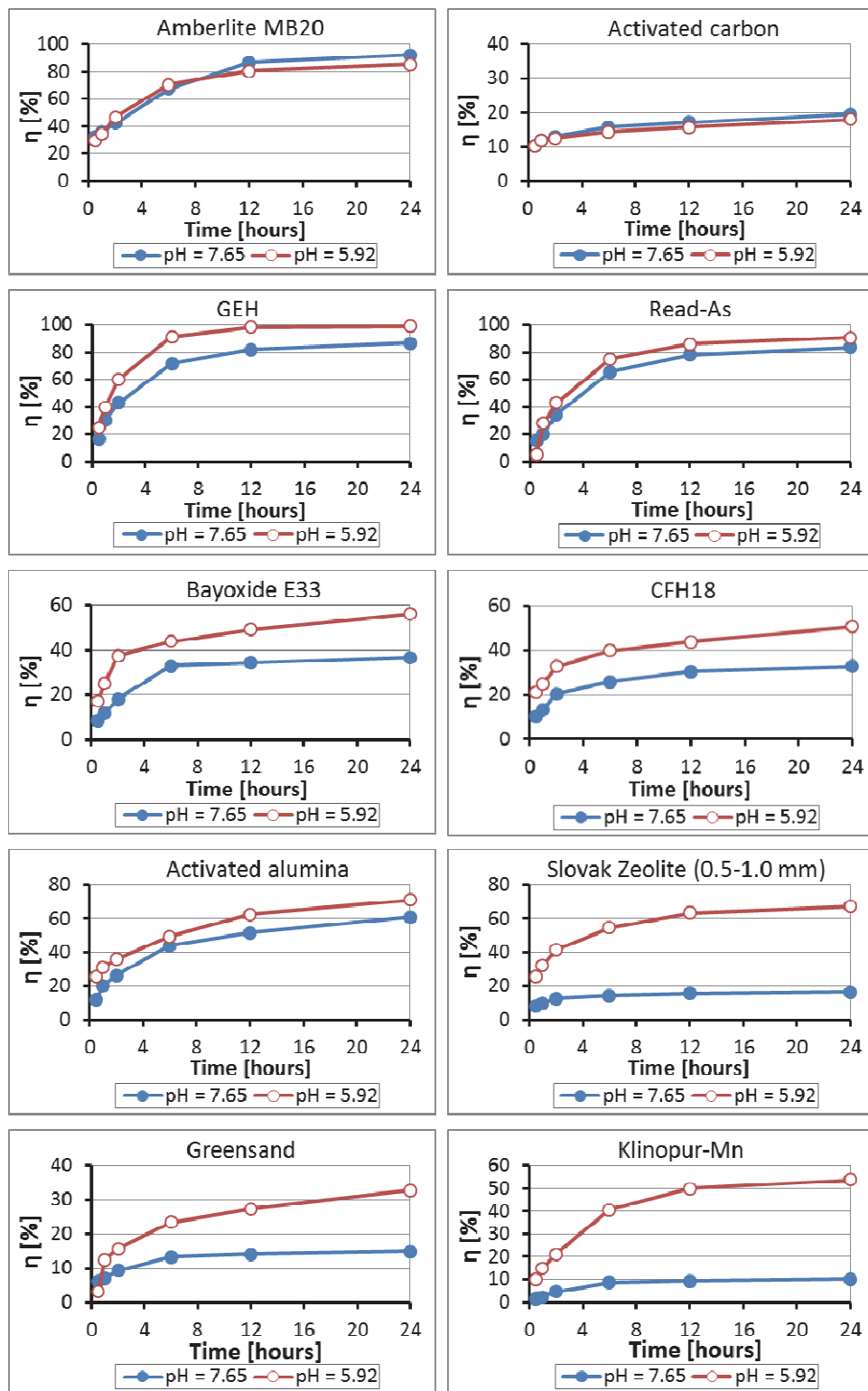


Obr. 2. Priebeh odstraňovania fluoridov z vody v závislosti od doby kontaktu pri pH=7,65 (vľavo) a pH=5,92 (vpravo).

Fig. 2. The course of the removal of fluoride from water depends on the contact time at a pH of 7.65 (left) and pH 5.92 (right).

Na obr. 3 sú porovnané účinnosti vybraných materiálov v závislosti od času (doby kontaktu) materiálu s vodou

obsahujúcou 12,8 mg·l⁻¹ fluoridov pri dvoch zvolených hodnotách pH (7,65, 5,92).



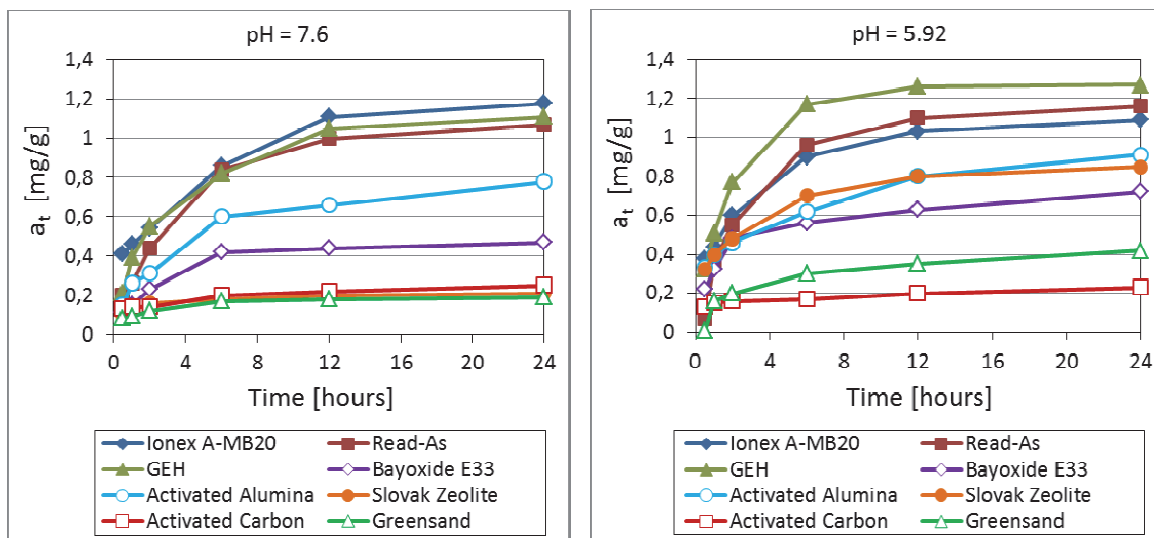
Obr. 3. Vplyv pH na účinnosť odstraňovania fluoridov z vody vybranými materiálmi.

Fig. 3. Effect of pH on the efficiency of the fluoride removal from water by selected materials.

Na obr. 4 sú zobrazené vypočítané adsorpčné kapacity (v mg/g) vybraných filtračných materiálov v závislosti od doby kontaktu materiálu s vodou a pH.

V rámci lepšej prehľadnosti uvádzame v tabuľke 4 vypočítané okamžité adsorpčné kapacity (v $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) na fluoridy pre všetky sledované filtračné materiály pri stanovenej dobe kontaktu vody s materiálom. Z týchto výsledkov vidieť, že znížením pH zo 7,65 na 5,92 sa väčšinou zvýšila adsorpčná kapacita sledovaných materiálov (okrem iónexu A-MB20). Výrazný vplyv pH sa

prejavil u prírodného zeolitu a Klinopuru Mn. Aktivne uhlie ako aj materiály s vrstvou MnO_2 (Greensand a Klinomangán) neboli účinné pre odstraňovanie fluoridov. Z tabuľky 4 je tiež vidieť, že adsorpčná kapacita stúpa so zvyšovaním doby kontaktu materiálu s vodou. Najvyššia hodnota adsorpčnej kapacity sa získala pre materiál GEH, iónex A-MB20 a Read As. U aktivovanej aluminy sme očakávali vyššie hodnoty adsorpčnej kapacity ako boli v skutočnosti, pričom zmena pH nemala výrazný vplyv na účinnosť tohto materiálu.



Obr. 4. Priebeh adsorpčných kapacít vybraných materiálov pre odstraňovanie fluoridov z vody pri pH 7,65 (vľavo) a pH 5,92 (vpravo) v závislosti od času a koncentrácie $12,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ F}$ v surovej vode.

Fig. 4. The course of the adsorption capacity of the selected material for the removal of fluoride from water at pH 7.65 (left) and pH 5.92 (right) according to the time and concentration of $12.8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ F}$ in raw water.

Tabuľka 4. Hodnoty adsorpčnej kapacity na fluoridy pre rôzne časy kontaktu s vodou
Table 4. The values of the adsorption capacity at the various contact time fluoride with water

Vzorka	Adsorpčná kapacita [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]					
	pH 7,65			pH 5,92		
Surová voda	0,5 hod	1 hod	6 hod	0,5 hod	1 hod	6 hod
Iónex A-MB20	0,41	0,46	0,86	0,38	0,44	0,90
Read-As (0,3-1,0 mm)	0,20	0,26	0,84	0,07	0,36	0,96
GEH (0,6-1,6 mm)	0,21	0,39	0,92	0,32	0,51	1,17
Bayoxide E33 (0,5-2 mm)	0,11	0,15	0,42	0,22	0,32	0,56
CFH18 (0,8-1,8 mm)	0,13	0,17	0,33	0,27	0,32	0,51
Akt. alumina (1,5-2,5 mm)	0,15	0,26	0,60	0,33	0,40	0,62
SK Zeolit (0,5-1,0 mm)	0,10	0,12	0,18	0,33	0,41	0,70
SK Zeolit (1,0-2,0 mm)	0,03	0,10	0,15	0,32	0,40	0,70
Filtralite NC (1,5-2,5 mm)	0,06	0,07	0,07	0,12	0,13	0,16
Filtralite HC (0,8-1, mm6)	0,03	0,04	0,05	0,10	0,12	0,14
Klinopur-Mn (0,6-1,6 mm)	0,02	0,02	0,11	0,13	0,19	0,52
Greensand (0,25-0,8 mm)	0,08	0,09	0,17	0,01	0,16	0,30
Klinomangán (0,5-1,2 mm)	0,06	0,07	0,07	0,07	0,13	0,14
GAU (0,8-2 mm)	0,13	0,14	0,20	0,13	0,15	0,17

Záver

Fluoridy sú súčasťou životného prostredia, pôdy, hornin, minerálov, uhlia, ropy, nachádzajú sa aj v ľudskom organizme (ľudské telo obsahuje 37 mg F/kg telesnej hmotnosti, z toho okolo 95 % sa nachádza v zuboch a kostiach vo forme fluóroapatitu). Z uvedeného vyplýva dôležitosť obsahu fluóru v strave a potravinách. Hladina fluóru v potravinách až zo 60 % závisí na jeho koncentrácii v pitnej vode. Tiež dôležitú úlohu hrá aj spôsob prípravy jedál.

Dostatočný príjem F chráni organizmus pred výskytom osteoporózy, čo je porucha štruktúry kostí, ktorá sa vyskytuje u starších ľudí, najmä žien po klimakteriu. Ku chronickej otrave dochádza vplyvom dlhodobého pôsobenia na organizmus. Profesionálna chronická otrava, tzv. fluoróza, vzniká inhaláciou prachu obsahujúceho fluór a fluoridy. Je to ochorenie kostí, ktoré strácajú svoju štruktúru, zužujú sa dreňové dutiny. Prejavuje sa bolesťami, pocitom stuhnutia chrčtice, malou pohyblivosťou chrčtice a kĺbov. Fluoróza môže mať aj neprofesionálny charakter, napr. zvýšenou koncentráciou fluoridov v pitnej vode.

Obsah fluoridov v pitnej vode je limitovaný legislatívou ($1,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Na Slovensku nie sú namerané zvýšené koncentrácie fluoridov v pitnej vode (aj vďaka tomu, že sa pitná voda nefluoriduje), stretávame sa niekedy so zvýšenou koncentráciou fluoridov v minerálnych vodách.

Cieľom tohto článku bolo overiť možnosť odstraňovania fluoridov z vody použitím 10 filtračných (sorpčných) materiálov a zistiť účinnosť takéhoto postupu pri úprave vody. Zároveň sledovať vplyv pH na účinnosť jednotlivých materiálov pri odstraňovaní fluoridov z vody.

Zo získaných výsledkov vyplýva, že najlepším materiálom pre odstraňovanie fluoridov z vody bol GEH, čo je v protiklade s literatúrou, kde sa najčastejšie uvádza ako najvhodnejší materiál pre odstraňovanie fluoridov z vody materiál Aktivovaná alumina, avšak naše výsledky toto nepotvrdili.

Fluoridy a fluór sú esenciálne prvky, ktoré sú pre človeka v optimálnych hodnotách nutné pre rast, vývoj a životné funkcie. Nedostatok môže spôsobiť nepríjemné zdravotné problémy, avšak jeho prebytok môže škodiť omnoho viac. Najdôležitejší zdroj fluóru a fluoridov pre človeka teda predstavuje pitná voda s optimálnou hodnotou okolo $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Preto nie je nutné ich úplne odstraňovať z vody, ale upraviť na stanovenú hodnotu, ktorú uvádza Nariadenie vlády číslo 496/2010 Z.z.

Podakovanie

Príspevok vznikol vďaka podpore v rámci OP Výskum a vývoj pre dopytovo orientovaný projekt: Centrum excelentnosti integrovanej protipovodňovej ochrany územia ITMS 262401200004, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Experimentálne merania boli uskutočnené za finančnej podpory projektu VEGA 1/0400/15.

Literatúra

- Strunecká A. (2007): Vliv nadměrného příjmu fluoridu na lidský mozek.: Psychiatrie pro praxi. 5, 178 – 180. ISSN 1213-0508.
- National Research Council of the National Academies (2006): Committee on Fluoride in Drinking Water. Fluoride in drinking water. A Scientific review of EPA's standards. The National Academies Press, Washington, D.C.
- WHO (2006): Guidelines for Drinking-Water Quality: Incorporating First Addendum to Third Edition. World Health Organization, Geneva. 595 p., ISBN 92-4-154696-4.
- Warren J.J., Levy S.M. (1999): Systemic fluoride – sources, amounts, and effects of ingestion. Dental Clinics of North America, 43, 695 – 711. ISSN 0011-8532.
- Hamilton M. (1992): Water fluoridation: A risk assessment perspective. J. Environ. Health, 54, 27 – 32. ISSN 0022-0892.
- Murray J.J., Rugg-Gun A.J., Jenkins G.N. (1991): Fluorides in caries prevention. 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1991. p. 127 – 78.
- Murray J.J. ed. (1986): Appropriate use of fluorides for human health. WHO, Geneva.
- WHO (1984): Fluorine and fluorides. Environmental Health Criteria 36), WHO, Geneva 1984.
- WHO (1994): Technical report series 846, Fluorides and Oral Health. WHO Geneva 1994.
- Weinstein L.H., Davison A. (2004): Fluorides in the Environment. CABI Publishing, 306 p., ISBN 0-85199-683-3.
- Pitter P. (1999): Hydrochemie. Vydání 3. Vydavatelství VŠCHT, 1999, s. 568.
- http://pdf.truni.sk/e-skripta/vczv1/Chemicke%20prvky%20v%20ludskom%20organizme/data/F_terap.html
- Vivek Vardhan C., M., Karthikeyan J. (2011): Removal of fluoride from water using low-cost materials. International Water Technology Conference, 2011, 1 – 14.
- Mohapatra M., Anand S., Mishra B.K., Giles D.E., Singh P. (2009): Review of fluoride removal from drinking water. J. Environ. Manage. 91, 67 – 77. ISSN: 0301-4797.
- WHO-EHC (2002): Environmental Health Criteria 227. Fluorides. Geneva, 290 p., ISSN 0250-863X.
- <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc227.htm>
- Bhatnagar A., Kumar E., Sillanpää M. (2011) Fluoride removal from water by adsorption – A review. Chem. Eng. J. 171, 811 – 840. ISSN: 1385-8947.
- Fawell J., Bailey K., Chilton J., Dahi E., Fewtrell L., Magara Y. (2006): Fluoride in Drinking-Water. IWA Publishing, London. 134 p.
- Meenakshi, Maheshwari R.C. (2006): Fluoride in drinking water and its removal. J. Hazardous Mater. 137 456 – 463. ISSN: 0304-3894.
- An X., Parker D.J., Smith M.D. (2003): Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. Water Res. 37, 4929 – 4937. ISSN: 0043-1354.
- Habuda-Stanič M., Ravančič M.E., Flanagan A.A. (2014): Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution, Materials 7, 6317 – 6366; ISSN 1996-1944.

OCCURRENCE FLUORIDES IN WATERS AND THEIR REMOVAL FROM WATER

Fluorides in drinking water may be beneficial or detrimental depending on its concentration and total amount ingested. Fluoride is beneficial especially to young children below eight years of age when present within permissible limits of $1.0 - 1.5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ F for calcification of dental enamel. Excess fluorides in drinking water, or in combination with exposure to fluoride from other sources, can give rise to a number of adverse effects. These range from mild dental fluorosis to crippling skeletal fluorosis as the level and period of exposure increases. Crippling skeletal fluorosis is a significant cause of morbidity in a number of regions of the world. Fluoride is known to occur at elevated concentrations in a number of parts of the world and in such circumstances can have, and often has, a significant adverse impact on public health.

Many investigations have reported the F content of air, groundwater, drinking water, bottled water, sea water and some forms of black tea. Removal of F by coagulation and precipitation processes is often effective when sufficiently insoluble sediments are present. Adsorption is another popular technique for F removal in which various adsorbents such as bone char, activated alumina, activated carbon, super phosphate, synthetic zeolite are widely used. Today, reverse osmosis, nano-filtration, ultra-filtration, Dannon dialysis, and electrodialysis have gained in popularity.

Granular ferric hydroxide (GEH) and other iron-based sorption materials (CFH18, Bayoxide E33), Read-As (Cerium oxide), activated alumina, ionex A-MB20 (Amberjet MB20 styrene DVB Mixed-bed plants, with

ion form H/OH), natural zeolite (Clinoptilolite) with different grain size from Slovakia, modified zeolite with MnO_2 layer on the surface (Klinopur-Mn) and other materials with the same surface used for contact filtration Greensand or Klinomangan, Filtralite NC or HC and granular activated carbon was investigated for removal of fluoride (F) from water. Adsorption was studied in batch experiments at room temperature together with the effect of contact time and two different pH of water (7.65, 5.92). In this study we investigated the efficiency of F removal from synthetic water samples (with concentration of fluoride $12.8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$).

The results showed that the best material for the removal of fluoride from water was GEH, which is contrary to the literature, where the most often cited as the most suitable material for removal of fluoride from water activated alumina (aluminum oxide). Increasing the contact time of the material with water containing fluoride, concentration fluorides decreases, and this decrease is greatest in the first few hours of adsorption. The results show that by lowering the pH from 7.65 to 5.92 is usually increased the adsorption capacity observed materials (except for ion exchange resins and-MB20). The significant effect of pH displayed by natural zeolite and Klinopuru Mn. Activated carbon and materials coated with MnO_2 (Greensand and Klinomangan) were not effective for the removal of fluoride. The activated alumina was expected values higher adsorption capacity than actually, the change of pH has no significant impact on the effectiveness of the material.

Danka Barloková, doc., Ing., PhD.

Ján Ilavský, doc., Ing., PhD.

Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva

Stavebná fakulta STU

Radlinského 11

810 05 Bratislava

Tel.: +4212 59274608

+4212 59274609

E-mail: danka.barloкова@stuba.sk

jan.ilavsky@stuba.sk