



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ OBCÍ

INSTITUTE OF MUNICIPAL WATER MANAGEMENT

SLEDOVÁNÍ ÚČINNOSTI VYBRANÝCH ADSORBENTŮ NA ODSTRAŇOVÁNÍ MIKROPOLUTANTŮ Z PITNÉ VODY

MONITORING THE EFFECTIVENESS OF SELECTED ADSORBENTS TO REMOVE
MICROPOLLUTANTS FROM DRINKING WATER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Eva Kabelíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. RENATA BIELA, Ph.D.

BRNO 2019



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T027 Vodní hospodářství a vodní stavby
Pracoviště	Ústav vodního hospodářství obcí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Eva Kabelíková
Název	Sledování účinnosti vybraných adsorbentů na odstraňování mikropolutantů z pitné vody
Vedoucí práce	Ing. Renata Biela, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2018
Datum odevzdání	11. 1. 2019

V Brně dne 31. 3. 2018

doc. Ing. Ladislav Tuhovčák, CSc.
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Miroslav Bajer, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

- [1] CRITTENDEN, John, et al. Water Treatment: Principles and Design. 2nd Edition. John Wiley and Sons, 2005. 1948 p. ISBN 0-471-11018-3.
- [2] GRAY, N. F. Drinking Water Quality. Problems and Solutions. 2nd Edition. Cambridge University Press, 2008. 520 p. ISBN 978-0-521-70253-9.
- [3] PEINEMAN, K. V., NUNES, S. P. Membranes for Water Treatment. Volume 4. Wiley-VCH, 2010. 237 p. ISBN 978-3-527-31483-6.
- [4] GRAY, N. F. Water Technology. An Introduction for Environmental Scientists and Engineers. Third Edition. Elsevier, 2010. 747 p. ISBN 978-1-85617-705-4.
- [5] SILVA, Bruna, et al. Psychiatric Pharmaceuticals as Emerging Contaminants in Wastewater. 1st Edition. Springer, 2015. 104 p. ISBN 978-3-319-20492-5.
- [6] MALÝ, J., MALÁ, J. Chemie a technologie vody. 2. doplněné vydání. Brno: Ardec s.r.o., 2006. 329 s. ISBN 80-86020-50-9.
- [7] PITTER, Pavel. Hydrochemie. 4. vydání. Praha: VŠCHT Praha, 2009. 568 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [8] HLAVÍNEK, P., ŘÍHA, J. Jakost vody v povodí. 1. vydání. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2004. 209 s. ISBN 80-214-2815-5.
- [9] Odborné články ze sborníků konferencí a seminářů.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Diplomová práce bude v úvodu pojednávat o mikropolutantech (pesticidy, farmaka, halucinogeny, atd.), možnostech jejich přísunu do zdrojů pitné vody a současných způsobech odstranění v rámci technologického procesu úpravy vody. V praktické části práce bude provedeno laboratorní sledování účinnosti odstraňování určitého mikropolutantu (např. léčiva) z vody na vybraných sorpčních materiálech.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

Ing. Renata Biela, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá účinností vybraných adsorbentů na odstraňování mikropolutantů z pitné vody. V první části jsou popsány jednotlivé druhy mikropolutantů a jejich výskyt ve vodách. Dále jsou blíže popsány léčiva a jejich spotřeba ve světě. Na závěr první části jsou přiblíženy možnosti odstranění mikropolutantů při úpravě pitné vody a vybrány dvě úpravny vod v České republice, které už technologii odstraňování některých mikropolutantů používají. V praktické části této diplomové práce je proveden experiment odstranění Ibuprofenu z modelové vody pomocí adsorpce na vybraných materiálech, kterými jsou Filtrasorb F100, Bayoxide E33 a GEH.

KLÍČOVÁ SLOVA

Mikropolutanty, léčiva, pitná voda, adsorpce, aktivní uhlí

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the effectiveness of selected adsorbents for the removal of micropollutants from drinking water. In the first part there are described individual types of micropollutants and their occurrence in water. Further, there are described pharmaceuticals and their consumption in the world. At the end of the first part, the possibilities of removing micropollutants in drinking water treatment are approached and two water treatment plants in the Czech Republic have been selected, which already use the technology of the removal of some micropollutants. In the practical part of this diploma thesis is performed an experiment of removal of Ibuprofen from model water by adsorption on selected materials, which are Filtrasorb F100, Bayoxide E33 and GEH.

KEYWORDS

Micropollutants, pharmaceuticals, drinking water, adsorption, activated carbon

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Eva Kabelíková *Sledování účinnosti vybraných adsorbentů na odstraňování mikropolutantů z pitné vody*. Brno, 2018. 89 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce Ing. Renata Biela, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem *Sledování účinnosti vybraných adsorbentů na odstraňování mikropolutantů z pitné vody* zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 11. 1. 2019

Bc. Eva Kabelíková
autor práce

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané diplomové práce s názvem *Sledování účinnosti vybraných adsorbentů na odstraňování mikropolutantů z pitné vody* je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 11. 1. 2019

Bc. Eva Kabelíková
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucí práce Ing. Renatě Biele, Ph.D. za odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Tereze Švestkové za zpracování výsledků experimentu.

OBSAH

1	ÚVOD.....	4
2	MIKROPOLUTANTY A JEJICH VÝSKYT VE VODÁCH.....	6
2.1	Polychlorované bifenylly.....	6
2.1.1	Výskyt PCB ve vodách	6
2.2	Polycyklické aromatické uhlovodíky	7
2.2.1	Výskyt PAU ve vodách	7
2.3	Tenzidy a detergenty	8
2.3.1	Výskyt tenzidů ve vodách	9
2.4	Komplexotvorné látky.....	9
2.4.1	Výskyt huminových látek ve vodách	9
2.5	Produkty denní péče.....	9
2.6	Pesticidy	11
2.6.1	Výskyt pesticidů ve vodách.....	11
2.7	Léčiva	13
2.7.1	Výskyt léčiv ve vodách	14
3	VYBRANÉ DRUHY LÉČIV A JEJICH VÝSKYT VE SVĚTĚ	18
3.1	Psychiatrická léčiva	18
3.1.1	Antidepresiva	18
3.1.2	Anxiolytika, sedativa a hypnotika	18
3.1.3	Antipsychotika	18
3.1.4	Stabilizátory nálady.....	18
3.2	Hormony	19
3.3	Antibiotika	21
3.4	Protizánětlivá léčiva	22
4	ZPŮSOBY ODSTRANĚNÍ MIKROPOLUTANTŮ PŘI ÚPRAVĚ PITNÉ VODY	26
4.1	Membránová filtrace.....	26
4.1.1	Ultrafiltrace	26
4.1.2	Nanofiltrace.....	27
4.1.3	Reverzní osmóza	27
4.2	Pokrokové oxidační procesy	29
4.2.1	Ozonizace	30
4.2.2	Kombinace ozonu a UV záření	31

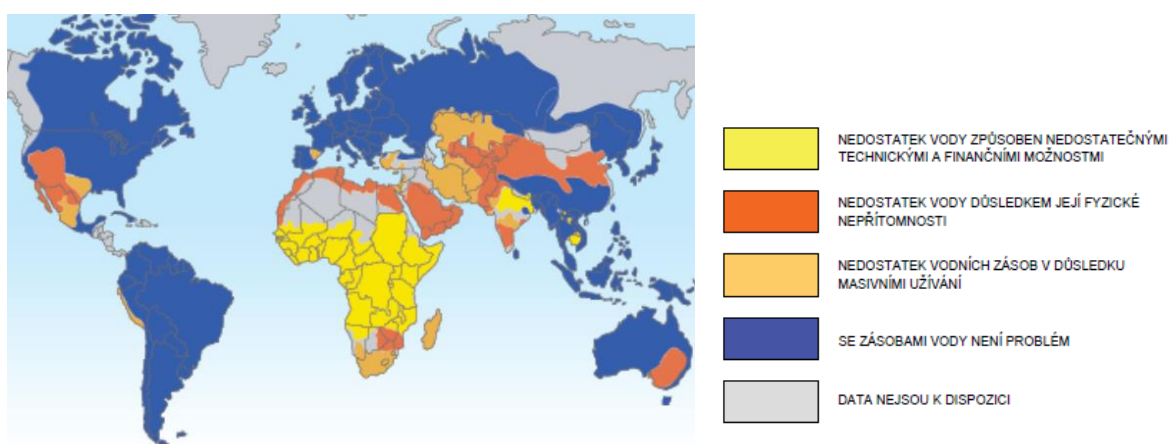
4.2.3	Peroxon – kombinace O_3/H_2O_2	31
4.2.4	Kombinace H_2O_2 a UV záření.....	32
4.2.5	Experiment	32
4.3	Adsorpce na aktivním uhlí.....	33
4.3.1	Typy adsorpce	34
4.3.2	Faktory ovlivňující adsorpci.....	34
4.3.3	Aktivní uhlí	35
4.4	Neobvyklé nízkonákladové adsorbenty	37
4.4.1	Biochar	37
4.4.2	Chitosan	38
5	ODSTRAŇOVÁNÍ MIKROPOLUTANTŮ NA ÚPRAVNÁCH VODY V ČR	40
5.1	Úpravna vody Plzeň	40
5.2	Úpravna vody Trnová.....	41
5.2.1	Pesticidy.....	42
5.2.2	Léčiva a diagnostické látky	43
5.2.3	Závěr	43
6	EXPERIMENTÁLNÍ ODSTRAŇOVÁNÍ IBUPROFENU Z PITNÉ VODY	44
6.1	Druh experimentu	44
6.2	Odstraňované léčivo	45
6.3	Použité adsorpční materiály	46
6.3.1	Výběr adsorpčních materiálů	46
6.3.2	Popis adsorpčních materiálů.....	48
6.4	Popis experimentu	53
6.5	Měření pH, teploty a zákalu	56
6.6	Vyhodnocení experimentu	57
6.6.1	Stanovení zbytkové koncentrace	57
6.6.2	Výsledky adsorpce na materiálu Filtrasorb F100	59
6.6.3	Výsledky adsorpce na materiálu Bayoxide E33	62
6.6.4	Výsledky adsorpce na materiálu GEH	64
6.6.5	Srovnání všech tří adsorpčních materiálů.....	67
6.6.6	Závěr experimentu	69
7	ZÁVĚR.....	71
8	POUŽITÁ LITERATURA	73
	SEZNAM TABULEK	77

SEZNAM OBRÁZKŮ	78
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	80
SUMMARY	82

1 ÚVOD

Čistá sladká voda, zejména pitná, je v mnoha oblastech světa strategickou surovinou. Její význam roste se stále měnícími se klimatickými poměry a růstem lidské populace. Jen 3 % z celkového množství světových zásob vody tvoří právě voda sladká, a to v různých dostupných formách – ze dvou třetin to jsou polární ledovce. Rozumné využívání dostupných zdrojů kvalitní pitné i užitkové vody je jeden z klíčů ke zdraví a kvalitě života. [19]

Celosvětovým problémem je nejen nedostatek vody, ale i její kvalita. Kontaminovaná voda a jí způsobené zdravotní problémy představují až 4 % všech onemocnění na světě. I když Evropa patří k těm méně akutním regionům, tak i zde je každý 7. obyvatel bez přístupu k bezpečné pitné vodě a odpovídajícím hygienickým zařízením. [19]



Obr. 1.1 Světová zásoba vody [36]

Značným evropským problémem je civilizační znečištění povrchových i podzemních zdrojů pitné vody. Specifickým zdrojem kontaminace je odpadní voda z průmyslu, kde se až v poslední době podařilo řadou opatření dosáhnout snížení škodlivin vnášených do vodních toků, i rizika havárií s následnou kontaminací vod. Významným zdrojem znečištění jsou také chybně řízené skládky a spalovny, splachy ze zemědělských pozemků a obtížně odstranitelné kontaminanty z domácností i zdravotnických zařízení. K nebezpečným kontaminantům vod patří zejména zbytky motorových paliv a olejů, meziprodukty a odpady z výroby polymerů a jiných organických látek, hnojiva, pesticidy, prací prostředky a další. [19]

Novým problémem ve vodách jsou zbytky léčiv a dalších chemikálií. Spotřeba léčiv ve světě je vysoká. Denně jsou zůžtkovány miliony balení desetitisíců druhů léčiv, která obsahují kolem 300 různých účinných látek. Nejčastěji se jedná o antibiotika, antidepresiva, léčiva pro diabetiky, hormonální antikoncepci, léky tlumící bolest či zánět, cytostatika, betablokatory atd. Účinné látky těchto léčiv v lidském těle projdou metabolismem, část z nich je však z těla ve stále aktivním stavu vyloučena. Do vody se tedy mohou dostat dvěma způsoby. Buď skrze lidský organismus, kdy jsou vylučována jako zbytky léčiv, nebo přes odpady díky vyhození nepoužitého léčiva. Kromě humánních léčiv mohou za dílčí znečištění zodpovídat rovněž léčiva

aplikovaná na hospodářská či domácí zvířata. I přesto nejsou dosud v žádné vyhlášce stanoveny limity léčiv pro pitnou vodu. [37]

V České republice se přibližně polovina pitné vody odebírá z podzemních zdrojů a druhá polovina z povrchových zdrojů. Ve většině případů se u povrchových zdrojů však jedná o chráněné vodárenské nádrže na horních tocích řek, kde je zatížení odpadními vodami nulové či minimální. I přesto se však v těchto vodách léčiva někdy objevují.

Ve své diplomové práci se budu věnovat mikropolutantům ve vodách a detailně tedy léčivům.

2 MIKROPOLUTANTY A JEJICH VÝSKYT VE VODÁCH

V poslední době se často diskutuje o vlivu organických mikropolutantů antropogenního původu na lidské zdraví. Jejich vliv se začal zkoumat poměrně nedávno a s rozvojem metod k analýze dochází k jejich detailnímu sledování a zkoumání dopadů na životní prostředí a lidské zdraví.

Mezi mikropolutanty se řadí velké množství chemikálií, které vstupují do prostředí a vyskytují se zde zpravidla v ng/l – µg/l. Do skupiny organických mikropolutantů patří:

- polychlorované bifenyly (PCB),
- polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU),
- tenzidy a detergenty,
- komplexotvorné látky,
- produkty denní péče,
- pesticidy
- léčiva a další [1]

Řada mikropolutantů se rozpadá na metabolity, jejichž nebezpečí pro zdraví je ještě méně ověřené než primární kontaminant, avšak jsou známé případy, kdy i velmi nízké koncentrace např. hormonální antikoncepce v odpadních vodách vedla ke zvýšení poměru samčích druhů ryb v tocích. [1]

2.1 POLYCHLOROVANÉ BIFENYLY

Polychlorované bifenyly (PCB) jsou organické halogenderiváty, které v 70. a 80. letech minulého století patřily k nejvíce sledovaným prioritním škodlivinám v prostředí. Koncem 80. let byla sice jejich výroba ve světě ukončena, ale kvůli své chemické a biologické stabilitě se dostávají stále do prostředí z bývalých provozů, odpadů a skládek. Vznikají chlorací bifenyly a může vzniknout až 209 derivátů s jedním až deseti atomy chloru v molekule. Stanovení všech derivátů je obtížné a pracovně i finančně náročné, proto se používá obvykle jen 56 derivátů a jejich suma se označuje jako celkový obsah PCB. [2]

Bod varu PCB se nachází v intervalu od 270 °C do 460 °C a rozpustnost ve vodě je velmi nízká. Chemicky se jedná o látky velice stabilní, termicky se rozkládají až při teplotách 1200 °C a vyšších. [2]

PCB jsou považovány za karcinogenní a jejich toxicita závisí na počtu atomu chloru a jejich poloze v molekule a může se lišit i o několik řádů. Kvůli těmto vlastnostem byla jejich výroba roku 1984 v ČR ukončena a byly nahrazeny jinými, méně toxickými látkami. PCB, nacházející se v prostředí, bývají často doprovázeny polychlorovanými dibenzodioxiny a dibenzofurany, které jsou z toxikologického hlediska ještě nebezpečnější. [2]

2.1.1 Výskyt PCB ve vodách

Vzhledem k širokému používání jsou různé organické chlorderiváty v nízkých koncentracích obsaženy ve většině užitkových a přírodních vod. Pro znázornění přibližné koncentrace PCB ve vodách jsem vybrala následující dvě tabulky ukazující koncentrace v labské vodě. [2]

Tab. 2.1 Koncentrace Σ PCB v labské vodě v roce 2000 [2]

[$\mu\text{g.l}^{-1}$]	Minimum	Maximum	Průměr
Σ PCB	0,014	<0,025	0,002

Suma PCB je obvykle vyšší než suma jednotlivých vybraných derivátů. V pitných vodách jde o koncentrace řádově v jednotkách až desítkách ng.l^{-1} . [2]

PCB jsou limitovány v požadavcích na jakost vody pro závlahu, kde je povolena nejvýše přípustná hodnota PCB 0,05 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Imisní standardy znečištění povrchových vod jsou u PCB stanoveny na 0,012 $\rho/\mu\text{g.l}^{-1}$. [2]

2.2 POLYCYKlickÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) jsou typickými představiteli rezistentních organických prioritních polutantů. Tyto látky nevznikají z konkrétních chemických výrob. Největší mírou přispívají spalovací procesy, zvláště při nedokonalém spalování organické hmoty. Dalším zdrojem mohou být lesní požáry, splachy z asfaltových vozovek, impregnace dřeva, dehtové nátěry aj. Uhlovodíky ze spalovacích procesů je kontaminována zejména atmosféra, odkud se depozicí dostávají do vody a půdy. Voda a půda jsou dále přímo kontaminovány z průmyslových odpadních vod, především při haváriích s ropnými produkty. [2]

Uhlovodíky mohou vznikat i přírodními biologickými procesy – biosyntézou řas, vodních rostlin a bakterií. Při nadměrném rozvoji a odumírání fytoplanktonu (vodního květu) se mohou PAU vyskytovat ve vodě v koncentracích kolem 0,05 mg.l^{-1} . [2]

2.2.1 Výskyt PAU ve vodách

Uhlovodíky mohou být přítomny ve vodě jak v rozpuštěné, tak i nerozpuštěné formě (emulgované nebo sorbované na tuhých fázích). V pitných vodách se obvykle nacházejí v jednotkách až desítkách ng.l^{-1} . Ve veřejných vodovodech v ČR byly v roce 2005 nalezeny sumární koncentrace PAU až 47 ng.l^{-1} . [2]

V podzemních a povrchových vodách se obvykle nacházejí koncentrace vyšší, a to až ve stovkách, resp. tisících ng.l^{-1} . [2]

Tab. 2.2 Koncentrace vybraných aromatických uhlovodíků v labské vodě v roce 2000 [2]

Uhlovodík	Minimum [ng.l^{-1}]	Maximum [ng.l^{-1}]	Průměr [ng.l^{-1}]
Benzen	100	1 400	600
Ethylbenzen	50	4 600	730
Fluoranthen	4,4	225	40
Toluen	200	38 000	8 440

Tab. 2.3 Přibližné požadované koncentrace vybraných uhlovodíků v podzemních vodách [2]

Uhlovodík	$[\rho/\text{g.l}^{-1}]$
Benzen	0,2
Ethylbenzen	0,2
$[\rho/\mu\text{g.l}^{-1}]$	
Fluoranthén	0,03
Toluen	0,2

Koncentrace uhlovodíků se mohou výrazně lišit po délce toku i v dané lokalitě v závislosti na zdroji a původu znečištění. Vzhledem k významné adsorpci uhlovodíků na nerozpuštěných látkách mohou být jejich koncentrace v sedimentech řek a nádrží značné a často rozhodují o nadměrné kontaminaci vodního prostředí. [2]

2.3 TENZIDY A DETERGENTY

Tenzidy jsou hlavní součástí pracích, čistících, mycích, emulgačních, dispergačních a pěnicích prostředků. Tenzidů je celá řada a jejich vývoj není zdaleka ukončen. Výrobci se snaží vyvíjet nové tenzidy, které by splňovaly požadavky pro danou aplikaci, ale i požadavky pro snadnou biologickou rozložitelnost v prostředí. [2]

Detergent je směs tenzidů a dalších látek, aktivačních přísad, která má detergenční vlastnosti. Jde o schopnost převádět nečistotu z pevného povrchu do objemové fáze roztoku. [3]

Zdroje tenzidů jsou přírodní a antropogenní. Mezi přírodní patří např. tvorba biologických pěn při čištění odpadních vod, která je způsobena dominantním výskytem některých organismů. U antropogenních zdrojů se jedná zejména o průmysl, kdy jsou tenzidy obsaženy v odpadních vodách různých průmyslových odvětví. [3]

Tab. 2.4 Vývoj světové spotřeby tenzidů [20]

	1995	2000	2005
Oblast	[%]	[%]	[%]
Sev. Amerika	29	26,8	24,8
Záp. Evropa	21,5	20,4	19,2
Asie	31,2	33,3	35,2
ostatní	18,3	19,5	20,8

Z Tab. 2.4 je patrné, že v Severní Americe a Západní Evropě mezi lety 1995 a 2005 spotřeba tenzidů mírně klesla, zatímco v Asii a v ostatních státech tomu bylo naopak.

2.3.1 Výskyt tenzidů ve vodách

V podzemních vodách nejsou obvykle tenzidy v dokazatelném množství, pokud nejsou v lokalitách, kde se tenzidy používají při dekontaminaci horninového prostředí. Také v povrchových vodách ČR v letech 1994/1995 byly koncentrace málokdy větší než $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Ovšem u městských odpadních vod, hlavně v zemích, kde se používá hodně pracích a čistících prostředků, byly nalezeny koncentrace v rozmezí jednotek mg.l^{-1} až do 20 mg.l^{-1} . [2]

Vyšší koncentrace je možné najít u odpadních vod z textilního průmyslu a v odpadních vodách z výroby právě pracích a čistících prostředků a kosmetických výrob. Mohou překračovat hodnotu až 100 mg.l^{-1} . [2]

V pitných vodách ČR se v roce 2000 koncentrace pohybovaly v rozmezí $0,01 - 0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ a průměrná koncentrace byla $0,03 \text{ mg.l}^{-1}$. [2]

2.4 KOMPLEXOTVORNÉ LÁTKY

Komplexotvorná (chelátotvorná) látka je sloučenina, která vytváří i se stopovým množstvím toxických, dvojmocných nebo trojmocných kovů některých typů organických sloučenin stabilní komplexy. [3]

Tyto látky mohou do značné míry měnit chemické i biologické vlastnosti vody, přispívat k tvorbě rozpustných komplexů kovů, ovlivňovat migraci kovů v půdě i horninovém prostředí a mohou vázat kovy a tím ovlivňovat jejich toxicitu a transport buněčnou membránou. [3]

Komplexotvorné látky mohou být ve vodách přírodního nebo antropogenního původu. Typickým příkladem těchto látek přírodního původu jsou huminové látky, které vznikají rozkladem planktonu a vodních rostlin. Z antropogenního původu jsou to především aktivizační přísady v pracích a čistících prostředcích. [2]

Vodohospodářský význam komplexotvorných látek závisí na jejich chování v prostředí, a to převážně na jejich biologické rozložitelnosti. Škodlivě mohou působit právě ty látky, které jsou biologicky rezistentní. [2]

2.4.1 Výskyt huminových látek ve vodách

Huminové látky tvoří jen část rozpuštěného organického dusíku (DOC) ve vodách. Jsou přítomny téměř ve všech přírodních vodách. Často tvoří hlavní podíl organických látek v přírodních vodách jižních Čech, Jeseníků, Krušných hor a Českomoravské vysočiny. [2]

Nejmenší koncentrace huminových látek se nacházejí v podzemních vodách, asi do $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Ve vodách z rašelinišť to může být až 300 mg.l^{-1} . [2]

V pitných vodách ČR se koncentrace pohybovaly od $0,1$ do 4 mg.l^{-1} a průměrná hodnota byla $0,57 \text{ mg.l}^{-1}$. [2]

2.5 PRODUKTY DENNÍ PÉČE

Další skupinou látek, které mohou proniknout do zdrojů pitné vody, jsou látky pocházející z produktů denní péče. Výrobky osobní péče zahrnují konzervační látky, baktericidy,

dezinfekční prostředky, repelenty proti hmyzu, vonné látky a ultrafialové (UV) filtry proti slunečnímu záření.

V minulosti byly v povrchové a podzemní vodě nalezeny malé koncentrace látek z opalovacích krémů nebo vůně. Do zdrojů pitné vody se dostávají přes kanalizaci a čistírnu odpadních vod, která není schopná látky z těchto produktů zachytit. K zachycení těchto látek nedochází při použití konvenčních metod na úpravě vody. [38]

Tab. 2.5 Koncentrace a odstranění vybraných produktů denní péče na ČOV [38]

Sloučenina	Výskyt [ng/l]	Odstranění [%]	Sloučenina	Výskyt [ng/l]	Odstranění [%]
<i>Dezinfekce</i>			Propylparaben	520-2800	90-99
Triclosan	300-2300	11 – 90	<i>UV filtry</i>		
Triclocarban	540-1150	61-99	Methylbenzilidin-kafr	169	12
<i>Vůně</i>			Ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamát	462	93
Vůně calaxilid	2560-4520	69	Butylmethoxydibenzoylmethan	289	49
Toxalidová vůně	550-1210	40	Ethylhexyl salicylát	93	91
<i>Repelenty</i>			Homosalate	151	79
DEET	66-1200	40	Isomyl p-methoxycinnamát	43	44
<i>Prezervativy</i>				138	17
			Octyldimethyl-p-aminobenzoová kyselina		
Butylparaben	15-170	80-99	Octokrylen	8	99
Methylparaben	290-10000	90-99	Oxycodon	–	1,53

2.6 PESTICIDY

Pesticidy jsou biocidní látky, které se používají na ochranu užitkových rostlin v zemědělství a lesnictví, proti plevelům, houbám a živočišným škůdcům. Mají uplatnění i ve vodním hospodářství, kde slouží např. k likvidaci některých vodních rostlin nebo k redukci zooplanktonu. [2]

Podle biologické účinnosti se dělí na insekticidy (prostředky k hubení hmyzu), herbicidy (prostředky proti plevelům) a fungicidy (prostředky proti parazitním houbám). [2]

Pesticidy se používají ve formě postřiků, poprašků nebo aerosolů. Nejvýznamnější je splach pesticidů z polí a z plodin a transport větrem při leteckém postřiku. Dalšími zdroji jsou průmyslové odpadní vody z jejich výroby, vody z mytí a vyplachování použitého rozstříkovačného zařízení a přímá aplikace ve vodním hospodářství. [2]

2.6.1 Výskyt pesticidů ve vodách

Pesticidy mohou být ve vodě přítomny rozpuštěné i nerozpuštěné. Z velké části bývají sorbovány na nerozpuštěných látkách minerální i organické povahy. Proto se k jejich stanovení musí hodnotit celkové znečištění vodního útvaru, tudíž i sedimentů, kalů a půdy. Vzhledem ke své nebezpečnosti je vyžadováno cílené sledování pesticidů, i když jejich stanovení ve vodách bývá náročné. Do podzemních vod pronikají jen omezeně, protože se silně sorbují v půdě – proto se pesticidy vyskytují převážně v povrchových vodách. [2]

Pro pitnou vodu platí v ČR požadavky vycházející z evropské směrnice pro pitnou vodu. Nejvyšší mezní hodnota je 0,5 µg/l, která platí pro součet jednotlivých pesticidů s tím, že nejvyšší mezní hodnota pro jednotlivé pesticidy je 0,1 µg/l s výjimkou některých organochlorových pesticidů, pro které platí hodnota 0,03 µg/l. Pro surovou vodu upravovanou na pitnou je pro celkovou koncentraci přípustná hodnota 0,5 µg/l. [2]

Tab. 2.6 Seznam posouzených nerelevantních metabolitů pesticidů a jejich doporučené limitní hodnoty v pitné vodě [4]

Název pesticidní látky	Název nerelevantního metabolitu	Doporučená limitní hodnota metabolitu	Datum stanovení
Chloridazon	Chloridazon-desphenyl	6 µg/l	11.7.2014
	Chloridazon-desphenyl-methyl	(platí pro sumu obou látek)	
S-Metolachlor	Metolachlor sulfonic acid	6 µg/l	24.3.2015
S-Metolachlor	Metolachlor oxanilic acid	6 µg/l	29.7.2015
Metazachlor	Metazachlor sulfonic acid	5 µg/l	22.5.2015
Metazachlor	Metazachlor oxanilic acid	5 µg/l	29.7.2015
Alachlor	Alachlor ethanesulfonic acid	1 µg/l	22.5.2015
Alachlor	Alachlor oxanilic acid	1 µg/l	23.11.2015
Atrazin	Atrazin-2-hydroxy	2 µg/l	23.11. 2015

2.7 LÉČIVA

Léčivé látky jsou látky, nebo jejich směsi s farmakologickým účinkem přírodního původu (oleje, silice, dehty apod.) nebo synteticky připravené. Jsou součástí léčivého přípravku a zajišťují jeho účinek. V současnosti převládají léčiva chemická (syntetická). [3]

Základní kategorie farmak:

- antibiotika,
- analgetika,
- hormony,
- cytostatika,
- kancerostatika,
- antipyretika,
- antirevmatika,
- kontrastní látky. [3]

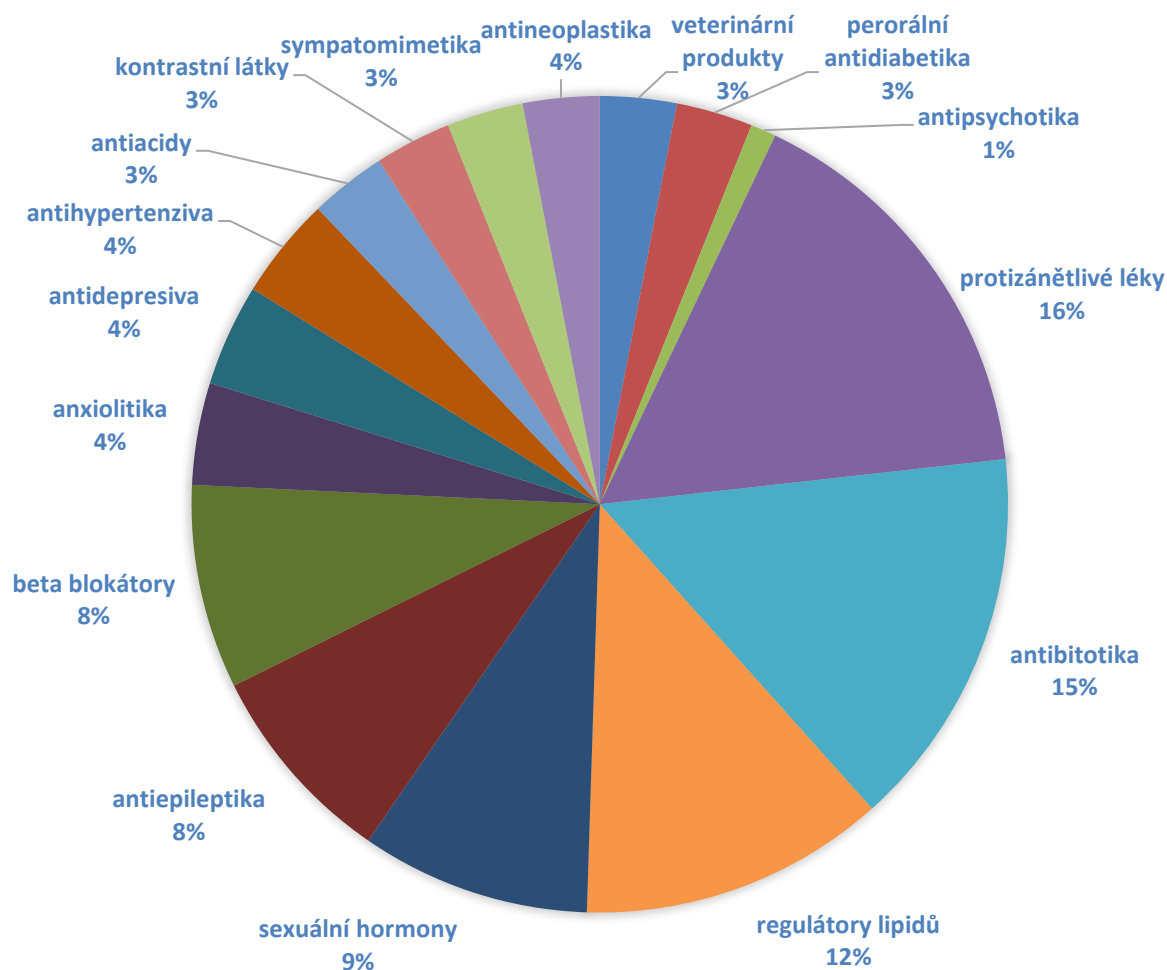
Farmaka, resp. léčiva patří mezi tzv. nové polutanty, i když jsou to látky, které jsou do životního prostředí vylučovány řádově desítky let, ale jejich působení na přírodu se začalo zkoumat poměrně nedávno.

V Evropské unii se denně spotřebují až miliony balení desetitisíců různých léčivých přípravků, které obsahují okolo 3000 různých účinných látek. Nejvíce je to v Německu, kde se uvádí až 5000 registrovaných léčiv, a ve Spojeném Království, kde je to až 3000 léčiv. V rámci Evropy tyto dvě země představují 46 % objemu aktivních léčiv a následují je země jako je Španělsko, Rusko a Itálie. [6] Jedná se o antibiotika, antidepresiva, léčiva pro diabetiky, betablokátory, cytostatika, hormonální antikoncepci, léky tlumící bolest či zánět apod. Tyto látky se v těle částečně metabolizují a poté jsou stále v aktivní formě vylučovány převážně močí z organismu. Vedle toho, léčiva s prošlou dobou použitelnosti často končí na skládkách nebo jsou spláchnuta v toaletách. Podle britských údajů končí jedna až dvě třetiny nevyužitých léčiv na skládkách a až jedna pětina v toaletě. [5]

Celosvětově se ročně spotřebuje několik tun léčiv, v roce 2004 to bylo 100 00 tun za rok, což odpovídá průměrné spotřebě 15 g na osobu. V rozvinutých zemích to bývá 50 až 150 g na osobu. Spotřeba se výrazně liší v závislosti na zemi. Podle Světové zdravotnické organizace (World Health Organization) například v Japonsku užívá antikoncepci pouze 0,4 % žen v reprodukčním věku, naopak v Severní Americe je to až 16 %. [6]

Z pohledu ochrany životního prostředí se dělí na:

- látky lehce biologicky odbouratelné,
- látky stálé a hydrofilní,
- látky stálé a lipofilní,
- antibiotika,
- endokrinní disruptory. [3]

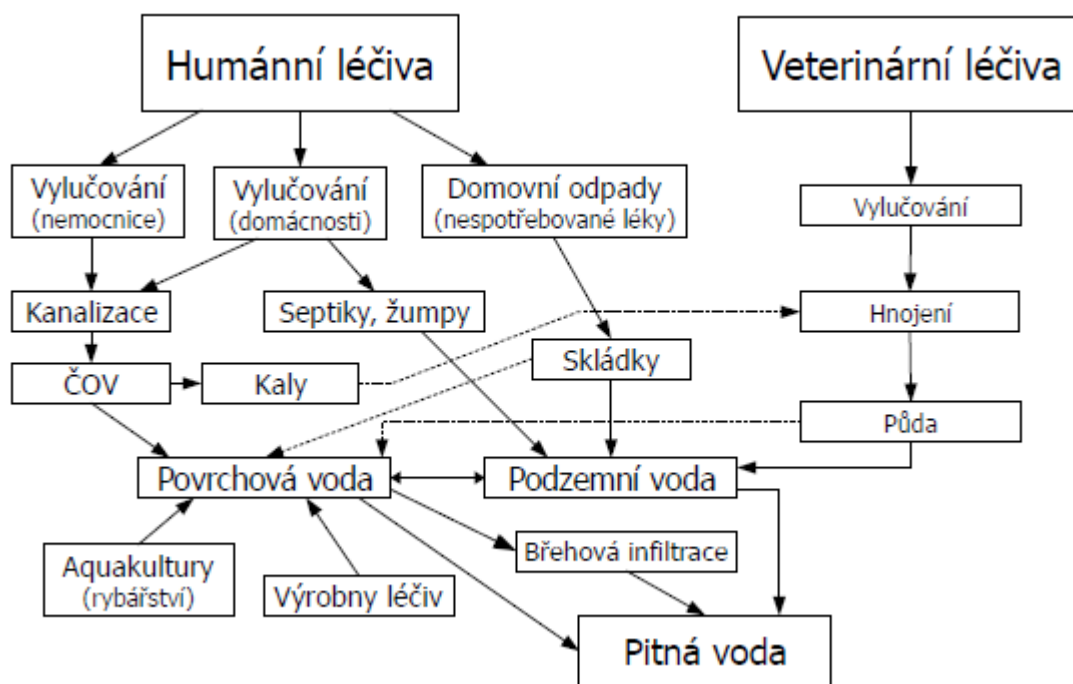


Obr. 2.1 Třídy léků zjištěných v životním prostředí (vyjádřené v relativních procentech) [6]

2.7.1 Výskyt léčiv ve vodách

Ačkoli se některá farmaka značně adsorbují na sedimenty a půdní částice, tak i přesto zůstávají dostatečně mobilní na to, aby kontaminovala vodu. Aktivní substance byly nalezeny téměř ve všech složkách prostředí se širokou škálou koncentrací, a to od 1 ng.l^{-1} až po 1 mg.l^{-1} .

Procesy, které jsou nyní k čištění odpadních vod používány, jsou schopny zachytit tyto látky pouze částečně nebo vůbec, a tak se léčiva dostávají do povrchových a někdy i podzemních vod, z nichž některé jsou použity jako zdroj pro pitnou vodu. Dalším zdrojem znečištění mohou být průsaky ze špatně zabezpečených skládek. Kromě humánních léčiv přispívají ke znečištění životního prostředí i veterinární přípravky. [5] Mezi přírodní zdroje patří biochemická syntéza některými druhy mikroorganismů, a to např. plísně rodu *Penicillium*, které produkují penicilin, který patří mezi jedny z nejstarších antibiotik. [3]



Obr. 2.2 Možné zdroje a cesty výskytu léčiv ve vodním prostředí [5]

Databáze KNAPPE uvedla výskyt zbytků léčiv ve vodách a z celkových 58 600 údajů se 6 650 (11 %) týkalo podzemní a 1 300 (2,2 %) pitné vody. Mezi nejčastěji nalézané látky v podzemní vodě patří Korbamazepin, Fenazon a Sulfamethoxazol, v pitné vodě pak kyselina klofibrová, Ibuprofen, Karbamazepin a Sulfamethoxazol. [5]

Tab. 2.7 Naměřené koncentrace léčiv (MEC) v podzemních vodách [5]

Léčivo	MEC [$\mu\text{g/l}$]	Min – Max [$\mu\text{g/l}$]
AMDOPH (metabolit dimethylaminofenazonu)	1,2	1,2
Fenazon	0,234	0 – 3,95
Propyfenazon	0,133	0 – 1,23
Bromazepan	0,117	0,117
Iopamidol	0,064	0 – 0,16
Sulfadimethoxin	0,05	0,05
Kyselina salicylová	0,037	0,037
Dimethylaminofenazon	0,024	0 – 0,4
Diatrizoát sodný	0,016	0 – 0,03
Karbamapezin	0,014	0 – 0,136
Tylosin	0,014	0 – 0,03
Kyselina amidotrizoová	0,014	0,014
Sulfamethazin	0,012	0 – 0,078
Iodipamid	0,01	0,01
Kyselina iopanová	0,01	0,01
Kyselina ioxaglová	0,01	0,01
Sulfamethoxazol	0,006	0 – 0,044
Kyselina iotalamová	0,003	0 – 0,01
Kyselina ioxitalamová	0,002	0 – 0,01
Iohexol	0,002	0 – 0,01
Oxazepam	0,002	0,002
Iopromid	0,001	0 – 0,01
Iomeprol	0,001	0 – 0,01

Tab. 2.8 Naměřené koncentrace léčiv (MEC) v pitných vodách [5]

Léčivo	MEC [$\mu\text{g/l}$]	Min – Max [$\mu\text{g/l}$]
AMDOPH (metabolit dimethylaminofenazonu)	0,9	0,9
Fenazon	0,123	0 – 0,4
Propyfenazon	0,1	0,04 – 0,12
Iomeprol	0,086	0,086
Paracetamol	0,08	0 – 0,01
Iohexol	0,039	0,039
AMPH (metabolit)	0,03	0,03
Diatrizoát Na	0,021	0,021
Ibuprofen	0,019	0 – 0,12
Kyselina klofibrová	0,017	0 – 0,04
Iopamidol	0,011	0 – 0,085
Iopromid	0,008	0 – 0,073
Mepromabat	0,006	0,006 – 0,007
Kyselina salicylová	0,004	0,004
Kyselina oxolinová	0,003	0,003
Sulfamethoxazol	0,002	0 – 0,006
Flumequin	0,002	0,002
Karbamapezin	0,001	0 – 0,005
Dilantin	0,001	0,001

Z koláčového grafu (Obr. 2.1) je patrné, že nejvíce vyskytující léky v životním prostředí jsou tzv. protizánětlivá léčiva. V tabulce 2.7 pak můžeme vidět, že i Ibuprofen (patřící do protizánětlivých léčiv) byl nalezen v pitné vodě při projektu KNAPPE. Proto jsem se rozhodla tímto léčivem zabývat v praktické části této diplomové práce.

3 VYBRANÉ DRUHY LÉČIV A JEJICH VÝSKYT VE SVĚTĚ

3.1 PSYCHIATRICKÁ LÉČIVA

V dnešní době celosvětová prevalence psychiatrických poruch vedla k vyššímu počtu psychiatrických léčiv, zejména antidepresiv, anxiolytik, sedativ a hypnotik. Podle výzkumu Eurobarometru z roku 2010, týkajícího se duševního zdraví, užíval každý 14. občan EU (7 %) v roce 2009 antidepresiva. Stejný výzkum tvrdí, že v Portugalsku je největší konzumace antidepresiv, kde je prevalence až 15 %. Poslední OECD Zdravotní statistika (z roku 2014) odhalila, že se průměrná konzumace mezi léty 2000 až 2012 v EU zdvojnásobila. Např. v USA 35 z 200 předpisů v roce 2010 byly právě na psychiatrická léčiva. [6]

3.1.1 Antidepresiva

Zvláště v rozvinutých zemích jsou depresivní poruchy hlavní příčinou zdravotního postižení. Zpráva Světové zdravotnické organizace odhaduje 12–ti měsíční prevalenci deprese, pohybující se od 3,1 % v Japonsku až po 9,6 % v USA. Antidepresiva jsou používána pro symptomatickou léčbu deprese a léčí působením na různé systémy neurotransmiterů, jmenovitě na Serotonin, Neropinefrin a Dopamin. [6]

3.1.2 Anxiolytika, sedativa a hypnotika

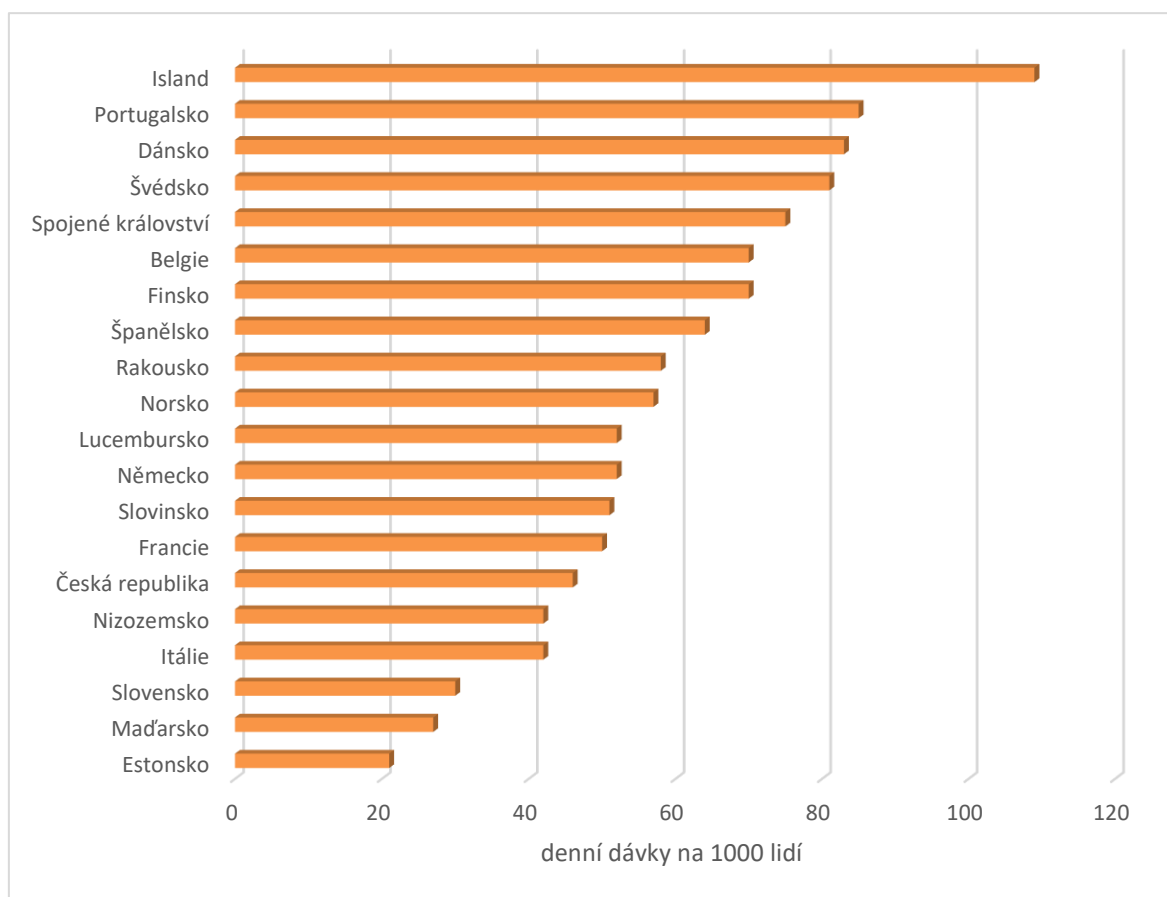
Tato skupina léčiv působí na centrální nervovou soustavu a je hlavně určena k léčbě symptomů úzkosti a k navození sedace a amnézie. Je to široce popsaná skupina psychotropních léčiv a zahrnuje Benzodiazepiny, Barbituráty a Sedativ–hypnotika. Mezi nimi jsou Benzodiazepiny nejrozsáhleji studovány a využívány k obchodu, speciálně ty s relevantností k Diazepamu. Nicméně tyto skupiny nejsou výhradně používány pro léčbu lidí, ale pro léčbu divokých i domácích zvířat, protože mají anxiolytické a chuťově stimulační účinky. [6]

3.1.3 Antipsychotika

Termín antipsychotika je použit pro skupinu léčiv používaných k léčbě několika psychiatrických poruch, jako např. schizofrenie, mánie, demence a bludná porucha. Tato skupina je také známá jako neuroleptika. Je rozdělena na dva typy, a to na typická a atypická antipsychotika. Typické jsou označovány jako první generace antipsychotik a atypické jako druhá. Tato skupina léčiv působí tak, že reguluje hladinu serotoninu a dopaminu v mozku. [6]

3.1.4 Stabilizátory nálady

Tato farmaceutika jsou používány na léčbu akutní fáze mánie a depresivní fáze bipolární poruchy. Antiepileptická a antikonvulzivní léčiva, jako je Karbamazepin, jsou léčiva centrální nervové soustavy a pomáhají zabránit nadměrnému vypalování nervů. I přes vysokou celosvětovou produkci a konzumaci těchto léčiv je poměrně málo zkoumán jejich výskyt v životním prostředí. [6]



Obr. 3.1 Konzumace antidepresiv v zemích EU v roce 2014 [6]

Jak je patrné z obr. 3.1, nejvíce antidepresiv je užíváno v severních zemích jako je Island, Dánsko, Švédsko a Spojené království. Podle mě je to způsobeno tím, že je v těchto zemích převážně chladnější počasí a v některých ročních obdobích je světlo jen pár hodin denně. Výjimku tvoří stát Portugalsko, který neleží na severu, ale řadí se v konzumaci antidepresiv na druhé místo. Česká republika patří mezi pozitivnější polovinu a řadí se až na 15. místo s přibližnou hodnotou 45 denních dávek na 1000 lidí.

3.2 HORMONY

Již ve starověku bylo známo, že některé zvířecí, popř. i lidské orgány mají léčivý účinek. Proto se začaly i při různých nemocech používat jako léčiva. Název hormon zavedl r. 1905 Starling, kde *hormao* znamená podněcuje. Nejprve se izolovaly nejjednodušší hormony, jako adrenalin a thyroxin, ze složitějších to byl pak Insulin a později steroidní sexuální hormony. Nejvíce se začaly steroidní hormony používat od poloviny třicátých let.

Hormony jsou regulátory a jejich primární účinek spočívá ve vyvolání chemické reakce nebo chemické změny jiné molekuly. Pozornost je soustředěna především na tři oblasti buňky, a to na buněčnou membránu, cytoplazmu a jádro.

Nadbytečné hormony jsou inaktivovány především v játrech a vylučují se jako sloučeniny, které jsou rozpustné ve vodě. [7]

V nynější době se stále diskutuje o obsahu hormonů v potravinách, které jíme, konkrétně v masných produktech. Živočišné hormony jsou obsaženy i v rostlinách, které jsou důležité pro lidskou výživu. Jedná se o některé druhy ovoce, zeleniny, fazole, hrách a obiloviny. Mnohokrát jsou tyto koncentrace několikanásobně vyšší než koncentrace obsaženy v masu. Vědci také uvedli, že největší příjem estrogenů a progesteronu má člověk z mléčných výrobků (60-80 %). Je to také způsobeno tím, že dnešní mléko je produkováno od těhotných krav, u kterých je hladina hormonu výrazně zvýšena.

Napříč tomu je přirozená produkce steroidů člověka mnohem vyšší než denní hodnoty hormonálního příjmu. V tabulce je uvedena každodenní produkce lidského hormonu v porovnání s množstvím obsaženým v pilulkách a některých potravinách. [8]

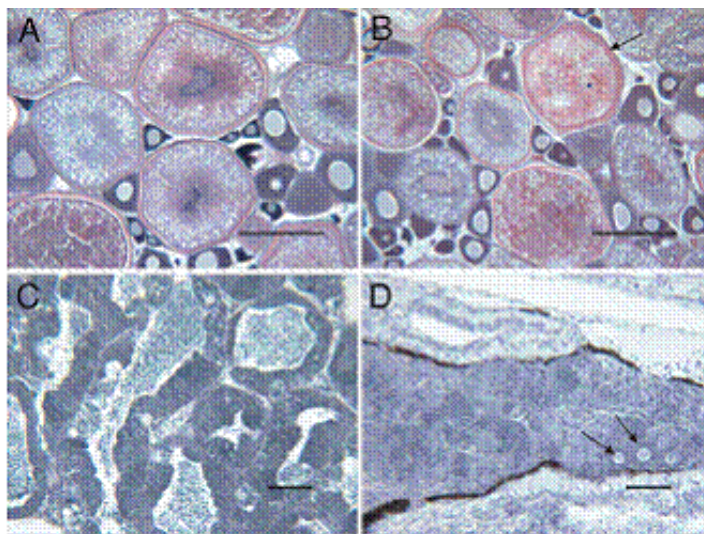
Tab. 3.1 Denní produkce přírodních estrogenů v roce 2013 [8]

Výskyt estrogenů (lidstvo)	Obsah v ng	Výskyt estrogenů (potraviny)	Obsah v ng
Dívky před pubertou	54 000	Sojový olej	168 000
Chlapci před pubertou	41 500	Sojový protein	102 000
Adolescent	93 000	Sojové mléko	30 000
Těhotná žena	3 415 000	Pšeničné klíčky	3 400
Dospělá žena	480 000	Vejte	2 625
Dospělý muž	136 000	Zelí	2 016
Nízkohormonální antikoncepce	20 000	Zmrzlina	520
Běžná hormonální antikoncepce	30 000 – 35 000	Hrášek	340
Vysokohormonální antikoncepce	50 000	Brambory	225
		Hovězí maso	1.9
		Kuřecí maso	1.8

Hormonální antikoncepce a ryby

Asi nejvíce diskutovaným problémem, který se týká hormonální antikoncepce, je její dopad na ryby a vodní život. Užívané hormony se totiž vylučují z těla žen močí a následně putují do čistíren odpadních vod. Tam částečně procházejí nepozměněny a částečně se mění na látky s různě silnými hormonálními účinky. Některé mohou být dokonce účinnější než původní

hormony. Právě tyto látky pak zasahují do vývoje pohlaví ryb v řekách a následně dokonce i v mořích. [12]

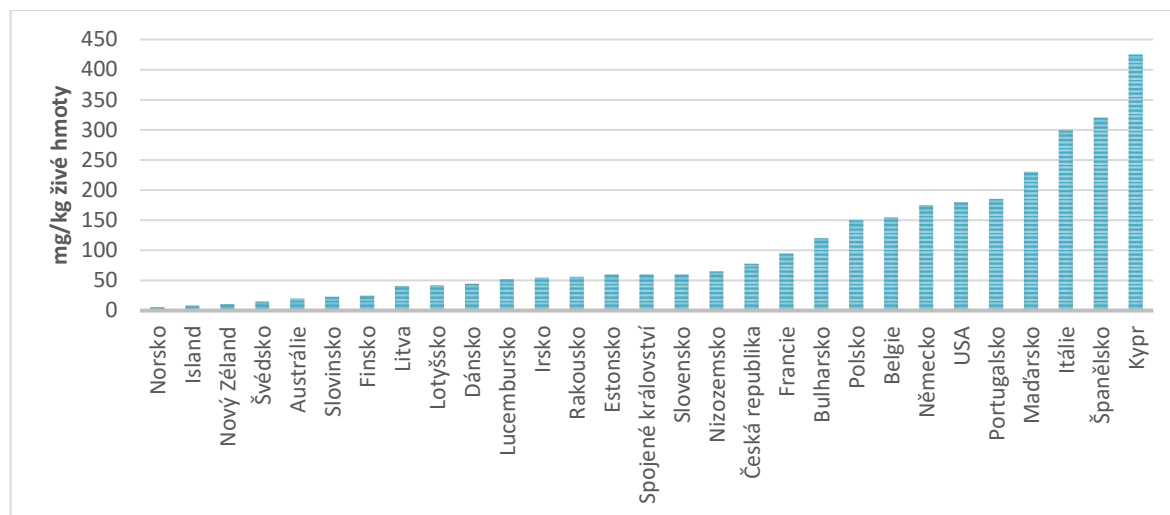


Obr. 3.2 Řez pohlavními orgány střevle [12]

Na obrázku můžeme pozorovat řez vaječníky samic střevle, které žily v jezeře s čistou vodou. Na obrázku A vidíme vaječníky plné vajíček, zatímco na obrázku B se nachází průřez vaječníky samice žijící ve znečištěné vodě, kde je šipkou znázorněno zanikající vajíčko. Spodní polovinu obrázku tvoří řezy samčích pohlavních orgánů. Na obrázku C jsou vidět zdravá varlata, naproti tomu obrázek D znázorňuje tzv. intersex, kdy měl daný jedinec v pohlavních žlázách obojí pohlavní buňky (vajíčka označena šipkou). [12]

3.3 ANTIBIOTIKA

Pro Českou republiku představuje významný problém zejména výskyt zbytků antibiotik ve vodách. V 83 % vzorků byla odborníky z Masarykovy univerzity objevena sulfonamidová antibiotika a obsahuje je až 99 % vzorků říčních a odpadních vod. Jedním z hlavních zdrojů jsou velkochovy drůbeže a dobytka, kde jsou antibiotika podávána pravidelně jako prevence vzniku infekcí. Antibiotika mají vliv na využívání energie z potravy, a proto podporují růst svalové hmoty. Dalším způsobem, jakým se antibiotika dostávají do vody, je vylučování lidských tekutin. [9]

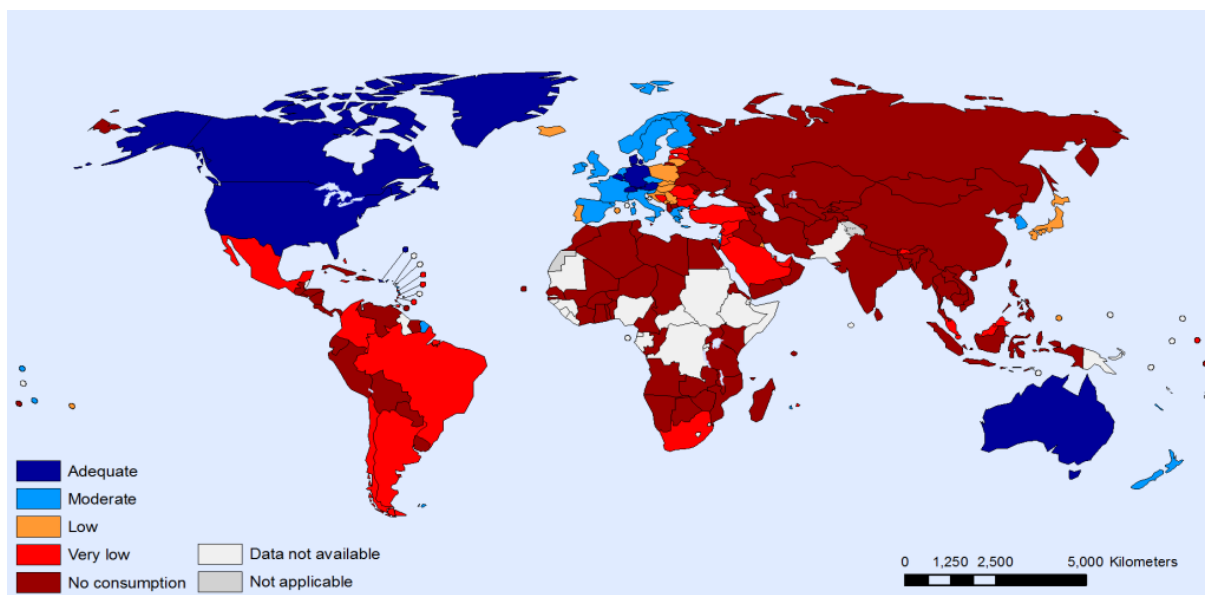


Obr. 3.3 Užívání antibiotik na zvířatech ve světě v roce 2011 [10]

Z Obr. 3.3 je patrné, že nejvíce antibiotik na zvířatech užívají státy Kypr, dále Španělsko, Itálie a Maďarsko. Nejméně se naopak antibiotika pro zvířecí účely využívají v Norsku, na Islandu, na Novém Zélandu a ve Švédsku. Česká republika se řadí k druhé polovině s přibližnou spotřebou 75 mg antibiotik na kg živé váhy.

3.4 PROTIZÁNĚTLIVÁ LÉČIVA

Nesteroidní protizánětlivé léky (NSPZL) jsou jedny z nejvíce předepisovaných a nejužívanějších léčiv. V dnešní době neexistuje člověk, který by je někdy neužil. Jejich spotřeba je tak velká, že se celoročně jen v ČR počítá na tuny.



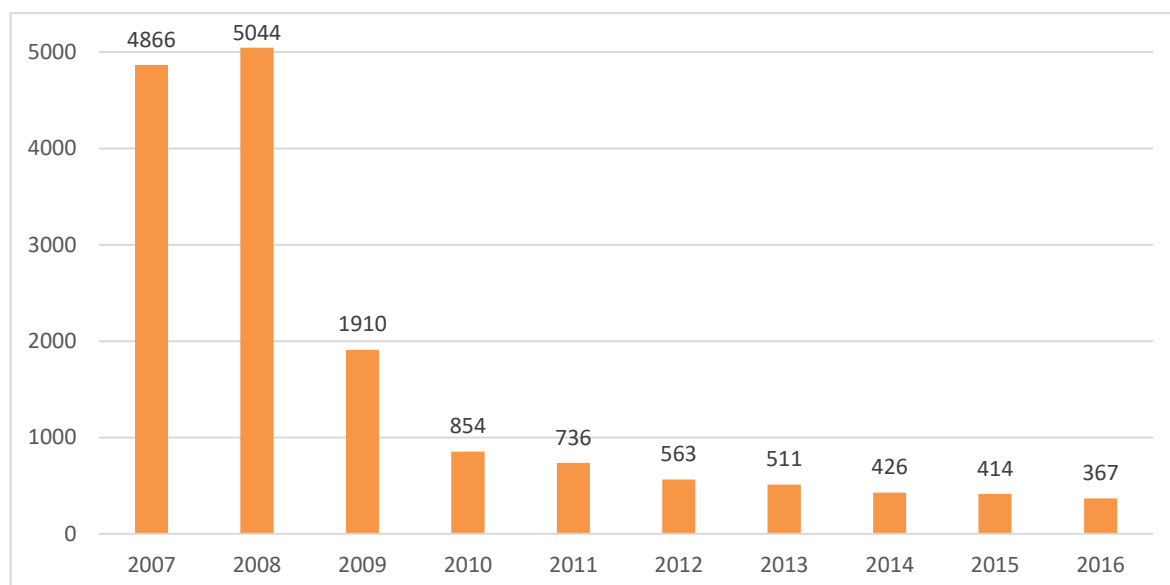
Obr. 3.4 Konzumace analgetik ve světě [11]

Z Obr. 3.4 můžeme vyčíst, že v Severní Americe, ve střední Evropě a v Austrálii je konzumace označena jako odpovídající (adequate). Vy zbytku Evropy, až na pár výjimek je to potom hodnota mírná (moderate). Dále se objevuje hodnota nízká (low), která je například v Portugalsku, v Polsku a na Slovensku, v Japonsku a na Islandu. V některých částech Jižní Ameriky a Afriky je konzumace analgetik velmi nízká (very low). Poslední hodnotou je nulová konzumace (no consumption), která je převážně zastoupena v Asii, v Africe a také v Jižní Americe. Česká republika je zařazena do mírné konzumace.

Tab. 3.2 Spotřeba analgetik v ČR udaná Státním ústavem pro kontrolu léčiv (SÚKL) [15]

Spotřeba v ČR	kg/rok		g/hlava/rok	
	2005	2008	2005	2008
Ibuprofen	178 400	205 100	17,4	19,6
Kyselina acetylsalicylová	65 000	672 999	6,34	64,29
Diklofenak	7 700	19 883	0,75	1,9
Karbamapezin	6 800	7 471	0,66	0,71

Jak je patrné z tab. 3.2, největší spotřebu v ČR má právě Ibuprofen, kterým se budu zabývat v praktické části diplomové práce. Jedním z důvodů může být to, že se z něj dá vyrobit látka podobná pervitinu. Vaříči používají k výrobě tohoto pervitinu látku Pseudoefedrin, kterou lze získat hlavně z Modafenu, Neurofenu nebo Panadolu, tedy léků, které je možné získat v lékárně bez předpisu. Všechny tyto léky obsahují léčivou látku Ibuprofen. [13]



Obr. 3.5 Výdej léčiv s Pseudoefedrinem v lékárnách (v tis. ks balení) v letech 2007-2016 [14]

Formy vylučování protizánětlivých léčiv po použití

Orální aplikace:

- se stolicí,
- z krevního oběhu přes ledviny a játra.

Nitrožilní aplikace:

- přes ledviny a játra.

Dermatologická aplikace:

- koupelny při hygieně,
- z praní prádla.

Vyhozené látky:

- toaleta,
- skládka. [15]

Vylučovaná protizánětlivá léčiva putují buď přímo do povrchových a podzemních vod nebo končí na čistírně odpadních vod. Proto je důležité zavést jejich odstraňování i tam, aby nedocházelo k jejich šíření.

Tab. 3.3 Celková účinnost čištění (%) na ČOV s různou technologickou linkou [15]

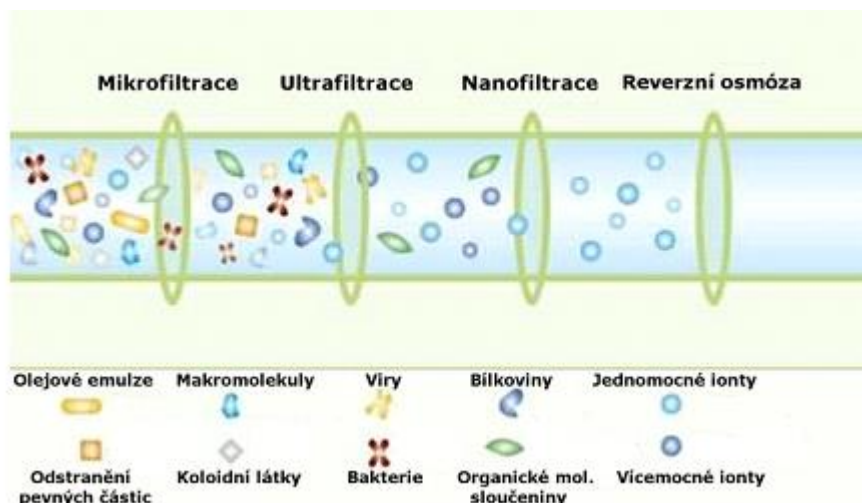
Typ ČOV	Diklofenak	Ibuprofen	kyselina acetylsalicylová	Karbamazepin
A1	20	98	95	-26
A2	-118	99	96	0
B1	-31	94	98	-51
B2	-8	98	98	-18
B3	-46	95	92	-16
B4	-58	50	55	-367
B5	-28	64	95	-14
C1	-88	99	93	-44
C2	1	96	98	-24
C3	-15	99	98	-10
C4	-19	99	95	9
C5	-40	98	90	-36
D1	33	99	97	27
D2	3	99	98	14
D3	-25	98	99	-2
D4	-19	98	95	3
D5	-78	98	96	9

Můžeme vidět, že největší účinnost čištění je zaznamenána u Ibuprofenu a kyseliny acetylsalicylové, a skoro nulová u Diklofenaku a Karbamazepinu. Avšak ani v případě Ibuprofenu není čistící účinek vždy tak vysoký. Záleží na typu čistírny a na tom, zda se vůbec čistírna v daném městě vyskytuje. Můžeme vidět, že u ČOV typu B4 a B5 je účinnost pouze 50 a 64 %.

4 ZPŮSOBY ODSTRANĚNÍ MIKROPOLUTANTŮ PŘI ÚPRAVĚ PITNÉ VODY

4.1 MEMBRÁNOVÁ FILTRACE

Jedním ze způsobů odstraňování mikropolutantů je membránová filtrace. Tato metoda je založena na zmenšující se velikosti pórů membrány v pořadí ultrafiltrace – nanofiltrace – reverzní osmóza. Se zmenšujícími se póry se zvyšuje účinnost filtrace. [1]



Obr. 4.1 Schématické znázornění membránové filtrace s rozsahem odstraněných látek [18]

4.1.1 Ultrafiltrace

Jedná se o membrány s porozitou v řádech desítek až stovek nanometrů. Vstupní voda se na membráně dělí na retentát, který zůstává na vstupní straně, a permeát, který prochází skrz membránu. Existují dva dominantní mechanismy separace částic – na povrchu membrány jsou zachyceny částice větší než je průměr pórů, částice menší než průměr pórů vnikají do pórů a adsorbují na jejich povrchu. Podle toho se pak volí způsob čištění membrány. V prvním případě stačí k odstranění zachycených částic prostý zpětný proplach, ve druhém případě je zapotřebí aplikovat chemikálie a použít tzv. chemický proplach. Chemický proplach se také musí použít v případě, že na membránách dochází ke srážení anorganických sloučenin nebo když jsou membrány zanášeny organickými látkami. Proto je tedy dobré před filtraci zařadit určitý druh předúpravy. [16]

Provedení ultrafiltračních membrám

Většina ultrafiltračních membrám je v dnešní době vyráběna z polymerů, zřídka se používají i materiály keramické. V minulosti byla hojně používána membrána z acetátu celulózy, ale kvůli špatným vlastnostem se od toho dnes upouští.

Nejčastějším uspořádáním ultrafiltračních membrám je tzv. modul s dutými vlákny. Duté vlákno o průměru několika milimetrů je tvořeno materiálem sloužícím jako podpůrná nosná struktura

pro samotnou membránu, která pokrývá stěnu póru procházejícího vláknem. Voda vstupuje jednou stranou vlákna pórem, prochází skrz membránu a nosnou strukturu vlákna ke stěnám modulu, odkud je jako permeát vedena dál. Modul bývá naplněn až několika tisíci těchto vláken. [16]



Obr. 4.3 Průřez vlákna se 7 póry [16]



Obr. 4.2 Otevřený modul s ultrafiltračními vlákny [16]

4.1.2 Nanofiltrace

Nanofiltrační membrány mají póry o velikosti přibližně 1–3 nm. Nanofiltrací se separují nízkomolekulární organické látky. Velikost těchto separovaných látek se udává spíše v jednotkách molekulární hmotnosti než ve velikostech. Nanofiltrace separuje látky molekulární hmotnosti, která odpovídá např. molekulám cukrů, barviv, pesticidů a herbicidů.

Požadavky na tlak jsou o dost vyšší než u ultrafiltrace., vzhledem k tomu, že se už začíná projevovat osmotický tlak, pohybuje se řádově v desítkách barů.

Moduly se využívají výhradně spirálně vinuté, někdy i deskové či dutá vlákna. Jako materiál se převážně používá polymer. [17]

4.1.3 Reverzní osmóza

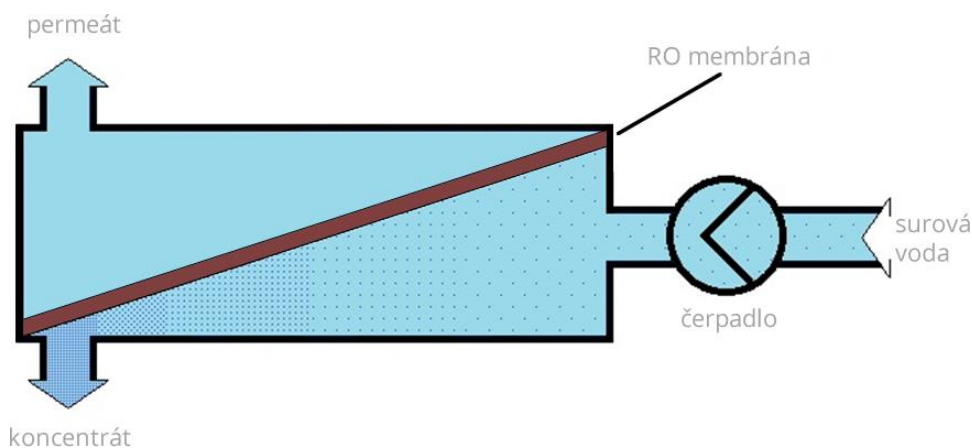
Rozpouštědlo (voda) má, na základě principu vyrovnání koncentrací roztoků tendenci přesouvat se do prostoru o vyšší koncentrací. Rozpuštěné látky by se přesouvaly opačným směrem, ale v tom jim brání membrána. Migrace rozpouštědla je hnaná silou, která se nazývá osmotický tlak. Pokud odpor membrány nebo přetlak v části s vyšší koncentrací rozpuštěných látek dosáhne stejné hodnoty jako osmotický tlak, osmóza se zastaví. Pokud je tlak v části s koncentrovanějšími nečistotami vyšší než tlak osmotický, směr proudění vody se obrátí a probíhá reverzní osmóza. [21]

Hlavním parametrem RO membrán je jejich účinnost, která značí, v jakém procentu odstraní z vody určitou látku.

Tab. 4.1 Nejčastější prvky, kvůli kterým se RO instaluje a jejich účinnost odstranění [21]

Prvek	Účinnost [%]
Amoniak	85-95 %
Chloridy	94-95 %
Rozpuštěné látky	95-99 %
Dusičnany	93-96 %
Draslík	92 %
Sodík	92-98 %
Sírany	99+ %
Detergenty	97 %
Herbicidy	97 %
Viry	99+ %

V reverzní osmóze rozlišujeme tři proudy upravované vody, a to surovou vodu, kterou chceme upravovat, permeát, tedy vodu, co prošla skrz membránu a je vyčištěná, a koncentrát, tedy voda, s níž odtékají zachycené nečistoty. Obecně se surová voda na permeát a koncentrát dělí v různém poměru, který lze regulovat nastavením tlaků na odtoku. Typický poměr permeátu ke koncentrátu je 40-60 %, pro pitné vody se dá počítat až s 80 % permeátu. [21]



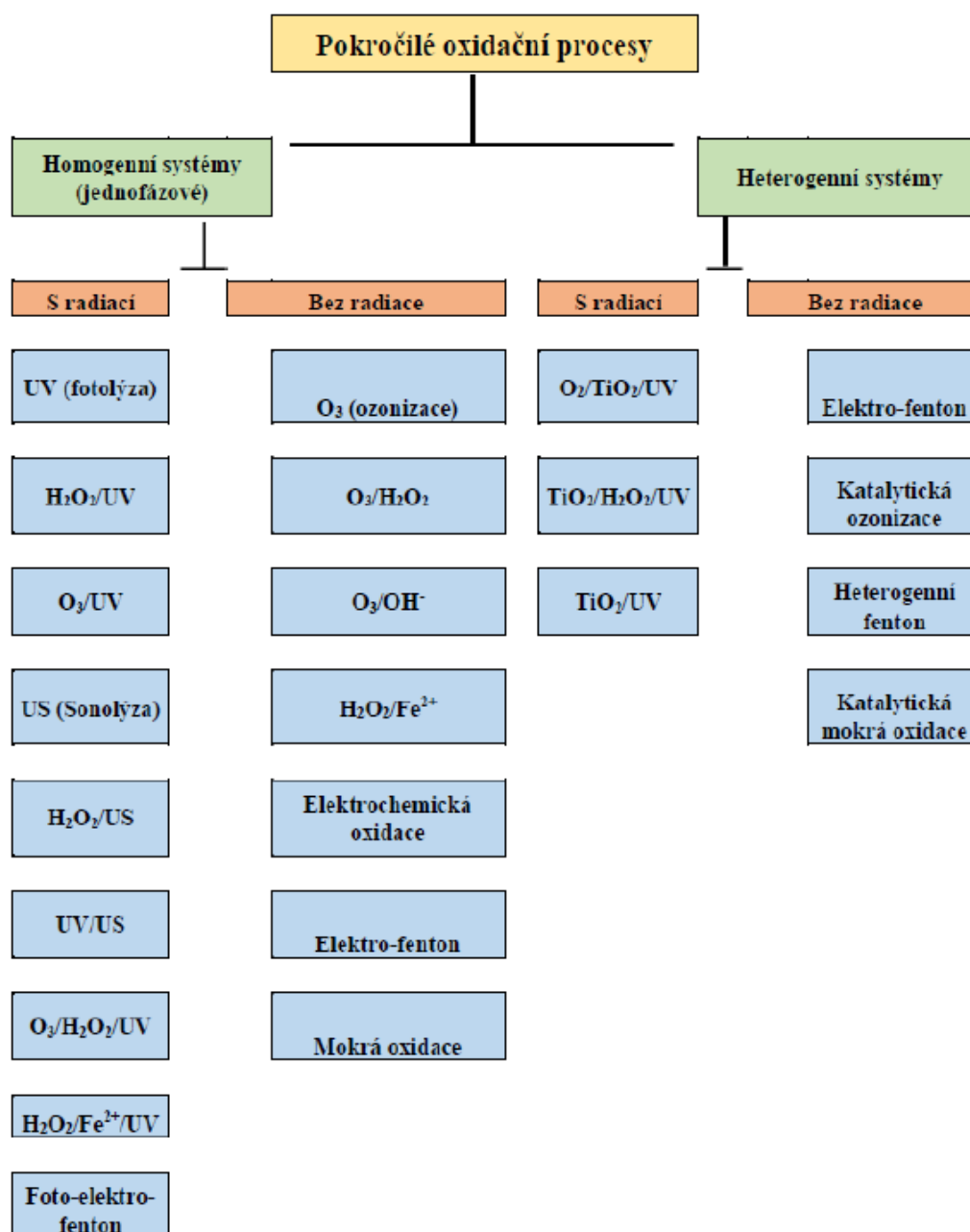
Obr. 4.4 Tři proudy upravované vody při RO [21]

Membrány reverzní osmózy mohou být isotropické (homogenní na průřezu) nebo anisotropické (v průřezu se liší strukturou a chemicky), někdy také nazývané kompozitní, které jsou v dnešní době více rozšířené. Mezi typické materiály patří acetátová celulóza, ze které jsou převážně starší membrány, aromatické polyamidy nebo nové tenkofilmové kompozitní membrány. Tvar

membrán bývá nejčastěji v podobě dutých vláken, plochých membrán nebo spirálově vinutých membrán. [21]

4.2 POKROKOVÉ OXIDAČNÍ PROCESY

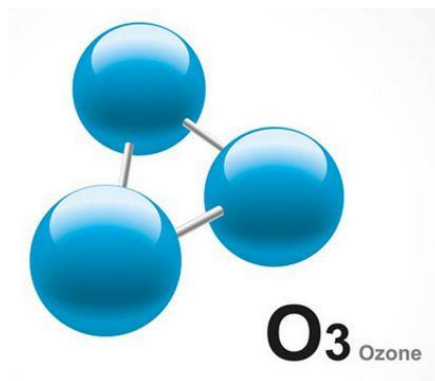
Pokrokovými oxidačními procesy se nazývají takové oxidační procesy, při kterých dochází ke vzniku vysoce reaktivních hydroxylových radikálů. Tyto radikály jsou schopny úplné mineralizace těžko rozložitelných látek na oxid uhličitý a vodu, resp. způsobit alespoň jejich rozklad na méně komplexní a biodegradovatelné produkty. Pro vytvoření hydroxylových radikálů se nejčastěji používá ozonizace, UV záření, peroxid vodíku, elektrolýza nebo jejich kombinace s přidavkem chemických katalyzátorů. [33]



Obr. 4.5 Rozdělení oxidačních procesů [32]

4.2.1 Ozonizace

Ozon, někdy nazýván také trikyslík, je alotropickou modifikací kyslíku s tříatomovými molekulami. Za normálních podmínek je to mírně namodralý nestálý plyn, který se snadno rozkládá a uvolňuje atomový kyslík. Ozon absorbuje ultrafialové záření, proto chrání povrch Země. Patří mezi látky vysoce toxické a nestabilní. Není jej tedy možné skladovat, proto se pro technické účely vyrábí přímo na místě použití. Ozon je po fluoru druhým nejsilnějším oxidačním činidlem a nejsilnějším oxidačním činidlem využívaným ve vodárenství. [22]



Obr. 4.6 Tříatomová molekula ozonu [23]

Při úpravě vody je ozon využíván už poměrně dlouhou dobu. Historicky lze první využití ozonu ve vodním hospodářství datovat na rok 1886. Ze začátku se ozon využíval jen pro dezinfekci vody, zejména pro jeho okamžitou vysokou účinnost. Později bylo objeveno i zlepšení chuti a zápachu upravené vody po použití ozonu. V 60. letech 20. století došlo k postupnému rozšiřování dalších aplikací ozonu, např. pro oxidování železa a manganu nebo koagulační efekt. [22]

V současné době se ozon využívá pro dezinfekci s cílem usmrcení nebo inaktivaci choroboplodných zárodků, jako jsou viry nebo bakterie. Využívá se také pro zlepšení sensorických vlastností vody, oxidace železa a manganu a odstranění mikroznečištění – tzv. specifického znečištění vody způsobeného mikropolutanty jako jsou zbytky léčiv a prostředky osobní péče, pesticidy, herbicidy apod. Ozonizace je také využívána jako součást tzv. pokročilých oxidačních procesů. [22]

4.2.2 Kombinace ozonu a UV záření

Podpořit tvorbu hydroxylových radikálů lze UV zářením o vlnové délce 254 nm, kdy se ozon štěpí v reakci s vodou a vzniká hydroxylový radikál (rovnice 1, 2 a 3) [33]



Třetí člen v rovnici $h\nu$ představuje energii dodanou UV zářením a tečka za prvky značí nespárovaný valenční elektron prvku, tzv. radikál. $OH \cdot$ tedy značí hydroxylový radikál.

4.2.3 Peroxon – kombinace O_3/H_2O_2

Při peroxonu je reakční mechanismus stejný jako u kombinace ozonu s UV zářením s rozdílem, že v procesu peroxonu je nahrazena tvorba peroxidu vodíku z ozonu při svícení UV záření přímým dávkováním H_2O_2 do systému. Takové uspořádání má výhodu v tom, že efektivita

vytvoření hydroxylového radikálu je nezávislá na zákalu a transmisivitě čištěného média. Jeho nevýhodou je ale potřeba roztoku H_2O_2 , který je oproti ozonu nákladnější. [33]

4.2.4 Kombinace H_2O_2 a UV záření

Fotorozklad peroxidu vodíku při vlnové délce 200 – 250 nm patří mezi nejefektivnější metody tvorby hydroxylového radikálu. Rozklad probíhá podle reakce (4). Proces fotolýzy je závislý na pH a klesá s jeho růstem. To se děje z důvodu spotřeby peroxidu vodíku v reakci s OH^- bez produkce OH radikálu, což snižuje celkovou účinnost procesu. [33]

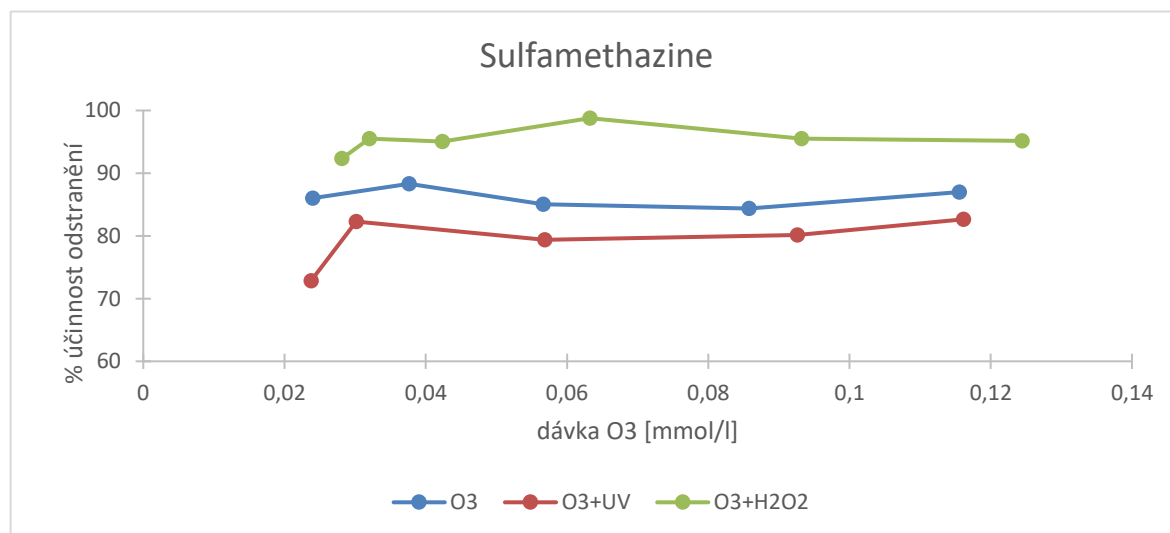


4.2.5 Experiment

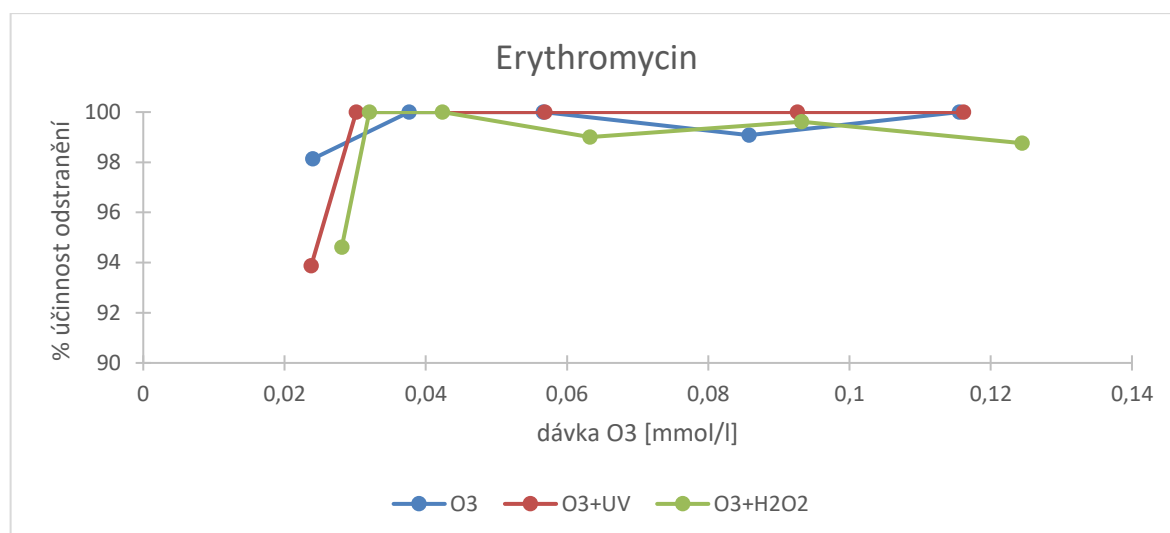
V rámci experimentu ve výzkumném centru AdMaS bylo sledováno odstranění makrolidových antibiotik (erythromycin, azithromycin, clarithromycin a roxithromycin) a sulfanamidových antibiotik (sulfomethoxazol, sulfamethazin a sulfathiazol). Tato antibiotika byla přidána do pitné vody v takových koncentracích, aby odpovídala koncentracím zjištěným v odpadních vodách. Následně byla tato modelová voda čištěna pomocí výše uvedených pokrokových oxidačních procesů v průtočné pilotní jednotce. Účinnost odstranění byla vyhodnocena z koncentrací sledovaných látek před a po experimentu. [33]

Výsledky pokusu

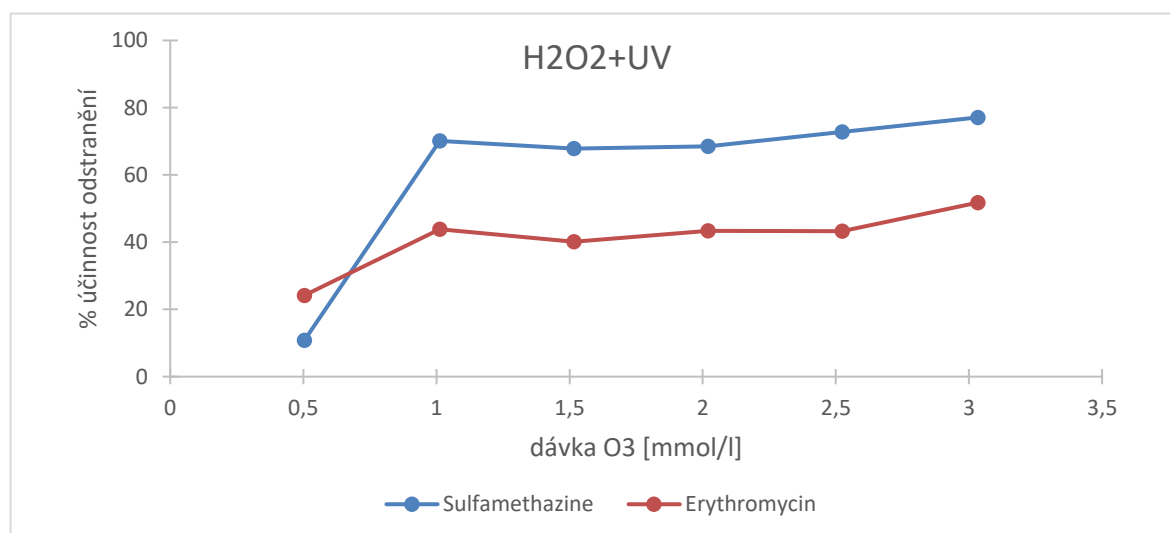
Pokrokové oxidační procesy prokázaly schopnost odstraňovat biologicky těžce odbouratelná antibiotická léčiva.



Obr. 4.7 Porovnání účinnosti odstranění Sulfamethazinu oxidačními procesy založenými na ozonu [33]



Obr. 4.8 Porovnání účinnosti odstranění Erythromycinu oxidačními procesy založenými na ozonu [33]



Obr. 4.9 Porovnání účinnosti odstranění Sulfamethazinu a Erythromycinu procesem $H_2O_2 + UV$ záření [33]

Z Obr. 4.7, 4.8 a 4.9 je patrné, že účinnosti odstranění se liší podle použité metody. U Sulfamethazinu byla nejúčinnější kombinace O_3 a H_2O_2 a nejméně účinná kombinace O_3 s UV zářením. U Erythromycinu to bylo velice těsné a ani jedna metoda se nejeví jako nejlépe účinná ani nejméně účinná. U metody H_2O_2 s UV zářením bylo účinnější odstranění Sulfamethazinu a to přibližně o 35 %.

4.3 ADSORPCE NA AKTIVNÍM UHLÍ

Adsorpce je proces, u kterého dochází k hromadění částic plynu, kapaliny či pevné látky na povrchu jiné látky. Adsorbent je pevná látka, na jejímž povrchu dochází k adsorpci a adsorbát se nazývá látka, která je vázaná na adsorbent. Koncentrace adsorbátu při adsorpci v roztoku klesá a na povrchu adsorbentu naopak roste. [24]

4.3.1 Typy adsorpce

Fyzikální adsorpce

Jedná se o přitažlivost fyzikálních sil, které jsou podstatou podobné silám Van der Waalsovým, které působí mezi všemi druhy částic. Adsorbované molekuly nejsou specificky vázány na určitá místa – nespecifická adsorpce. Jedná se o tzv. vícevrstvou adsorpci, protože na jedné naadsorbované vrstvě může vzniknout další. Při fyzikální adsorpci vzniká nízké adsorpční teplo a samostatná adsorpce je velice rychlá, téměř okamžitá. [24]

Chemická adsorpce

Mezi molekulami adsorbátu a povrchem adsorbentu vznikají chemické vazby. Vazby mohou vznikat pouze mezi některými molekulami, proto se jedná o specifickou adsorpci. Pro vytvoření vazby mezi molekulami a povrchem je nutná aktivační energie, tudíž adsorpce probíhá jen na tzv. aktivních centrech, což jsou místa na povrchu adsorbentu s vyšší energií a afinitou k adsorbátu. Adsorbuje se pouze jedna vrstva – jednovrstvá adsorpce. Adsorpční teplo je 10krát až 100krát větší než u fyzikální adsorpce a proces je také mnohonásobně pomalejší. [24]

Molekulární adsorpce

Jedná se o adsorpci, kdy se na povrchu pevného adsorbentu adsorbují z roztoku celé molekuly nebo u elektrolytů oba druhy iontů ve stejné míře. [24]

Iontová adsorpce

Ionty vzniklé disociací elektrolytu v roztoku se na adsorbentu zachycují různou mírou:

- prostá iontová adsorpce – přednostně se adsorbuje jeden druh iontu elektrolytu a druhý se adsorbuje méně nebo vůbec, tudíž povrch adsorbentu získává elektrický náboj (kladný nebo záporný),
- výměnná iontová adsorpce – za adsorbované ionty jsou do roztoku zpět uvolňovány jiné ionty, které pocházejí z elektrické vrstvy adsorbentu. [24]

4.3.2 Faktory ovlivňující adsorpci

Existuje několik faktorů, které mohou ovlivnit průběh adsorpce. Jedná se o:

- vzájemnou afinitu látek podobné polaritě – nepolární adsorbent přednostně adsorbuje nepolární látky a naopak,
- konkurenční adsorpci rozpouštědla – je výhodné, když má rozpouštědlo opačnou polaritu než adsorbent (voda je polární, a proto nepolární aktivní uhlí je vhodné pro adsorpci z vodných roztoků),
- vlastnosti adsorbentu – specifický povrch, pórovitost a obsah povrchových funkčních skupin,
- vlastnosti adsorbátu – relativní molekulová hmotnost, polarita, rozpustnost, hydrofobicita a obsah funkčních skupin,

- vlastnosti roztoku – pH, iontová síla a teplota. [24]

4.3.3 Aktivní uhlí

Mezi aktivní uhlí patří široká skupina uhlíkatých adsorbentů se značně vyvinutou vnitřní pórovitou strukturou a velkým specifickým povrchem ($500-2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Aktivní uhlí má širokou škálu využití při doupravě pitné vody, kdy se používá pro odstraňování organických látek přírodního i syntetického původu včetně mikropolutantů. Jedná se např. o pesticidy, herbicidy, PCB, léčiva, barviva, řasové toxiny, chlorované uhlovodíky, vedlejší produkty dezinfekce aj. Dále se dá aktivní uhlí použít pro zlepšování organoleptických vlastností vody, jako je chuť a pach nebo pro odstranění těžkých kovů. [24]

Typy aktivního uhlí a jejich použití

Existuje několik modifikací aktivního uhlí, jako granulované, práškové, peletizované, ve formě vláken a tkanin, impregnované, kryté polymery aj.

Práškové aktivní uhlí (PAU) má velmi jemné částice, které mají průměr obvykle 10-100 μm . Práškové uhlí se nejčastěji aplikuje při sezónním či přechodném zhoršení kvality upravované vody. Dávkuje se přímo do vody před první nebo druhý separační stupeň. Výhodami práškového aktivního uhlí jsou rychlá aplikace a rychlejší ustalování adsorpční rovnováhy než u granulované formy. Naopak mezi nevýhody patří nutnost odstranění uhlí z vody po adsorpci (pomocí usazení nebo filtrace), toto aktivní uhlí se nedá regenerovat a celý proces je neúsporný. [24]



Obr. 4.10 Práškové aktivní uhlí [28]

Granulované aktivní uhlí (GAU) má větší částice než práškové s průměrem okolo 0,4-2,2 mm. Adsorpce na granulovaném aktivním uhlí se zařazuje jako finální stupeň dočištění vody po konvenční úpravě a před jejím následným hygienickým zabezpečením. Použití je kontinuální a výhodou je možnost regenerace po vyčerpání adsorpční kapacity a opětovné využití. [24]



Obr. 4.11 Granulované aktivní uhlí [29]

U peletizovaného aktivního uhlí se peletky vyrábí o průměrech 1 až 4 mm, přičemž se volí tvar s ohledem na aplikaci, dobu zdržení a tlakovou ztrátu při průchodu filtrem. Nejčastější aplikací je čištění plynné fáze – např. zachyt rozpouštědel, zápachů ze vzduchu, kouře apod. Nasycené peletizované aktivní uhlí lze reaktivovat a následně opakovaně použít. [31]



Obr. 4.12 Peletizované aktivní uhlí [30]

Výroba aktivního uhlí

Jako výchozí materiál pro výrobu aktivního uhlí mohou být látky s vysokým obsahem uhlíku a nízkou koncentrací anorganických příměsí. Tyto podmínky splňují např. černé, hnědé a dřevěné uhlí, kokosové skořápky, dřevo a dřevěné piliny, rašelina, lignit, pecky z ovoce aj.

Výrobní proces je tvořen dvěma základními kroky, kdy se jako první uskuteční karbonizace výchozí suroviny za nepřístupu vzduchu a teplot do 800 °C. V tomto kroku nastává odstranění neuhlíkatých prvků a těkavých příměsí z výchozího materiálu a uvolní se uhlík, který má strukturu podobnou grafitu. V druhé fázi nastává aktivace vzniklého produktu oxidačními činidly, mezi které patří vodní pára, plyny, anorganické soli a kyseliny. Aktivace nastává za vysokých teplot (800-1200 °C) a dochází ke zdokonalení pórovité struktury a zvětšení vnitřního specifického povrchu. [24]

4.4 NEOBÝVKLÉ NÍZKONÁKLADOVÉ ADSORBENTY

4.4.1 Biochar

Biochar je definován jako karbonizovaná biomasa získaná z udržitelných zdrojů a uzavřená v půdě, aby si udržovala svou zemědělskou a ekologickou hodnotu. Díky své schopnosti adsorpce může biochar z vody odstranit těžké kovy, pesticidy, herbicidy a hormony. Může také snížit emise N_2O a CH_4 ze zemin. [25] Biochar byl použit na odstranění léčiv v aplikovaném výzkumu ve výzkumném centru AdMaS. Výzkum probíhal za použití unikátní technologie nízkoteplotní mikrovláknové torefakce (nízkoteplotní pyrolýza) v reaktoru se systémovými komponenty s procesem depolymerizace organické části biologického materiálu v podtlakovém režimu a ve full-scale měřítku. Palety biocharu byly vyrobené torefakcí z dřevěných palet a pro potřeby filtračního pokusu byly rozdrceny na frakce 1-2 mm a 2-4 mm.

V akumulární nádrži byl v pitné vodě namíchán roztok se sledovanými léčivy v předem připravených koncentracích, které se přibližně vyskytují na odtoku z ČOV. Následně se tato voda čerpala do filtračních kolon s náplní biocharu. Na základě průtoku, objemu filtrační vrstvy a pórovitosti byla vypočtena kontaktní doba čištění vody s filtrační náplní a následně byly vzorky odebrány na odtoku z kolony podrobeny zkoušce na zbylou koncentraci. [26]

Tab. 4.2 Účinnost odstranění sledovaných léčiv v závislosti na kontaktní době od 1,5 do 7,5 min na biocharu frakce 2-4 mm [26]

	Výška filtrační vrstvy 0,81 m			Výška filtrační vrstvy 1,46 m		
Průtok [$l \cdot h^{-1}$]	18,91	7,20	6,96	6,80	6,71	6,23
Filtrační rychlost [$m \cdot h^{-1}$]	13,65	5,20	5,02	4,91	4,85	4,50
Doba kontaktu [min]	1,5	3,8	4,0	6,9	7,0	7,5
Léčivo	Účinnost [%]					
Sulfathiazol	26,49	30,57	34,68	54,61	54,65	51,06
Sulfamethazin	29,74	17,48	38,58	49,09	49,03	45,29
Sulfamethoxazol	18,68	2,38	22,15	42,94	47,60	41,52
Erythromycin	31,77	24,47	43,92	57,34	52,99	44,30
Azithromycin	35,63	46,35	64,87	65,54	56,80	53,38
Clarithromycin	33,56	44,65	61,83	66,01	59,88	53,90
Roxithromycin	46,83	53,63	69,19	74,48	70,30	63,95
Ketoprofen	5,21	14,14	28,16	15,41	13,87	11,28
Naproxen	8,05	20,04	32,93	21,12	19,09	16,52
Diclofenac	10,28	18,74	35,72	26,56	21,80	19,19
Ibuprofen	0,19	7,85	16,89	7,45	8,07	5,84

Tab. 4.3 Účinnost odstranění sledovaných léčiv v závislosti na kontaktní době od 2,7 do 10,5 min na biocharu frakce 1-2 mm [26]

Výška filtrační vrstvy 1,07 m						
Průtok [$l \cdot h^{-1}$]	9,36	9,65	4,89	4,90	2,55	2,46
Filtrační rychlost [$m \cdot h^{-1}$]	6,76	6,97	3,53	3,54	1,84	1,78
Doba kontaktu [min]	2,8	2,7	5,3	5,3	10,1	10,5
Léčivo	Účinnost [%]					
Sulfathiazol	33,78	51,18	83,74	59,06	54,59	51,88
Sulfamethazin	22,94	22,99	72,31	49,98	36,10	31,90
Sulfamethoxazol	18,76	18,55	67,27	45,19	32,23	25,78
Erythromycin	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Azithromycin	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Clarithromycin	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Roxithromycin	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Ketoprofen	17,08	16,27	47,30	28,30	30,84	33,07
Naproxen	20,76	18,84	52,69	32,81	34,75	37,06
Diclofenac	25,52	22,24	63,42	43,21	40,89	42,23
Ibuprofen	13,16	10,39	29,36	17,48	20,56	21,95

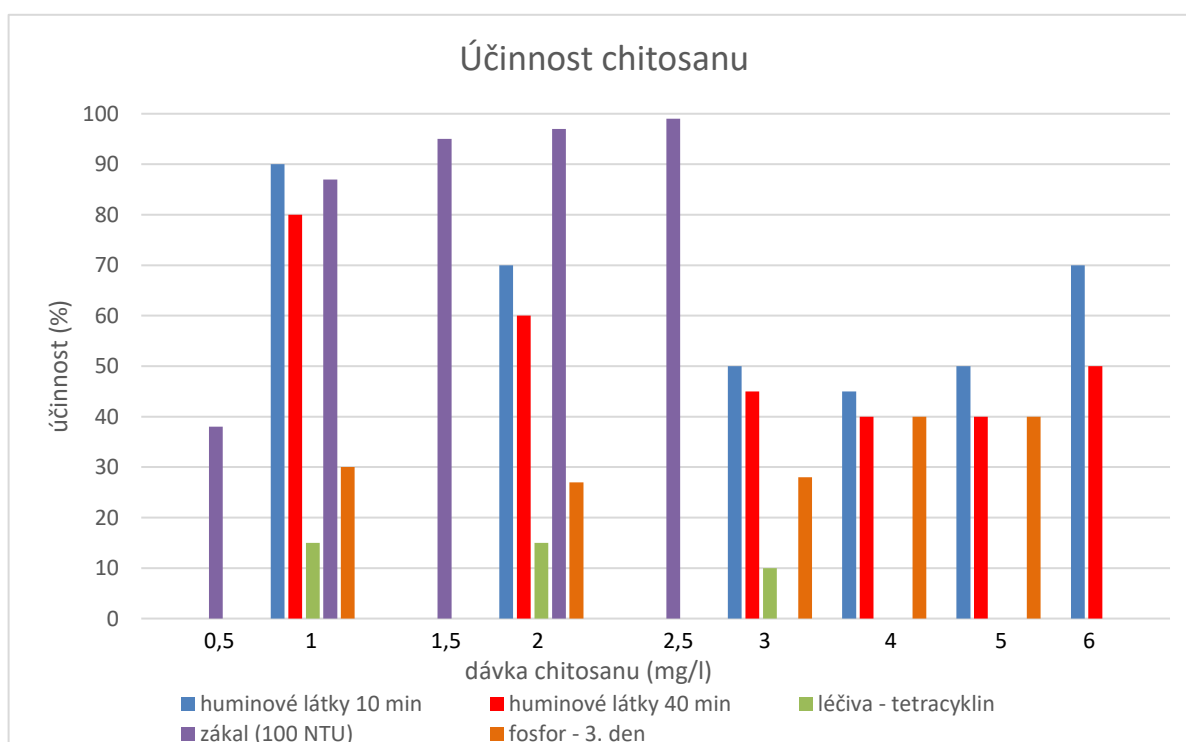
Z tabulek 4.2 a 4.3 je patrné, že účinnost odstranění léčiv na biocharu závisí na druhu léčiv, na průtoku a filtrační rychlosti a také na době kontaktu léčiva s filtračním materiálem. Podle procentuálních výsledků je patrné, že biochar má schopnost sorbovat léčiva, ale účinnost není příliš velká. Celkové průměrné odstranění léčiv z vody bylo kolem 35 % a u Ibuprofenu, který na jiných materiálech zkoumám i ve své praktické části, má účinnost ještě mnohem menší, a to v rozmezí od cca 0,2 do 30 %.

4.4.2 Chitosan

Zdrojem chitinů, ze kterých se získává chitosan, jsou schránky krabů, raků, mušlí, ale i houby a krovky hmyzu. Chitosan patří mezi polysacharidy, je antibakteriální, biokompatibilní a díky biodegradabilitě šetrný k životnímu prostředí. Pro tyto vlastnosti je využíván v potravinářském průmyslu (odstranění barvy a nerozpuštěných látek, stabilizátor barvy, jako konzervační prostředek aj.), v medicíně (součást obvazů, kontrola cholesterolu v krvi, řízené uvolňování léčiv), v biotechnologii (imobilizace enzymů, separace proteinů, buněčná regenerace a fixace, chromatografie), v zemědělství (hnojivo, kontrolované uvolňování agrochemikálií), v papírenském průmyslu, u membrán (kontrola propustnosti, reversní osmóza) a v kosmetice. V posledních letech se začíná využívat při úpravě povrchových vod na vodu pitnou nebo

k čištění odpadních vod. V oblasti úpravy vody se chitosan využívá kromě sorpce iontů kovů také k odstranění organického znečištění nebo přírodních organických látek, které způsobují zákal. [27]

V experimentální práci prováděné na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí na Fakultě chemické VUT v Brně byla pro sledování účinnosti chitosanu použita modelová voda připravená ředěním vody odebrané z rašeliniště u obce Radostín vodovodní a destilovanou vodou. Ve vodě se stanovovalo několik parametrů, já jsem si pro vyhodnocení vybrala huminové látky s agregací 10 a 40 min, léčiva, kdy byl použit tetracyklin, zákal s hodnotou 100 NTU a fosfor zjišťovaný po 3 dnech sedimentace. Dávky chitosanu se pohybovaly od 0,5 do 6 mg/l v závislosti na zkoumané látce. [27]



Obr. 4.13 Účinnost chitosanu při odstraňování různých látek [autor]

Z Obr. 4.9 můžeme vyčíst, že chitosan je velmi rozmanitý, co se týče účinnosti odstraňování látek z vody a záleží tedy, jakou látku se snažíme odstranit. U huminových látek s agregací 10 min se účinnost pohybovala v rozmezí 45-90 % v závislosti na dávce chitosanu. U agregace 40 min byla účinnost o něco nižší, a to v rozmezí 40-80 %. Pro léčiva se chitosan příliš neosvědčil, protože u koncentrace tetracyklinu 0,5 mg/l se účinnost pohybovala pouze v rozmezí 10-15 %. U zákalu s hodnotou 100 NTU se naopak chitosan vyznačoval vysokou účinností 38-99 %. U fosforu se opět účinnost nedostala nad 50 % a pohybovala se v rozmezí 27-40 %.

5 ODSTRAŇOVÁNÍ MIKROPOLUTANTŮ NA ÚPRAVNÁCH VODY V ČR

5.1 ÚPRAVNA VODY PLZEŇ

V roce 2015 prošla úpravna rekonstrukcí a modernizací za více než miliardu korun. Jedním z impulzů pro vylepšení technologií byly stále účinnější a nevyzpytatelnější pesticidy a léčiva, která se vyskytují ve vodě odebírané z řeky Úhlavy. Úpravna vody v Plzni měla dočasnou výjimku z hygienického limitu, proto mohla fungovat i bez stupně na odstranění pesticidů a léčiv. Avšak bylo zapotřebí tento problém řešit. [34]

Pro odstranění pesticidů a léčiv z vody byl zaveden stupeň ozonizace a filtrace na GAU.

Základní údaje ozonizace:

- výroba ozonu z kyslíku (3x6,5 kg/h),
- směšování s vodou,
- čtyři linky tříkomorových ozonizačních nádrží (sestupná, vzestupná a vymírací směšovací sekce),
- kontinuální monitoring zbytkového ozonu. [34]

Ozonizace se provozuje trvale v automatickém režimu výroby ozonu, směšování a reakce. Směs kyslíku a ozonu se vstříkuje do vstupního proudu vody před ozonizační linku. Dávka ozonu je řízena na zadanou hodnotu 0,350 mg O₃/l. Projektované maximum je 4,5 mg O₃/l.

Základní údaje GAU-filtrace (třetí separační stupeň):

- čtyři rychlofiltry, každý o ploše 97,2 m²,
- náplň granulovaného aktivního uhlí Filtrasorb TL-830,
- průměrná výška náplně 1,63 m. [34]

Tab. 5.1 Výsledky stanovení vybraných pesticidních látek v procesu úpravy vody [34]

Hodnocené období: 09.2015 – 02.2016	Surová voda		Společný filtrát 2.° separace		Společný filtrát 3.° separace	
	Překroč. limitu %	Maximální hodnota µg/l	Překroč. limitu %	Maximální hodnota µg/l	Překroč. limitu %	Maximální hodnota µg/l
1-H-Benzotriazol	84,6	0,410	73,1	0,391	0,0	<0,005
5-methyl-1-H Benzotriazol	50,0	0,320	42,3	0,193	0,0	<0,005
Alachlor ESA	0,0	0,153	0,0	0,144	0,0	<0,020
AMPA	69,2	0,595	4,2	0,112	0,0	<0,0200
Glyphosate	15,4	0,309	0,0	<0,030	0,0	<0,030
Chloridazone-desphenyl	0,0	0,096	0,0	0,118	0,0	<0,010
MCPA	0,0	0,015	0,0	<0,010	0,0	<0,010
Metazachlor	3,8	0,164	0,0	0,048	0,0	<0,010
Metazachlor ESA	0,0	0,488	0,0	0,380	0,0	0,028
Metazachlor OA	0,0	0,292	0,0	0,195	0,0	0,021
PL celkem	30,8	1,21	4,2	0,51	0,0	<0,030

V Tab. 5.1 můžeme vidět, že surová voda odebraná z řeky Úhlavy u některých pesticidů značně překračuje limity. Už při druhém separačním stupni se toto překročení snižuje, avšak až po nasazení třetího separačního stupně překročení klesá na 0 %.

5.2 ÚPRAVNA VODY TRNOVÁ

Tato úpravná měla v letech 2014-2016 problémy s dodávkou pitné vody, kdy několik měsíců obyvatelům v Trnové (okres Praha – západ) netekla pitná voda. V roce 2016 začal úpravnu spravovat nový provozovatel a nevhodnou technologii úpravy vody (z Vltavy po soutok se Sázavou) se podařilo doplnit a upravit tak, že v současnosti úpravná vyrábí stabilně pitnou vodu. Novými technologickými prvky jsou keramická membránová mikrofiltrace AMAYA 5, paralelně běžící filtrace s náplní Filtralite MonoMulti a na spojené lince za těmito technologiemi filtry s GAU a UV desinfekce. [35]

V roce 2017 byly provedeny tři odběry – surové vody, vody za mikrofiltrací a upravené vody. U všech vzorků se analyzovalo více než 300 ukazatelů organických látek. Upravená voda splňovala všechny parametry pro pitnou vodu, ale u některých mikropolutantů byla výrazně nízká účinnost separace jak u mikrofiltrů, tak i u GAU. Proto byl v roce 2018 proveden rozbor

srovnatelného rozsahu pro kontrolu kapacity GAU. Pro hodnocení výsledků zjištěných v surové vodě byla jako reference použita data poskytnutá povodím Vltavy, s.p., která byla naměřena v letech 2014-2016 v celkovém rozsahu 32 odběrů na těchto profilech: 1044 Vltava-Vrané nad Vltavou, ř. km 70,1 (pesticidy), 1045 Vltava-Praha Podolí, ř. km 56,2 (léčiva). [35]

5.2.1 Pesticidy

Terbutylazin a jeho metabolity

Na GAU byly tyto sloučeniny v roce 2017 spolehlivě odstraněny. V rozboru z roku 2018 prochází přes GAU 40 % mateřské látky a 60 % Terbutylazinu-2-hydroxy. Koncentrace v upravené vodě je až 21,6 ng.l⁻¹. [35]

Glyfosát a metabolit kyselina aminomethylfosfonová

Mateřská látka nebyla v surové vodě nalezena, stejně tak ani v datech z povodí Vltavy. Kyselina aminomethylfosfonová byla z upravené vody v roce 2017 separována už pomocí mikrofiltrace. V roce 2018 byla v surové vodě v koncentraci 168 ng.l⁻¹, za mikrofiltrací bylo odstraněno 65 %, za GAU se pak nacházela pod mezí detekce. [35]

Metolachlor a jeho metabolity

Mateřská látka tohoto herbicidu nebyla ve vzorcích úpravny nalezena nebo jen v hodnotách těsně nad mezí detekce. Membránová filtrace nebyla na tyto látky účinná. Na GAU byl metolochlor typu OA zcela odstraněn, naopak Metolochlor typu ESA byl odstraněn jen z 30 až 40 %. [35]

Metazachlor a jeho metabolity

Ve vzorcích nebyl detekován Metazachlor, pouze jeho metabolit Metazachlor ESA. Mikrofiltrace byla při odstranění těchto sloučenin neúčinná. Účinnost odstranění na GAU u metabolitu ESA klesla z 45 na 25 %. Výsledná koncentrace v upravené vodě byla 221 ng.l⁻¹. Podobně tomu bylo i u metabolitu OA, kdy účinnost na GAU byla jen 26 % a v upravené vodě byla koncentrace tohoto metabolitu 72,4 ng.l⁻¹. [35]

Alachlor a jeho metabolity

Výsledky byly srovnatelné s rokem 2017. V surové vodě se objevoval jen Alachlor ESA a jeho odstranění na GAU bylo zhruba třetinové. [35]

Acetochlor a jeho metabolity

Oproti referenčním datům z roku 2017 nebyl Acetochlor ani jeho metabolity nad mezí detekce. [35]

5.2.2 Léčiva a diagnostické látky

Karbamazepin a Gabapentin

Stejně výsledky jako v roce 2017. Na GAU byla tato léčiva odstraněna. [35]

Metformin

I v roce 2018 byl potvrzen pravidelný výskyt, a to v koncentracích 383 ng.l^{-1} . Za filtrací na GAU zbyla koncentrace 171 ng.l^{-1} . V roce 2017 byla dokonce detekována i nulová účinnost GAU. [35]

Ve vzorcích z roku 2017 byl přítomen Iohexol, naopak ve vzorcích z roku 2018 nebyl detekován. Nově zjištěn byl Iome v koncentracích 137 ng.l^{-1} v surové vodě, 124 ng.l^{-1} za membránovou filtrací a $77,4 \text{ ng.l}^{-1}$ za GAU. [35]

V roce 2018 byla sestava analytů rozšířena o dalších 37 látek. Potenciálně problematické jsou následné látky.

Acesulfam

Jedná se o syntetické sladidlo, které bylo zjištěno v koncentraci 462 ng.l^{-1} v surové vodě. Membránovou filtrací nebyl odstraňován a za GAU byla koncentrace 183 ng.l^{-1} . [35]

Oxypurinol

Je to metabolit alopurinu používaného k léčení např. nemoci dna. Naměřené hodnoty byly 741 ng.l^{-1} v surové vodě, 879 ng.l^{-1} za membránovou filtrací (pravděpodobně ovlivněno časovým odstupem). Granulované aktivní uhlí odstranilo tuto látku pod mez detekce. [35]

Lamotrigin

Tato látka se užívá jako antiepileptikum a k léčbě bipolární poruchy. V surové vodě se však vyskytoval pod mezí detekce. [35]

Telmisartan

Jedná se o lék na snížení krevního tlaku. V surové vodě byl nalezen v koncentraci 70 ng.l^{-1} , za mikrofiltrací $56,9 \text{ ng.l}^{-1}$. GAU jej neodstranilo zcela, výsledná koncentrace byla 24 ng.l^{-1} . [35]

5.2.3 Závěr

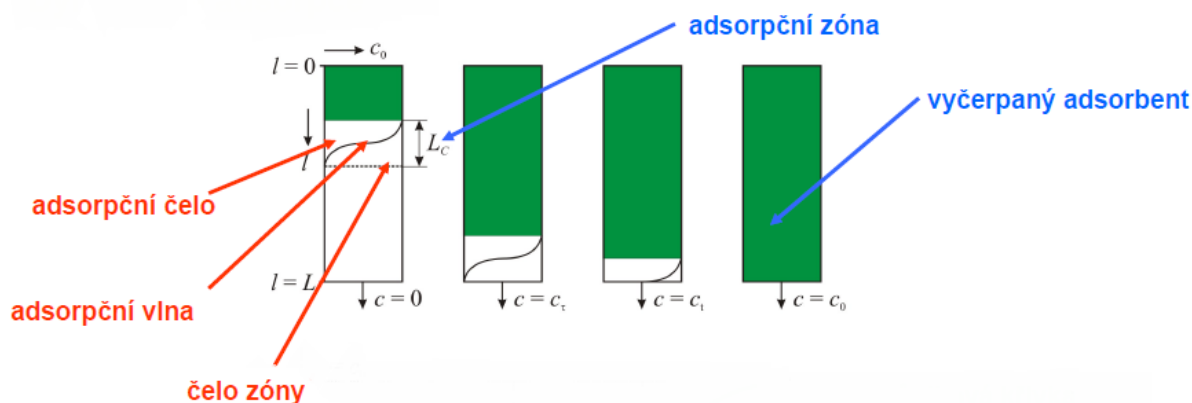
Rozbory z roku 2018 potvrdily stálou přítomnost mikropolutantů v surové vodě i mírnou odstranitelnost technologií ÚV Trnová. Z výsledků je patrné, že u takových druhů vody pro úpravu, jakým je voda ve Vltavě, je z hlediska bezpečného zásobování pitnou vodou důležitá pravidelná kontrola širokého spektra mikropolutantů.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ODSTRAŇOVÁNÍ IBUPROFENU Z PITNÉ VODY

Cílem tohoto experimentu bylo posoudit účinnost odstranění léčiva, konkrétně tedy Ibuprofenu, z pitné vody za použití různých adsorpčních materiálů. Měření bylo prováděno na Fakultě stavební VUT v Brně v laboratoři Ústavu vodního hospodářství obcí.

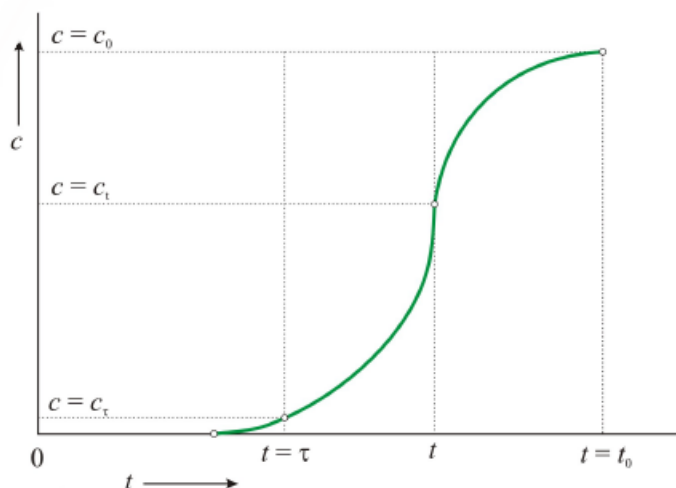
6.1 DRUH EXPERIMENTU

Při tomto experimentu byl využit princip dynamické adsorpce, kdy upravovaná voda prochází kolonami s nehybnou vrstvou adsorbentu. Při průtoku upravované vody kolonou se rozpuštěné látky zachytí v horní vrstvě adsorbentu a dalšími vrstvami pak protéká čistá kapalná fáze. Rozhraní mezi vyčerpanou a čerstvou vrstvou adsorbentu je tzv. adsorpční čelo, které charakterizuje tzv. adsorpční vlna. Adsorpční vlna vyjadřuje pokles koncentrace z počáteční hodnoty c_0 na hodnotu $c \approx 0$. Vrstva, ve které k poklesu koncentrace dochází, se nazývá adsorpční zóna. Místo přechodu zóny do čerstvého adsorbentu je označováno jako čelo zóny. Během procesu adsorpce adsorpční zóna postupuje ke konci kolony a v čase $t = \tau$ dojde k jejímu průniku. Koncentrace sledované látky postupně na odtoku z kolony roste a v čase $t = t_0$ dosáhne vstupní hodnoty c_0 , protože dojde k vyčerpání adsorbentu. [24]



Obr. 6.1 Průběh adsorpce [24]

Závislost koncentrace adsorbované látky v odtoku na čase charakterizuje tzv. průniková křivka. Z průniku (čas $t = \tau$) lze následně stanovit adsorpční kapacitu adsorbentu pro daný adsorbát.



Obr. 6.2 Průniková křivka [24]

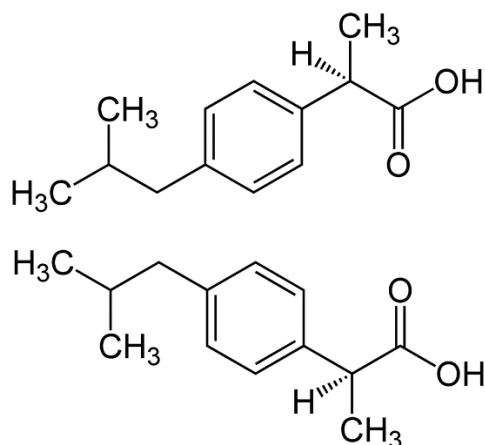
6.2 ODSTRAŇOVANÉ LÉČIVO

V případě mé diplomové práce se jedná o experimentální odstranění Ibuprofenu z pitné vody. Ibuprofen je nesteroidní protizánětlivý lék, který se běžně používá pro úlevu od bolesti a snížení horečky. Ibuprofen se prodává pod mnoha komerčními názvy a produkty v lékárnách, v některých zemích však i v běžných obchodech a supermarketech. [39]



Obr. 6.3 Krabička Ibuprofenu v tabletách [40]

Ibuprofen funguje tak, že při onemocnění nebo po úrazech zamezuje produkci velkého množství prostaglandinů. Jedná se o přírodní chemické látky, které se v případě nemoci nebo zranění uvolňují do těla. [39]



Obr. 6.4 Chemická značka Ibuprofenu [41]

6.3 POUŽITÉ ADSORPČNÍ MATERIÁLY

6.3.1 Výběr adsorpčních materiálů

Ústav vodního hospodářství obcí na Fakultě stavební VUT v Brně dělal již mnoho experimentů na odstraňování látek na kolonách s filtrační náplní. Byla tedy možnost vybrat si z šesti filtračních materiálů pro můj experiment. Jednalo se o Bayoxide E33, GEH, CFH 0818, CFH 12, DMI-65 a Filtrasorb F100. Jelikož jsou experimenty na kolonách, a hlavně tedy analýza výsledků nákladné, bylo potřeba výběr zredukovat na tři materiály. Jako jistotu jsem zvolila granulované aktivní uhlí Filtrasorb F100, protože aktivní uhlí už se v mnoha případech při odstraňování léčiv osvědčilo a podle kapitoly 5 je využíváno na některých úpravnách vody v ČR. Bylo tedy zapotřebí vybrat ze zbývajících materiálů dva, na kterých experiment provedu. Rozhodovala jsem se na základě nákladů a výsledků předchozích pokusů.

U materiálu DMI-65 je potřeba k jeho aktivaci chlornan sodný, a tudíž se mi tento materiál nejevil jako vhodný, jelikož by jeho aplikace byla náročnější i více finančně nákladná.

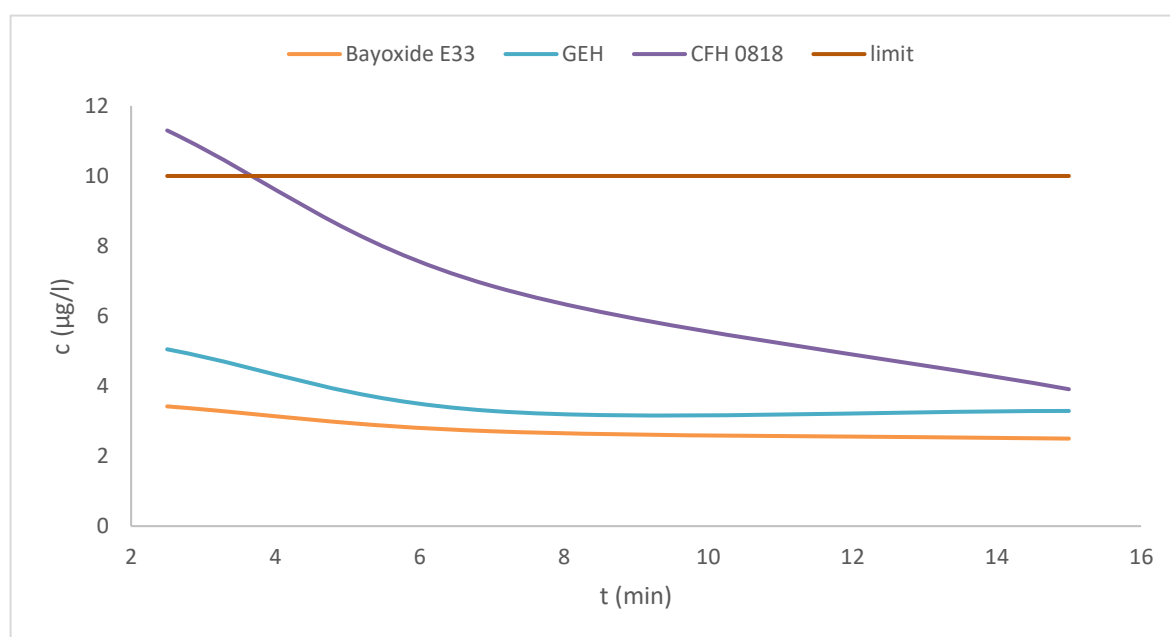
Dále jsem nechtěla používat dva stejné typy materiálu, proto bylo potřeba vyřadit jeden typ materiálu CFH. Materiál CFH se vyrábí ve dvou typech, jako CFH 0818 a CFH 12 přičemž materiál CFH 0818 je jemnější. V tomto případě tedy rozhodovala frakce a předchozí zkušenosti. Na těchto materiálech bylo zkoumáno odstraňování kovů a jemnější materiál CFH 0818 na kovy reagoval lépe než materiál CFH 12. Vyřazovací metodou tedy zbyly materiály Bayoxide E33, GEH a CFH 0818 z nichž jsem se snažila pro pokus vybrat dva nejvhodnější.

Na těchto třech materiálech bylo před časem zkoumáno na Ústavu vodního hospodářství obcí odstranění železa, manganu a olova z vody. O vhodnějších dvou materiálech jsem tedy rozhodovala na základě výsledků tohoto experimentu. V surové vodě bylo obsaženo 3,070 mg.l⁻¹ železa, 0,233 mg.l⁻¹ manganu a 83,6 μg.l⁻¹ olova. Výsledky analýzy jsou patrné z Tab.6.1. [42]

Tab. 6.1 Analýza výsledků po filtraci přes sorpční materiály Bayoxide E33, GEH a CFH 0818 [42]

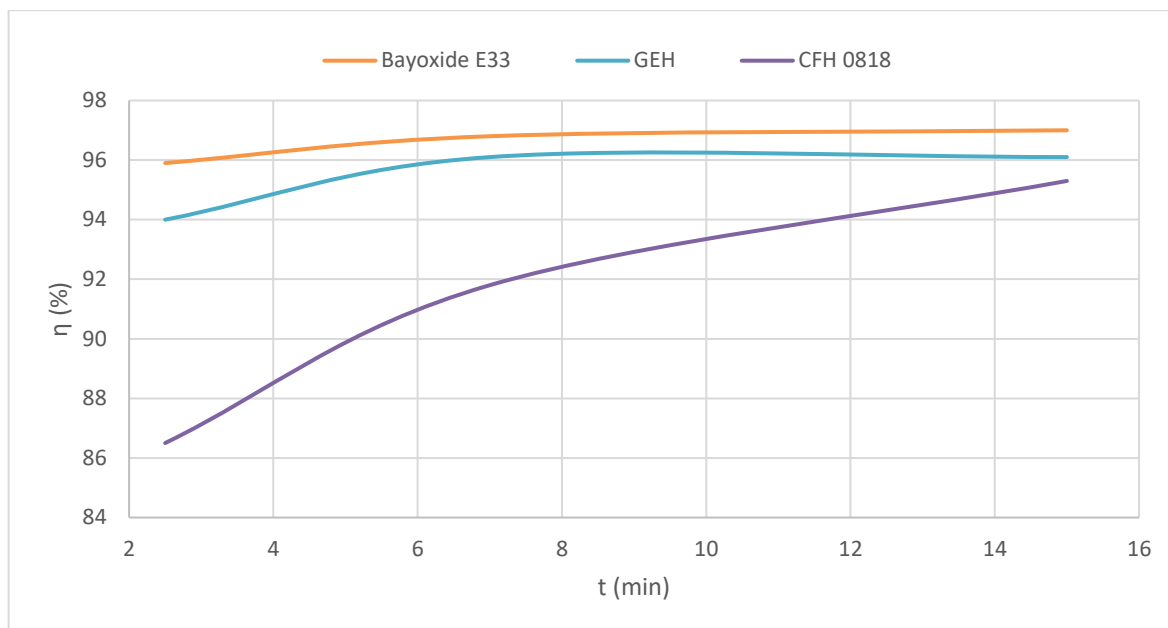
t	Bayoxide E33			GEH			CFH 0818		
	Fe	Mn	Pb	Fe	Mn	Pb	Fe	Mn	Pb
(min)	(mg.l ⁻¹)	(mg.l ⁻¹)	(μg.l ⁻¹)	(mg.l ⁻¹)	(mg.l ⁻¹)	(μg.l ⁻¹)	(mg.l ⁻¹)	(mg.l ⁻¹)	(μg.l ⁻¹)
2,5	0,113	0,033	3,42	0,161	0,097	5,05	0,212	0,028	11,30
7	0,116	0,031	2,71	0,120	0,027	3,29	0,201	0,032	6,86
15	0,114	0,031	2,50	0,118	0,031	3,29	0,171	0,032	3,91

Tato modelová voda měla simulovat vodu podzemní, ve které se v běžném stavu vyskytuje železo a mangan a většina úpraven vody umí tyto látky odstranit. Proto bylo potřeba porovnat účinnost odstranění těžkého kovu pomocí těchto tří materiálů – v našem případě tedy olova. Z Tab. 6.1 je patrné, že nejlépe odstraňuje olovo materiál Bayoxide E33, protože v nejkratším čase dokázal snížit jeho koncentraci na nejnižší hodnotu.



Obr. 6.5 Odstranění olova z vody pomocí sorpčních materiálů [42]

Na Obr. 6.5 můžeme vidět, že ze tří zkoumaných materiálů nejlépe odstraňoval olovo Bayoxide E33 a druhým nejvhodnějším byl GEH. I materiál CFH 0818 dostal po 4 minutách koncentraci olova pod limitní hodnotu, ale z těchto tří materiálů měl výsledky nejméně vhodné. Vyhláškou č. 252/2004 Sb. je stanovena limitní hodnota olova pro pitnou vodu na hodnotu 10 μg.l⁻¹. Pro názornost jsem vytvořila i graf účinnosti odstraňování olova z vody, viz Obr.6.6.



Obr. 6.6 Účinnost jednotlivých adsorpčních materiálů při odstraňování olova [42]

6.3.2 Popis adsorpčních materiálů

Filtrisorb F100

Granulované aktivní uhlí Filtrasorb má rozsáhlé použití při úpravě pitné i užitkové vody. Toto aktivní uhlí je vyráběno z vybraných druhů černého uhlí aktivací vodní parou podle příslušných norem jakosti. Aktivní uhlí vyrobené z černého uhlí má většinou vhodný poměr pórů a je mnohem vhodnější pro aplikaci ve vodárenství než aktivní uhlí vyrobené z kokosových skořápek, které mají nižší sorpční schopnost. [43]



Obr. 6.7 Granulované aktivní uhlí Filtrisorb 100 [autor]

Kromě vlastního zachycení mechanických nečistot se u aktivního uhlí uplatňuje i sorpční a chemisorpční vlastnost velkého specifického povrchu. To znamená, že ve vodě může zachycovat i rozpuštěné látky, především organického charakteru. Jedná se například o ropné látky a organické toxické sloučeniny. Další kladnou vlastností je jeho schopnost zachycovat toxické těžké kovy, jako rtuť, kadmium a olovo. Účinně odstraňuje nežádoucí pachy a oxiduje rozpuštěný chlor. Filtrace na aktivním uhlí se obvykle zařazuje až za základní filtraci mechanických nečistot. [43]

Tab. 6.2 Technické a fyzikální parametry materiálu Filtrasorb F100 [43]

Filtrasorb F100	
Hlavní použití	odchlorování, pachy
Jodové číslo min. [mg/l]	850
Metylenové číslo min. [mg/l]	200
Účinná velikost [mm]	0,8 – 1,0
Otěruvzdornost [%]	75
Specifický povrch [m ² /g]	900
Sypná hmotnost po proplachu [g/l]	500
Hustota částic ve vodě [g/ml]	1,25
Koeficient stejnoměrnosti	1,8
Zatěžovací kapacita pro atrazin 1 mg/l [mg/g]	20
Zatěžovací kapacita pro trichloretylen 1 mg/l [mg/g]	80
Doporučená rychlost proudění [m/hod]	5 až 20
Minimální sypná výška [cm]	75
Minimální volná hladina [% sypné výšky]	20

Bayoxide E33

Bayoxide E33 je suchý sorbent na bázi oxidu železa v granulované formě. Výrobek je založen na definované krystalické struktuře hydroxidu železitého a oxidu železitého a byl vyvinut speciálně pro odstraňování arsenu a dalších iontů z pitné vody.

Díky své vysoké povrchové ploše a adsorpční kapacitě adsorbuje selektivně a bezpečně arsen pod úroveň 10 µg.l⁻¹. Je dále vhodný pro použití při odstraňování fosfátů z vody v akváriu, odstranění fosfátů z povrchových vod, jakou jsou rybníky, jezera, bazény a také pro odstranění antimonu, vanadu a selenu z pitné vody. Používá se také pro odstranění těžkých kovů z pitné vody, např. mědi, olova, niklu a zinku. [44]



Obr. 6.8 Bayoxide E33 [autor]

Tab. 6.3 Fyzikální a technické parametry materiálu Bayoxide E33 [45]

Parametr	Hodnota
Forma	suchý granulát
Barva	jantarová
Velikost částic [mm]	0,5 – 2
Pracovní oblast pH	5,5 – 8,5
Specifický adsorpční povrch [m ² /g]	120 – 200
Objemová hmotnost [g/cm ³]	0,45
Pórovitost [%]	85

GEH

Filtrační materiál GEH je vysoce výkonný adsorbent na bázi granulovaného hydroxidu železa. Materiál byl vyvinut na Berlínské univerzitě na katedře Kontroly kvality vody za účelem odstraňování arsenu z vody, aniž by došlo k ovlivnění kvality upravované vody. Účinně také odstraňuje železo, mangan a další kovy. Adsorpční kapacita GEHu je závislá na pH a kvalitě surové vody. [46]



Obr. 6.9 GEH [autor]

Tab. 6.4 Fyzikální a technické parametry materiálu GEH [47]

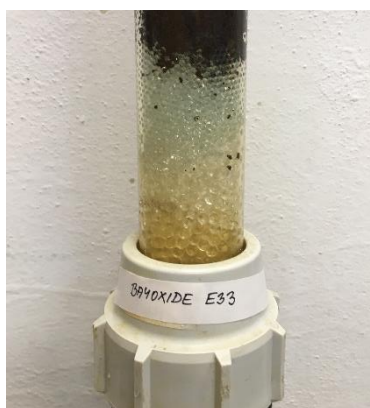
Parametr	Hodnota
Obsah sušiny [%]	57
Velikost zrna [mm]	0,2 – 2,0
Hustota zrn [kg/dm ³]	1,5 – 1,7
Sypná měrná hmotnost [kg/m ³]	1150
Specifický adsorpční povrch [m ² /g]	220
Doporučená výška kolony [m]	0,8 – 1,6
Maximální provozní teplota [°C]	60
Pracovní oblast pH	5,5 – 9,0
Pórovitost zrn [%]	72 – 77
Barva	tmavě hnědá až černá

6.4 POPIS EXPERIMENTU

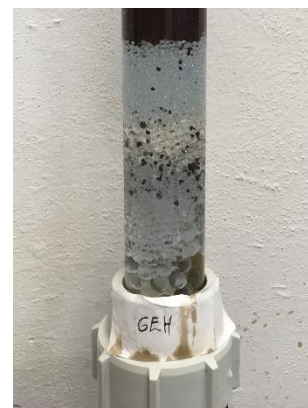
Pro filtraci byly použity tři kolony o vnitřním průměru 4,4 cm. Jejich dno bylo následně zaplněno drenážní vrstvou z kamínků o velikosti 1 až 2 cm. Následovala vrstva skleněných kuliček o velikosti 4 mm a vrstva skleněných kuliček o velikosti 2 mm. Těmito vrstvami je zabráněno úniku sorpčního materiálu během filtrace.



Obr. 6.12 Drenážní vrstva u Filtrasorbu F100 [autor]



Obr. 6.11 Drenážní vrstva u Bayoxidu E33 [autor]



Obr. 6.10 Drenážní vrstva u GEHu [autor]

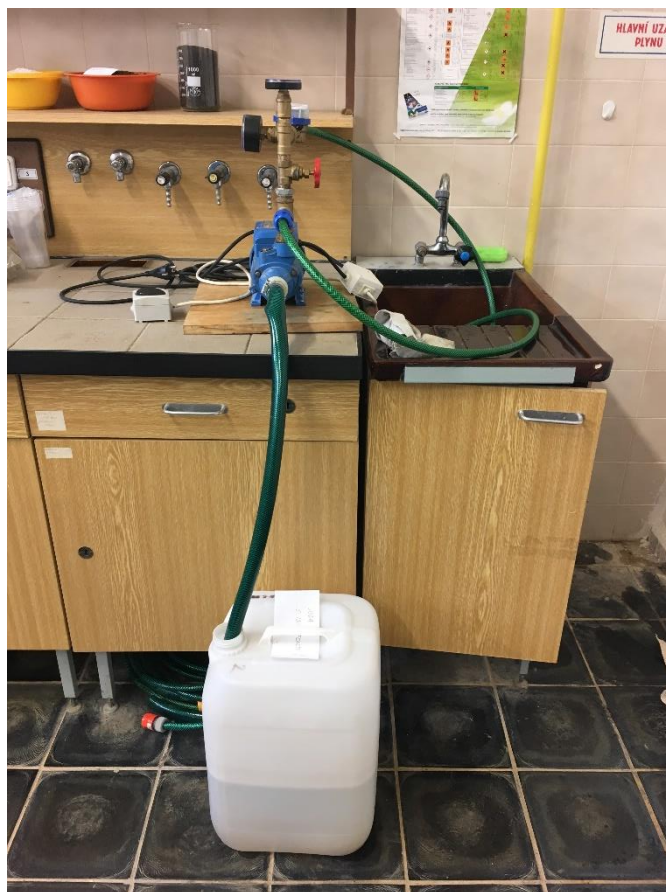
Následovala vrstva filtrační náplně. Ta se volila podle doporučení výrobce materiálu a pohybovala se okolo 0,7 až 0,8 m.

Před experimentem bylo potřeba filtrační náplně vyprat. Praní materiálů, které probíhalo zespoda nahoru jsem provedla před samotným pokusem, a to tak dlouho, dokud nezačala vytékat čistá voda. Poté jsem u všech materiálů provedla zafiltrování.



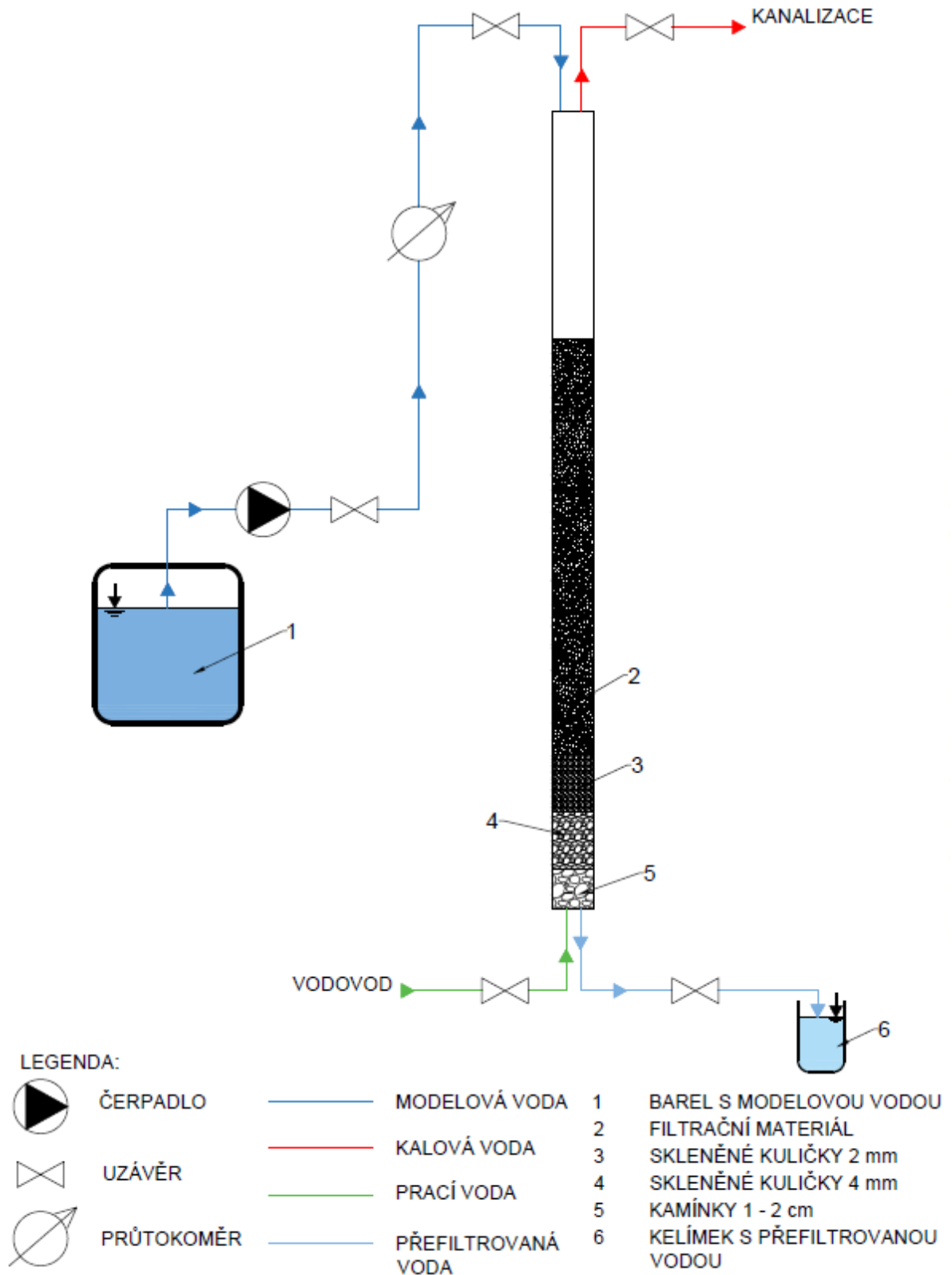
Obr. 6.13 Praní filtračních kolon [autor]

Nejprve bylo potřeba si nachystat barel s 30 litry modelové vody, která byla připravena z pitné kohoutkové vody smíchané s Ibuprofenem v takovém poměru, aby byla výsledná koncentrace Ibuprofenu v modelové vodě asi $1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Ibuprofen byl připraven na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí Fakulty chemické VUT v Brně. Bylo zapotřebí Ibuprofen ve vodě řádně rozmíchat, aby byla koncentrace ve všech místech barelu stejná.



Obr. 6.14 Kolony s filtračními náplněmi [autor] Obr. 6.15 Barel s modelovou vodou a čerpadlo [autor]

Do barelu byla vložena sací hadice čerpadla, která je zakončena sacím košem. Další hadice vedla z čerpadla přes průtokoměr a odtud již přímo na jednotlivé kolony. Schéma zapojení je patrné z Obr. 6.16. Pomocí spodních výpustí kolon pak byly odebírány vzorky do předem popsaných plastových kelímků o objemu 0,5 l. Vzorky byly odebírány po 1, 2, 4 a 6 minutách. Stanovení koncentrací Ibuprofenu bylo prováděno na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí Fakulty chemické VUT v Brně, jelikož Ústav vodního hospodářství obcí nemá potřebné vybavení. Během odebírání vzorků jsem v laboratoři měřila pH, teplotu a zákal.



Obr. 6.16 Schéma zapojení filtrační kolony [autor]

6.5 MĚŘENÍ PH, TEPLOTY A ZÁKALU

Abych se o adsorpci na filtračních materiálech dozvěděla více, tak jsem v průběhu experimentu také měřila pH, teplotu a zákal. Tyto parametry byly měřeny ve všech vzorcích, tedy v surové vodě a v každém odběru po filtraci přes všechny tři materiály v 1, 2, 4 a 6 minutách.

Měření pH a teploty

Toto měření bylo prováděno pomocí pH metru s teploměrem Adwa AD14. Adwa 14 je kvalitní, mikroprocesorově řízený, přenosný pH metr se zabudovaným měřením teploty a automatickou teplotní kompenzací. Tester má dvouřádkový displej, tudíž je možné sledovat aktuální teplotu a pH najednou. Je zabezpečen proti vodě a vlhkosti. Mezi jeho funkce patří dvoubodová automatická kalibrace, funkce HOLD, která udrží naměřené hodnoty na displeji, indikátor stability měření i stavu baterií a vyměnitelná sonda. [48]



Obr. 6.17 pH metr s teploměrem Adwa AD14 [autor]

Měření zákalu

Měření zákalu bylo prováděno pomocí turbidimetru Hach 2100Q/2100Q IS, který nabízí snadné použití při měření turbidity. Turbidita/zákal je míra úhrnné energie, která se při průchodu světelného paprsku vrstvou disperze o jednotkové tloušťce rozptýlí na všechny strany od tohoto paprsku. Hodnoty zákalu měří tento přístroj v jednotkách FNU (Formazine Nephelometric Units), což jsou oficiální mezinárodně uznávané jednotky měření zákalu. Vztah se známějšími jednotkami ZF je následující: 1 ZF = 1 FNU. [49]



Obr. 6.18 Turbidimetr Hach 2100Q [autor]

6.6 VYHODNOCENÍ EXPERIMENTU

Výsledky měření jsou zpracovány níže pomocí tabulek a grafů. Teplotu, pH a zákal jsem měřila na Ústavu vodního hospodářství obcí na Fakultě stavební VUT v Brně a analýza výsledků zbytkových koncentrací Ibuprofenu ve vodě byla prováděna na Fakultě chemické VUT v Brně na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí.

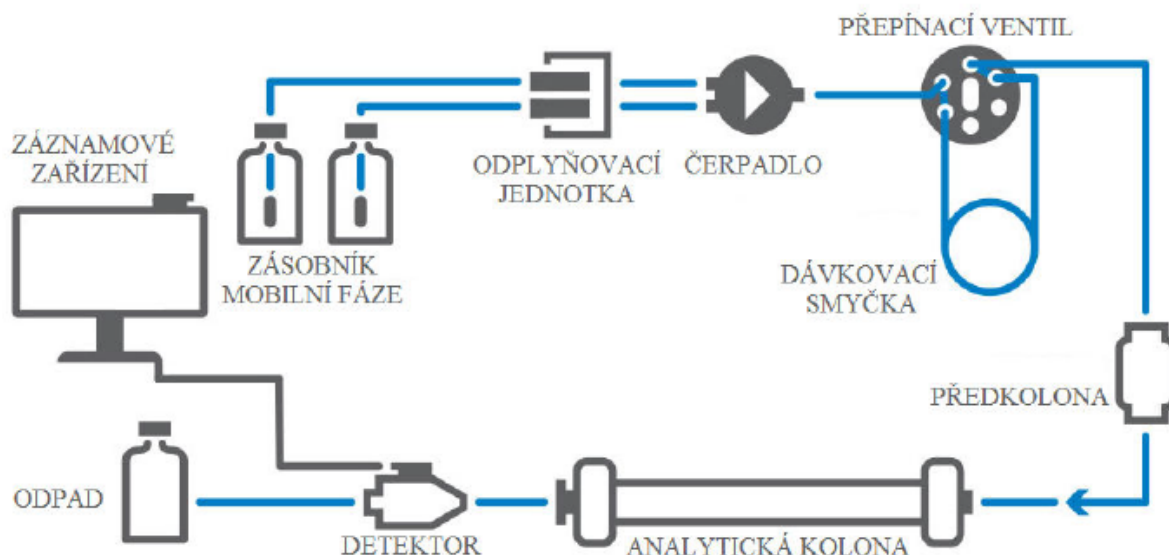
6.6.1 Stanovení zbytkové koncentrace

Vzorky byly měřeny pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí.

Chromatografie

Jedná se o separační techniku, která pracuje na principu rozdílů v hodnotách rovnovážných konstant komponent vzorku ve dvoufázovém systému. Tento systém je složen ze stacionární fáze, přes kterou protéká fáze mobilní. Mobilní fáze je tekutina, která by měla mít dobrou rozpustnost a malou viskozitu. [50]

Kapalinová chromatografie zahrnuje mnoho technik, ve kterých je mobilní fází kapalina. Stacionární fáze může mít mnoho podob, jako je např. kapalina vázaná na nosiči, kapalina v pórech sorbentu nebo tuhá látka. Nový metodický postup s nižší velikostí částic stacionární fáze dnes nese název HPLC. HPLC je uspořádán ze zásobníku mobilní fáze, pumpy, dávkovače vzorku, kolony, detektoru a záznamového zařízení. [50]

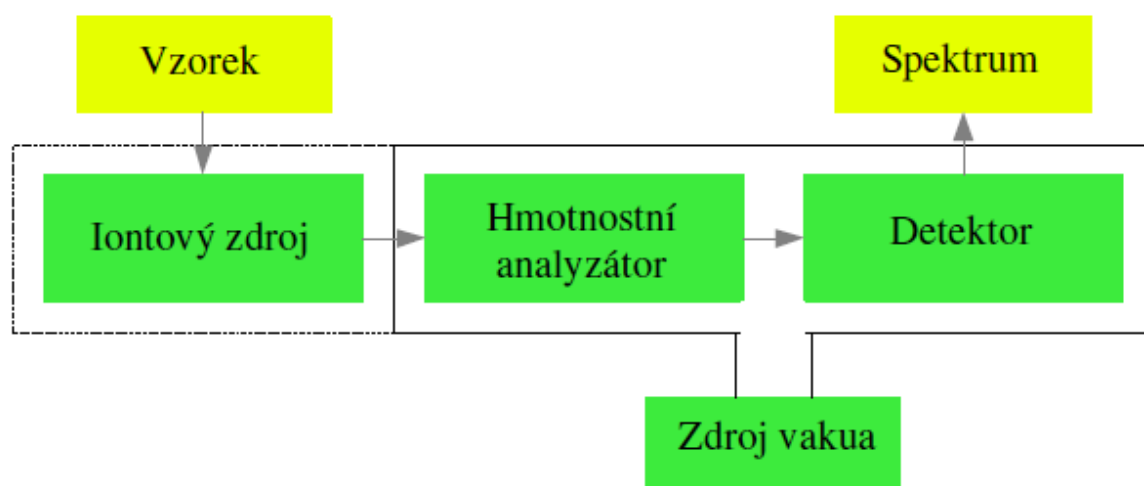


Obr. 6.19 Zjednodušené uspořádání HPLC [50]

Hmotnostně spektrometrická detekce

Jedná se o velice citlivou spektrometrickou metodu, která nabízí kvalitativní uplatnění, při kterém dochází k objasňování struktur neznámých sloučenin, určení molekulové hmotnosti a prvkového složení. Široké uplatnění nachází také v kvantitativní analýze.

Metoda hmotnostně spektrometrické detekce (MS) je založena na principu generování iontů z molekul analytu, jejich následnou separaci a detekci. Hmotnostní spektrometr se skládá z pěti částí: vstupu vzorku, iontového zdroje, hmotnostního analyzátoru, detektoru a sběru dat. V prostoru od iontového zdroje po detektor je udržováno vakuum. [50]



Obr. 6.20 Uspořádání hmotnostního spektrometru [50]

Spojení HPLC a MS

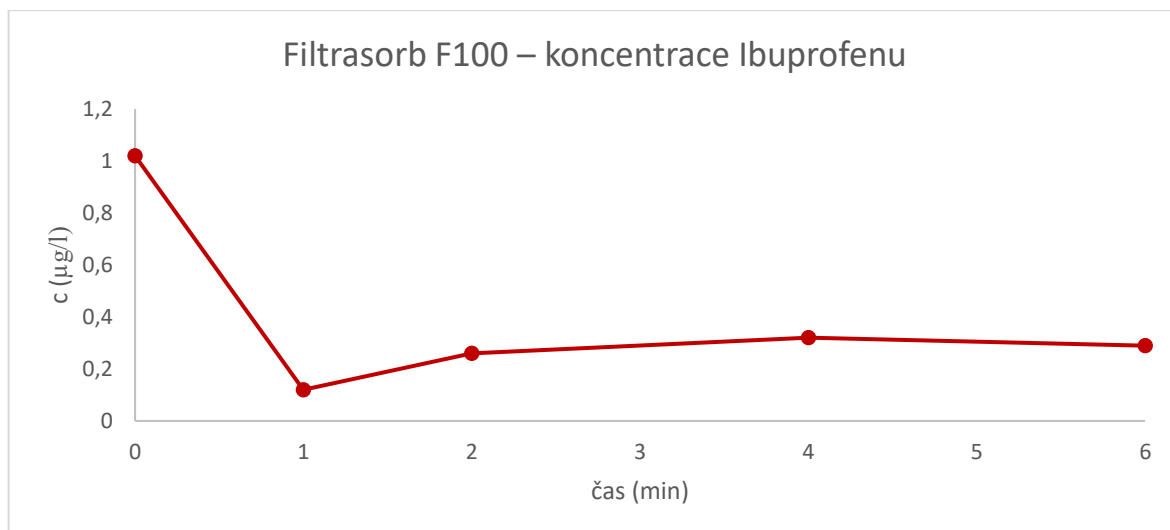
Spojení těchto dvou technik přináší schopnost separovat a determinovat komponenty komplexních směsí. Hmotnostní spektrometrie pracuje pod vysokým vakuem, proto musí být mobilní fáze z HPLC odstraněna. Mezi nejpoužívanější iontové zdroje, vhodné pro spojení kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií, patří elektrosprej a chemická ionizace za atmosférického tlaku. [50]

6.6.2 Výsledky adsorpce na materiálu Filtrasorb F100

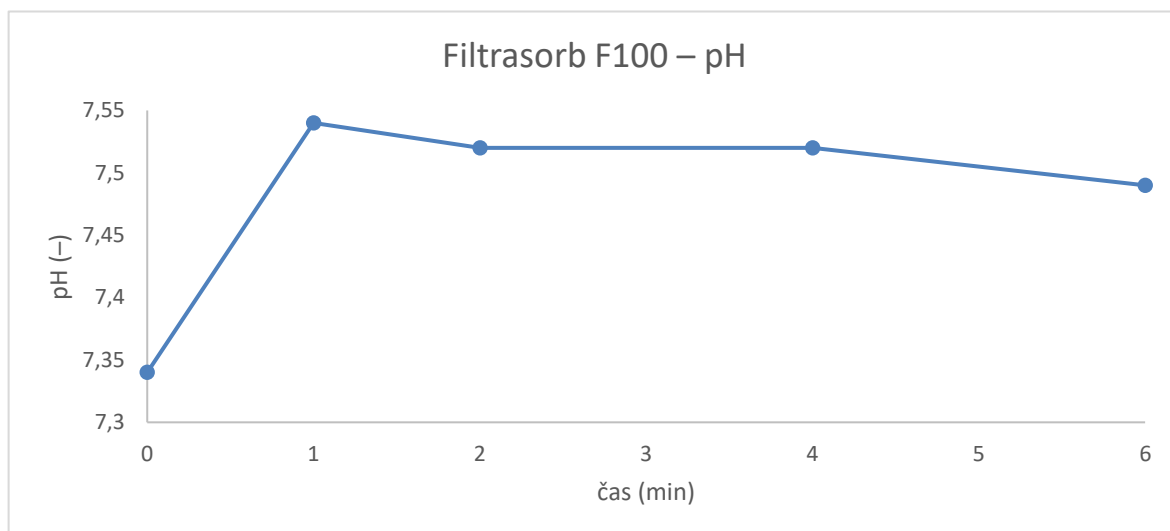
Tab. 6.5 Výsledky adsorpce na materiálu Filtrasorb F100 [autor]

Filtrasorb F100				
čas [min]	pH	teplota [°C]	zákal [ZF]	koncentrace Ibuprofenu [µg.l ⁻¹]
0	7,34	16,5	2,26	1,02
1	7,54	22,3	2,71	0,12
2	7,52	21,8	1,14	0,26
4	7,52	20,0	1,14	0,32
6	7,49	19,0	1,14	0,29

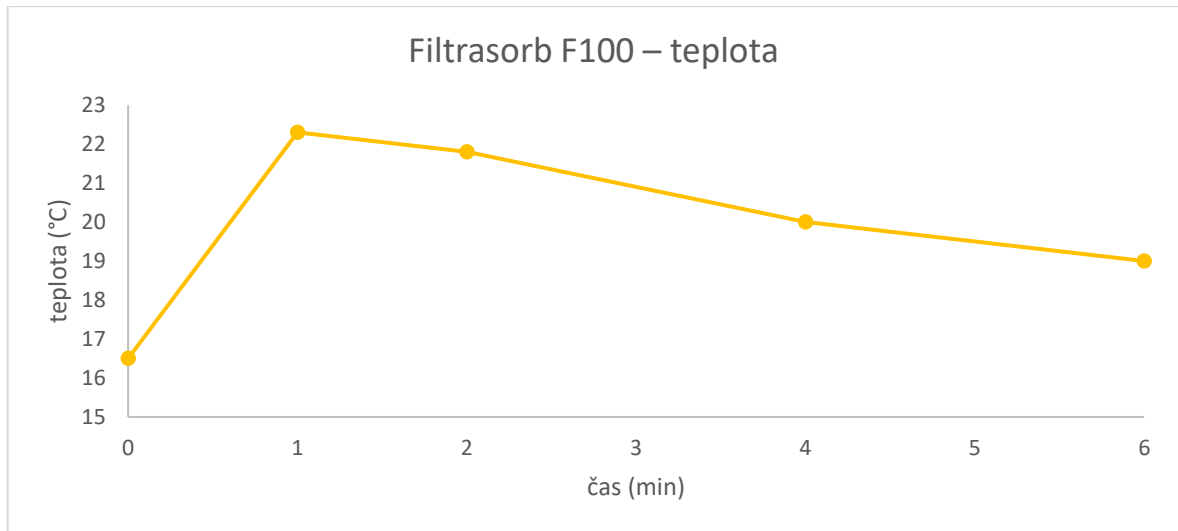
V modelové vodě byla koncentrace Ibuprofenu namíchána na 1,02 µg.l⁻¹. U materiálu Filtrasorb F100 byla koncentrace už po první minutě snížena na 0,12 µg.l⁻¹, ale v dalších minutách koncentrace začala nepatrně stoupat. Ve čtvrté minutě byla koncentrace 0,32 µg.l⁻¹ a v šesté potom opět trochu klesla na 0,29 µg.l⁻¹. Bylo by zajímavé toto měření sledovat dále, jestli by koncentrace potom už dále jen klesala. Hodnota pH při adsorpci přes aktivní uhlí Filtrasorb F100 ze začátku roste a v posledním odběru opět lehce klesne. Teplota má také kolísavý průběh. Nízká teplota surové vody byla způsobena měřením teploty ihned po odběru vody z kohoutku. Zákal má naopak jen klesající tendenci a od druhé minuty zůstává na hodnotě 1,14 ZF. Výsledky jsou patrné také z obrázků (viz 6.21, 6.22, 6.23 a 6.24)



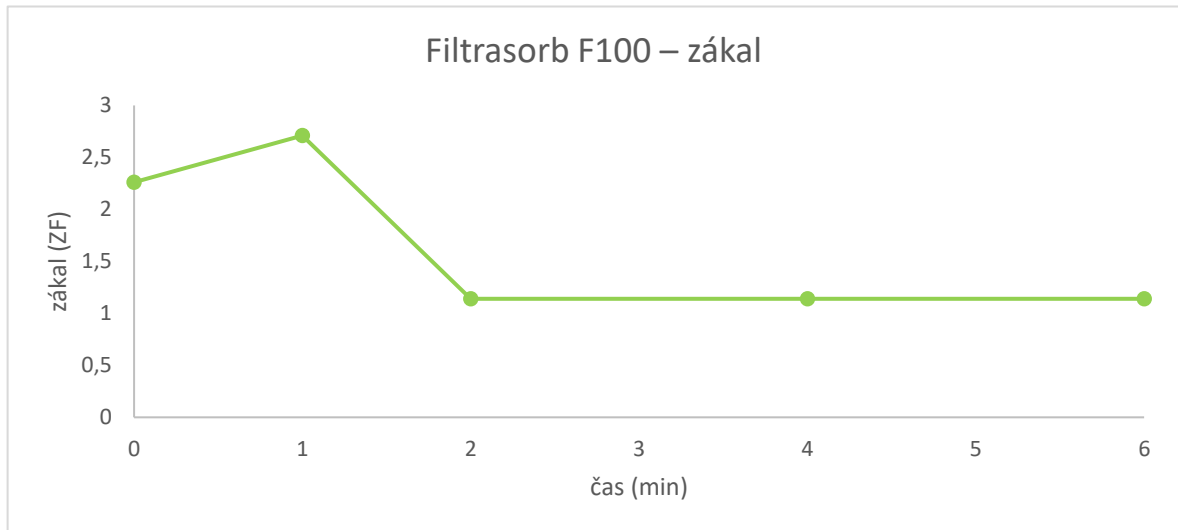
Obr. 6.21 Průběh koncentrace Ibuprofenu u filtrace přes Filtrasorb F100 [autor]



Obr. 6.22 Průběh pH u filtrace přes Filtrasorb F100 [autor]



Obr. 6.23 Průběh teploty u filtrace přes Filtrisorb F100 [autor]



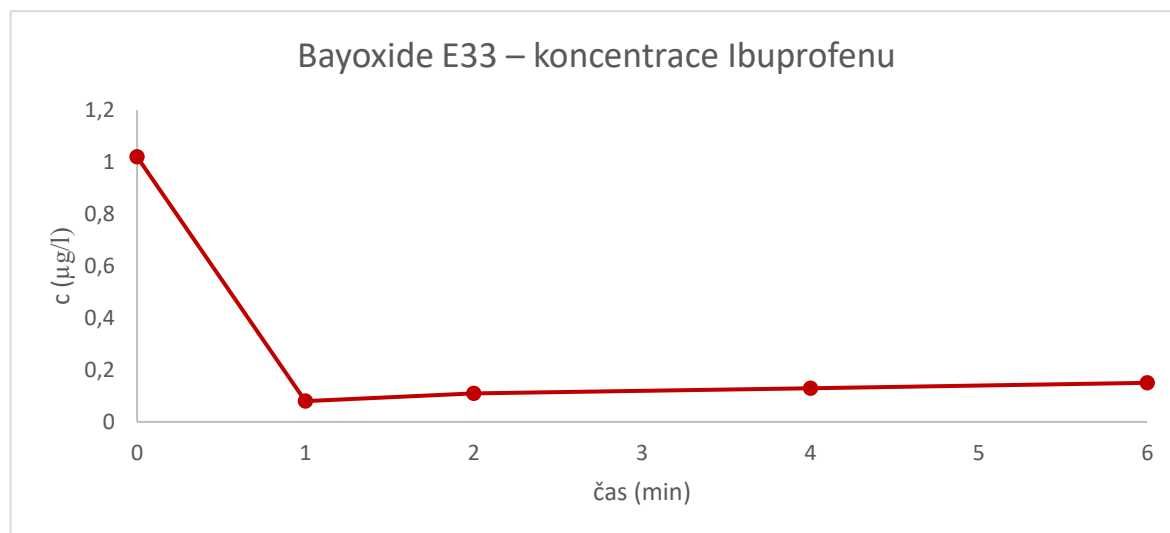
Obr. 6.24 Průběh zákalu u filtrace přes Filtrisorb F100 [autor]

6.6.3 Výsledky adsorpce na materiálu Bayoxide E33

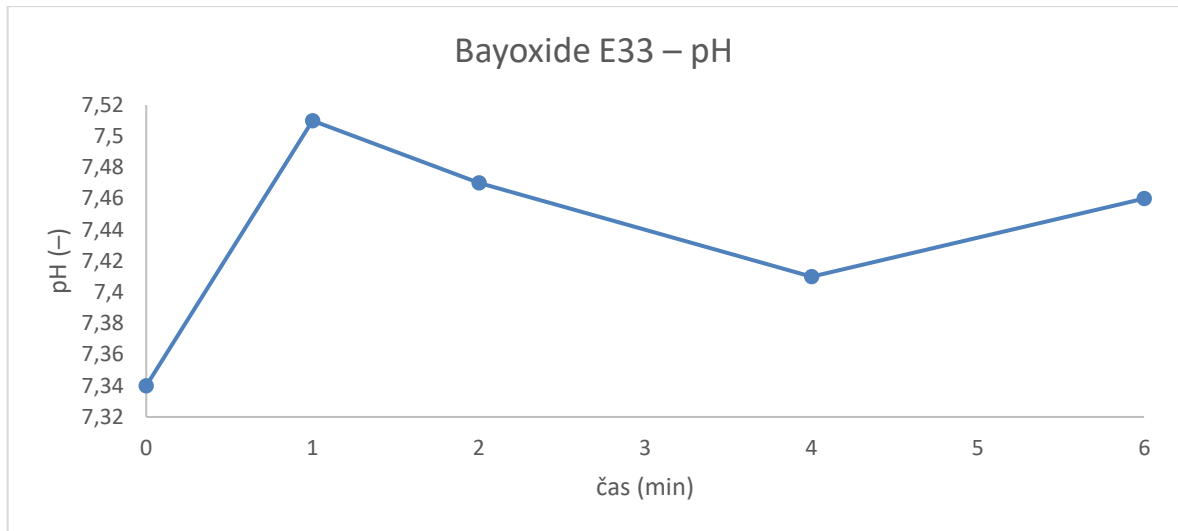
Tab. 6.6 Výsledky adsorpce na materiálu Bayoxide E33 [autor]

Bayoxide E33				
čas [min]	pH	teplota [°C]	zákal [ZF]	koncentrace Ibuprofenu [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
0	7,34	16,5	2,26	1,02
1	7,51	21,6	0,89	0,08
2	7,47	21,6	0,52	0,11
4	7,41	21,3	0,49	0,13
6	7,46	20,6	0,67	0,15

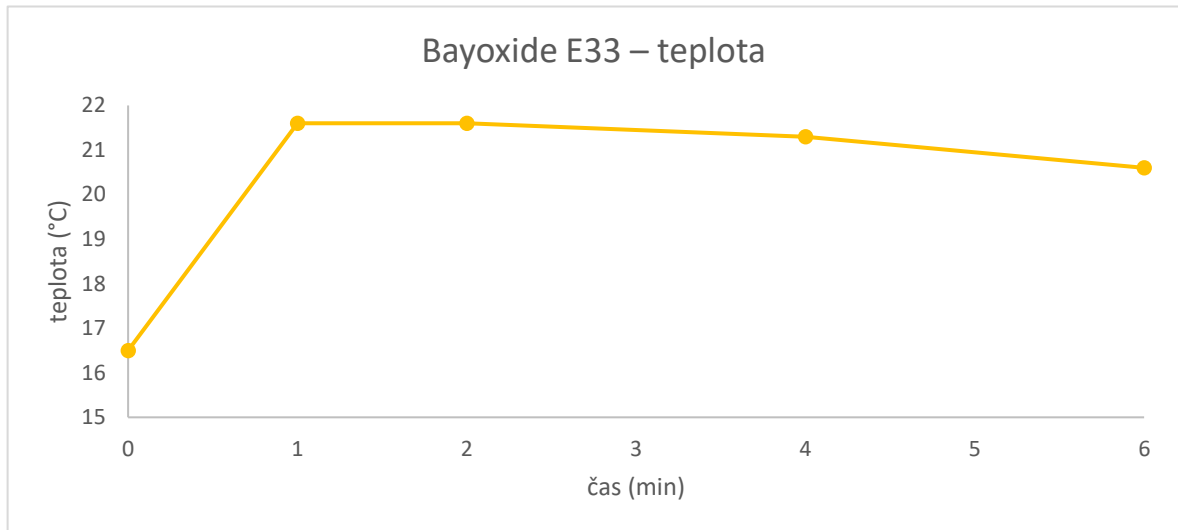
U materiálu Bayoxide E33 byl průběh koncentrace Ibuprofenu podobný. V první minutě koncentrace klesla na $0,08 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, ale potom dále už jen stoupala a v šesté minutě se zvedla na $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Dá se tedy předpokládat růst koncentrace i v dalších minutách. Je vidět, že vlivem materiálu Bayoxide E33 se pH u přefiltrované vody zvyšuje na průměrnou hodnotu cca 7,46. Teplota zpočátku roste, ale v posledních dvou odběrech opět klesá. Po filtraci přes Bayoxide E33 byl zaznamenán nejmenší zákal ze všech tří sorpčních materiálů, přičemž je patrné, že se tento materiál jeví jako vhodný při odstraňování zákalu.



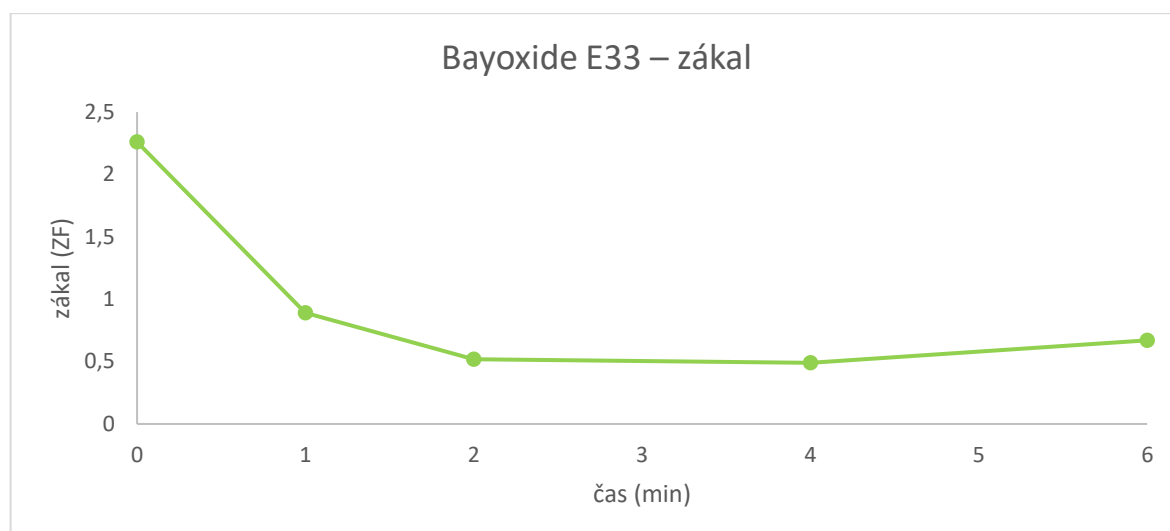
Obr. 6.25 Průběh koncentrace Ibuprofenu u filtrace přes Bayoxide E33 [autor]



Obr. 6.26 Průběh pH u filtrace přes Bayoxide E33 [autor]



Obr. 6.27 Průběh teploty u filtrace přes Bayoxide E33 [autor]



Obr. 6.28 Průběh zákalu u filtrace přes Bayoxide E33 [autor]

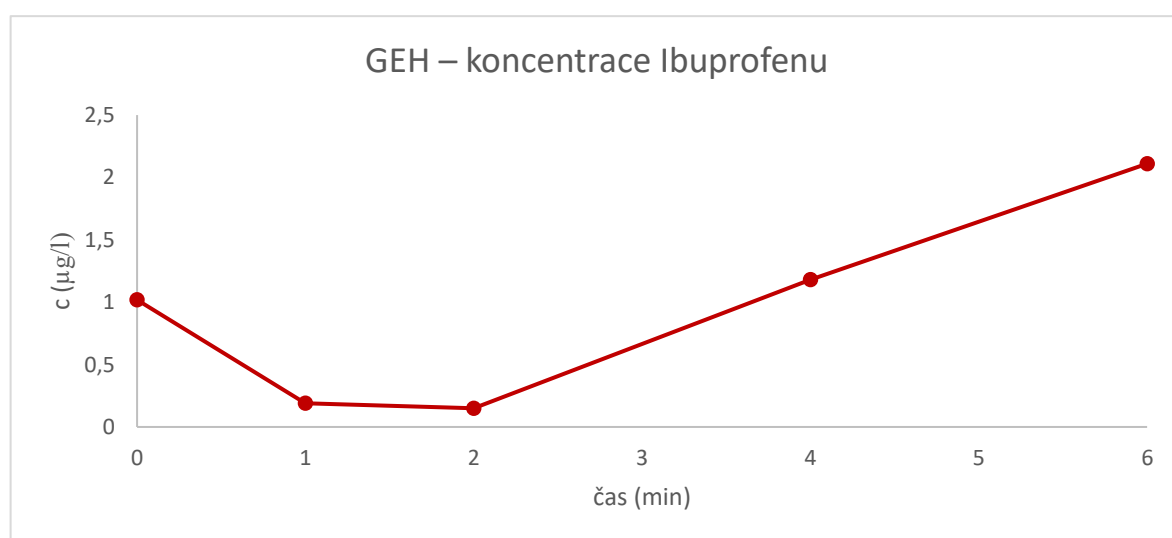
6.6.4 Výsledky adsorpce na materiálu GEH

Tab. 6.7 Výsledky adsorpce na materiálu GEH [autor]

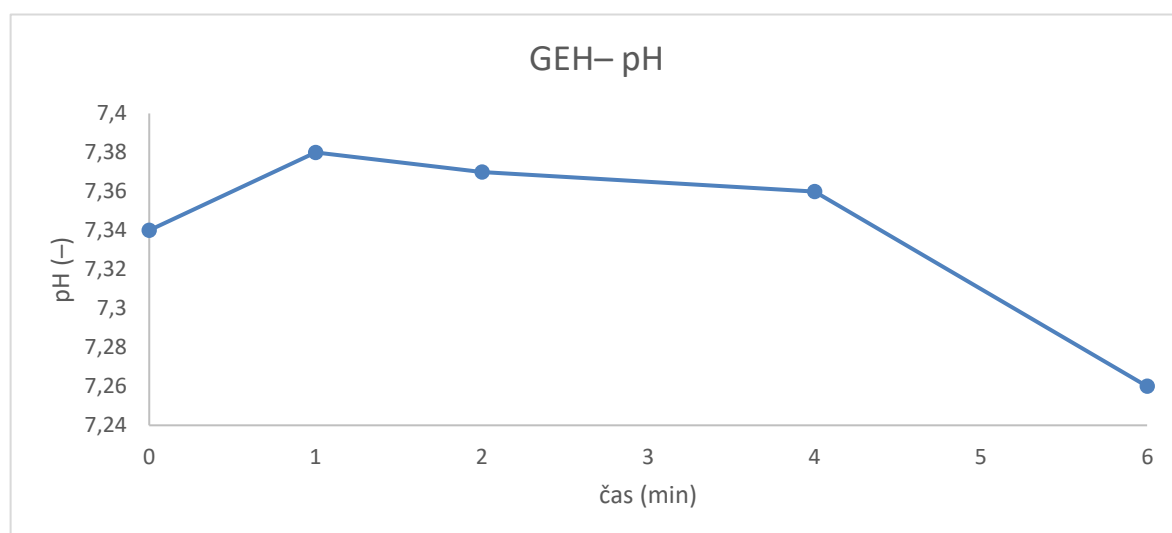
GEH				
čas [min]	pH	teplota [°C]	zákal [ZF]	koncentrace Ibuprofenu [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
0	7,34	16,5	2,26	1,02
1	7,38	21,4	1,11	0,19
2	7,37	21,6	1,58	0,15
4	7,36	21,5	1,16	1,18
6	7,26	20,5	1,05	2,11

Nejhůře dopadly výsledky u materiálu GEH. Tam koncentrace Ibuprofenu sice po první minutě klesla na $0,19 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, po druhé minutě na $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, ale poté následovalo zvýšení koncentrace a v šesté minutě byla koncentrace dokonce více než dvakrát větší než v modelové vodě, a to konkrétně $2,11 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Tento náhlý nárůst byl nejspíše způsoben následnou desorpčí materiálu, kdy byl GEH po dvou minutách přesycen. Z Tab. 6.8 lze vyčíst, že pH u filtrace přes GEH má kolísavou tendenci, stejně jako teplota, která chvíli roste a potom klesá. U zákalu je průběh podobný, také můžeme v prvním odběru vidět pokles, pak chvilkový růst a zase pokles. Tyto výsledky jsou možná způsobeny právě desorpčí, kdy je vidět, že pH vzroste na průměrnou hodnotu 7,37, ale potom s velkým nárůstem koncentrace Ibuprofenu klesá na 7,26.

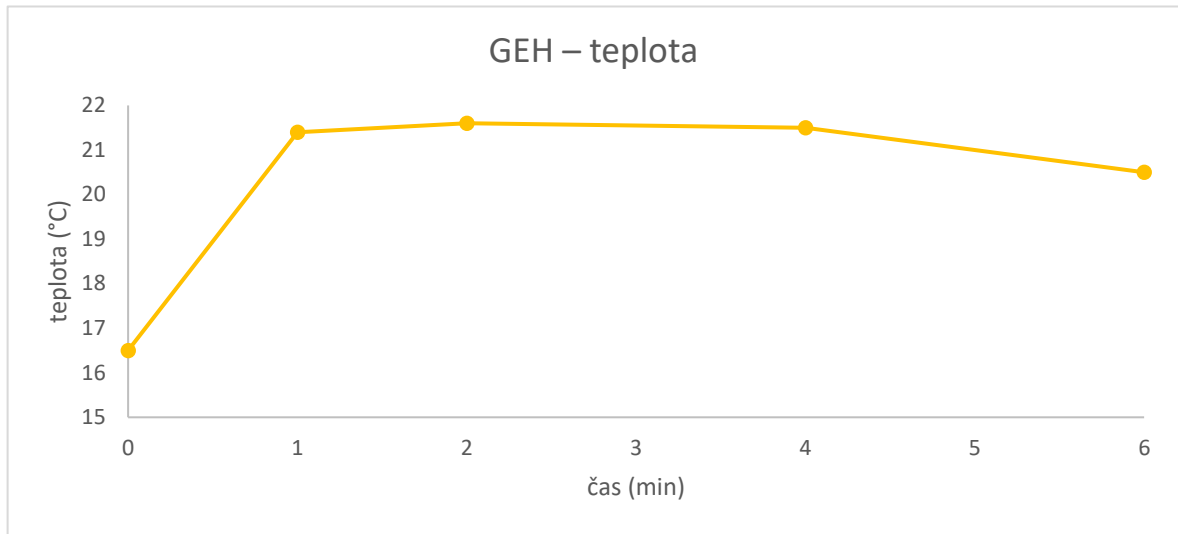
Protože desorpce je obráceným procesem adsorpce, všechny podmínky, které vedou ke snížení adsorpce, zvyšují množství adsorbátu, který může být desorbován. Jedná se vlastně o uvolňování adsorbované látky zpět do prostředí, kterým je v tomto případě voda. Látka může být uvolňována buď z povrchu nebo z objemu adsorbentu. Desorpce se dosahuje zvýšením teploty adsorbentu, zmenšením koncentrace adsorbované látky v obklopujícím prostředí nebo proudem neutrálního plynu. Z Tab. 6.8 je patrné, že ve druhé minutě došlo ke zvýšení teploty vody, tedy okolního prostředí adsorbentu na maximum a zároveň ke zmenšení koncentrace adsorbované látky, tedy Ibuprofenu na minimum, a to $0,15 \mu\text{g.l}^{-1}$. To byl podle mého mínění moment, kdy se spustila desorpce. Rychlost desorpce závisí na teplotě, tlaku, rychlosti proudu neutrálního plynu a na povaze desorbované látky a adsorbentu. Desorpce může probíhat do plynné nebo kapalně fáze. V tomto případě se jedná o kapalnou fázi. [51]



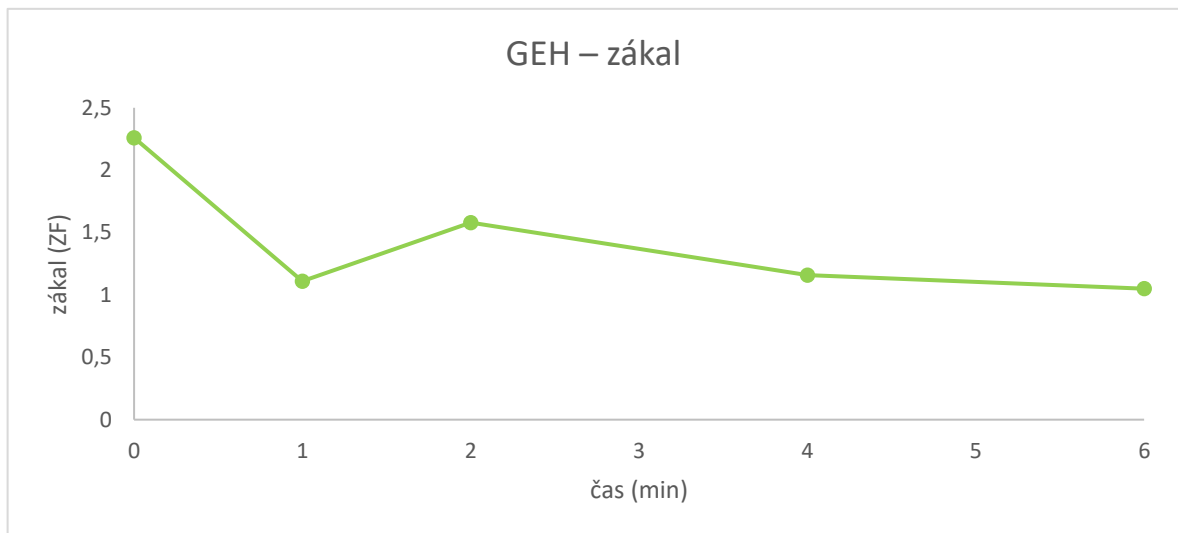
Obr. 6.29 Průběh koncentrace Ibuprofenu u filtrace přes GEH [autor]



Obr. 6.30 Průběh pH u filtrace přes GEH [autor]

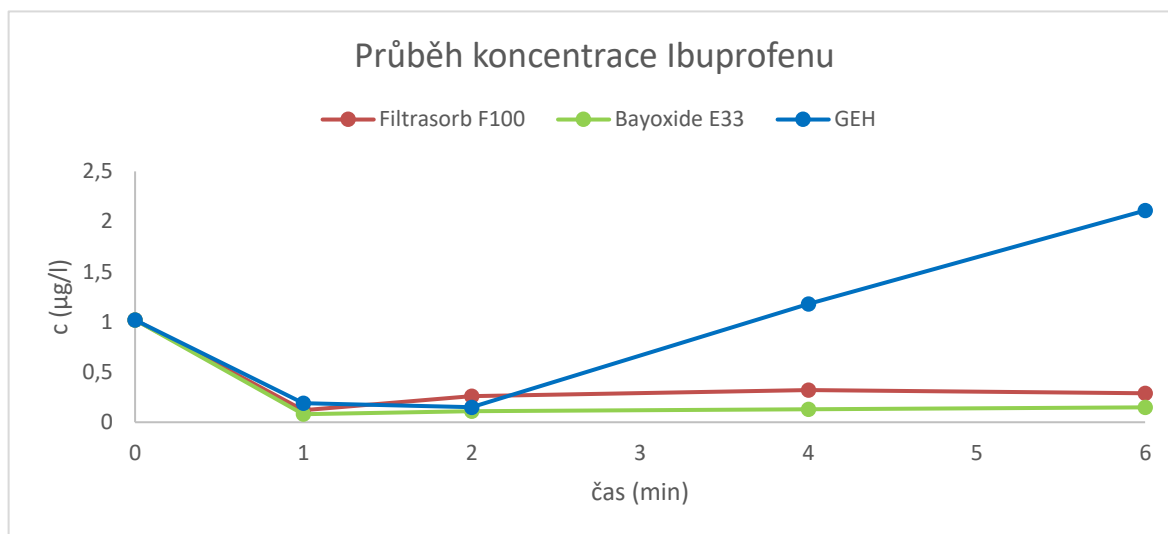


Obr. 6.31 Průběh teploty u filtrace přes GEH [autor]

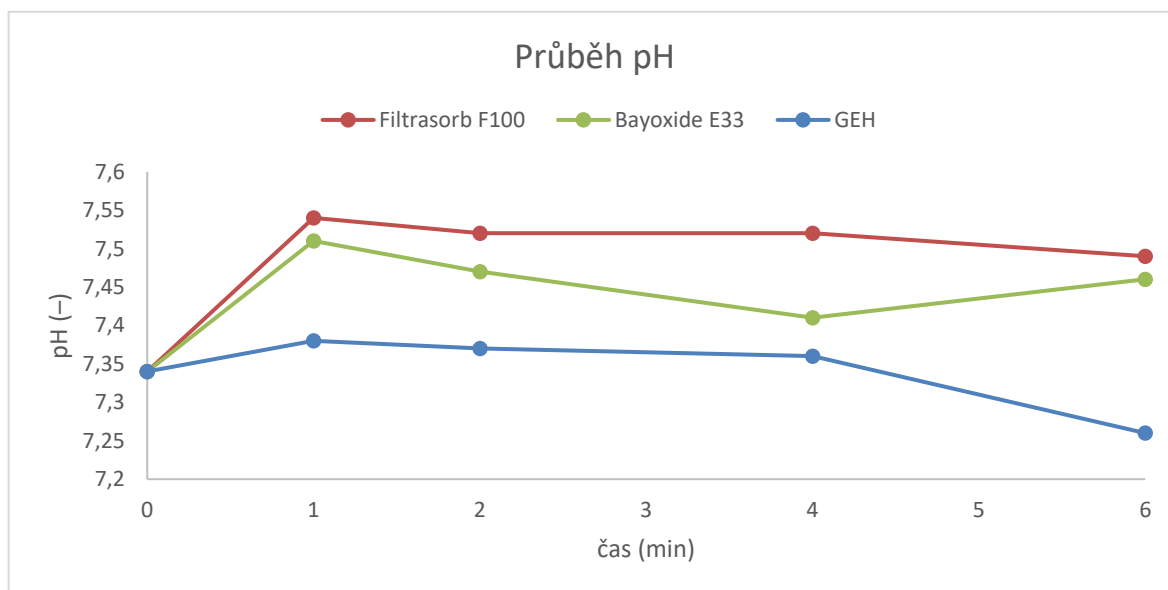


Obr. 6.32 Průběh zákalu u filtrace přes GEH [autor]

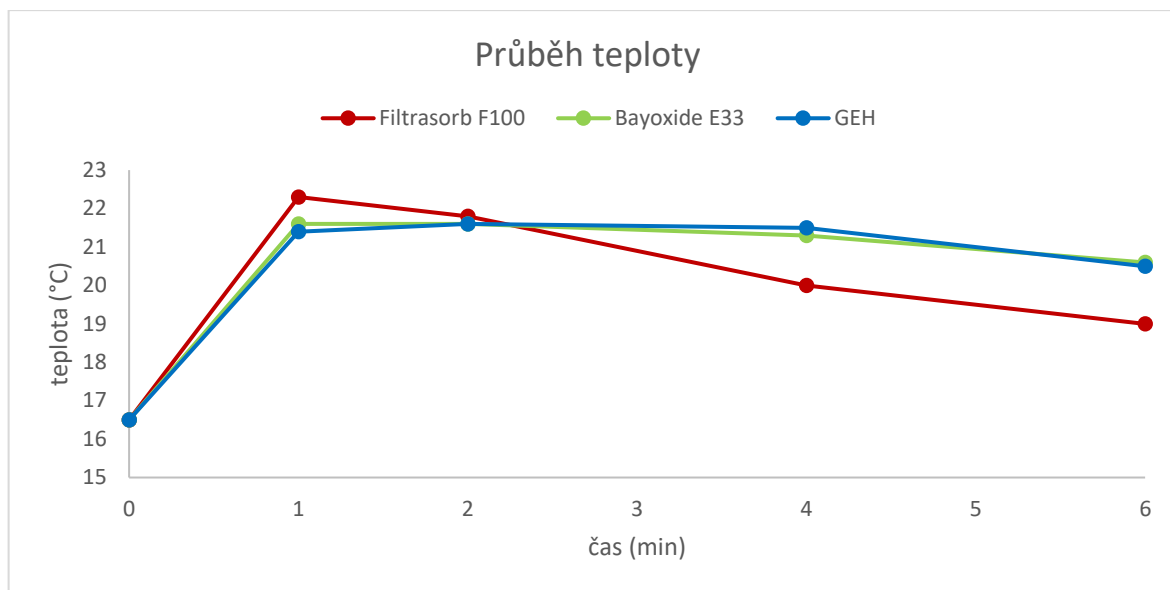
6.6.5 Srovnání všech tří adsorpčních materiálů



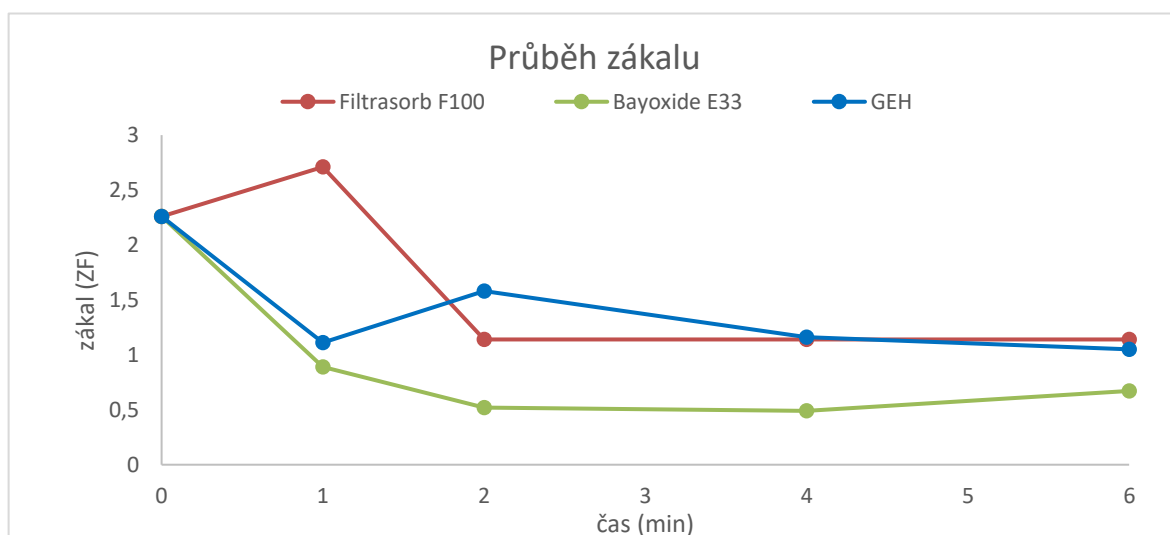
Obr. 6.33 Průběh koncentrace Ibuprofenu filtrací přes zvolené adsorpční materiály [autor]



Obr. 6.34 Průběh pH filtrací přes zvolené adsorpční materiály [autor]



Obr. 6.35 Průběh teploty filtrací přes zvolené adsorpční materiály [autor]



Obr. 6.36 Průběh zákalu filtrací přes zvolené adsorpční materiály [autor]

Pro lepší vyjádření účinnosti jednotlivých adsorbentů použijeme vzorec (5) na přepočet účinnosti podle koncentrace:

$$\eta = \frac{C_{RW} - C_F}{C_{RW}} \quad (5)$$

kde:

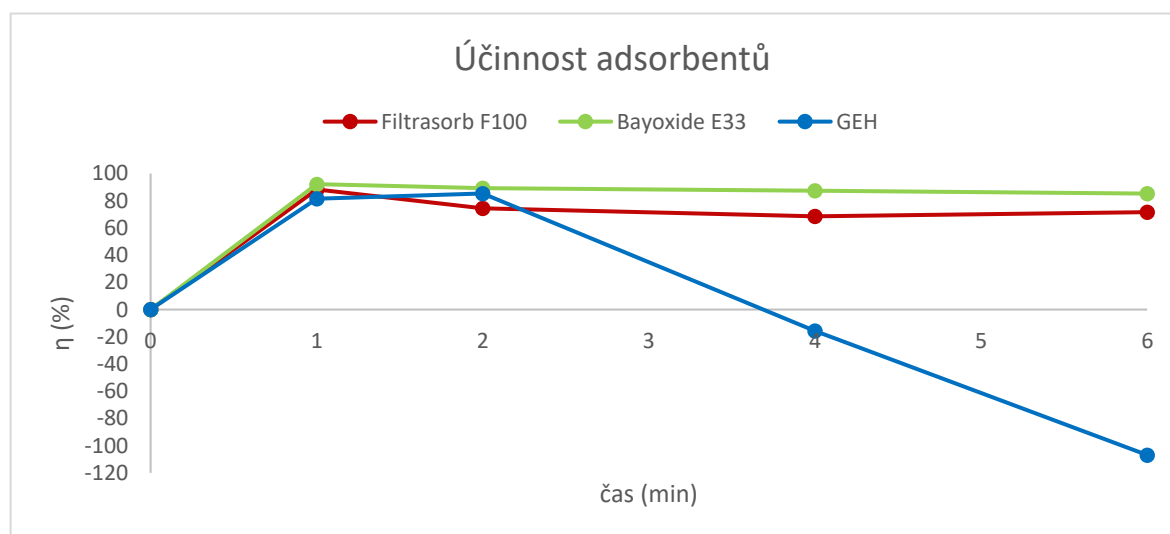
η účinnost odstranění kontaminace

C_{RW} koncentrace kontaminace v surové vodě [mg.l^{-1}]

C_F koncentrace kontaminace po filtraci [mg.l^{-1}] [42]

Tab. 6.8 Účinnost jednotlivých adsorbentů [autor]

t [min] / materiál	η [%]		
	Filtrisorb F100	Bayoxide E33	GEH
0	0	0	0
1	88,24	92,16	81,37
2	74,51	89,22	85,29
4	68,63	87,25	-15,69
6	71,57	85,29	-106,86



Obr. 6.37 Graf účinnosti jednotlivých adsorbentů [autor]

6.6.6 Závěr experimentu

Závěr experimentu je takový, že Filtrisorb F100 reagoval na Ibuprofen tak, jak jsem předpokládala a dá se tedy hodnotit jako vhodný adsorbent pro léčiva. Co se týče materiálu Bayoxide E33, tak dopadl lépe, než bylo předpokládáno. Bayoxide E33 je běžně na úpravách používán pro odstraňování kovů, ale v experimentu se ukázalo, že by mohl být využíván i pro odstraňování léčiv. Jeho účinnost byla v tomto případě dokonce nejvyšší a byl velice účinný i při odstraňování zákalu. Co se týče materiálu GEH, jeví se jako nejméně vhodný při použití

pro odstraňování léčiv, konkrétně tedy Ibuprofenu. Po několika minutách filtrace u něj začala desorpce. Díky tomu sice snížilo pH na nejnižší hodnotu, ale to nebylo účelem tohoto experimentu.

7 ZÁVĚR

Cílem mé diplomové práce bylo v první části objasnit problematiku mikropolutantů, možností přísunu do zdrojů pitné vody a současných způsobů odstranění v rámci technologického procesu úpravy vody. V druhé, praktické části této diplomové práce, bylo cílem provést laboratorní sledování účinnosti odstraňování určitého mikropolutantu z vody na vybraných sorpčních materiálech.

Mikropolutanty lze rozdělit do několika skupin, mezi které patří polychlorované bifenyly, polycyklické aromatické uhlovodíky, tenzidy a detergenty, huminové látky, produkty denní péče, pesticidy, léčiva a další. Téměř všechny tyto látky byly někdy objeveny ve zdroji pitné vody, ovšem zatím jen v malých koncentracích. Mezi novější problémy znečištění patří právě léčiva. Mezi základní kategorie farmak patří antibiotika, analgetika, hormony, cytostatika, kancerostatika, antipyretika, antirevmatika a kontrastní látky. K léčivům, která jsou nejvíce obsažena v životním prostředí, patří protizánětlivé léky. Dále to jsou např. antibiotika, regulátory tuků, hormony, antiepileptika, beta blokátory a antidepresiva. Léčiva se mohou do vody dostat dvěma způsoby, a to buď pomocí vylučování z organismu nebo pomocí odpadů. Přes ostatní zdroje pak končí právě v pitné vodě. Nejedná se jen o léčiva používaná člověkem, ale také léčiva, která jsou podávána zvířatům.

Odstraňování mikropolutantů na úpravnách vod může probíhat několika způsoby. Jedním z nich je membránová filtrace. Tato metoda je založena na zmenšující se velikosti pórů membrány v pořadí ultrafiltrace – nanofiltrace – reverzní osmóza. Mezi další možnosti odstranění patří pokrokové oxidační procesy, při kterých dochází ke vzniku reaktivních hydroxylových radikálů, které jsou schopny rozložit těžko rozložitelné látky na méně komplexní a bio-degradovatelné produkty. Hlavními procesy jsou ozonizace, kombinace ozonu a UV záření, kombinace ozonu a peroxidu vodíku a kombinace peroxidu vodíku a UV záření. Dalším typem odstranění je adsorpce na aktivním uhlí. Adsorpce může být fyzikální, chemická, molekulární nebo iontová. Existuje i několik modifikací aktivního uhlí, jako je např. granulované, práškové, peletizované, impregnované aj. Poslední možností odstranění, kterou v diplomové práci uvádím, jsou neobvyklé adsorbenty, z nichž jsem vybrala Biochar a Chitosan. Oba tyto materiály byly v minulosti na odstraňování léčiv zkoumány a dosahovaly i pozitivních výsledků.

Některé úpravny vody v ČR již mají zaveden stupeň na odstraňování pesticidů a léčiv. Jedná se konkrétně o úpravnu vody Plzeň a úpravnu vody Trnová. Na úpravně vody v Plzni používají pro odstranění pesticidů a léčiv ozonizaci a filtraci na GAU, kdy se jedná o granulované aktivní uhlí Filtrasorb TL-830. U úpravny vody v Trnové byla do technologického procesu nově zavedena membránová mikrofiltrace, paralelně běžící filtrace s náplní Filtralite MonoMulti a na spojené lince za těmito technologiemi filtry s GAU a UV desinfekce. Obě tyto úpravny vody zaznamenávají za těmito technologiemi pokles mikropolutantů v upravené pitné vodě.

K experimentu jsem si ze škály mikropolutantů vybrala léčivo, a to konkrétně léčivou látku Ibuprofen, která patří do nesteroidních protizánětlivých léčiv. Těchto léčiv se ve světě konzumuje nejvíce a obvykle se objevují i ve vzorcích surové vody. Cílem experimentu tedy bylo posoudit účinnost odstranění Ibuprofenu za použití různých adsorpčních materiálů. Volba

adsorpčních materiálů se odvíjela od dostupnosti na Ústavu vodního hospodářství obcí na Fakultě stavební VUT v Brně. Bylo tedy k dispozici šest filtračních materiálů, ze kterých bylo potřeba vybrat tři. Materiály jsem vybírala podle výsledků předchozích filtračních zkoušek, které byly prováděny při odstraňování kovů z vody. Jelikož při odstraňování kovů byl neúčinnější Bayoxide E33 a následně GEH, byly tyto dva materiály přidány ke třetímu tradičnímu Filtrasorb F100. Tyto sorpční materiály byly umístěny do kolon na drenážní vrstvu do výšky přibližně 0,7 až 0,8 m. Modelová voda byla vytvořena z vody z brněnské vodovodní sítě přidáním Ibuprofenu, který byl připravený na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí Fakulty chemické VUT v Brně. Účelem bylo namíchat Ibuprofen do vody v takové koncentraci, aby odpovídala koncentraci běžně obsažené v surové vodě, a to konkrétně $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Přes čerpadlo se modelová voda dostávala do vrchních částí kolon a po filtraci přes sorpční materiály byl prováděn odběr vzorků ve stanovených časech (1, 2, 4, a 6 minut). U každého vzorku jsem měřila pH, teplotu a zákal. Analýza zbytkových koncentrací Ibuprofenu byla prováděna na stejné fakultě, kde byl Ibuprofen připraven.

Veškeré naměřené hodnoty byly graficky a tabulkově zpracovány. Hodnota pH u všech adsorpčních materiálů v prvním vzorku vzrostla a dále se pohybovala téměř konstantně. Výjimkou byl GEH, u kterého pH začalo v dalších odběrech znovu klesat a v posledním vzorku klesla pod počáteční hodnotu. Tento jev byl nejspíš způsoben desorpcí materiálu. Teplota měla podobný průběh. U materiálu GEH došlo opět ke zvýšení teploty a protože desorpce může nastat právě zvýšením teploty adsorbentu, tohle byl podle mě moment, kdy k desorpci došlo. U zákalu se jako nejvhodnější materiál jeví Bayoxide E33, který dokázal hodnotu zákalu snížit na nejnižší hodnotu. Nejlepší adsorpční výsledky překvapivě dosahoval sorpční materiál Bayoxide E33, jehož účinnost byla od cca 85 do 92 %. Dále to byl osvědčený Filtrasorb F100, kdy se účinnost pohybovala od 68 do 88 % a nejméně vhodné výsledky byly zaznamenány u sorpčního materiálu GEH, kdy se nejprve jeho účinnost pohybovala kolem 83 %, ale poté nastala desorpce a účinnost klesla až na -106 %.

Z výsledků experimentů je zřejmé, že Filtrasorb F100 je vhodným sorpčním materiálem při odstraňování léčiv z vody a také Bayoxide E33, který je vhodný pro odstraňování kovů z vody, se ukázal vhodným i při odstraňování léčiv z vody. U materiálu GEH došlo k desorpci, a proto se jeví jako nevhodný při odstraňování léčiv z vody a k těmto účelům ho nedoporučuji. Měření probíhalo jen do šesté minuty a bylo by velice zajímavé toto měření sledovat i dále. Konkrétně právě u sorpčního materiálu GEH, a proto bych doporučila toto měření ještě přezkoumat i na jiných druzích mikropolutantů.

8 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] G-servis Praha, s.r.o. Úprava vody – „nové“ kontaminanty a způsoby jejich odstraňování [online]. 8.11.2016 [cit. 2018-05-10]. ISSN 1801-4399. Dostupné z: <https://voda.tzb-info.cz/14902-uprava-vody-nove-kontaminanty-a-zpusoby-jejich-odstranovani>
- [2] PITTER, Pavel. Hydrochemie. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [3] JULINOVÁ, Markéta. Výskyt a vlastnosti polutantů: poznámky k vybraným kapitolám. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2016. ISBN 978-80-7454-584-9.
- [4] Seznam posouzených nerelevantních metabolitů pesticidů a jejich doporučené limitní hodnoty v pitné vodě. 2015. Dostupné také z: https://www.mzcr.cz/obsah/pitna-voda-pesticidy-nerelevantni-metabolity_3170_5.html
- [5] KOŽÍŠEK, František. Léčiva v pitných vodách. In: Pitná voda 2008, W&ET Team, České Budějovice, 2008. s. 77 – 87. ISBN 978-80-254-2034-8.
- [6] SILVA, Bruna, et al. Psychiatric Pharmaceuticals as Emerging Contaminants in Wastewater. 1st Edition. Springer, 2015. 104 p. ISBN 978-3-319-20492-5.
- [7] MELICHAR, Bohuslav a kolektiv. Chemická léčiva. 3. přepracované vydání. Praha: AVICENUM Zdravotnické nakladatelství, 1987.
- [8] Chickens Do Not Receive Growth Hormones: So Why All the Confusion?. The Poultry site [online]. 2013 [cit. 2018-10-03]. Dostupné z: <http://www.thepoultrysite.com/articles/2812/chickens-do-not-receive-growth-hormones-so-why-all-the-confusion/>
- [9] FOJTŮ, Martina. Ani čistá voda není tak úplně čistá [online]. 2012 [cit. 2018-10-04]. Dostupné z: <https://www.online.muni.cz/tema/3227-ani-cista-voda-neni-tak-uplne-cista>
- [10] LURIE, Julia. These Countries Are Using a Shocking Amount of Antibiotics on Animals [online]. 2015 [cit. 2018-10-04]. Dostupné z: <https://www.motherjones.com/environment/2015/12/antibiotic-resistance-animals/>
- [11] FORTE, Gilles. Improving access to controlled medicines [online]. 2015 [cit. 2018-10-04]. Dostupné z: https://www.unodc.org/documents/ungass2016/CND_Preparations/Intersessional_September_2015/01_Forte_WHOAccessToControlledMedicines_CND_September2015.pdf
- [12] PETR, Jaroslav. Antikoncepce může vyhubit ryby [online]. 2007 [cit. 2018-10-16]. Dostupné z: <http://www.osel.cz/2826-antikoncepce-muze-vyhubit-ryby.html>
- [13] Výroba pervitinu stojí na lécích proti chřipce [online]. 2008 [cit. 2018-10-16]. Dostupné z: https://www.tyden.cz/rubriky/domaci/vyroba-pervitinu-stoji-na-lecich-proti-chripce_48939.html

- [14] VOPRAVIL. Domácí produkce, dovoz a vývoz drog [online]. 2017 [cit. 2018-10-16]. Dostupné z: <https://www.drogy-info.cz/drogova-situace-2016/32594-drogove-trhy-2016/32594-produkce-spotreba-dovoz-a-vyvoz-drog-2016/32594-domaci-produkce-dovoz-a-vyvoz-drog-2016/>
- [15] VÁŇA, M., WANNER, F., FUKSA, J., MATOUŠOVÁ, L., POSPÍCHALOVÁ, D. Mikropolutanty a situace na čistírnách odpadních vod v ČR [online]. [cit. 2018-11-26].
- [16] G-SERVIS PRAHA, S.R.O. Ultrafiltrace při úpravě vody [online]. 2015 [cit. 2018-10-17]. Dostupné z: <https://voda.tzb-info.cz/13403-ultrafiltrace-pri-uprave-vody>
- [17] MEMBRAIN S.R.O. Nanofiltrace [online]. 2018 [cit. 2018-10-17]. Dostupné z: <https://www.membrain.cz/nanofiltrace.html>
- [18] Tlakové membránové procesy. CZEMP [online]. [cit. 2018-10-17]. Dostupné z: <http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/tlakove-membranove-procesy>
- [19] POLÁŠKOVÁ, Anna. Úvod do ekologie a ochrany životního prostředí. Praha: Karolinum, 2011. ISBN 978-80-246-1927-9.
- [20] ADÁMEK, Zdeněk. Aplikovaná hydrobiologie. 2., rozš. upr. vyd. Vodňany: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, 2010. ISBN 978-80-87437-09-4.
- [21] KOTAS, Jindřich a POSPÍCHAL, Zdeněk. Základní funkce a princip reverzní osmózy (RO) [online]. 2016 [cit. 2018-11-05]. Dostupné z: <https://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/14589-zakladni-funkce-a-princip-reverzni-osmozy-ro>
- [22] COUFAL, Marek. Využití ozónu při úpravě vody [online]. 03.01.2017 [cit. 2018-11-05]. ISSN 1804-7157. Dostupné z: www.vodovod.info
- [23] Čistenie a dezinfekcia ozónom. Dom bez škodcov I. Likvidácia ploštíc Bratislava [online]. [cit. 05.11.2018]. Dostupné z: <https://www.dombezskodcov.sk/l/cistenie-a-dezinfekcia-ozonom/>
- [24] PIVOKONSKÝ, M. - přednášky pro studenty [online]. [cit. 26.11.2018]. Dostupné z: http://www.pivokonsky.wz.cz/UV16-17/uprava_vod_8.pdf
- [25] What is biochar? - Biochar for Sustainable Soils. Focus on Sustainable Soils - Biochar for Sustainable Soils [online]. Dostupné z: <https://biochar.international/the-biochar-opportunity/what-is-biochar/>
- [26] ÚTERSKÝ, M., ZDEŇKOVÁ, P., MACSEK, T., RAČEK, J., HLAVÍNEK, P. Snížení koncentrace mikropolutantů v odpadní vodě prostřednictvím pevného uhlíkatého produktu mikrovlnné torefakce. Vodovod.info – vodárenský informační portál [online]. 11.10.2018, 10/2018, [cit. 2018-10-11]. Dostupný z www.vodovod.info. ISSN 1804-7157.
- [27] MĚŘÍNSKÁ, Zuzana. Odstranění vybraných složek z vodního prostředí koagulací. Brno, 2011. Dizertační práce. VUT Fakulta chemická.

- [28] Aktivní uhlí – Potřeby pro výrobu Ekokoza.cz. [online]. 2016 [cit. 29.11.2018]. Dostupné z: <https://eshop.ekokoza.cz>
- [29] Granulované aktivní uhlí. Aktivní uhlí & Nauhličovadla [online]. Dostupné z: <https://www.resorbent.cz>
- [30] Aktivní uhlí - Higarden.cz. Higarden.cz - zahradnictví a growshop [online]. [cit. 29.11.2018]. Dostupné z: <https://www.higarden.cz>
- [31] Peletizované aktivní uhlí. Aktivní uhlí & Nauhličovadla [online]. Dostupné z: <https://www.resorbent.cz/peletizovana>
- [32] SILVA, Bruna, Isabel C. NEVES, Filomena COSTA a Teresa TAVARES. *Psychiatric Pharmaceuticals as Emerging Contaminants in Wastewater*. New York: Springer, 2015. ISBN 978-3-319-20492-5.
- [33] MACSEK T., ŠVESTKOVÁ T., LANDOVÁ P., ÚTERSKÝ M., BENEŠ J., HLAVÍNEK P., VÁVROVÁ M. *Odstraňování antibiotik z matrice pitné vody pomocí pokrokových oxidačních procesů*. Vodovod.info – vodárenský informační portál [online]. 27.9.2017, 09/2017, [cit. 14.12.2018]. Dostupný z [www:http://vodovod.info](http://www.vodovod.info). ISSN 1804-7157.
- [34] KOLOVRAT, J., KRETEK. J., KUČERA, K. *Rekonstrukce a modernizace úpravny vody plzeň – realizace stavby a její výsledky*. 2015, 1-6.
- [35] PAUL, Jiří a Petra PAŠKOVÁ. *Odstraňování mikropolutantů z vltavské vody na ÚV Trnová mikrofiltrací a GAU*, 33-34.
- [36] Austrálie bez vody. Čas pít recyklovanou - Aktuálně.cz. Zprávy - Aktuálně.cz [online]. *Economia, a.s.* [cit. 30.12.2018]. Dostupné z: <https://zpravy.aktualne.cz/zahranici/australie-bez-vody-cas-pit-recyklovanou/r~i:article:343258/>
- [37] Mohou nás ohrozit léčiva v pitné vodě? [online]. Dostupné z: <http://www.ovodarenstvi.cz/clanky/mohou-nas-ohrozit-leciva-v-pitne-vode>
- [38] *Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products during Water Recycling: Microbial Community Structure and Effects of Substrate Concentration*. *Applies and Environmental microbiology*. 2014, 2014(8), 2440-2450.
- [39] Co je ibuprofen? K čemu se ibuprofen používá? [online]. [cit. 2019-01-06]. Dostupné z: <http://www.nurofen.cz/rady-ohledne-uzivani/co-je-ibuprofen/>
- [40] 6 x Ibuprofen 200mg 16 Tablets (96) – Migraine, Rheumatic & Muscular Pain Relief | Home Health UK. Home Health UK | Pregnancy Tests | Blood Glucose Meters | Drug Tests [online]. [cit. 06.01.2019]. Dostupné z: <https://homehealth-uk.com/all-products/6-x-ibuprofen-200mg-16-tablets-migraine-rheumatic-muscular-pain-relief/>
- [41] Ibuprofen – Wikipedie. [online]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Ibuprofen>
- [42] BIELA, R. a ŠOPÍKOVÁ, L. *Efficiency of sorption materials on the removal of lead from water*. *APPLIED ECOLOGY AND ENVIRONMENTAL RESEARCH* 15(3),

- 1527-1536. DOI: http://dx.doi.org/10.15666/aeer/1503_15271536, 2017, ALÖKI Kft., Budapest, Hungary. ISSN 1785 0037.
- [43] Aktivní uhlí | Kowa. Úprava vody a potrubní rozvody | Kowa [online]. Dostupné z: <http://www.kowa.cz/komponenty-pro-upravu-vody/filtracni-hmoty-a-chemikalie/aktivni-uhli>
- [44] BAYOXIDE® E 33 - Liquid Purification Technologies. Products for Water Treatment - Liquid Purification Technologies [online]. Copyright © LANXESS 2019 [cit. 06.01.2019]. Dostupné z: <http://lpt.lanxess.com/en/products-lpt/product-key-word-search/bayoxider-e-33/>
- [45] Residential Water Treatment Systems, Arsenic Removal, Arsenic Filters [online]. [cit. 06.01.2019]. Dostupné z: http://www.advantedgewater.com/pdfs/litpdfs/AdVantEdge%20Residential/Current%20Residential%20Literature2_2011/E33_MEDIA_POE%2002-11.pdf
- [46] Filtrační náplně | GEH filtrační materiál na odstranění Arsenu, železa a manganu z vody - 1 litr | Filtrace a úprava vody. Filtrace a úprava vody [online]. Dostupné z: <https://www.upravvodu.cz/upravvodu/GEH-filtracni-material-na-odstraneni-Arsenu-zeleza-a-manganu-z-vody-1-litr-d743.htm>
- [47] Odstranění arzenu | Úprava a filtrace vody. Úprava a filtrace vody [online]. Dostupné z: https://www.centrumvody-filtrace.cz/Odstraneni-arzenu-c14_0_1.htm
- [48] pH metr s teploměrem Adwa AD12 | Bakterie a enzymy - pH metr | Bakterie a enzymy. Bakterie a enzymy [online]. Dostupné z: <https://www.bakterie-enzymy.cz/ph-metr-s-teplomerem-adwa-ad12>
- [49] 2100Q přenosný turbidimetr | Hach Česká republika - Přehled | Hach. Výrobce přístrojů pro testování kvality vody, analytických přístrojů a činidel | Hach Česká republika [online]. Copyright © Copyright [cit. 06.01.2019]. Dostupné z: <https://cz.hach.com/turbidimetr/2100q-prenosny-turbidimetr/family?productCategoryId=25046201202>
- [50] LANDOVÁ, P. Stanovení makrolidů v odpadních vodách v průběhu technologií aplikovaných na čistírnách odpadních vod. Brno, 2016. Diplomová práce. VUT v Brně. Vedoucí práce Prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
- [51] Desorpce [online]. 2000 [cit. 2019-01-06]. Dostupné z: http://www.cojeco.cz/index.php?id_desc=19310&s_lang=2&detail=1&title=desorpce

Odkazy na literaturu uvádět v souladu s ČSN ISO 7144, doporučujeme generovat pomocí serveru citace.com

SEZNAM TABULEK

Tab. 2.1 Koncentrace Σ PCB v labské vodě v roce 2000 [2].....	7
Tab. 2.2 Koncentrace vybraných aromatických uhlovodíků v labské vodě v roce 2000 [2]	7
Tab. 2.3 Přibližné požadované koncentrace vybraných uhlovodíků v podzemních vodách [2] 8	
Tab. 2.4 Vývoj světové spotřeby tenzidů [20].....	8
Tab. 2.5 Koncentrace a odstranění vybraných produktů denní péče na ČOV [38].....	10
Tab. 2.6 Seznam posouzených nerelevantních metabolitů pesticidů a jejich doporučené limitní hodnoty v pitné vodě [4].....	12
Tab. 2.7 Naměřené koncentrace léčiv (MEC) v podzemních vodách [5]	16
Tab. 2.8 Naměřené koncentrace léčiv (MEC) v pitných vodách [5].....	17
Tab. 3.1 Denní produkce přírodních estrogenů v roce 2013 [8].....	20
Tab. 3.2 Spotřeba analgetik v ČR udaná Státním ústavem pro kontrolu léčiv (SÚKL) [15]...23	
Tab. 3.3 Celková účinnost čištění (%) na ČOV s různou technologickou linkou [15]	24
Tab. 4.1 Nejčastější prvky, kvůli kterým se RO instaluje a jejich účinnost odstranění [21]...28	
Tab. 4.2 Účinnost odstranění sledovaných léčiv v závislosti na kontaktní době od 1,5 do 7,5 min na biocharu frakce 2-4 mm [26]	37
Tab. 4.3 Účinnost odstranění sledovaných léčiv v závislosti na kontaktní době od 2,7 do 10,5 min na biocharu frakce 1-2 mm [26]	38
Tab. 5.1 Výsledky stanovení vybraných pesticidních látek v procesu úpravy vody [34]	41
Tab. 6.1 Analýza výsledků po filtraci přes sorpční materiály Bayoxide E33, GEH a CFH 0818 [42]	47
Tab. 6.2 Technické a fyzikální parametry materiálu Filtrasorb F100 [43].....	50
Tab. 6.3 Fyzikální a technické parametry materiálu Bayoxide E33 [45]	51
Tab. 6.4 Fyzikální a technické parametry materiálu GEH [47].....	52
Tab. 6.5 Výsledky adsorbce na materiálu Filtrasorb F100 [autor]	59
Tab. 6.7 Výsledky adsorpce na materiálu Bayoxide E33 [autor]	62
Tab. 6.8 Výsledky adsorpce na materiálu GEH [autor]	64
Tab. 6.9 Účinnost jednotlivých adsorbentů [autor]	69

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1 Světová zásoba vody [36]	4
Obr. 2.1 Třídy léků zjištěných v životním prostředí (vyjádřené v relativních procentech) [6]	14
Obr. 2.2 Možné zdroje a cesty výskytu léčiv ve vodním prostředí [5]	15
Obr. 3.1 Konzumace antidepresiv v zemích EU v roce 2014 [6].....	19
Obr. 3.2 Řez pohlavními orgány střevle [12].....	21
Obr. 3.3 Užívání antibiotik na zvířatech ve světě v roce 2011 [10].....	22
Obr. 3.4 Konzumace analgetik ve světě [11].....	22
Obr. 3.5 Výdej léčiv s Pseudoefedrinem v lékárnách (v tis. ks balení) v letech 2007-2016 [14]	23
Obr. 4.1 Schématické znázornění membránové filtrace s rozsahem odstraněných látek [18] .	26
Obr. 4.2 Otevřený modul s ultrafiltračními vlákny [16].....	27
Obr. 4.3 Průřez vlákna se 7 póry [16].....	27
Obr. 4.4 Tři proudy upravované vody při RO [21]	28
Obr. 4.5 Rozdělení oxidačních procesů [32]	30
Obr. 4.6 Tříatomová molekula ozonu [23].....	31
Obr. 4.7 Porovnání účinnosti odstranění Sulfamethazinu oxidačními procesy založenými na ozonu [33].....	32
Obr. 4.8 Porovnání účinnosti odstranění Erythromycinu oxidačními procesy založenými na ozonu [33].....	33
Obr. 4.9 Porovnání účinnosti odstranění Sulfamethazinu a Erythromycinu procesem H ₂ O ₂ + UV záření [33].....	33
Obr. 4.10 Práškové aktivní uhlí [28]	35
Obr. 4.11 Granulované aktivní uhlí [29]	36
Obr. 4.12 Peletizované aktivní uhlí [30]	36
Obr. 4.13 Účinnost chitosanu při odstraňování různých látek [autor]	39
Obr. 6.1 Průběh adsorpce [24].....	44
Obr. 6.2 Průniková křivka [24].....	45
Obr. 6.3 Krabička Ibuprofenu v tabletách [40]	45
Obr. 6.4 Chemická značka Ibuprofenu [41]	46
Obr. 6.5 Odstranění olova z vody pomocí sorpčních materiálů [42]	47
Obr. 6.6 Účinnost jednotlivých adsorpčních materiálů při odstraňování olova [42]	48

Obr. 6.7 Granulované aktivní uhlí Filtrasorb 100 [autor].....	49
Obr. 6.8 Bayoxide E33 [autor]	51
Obr. 6.9 GEH [autor]	52
Obr. 6.10 Drenážní vrstva u GEHu [autor]	53
Obr. 6.11 Drenážní vrstva u Bayoxidu E33 [autor].....	53
Obr. 6.12 Drenážní vrstva u Filtrasorbu F100 [autor].....	53
Obr. 6.13 Praní filtračních kolon [autor]	53
Obr. 6.14 Kolony s filtračními náplněmi [autor] Obr. 6.15 Barel s modelovou vodou a čerpadlo [autor].....	54
Obr. 6.16 Schéma zapojení filtrační kolony [autor]	55
Obr. 6.17 pH metr s teploměrem Adwa AD14 [autor].....	56
Obr. 6.18 Turbidimetr Hach 2100Q [autor]	57
Obr. 6.19 Zjednodušené uspořádání HPLC [50]	58
Obr. 6.20 Uspořádání hmotnostního spektrometru [50].....	58
Obr. 6.21 Průběh koncentrace Ibuprofenu u filtrace přes Filtrasorb F100 [autor].....	60
Obr. 6.22 Průběh pH u filtrace přes Filtrasorb F100 [autor]	60
Obr. 6.23 Průběh teploty u filtrace přes Filtrasorb F100 [autor].....	61
Obr. 6.24 Průběh zákalu u filtrace přes Filtrasorb F100 [autor]	61
Obr. 6.25 Průběh koncentrace Ibuprofenu u filtrace přes Bayoxide E33 [autor].....	62
Obr. 6.26 Průběh pH u filtrace přes Bayoxide E33 [autor]	63
Obr. 6.27 Průběh teploty u filtrace přes Bayoxide E33 [autor].....	63
Obr. 6.28 Průběh zákalu u filtrace přes Bayoxide E33 [autor].....	64
Obr. 6.29 Průběh koncentrace Ibuprofenu u filtrace přes GEH [autor]	65
Obr. 6.30 Průběh pH u filtrace přes GEH [autor].....	65
Obr. 6.31 Průběh teploty u filtrace přes GEH [autor]	66
Obr. 6.32 Průběh zákalu u filtrace přes GEH [autor]	66
Obr. 6.33 Průběh koncentrace Ibuprofenu filtrací přes zvolené adsorpční materiály [autor] ..	67
Obr. 6.34 Průběh pH filtrací přes zvolené adsorpční materiály [autor]	67
Obr. 6.35 Průběh teploty filtrací přes zvolené adsorpční materiály [autor]	68
Obr. 6.36 Průběh zákalu filtrací přes zvolené adsorpční materiály [autor].....	68
Obr. 6.37 Graf účinnosti jednotlivých adsorbentů [autor].....	69

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

atd.	a tak dále
např.	například
aj.	a jiné
resp.	respektive
ČR	Česká republika
ČOV	čistírna odpadních vod
apod.	a podobně
MEC	naměřené koncentrace léčiv
tzv.	tak zvaně
EU	Evropská unie
NSPZL	nesteroidní protizánětlivá léčiva
RO	reversní osmóza
popř.	popřípadě
Sb.	sbírky
cca	cirka
GAU	granulované aktivní uhlí
PAU	práškové aktivní uhlí
USA	Spojené státy americké
OECD	organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj
DOC	rozpuštěný organický uhlík
PCB	polychlorované bifenyly
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
UV	ultrafialové
O ₃	ozon
H ₂ O	voda
O ₂	kyslík
H ₂ O ₂	peroxid vodíku
H	vodík

HO ₂	hydroperoxyl
OH	hydroxyl
N ₂ O	oxid dusný
CH ₄	methan
NTU	Nephelometric Turbidity Units
ZF	formazinová jednotka
FNU	Formazine Nephelometric Units

SUMMARY

The aim of my work was to explain in the first part the problems of micropollutants and their possibility of getting into drinking water sources. Further describe the current ways of removing these micropollutants within the process of water treatment technology. In the practical part of this diploma thesis, the aim was to perform a laboratory monitoring of the efficiency of removal of a particular micropollutant from water on selected sorption materials. Micropollutants can be divided into several groups, including polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, surfactants and detergents, humic substances, daily care products, pesticides, pharmaceuticals and others. Almost all of these substances have sometimes been discovered in a drinking water source, yet only in small concentrations. Among the newer problems of pollution are pharmaceuticals, where antibiotics, analgesics, hormones, cytostatics, cancers, antipyretics, anti-rheumatic drugs and contrast agents are among the basic categories of pharmaceuticals. Removal of micropollutants at water treatment plants can take place in several ways. These include, for example, membrane filtration, progressive oxidation processes, adsorption on activated carbon and adsorption to unusual adsorbents, which in this thesis are Biochar and Chitosan. Some water treatment plants in the Czech Republic already have a technology to remove pesticides and medicines. This is in particular the Plzeň water treatment plant and the Trnová water treatment plant. For experimental experimentation, I chose a drug from the range of micropollutants, namely the drug Ibuprofen, which belongs to non-steroidal anti-inflammatory drugs. The aim of the experiment was therefore to assess the efficacy of the removal of Ibuprofen using various adsorbent materials. The choice of adsorption materials was based on availability at the Institute of municipal Water Management at the Faculty of Civil Engineering, Brno University of Technology. Six filter materials were available, from which three had to be selected. I selected the materials according to the results of the previous filter tests that were performed when removing metals from the water. Since Bayoxide E33 and subsequently GEH were the most effective in removing metals, these two materials were added to the third traditional Filtrasorb F100. Model water was created from water from the Brno water supply network by the addition of Ibuprofen, which was prepared at the Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection of the Faculty of Chemistry, Brno University of Technology. The purpose was to mix Ibuprofen in water at a concentration such that it corresponds to the concentration conventionally contained in raw water, namely 1 µg.l⁻¹. Sampling took place after 1, 2, 4 and 6 minutes. For each sample, I measured pH, temperature and turbidity. Analysis of residual concentrations of Ibuprofen was performed at the same faculty where Ibuprofen was prepared. The best adsorption results surprisingly reached the sorption material Bayoxide E33, with efficiency of about 85 to 92 %. It was also proven by the Filtrasorb F100, where the efficiency ranged from 68 to 88 % and the least suitable results were recorded for the GEH sorption material, when its efficiency was about 83 % first, but then desorption and efficiency dropped to -106 %. From the results of the experiments it is evident that Filtrasorb F100 is a suitable sorption material for the removal of drugs from water and also Bayoxide E33, which is suitable for the removal of metals from water, has proved to be suitable even when removing medicaments from water. GEH has been desorbed and therefore appears to be inappropriate when removing drugs from water, and for this I do not recommend it.