

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

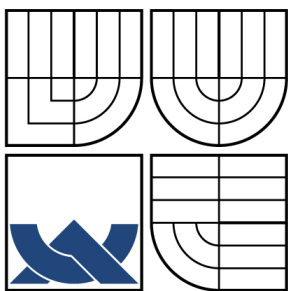
ODSTRAŇOVÁNÍ REZIDUÍ SPECIFICKÉHO ANTROPOGENNÍHO  
ZNEČIŠTĚNÍ VODY  
ORGANICKÝMI LÁTKAMI PŘI ÚPRAVĚ NA VODU PITNOU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

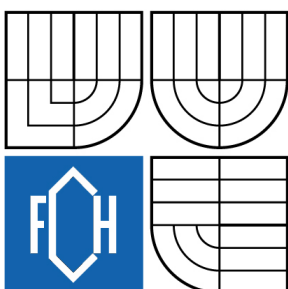
ZUZANA OLEJNÍČKOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

# ODSTRAŇOVÁNÍ REZIDUÍ SPECIFICKÉHO ANTROPOGENNÍHO ZNEČIŠTĚNÍ VODY ORGANICKÝMI LÁTKAMI PŘI ÚPRAVĚ NA VODU PITNOU

ELIMINATION OF RESIDUES OF SPECIFIC ANTROPOGENIC ORGANIC CONTAMINANTS  
OF WATER DURING DRINKING WATER TREATMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

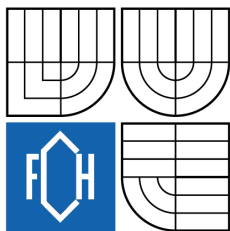
ZUZANA OLEJNÍČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. JAROSLAV MEGA, Ph.D.

BRNO 2009



## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0314/2008** Akademický rok: **2008/2009**  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Student(ka): **Zuzana Olejníčková**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)  
Vedoucí bakalářské práce: **RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.**  
Konzultanti bakalářské práce:

### Název bakalářské práce:

Odstraňování reziduí specifického antropogenního znečištění vody organickými látkami při úpravě na vodu pitnou

### Zadání bakalářské práce:

Zpracovat literární rešerši problému odstraňování reziduí specifického antropogenního znečištění vody organickými látkami při úpravě na vodu pitnou se zvláštním zřetelem na odstraňování reziduí léčiv. Pozornost věnovat možným fyziologickým účinkům těchto znečišťujících látek na lidský organismus a metodám jejich analytického stanovení.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Zuzana Olejníčková  
Student(ka)

-----  
RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

-----  
doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **Abstrakt**

Předkládaná bakalářská práce se zabývá problémem výskytu reziduí specifického antropogenního znečištění ve zdrojích pitné vody, s důrazem na možnosti odstranění těchto látek během úpravy vody na vodu pitnou. Pozornost byla zaměřena na léčiva a endokrinní disruptory. Byly popsány fyzikálně-chemické vlastnosti těchto látek a možnosti jejich analytického stanovení.

## **Abstract**

Submitted bachelor's thesis is dealing with the problem of occurrence of residues of specific anthropogenic pollution of drinking water sources, with accent on possibilities of elimination these compounds during drinking water treatment. There was pay attention to pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds and there were described physico-chemical properties of these compounds and ways of their analytical determination.

## **Klíčová slova**

léčiva a látky z kosmetických přípravků, endokrinní disruptory, úprava vody na vodu pitnou

## **Keywords**

pharmaceuticals and personal care products, endocrine-disrupting compounds, drinking water treatment

OLEJNÍČKOVÁ, Z. *Odstraňování reziduí specifického antropogenního znečištění vody organickými látkami při úpravě na vodu pitnou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 51 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## **Poděkování**

Děkuji panu RNDr. Jaroslavu Megovi, Ph.D. za odborné vedení při zpracování této práce, jeho ochotu a čas.

## Obsah:

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 ÚVOD</b> .....   | <b>7</b>  |
| <b>2 CHARAKTERISTIKA SLEDOVANÝCH LÁTEK</b> .....  | <b>8</b>  |
| 2.1 LÉČIVA.....   | 8         |
| 2.2 HORMONY, STEROIDY .....   | 9         |
| <b>3 ANALÝZA SLEDOVANÝCH LÁTEK VE VODNÍM PROSTŘEDÍ</b> .....  | <b>10</b> |
| 3.1 ODEBRÁNÍ VZORKU.....  | 10        |
| 3.2 ÚPRAVA VZORKU .....   | 10        |
| 3.3 ANALYTICKÁ KONCOVKA .....   | 11        |
| 3.3.1 <i>Plynová chromatografie</i> .....   | 11        |
| 3.3.2 <i>Kapalinová chromatografie</i> .....  | 13        |
| 3.4 LÉČIVA.....   | 13        |
| 3.5 HORMONY, STEROIDY .....   | 13        |
| <b>4 VÝSKYT SLEDOVANÝCH LÁTEK VE ZDROJÍCH PITNÉ VODY</b> .....                                      | <b>14</b> |
| 4.1 LÉČIVA.....   | 14        |
| 4.1.1 <i>Výskyt léčiv ve zdrojích pitné vody</i> .....  | 14        |
| 4.1.2 <i>Vliv nepřímé expozice léčivům z pitné vody na lidské zdraví</i> .....                      | 16        |
| 4.2 HORMONY, STEROIDY .....   | 17        |
| <b>5 ODSTRAŇOVÁNÍ VYBRANÝCH LÁTEK PŘI ÚPRAVĚ VODY</b> .....   | <b>18</b> |
| 5.1 ČIŘENÍ.....   | 18        |
| 5.2 ADSORPCE NA AKTIVNÍ UHLÍ.....   | 19        |
| 5.2.1 <i>Vhodnost adsorpce na práškové aktivní uhlí pro odstraňování sledovaných látek</i> .....    | 20        |
| 5.2.2 <i>Vhodnost adsorpce na granulované aktivní uhlí pro odstraňování sledovaných látek</i> ..... | 22        |
| 5.2.3 <i>Shrnutí</i> .....  | 24        |
| 5.3 MEMBRÁNOVÉ PROCESY .....  | 24        |
| 5.3.1 <i>Vhodnost ultrafiltrace pro odstraňování sledovaných látek</i> .....                        | 25        |
| 5.3.2 <i>Vhodnost nanofiltrace pro odstraňování sledovaných látek</i> .....                         | 25        |
| 5.3.3 <i>Vhodnost reverzní osmózy pro odstraňování sledovaných látek</i> .....                      | 25        |
| 5.4 OXIDAČNÍ PROCESY VYVOLANÉ CHEMICKÝM ČINIDLEM .....  | 25        |
| 5.4.1 <i>Tvorba nežádoucích vedlejších produktů</i> .....   | 26        |
| 5.4.2 <i>Vhodnost oxidace chlorem pro odstraňování sledovaných látek</i> .....                      | 26        |
| 5.4.3 <i>Vhodnost oxidace ozonem pro odstraňování sledovaných látek</i> .....                       | 26        |
| 5.4.3.1 <i>Ozonace karbamazepinu</i> .....  | 29        |
| 5.4.3.2 <i>Ozonace diclofenacu</i> .....  | 29        |
| 5.4.4 <i>Předpověď účinnosti oxidace – 3D QSPR modely</i> .....                                     | 29        |
| 5.4.5 <i>Shrnutí</i> .....  | 30        |
| 5.5 OXIDAČNÍ PROCESY VYVOLANÉ UV ZÁŘENÍM .....  | 30        |
| 5.6 POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY (AOP).....   | 31        |
| 5.7 BIODEGRADACE .....  | 31        |
| <b>6 SRHnutí</b> .....  | <b>32</b> |
| <b>7 PŘEHLED DISKUTOVANÝCH MIKROPOLUTNŮ</b> .....   | <b>35</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>8 ZÁVĚR</b> .....                               | <b>38</b> |
| <b>9 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ</b> .....             | <b>39</b> |
| <b>10 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ</b> ..... | <b>43</b> |
| <b>11 SEZNAM PŘÍLOH</b> .....                      | <b>45</b> |
| <b>12 PŘÍLOHA Č. 1</b> .....                       | <b>46</b> |

# 1 ÚVOD

Pokroky, jichž bylo dosaženo v analytické chemii, umožňují sledovat výskyt nežádoucích látek v různých složkách životního prostředí již ve velmi malých koncentracích. V souvislosti s jakostí vody je v současné době věnována pozornost především dvěma skupinám látek, a to pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) a endokrinním disruptorům (EDCs). Skupina PPCPs zahrnuje humánní a veterinární léčiva a látky obsažené v kosmetických přípravcích, jakými jsou např. parfémy, šampóny, desodoranty, laky na nehty apod. Endokrinní disruptory jsou definovány jako exogenní látky, které narušují funkci endokrinního systému. Takto se chovají přirozené hormony (estrogen, progesteron, testosteron, fytoestrogeny), syntetické hormony a nejrůznější látky antropogenního původu (PCB, dioxiny, ftaláty). Některé sloučeniny můžeme zařadit do obou uvedených skupin (např. hormonální antikoncepce).

Historie této problematiky sahá do 60. a 70. let, kdy byla poprvé odhalena přítomnost léčiv a steroidů v odpadních vodách. Objevu zpočátku nebyla věnována pozornost. Zlom nastal v okamžiku, kdy byl výskyt těchto látek v povrchových vodách dán do souvislosti se změnami pozorovanými na rybách, které v nich žily. V současné době existuje řada studií [1 až 4], které prokázaly přítomnost PPCPs a endokrinních disruptorů i v pitné vodě. Znamená to, že tradiční postupy při úpravě na vodu pitnou nejsou schopny tyto látky zcela odstranit. Vzdor tomu, že koncentrace těchto látek v pitné vodě jsou velmi nízké, existuje riziko, že by mohlo být ohroženo lidské zdraví. Existence tohoto rizika vede ke snaze o odstranění daných mikropolutantů z pitné vody. Testuje se účinnost tradičních technologických postupů a hledají se postupy nové. [2, 5 až 10]

Výše uvedené skupiny látek jsou velmi široké. Ve své práci jsem se proto zaměřila pouze na léčiva, hormony, steroidy a jejich rezidua.

## 2 CHARAKTERISTIKA SLEDOVANÝCH LÁTEK

Fyzikálně-chemické vlastnosti látek ovlivňují jejich chování během úpravy vody na vodu pitnou a výběr analytické metody, kterou použijeme k jejich stanovení. Fyzikálně-chemické vlastnosti zahrnují:

- molární hmotnost  $M_m$
- tvar molekuly
- náboj molekuly
- bod varu
- kyselá disociační konstanta  $K_a$ : Na hodnotě  $K_a$  závisí, zda se sloučenina bude vyskytovat v neutrální nebo iontové formě. Chování těchto forem je odlišné. Hodnoty  $K_a$  jsou vyjadřovány ve formě záporného dekadického logaritmu.
- rozdělovací koeficient oktanol-voda  $K_{OW}$ : Určuje polaritu sloučeniny a tedy i její rozpustnost ve vodě. Hodnoty  $K_{OW}$  se uvádějí ve formě dekadického logaritmu. Čím je  $\log K_{OW}$  menší, tím je látka polárnější. U silně polárních látek nabývá  $\log K_{OW}$  záporných hodnot.
- difúzní koeficient  $D$
- rychlostní konstanty oxidačních procesů  $k_{O_3}$ ,  $k_{Cl_2}$
- kvantový výtěžek
- molární adsorpční koeficient  $\varepsilon$

[11]

### 2.1 Léčiva

Mnoho léčiv má relativně nízkou molární hmotnost, je netěkavých, polárních a dobře rozpustných ve vodě. V Tabulce 1 jsou uvedeny fyzikálně-chemické vlastnosti některých léčiv.[11]

Tabulka 1: Fyzikálně-chemické vlastnosti některých léčiv

| Léčivo                   | $M_r$<br>( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | $\text{p}K_a$ (-) | $\log K_{OW}$ (-)       | Rozpustnost<br>ve vodě<br>( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | Odkaz    |
|--------------------------|---|-------------------|-------------------------|---|----------|
| Acetylsalicylová<br>kys. | 180   | 3,5 (25 °C)       | -1,1<br>(pH 7,4)        | –   | [11, 12] |
| Diclofenac               | 296   | 4,15              | 0,7; 4,5<br>(kyselé pH) | –   | [11, 12] |
| Fenacetin                | 179   | –                 | 1,58                    | $7,66\cdot 10^2$  | [13]     |
| Gemfibrozil              | 250   | 4,7               | 4,77                    | –   | [14]     |
| Karbamazepin             | 236   | <2                | 2,45                    | 17,7  | [13, 14] |
| Klofibrová kys.          | 215   | 3,0               | 2,57                    | –   | [11, 12] |
| Kofein                   | 194   | 1,6               | -0,07                   | $2,16\cdot 10^4$  | [13, 14] |
| Meprobamát               | 218   | <2                | 0,70                    | –   | [14]     |
| Primidon                 | 218   | 218               | 0,91                    | $5,00\cdot 10^2$  | [12, 13] |
| Sulfamethoxazol          | 253   | 253               | 0,89                    | $6,10\cdot 10^2$  | [12, 13] |

## 2.2 Hormony, steroidy

Fyzikálně-chemické vlastnosti některých hormonů a steroidů jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2: Fyzikálně-chemické vlastnosti některých hormonů a steroidů

| Hormon/steroid                | $M_r$<br>( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | $\text{p}K_a$ (-) | $\log K_{ow}$ (-) | Rozpustnost<br>ve vodě ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | Odkaz    |
|-------------------------------|---|-------------------|-------------------|--|----------|
| Androst-4-en-3,17-dion        | 286   | –                 | 2,75              | –  | [14]     |
| Diethylstilbestrol            | 268   | 5,1               | –                 | –  | [11, 12] |
| Estradiol                     | 272   | 10,4              | 4,01              | 3,6  | [13, 14] |
| 17 $\alpha$ -ethinylestradiol | 296   | 10,5              | 3,67              | –  | [14]     |

### 3 ANALÝZA SLEDOVANÝCH LÁTEK VE VODNÍM PROSTŘEDÍ

Metody použitelné pro analýzu léčiv, hormonů, steroidů a jejich reziduí ve vodním prostředí musí splňovat dva základní předpoklady. Musí být dostatečně specifické na to, aby byly schopné rozeznat analyt ve složité matici, a musí být dostatečně citlivé na to, aby tento analyt byly schopny stanovit ve velmi nízkých koncentracích. Celá analýza se skládá z několika kroků. Těmito kroky jsou odebrání vzorku, extrakce, odstranění rušivých složek z extraktu a analytická koncovka. [11]

#### 3.1 Odebrání vzorku

Vzorkování je prvním a rozhodujícím krokem analýzy. Chyby vzniklé při vzorkování již nelze napravit. Vzorkování vod se v České republice řídí normami ČSN (ČSN 7570 – Jakost vod. Odběr vzorků). [11, 15]

#### 3.2 Úprava vzorku

Úprava vzorku zahrnuje extrakci a odstranění rušivých složek z extraktu. Analyt se ze vzorku extrahuje ze tří důvodů:

- Analyt je vázán na pevnou matici.
- Analyt se ve vzorku vyskytuje v nízké koncentraci. Jeho zakoncentrováním se dostaneme nad mez stanovitelnosti, popř. zvýšíme spolehlivost stanovení.
- Extrakcí omezíme nežádoucí interakce matrice.

Pokud je vzorek pevný (kal po koagulaci, kal po vymývání filtrů) lze pro extrakci analytu použít zejm. tlakovou extrakci rozpouštědlem (PSE), mikrovlnnou extrakci (MASE), extrakci v ultrazvukové lázni (USE) a nadkritickou fluidní extrakci (SFE). U vodného vzorku volíme mezi extrakcí kapalina-kapalina (LLE) a extrakcí tuhou fází (SPE). [11, 16]

**Tlaková extrakce rozpouštědlem** využívá závislosti bodu varu rozpouštědla na tlaku ke zvýšení teploty extrakce a tím i její účinnosti. Při PSE dosahuje tlak hodnot až  $2 \cdot 10^7$  Pa, což umožňuje použití teplot do 200 °C. [11]

Teplotu extrakce lze také zvýšit mikrovlnným zářením. Na tomto principu funguje **mikrovlnná extrakce**. [11]

**Extrakce v ultrazvukové lázni** je založena na kavitaci. Kavítace je lokální var kapaliny, ke kterému dojde, je-li lokální tlak nižší než tlak nasycených par kapaliny při dané teplotě. Lokální tlak je v tomto případě snížen ultrazvukovou vlnou. Lokální var kapaliny vede ke vzniku kavitačních dutin vyplněných nasycenými parami kapaliny. Jakmile se kavitační dutiny dostanou do místa s vyšším tlakem, nasycené páry kapaliny kondenzují, dutiny se rychle plní okolní kapalinou – implodují. Výsledkem těchto implozí jsou krátkodobé tlakové pulsy dosahující hodnoty až  $5 \cdot 10^7$  Pa a teploty přesahující 5 000 K (5 573,15 °C). [11, 17]

Extrakčním činidlem nemusí být pouze kapalina. Při **nadkritické fluidní extrakci** je ekstrakčním médiem plyn (oxid uhličitý) v nadkritickém stavu. Nadkritického stavu se dosáhne zvýšením teploty a tlaku nad kritickou hodnotu. Kritická teplota oxidu uhličitého je 31 °C, kritický tlak 7,149 MPa. Pracuje se s teplotou 60–150 °C a tlakem 40–70 MPa. Vzhledem k nízké polaritě oxidu uhličitého je SFE vhodná pro nepolární až středně polární analyty. Při nastavení vhodných extrakčních podmínek poskytuje vysokou selektivitu. [11, 18]

**Extrakce kapalina-kapalina** je vhodná pro separaci nepolárních nebo semipolárních sloučenin z vody. [11]

Tradiční extrakce kapalina-kapalina byla v mnoha případech nahrazena **extrakcí tuhou fází**. Principem této extrakční metody je zachycení analytu na pevném sorbentu. Mezi nejvyužívanější sorbenty při analýze PPCPs a hormonů patří:

- sorbenty na bázi silikagelu s obrácenou polaritou, která je zapříčiněna přítomností alkylových řetězců (nepolární nebo slabě polární analyty),
- enkapované sorbenty na bázi silikagelu s obrácenou polaritou (jako enkapované se označují sorbenty, u nichž jsou silanolové skupiny, které nebyly nahrazeny alkylovým řetězcem, deaktivovány navázáním např. trimethylchlorsilanu),
- sorbenty na bázi silikagelu s navázanou iontoměničovou skupinou – u katexů to je např. benzensulfonová kyselina, u anexů např. trimethylamonium chlorid (iontové analyty),
- grafitizovaný uhlík (Grafitizovaný uhlík má aromatickou strukturu a je proto selektivní pro aromatické analyty. Díky přítomnosti oxoniové skupiny vázané na jeho povrchu se ale také chová jako slabý iontoměnič),
- kopolymery, např. styren-divinylbenzen,
- směsné sorbenty. [11]

V mnoha případech extrakt obsahuje složky rušící analýzu. Tyto složky je třeba odstranit. V případě kapalného vzorku může dojít k jejich odstranění již během extrakce. Pokud se tak nestane, můžeme využít sloupcovou chromatografii nebo gelovou permeační chromatografii (GPC). Extrakt z pevného vzorku lze čistit extrakcí kapalina-kapalina, extrakcí tuhou fází, sloupcovou chromatografií a gelovou permeační chromatografií. [11]

Koextrahující polární složky, které jsou silně zadržovány (např. proteiny, mastné kyseliny, huminové kyseliny) lze odstranit **sloupcovou chromatografií** s použitím silikagelu nebo aluminu jako náplně. [11]

**Gelová permeační chromatografie** je chromatografická metoda, při níž jsou složky směsi separovány na základě velikosti částic. Je vhodná zejm. pro oddělení makromolekulárních sloučenin, jako jsou např. proteiny, lipidy nebo huminové látky, od organických látek. [11]

### 3.3 Analytická koncovka

Nejčastější analytickou koncovkou při analýze environmentálních matric jsou kapalinová (LC) a plynová chromatografie (GC). [11]

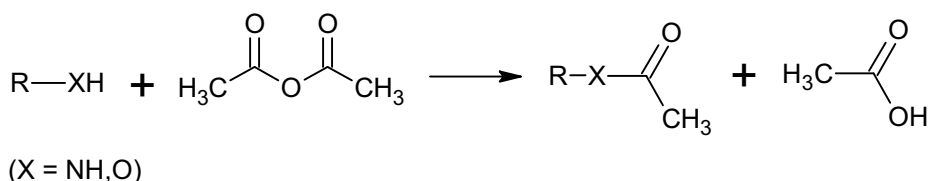
#### 3.3.1 Plynová chromatografie

Chromatografie je separační technika založená na rozdělování složek směsi mezi dvě fáze – stacionární a mobilní. V plynové chromatografii je mobilní fází inertní plyn (např. argon, helium, dusík, vodík). Stacionární fází může být kapalina nebo pevná látka. V prvním případě separace probíhá na základě rozdělování analytu mezi plynnou a kapalnou fází, ve druhém případě je separačním mechanismem adsorpce na pevnou fází. Vhodnými detektory jsou hmotnostní detektor (MS), plamenově-ionizační detektor (FID) nebo detektor elektronového záchytu (ECD). Významné postavení zaujímá hmotnostní detektor, protože je univerzální a použitelný pro paralelní stanovení velmi nízkých koncentrací rozmanitých

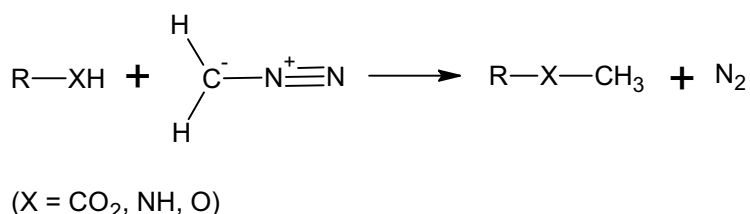
organických sloučenin ve složitých maticích. Při analýze velmi složitých matic se uplatňuje tandemový hmotnostní detektor (MS/MS). Hmotnostní spektrometrie je založena na separaci iontů v elektrickém a (nebo) magnetickém poli podle poměru jejich hmotnosti k náboji. Vyžaduje tedy, aby byly složky separované směsi v iontové formě. Pro spojení hmotnostního detektoru s plynovou chromatografií byly vyvinuty dvě ionizační techniky – elektronová ionizace (EI) a chemická ionizace (CI).

Směs separovaná plynovou chromatografií musí být v plynném stavu, což ve svém důsledku znamená, že tato technika je vhodná zejm. pro těkavé nebo polotěkavé analyty. Lze ji použít i pro netěkavé látky, je však třeba u nich před nástřikem směsi do chromatografu provést **derivatizaci**, která zvýší jejich těkavost. Při environmentální analýze se nejčastěji využívají následující typy derivatizačních reakcí: acylace, methylace, silylace a reakce s pentafluorbenzyl bromidem. Společným znakem všech těchto reakcí je nahrazení odštěpitelného vodíku určitou funkční skupinou. [11, 19]

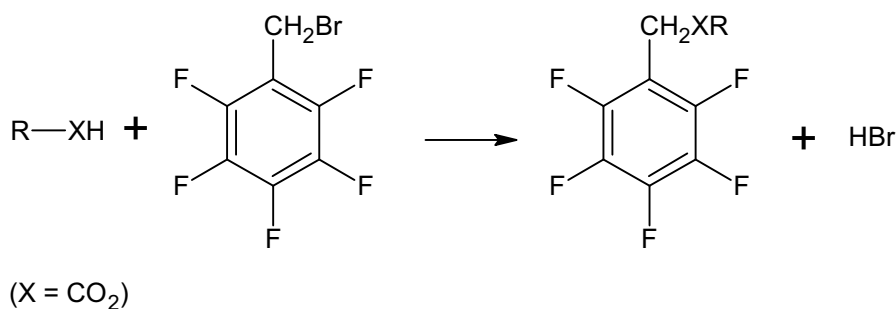
- Acylace je reakce, při níž dojde k zavedení acylové skupiny do substrátu. Je použitelná pro amidy a alkoholy. Činidlem je anhydrid kyseliny. [11]



- Methylace je reakce, při níž dojde k zavedení methylové skupiny do substrátu. Je použitelná pro karboxylové kyseliny, amidy a fenoly. Činidlem je diazomethan. [11]

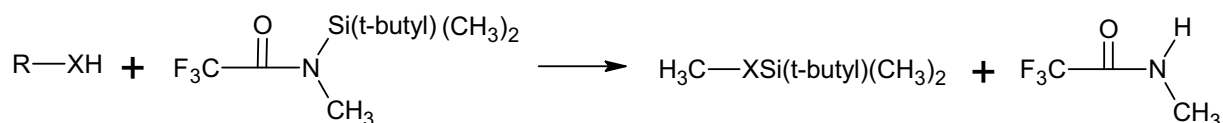


- Cílem reakce s pentafluorbenzyl bromidem je zavedení pentafluorbenzylové skupiny do substrátu. Je použitelná pro karboxylové kyseliny. [11]



- Silylace je reakce, při níž dojde k zavedení trimethylsilylové skupiny do substrátu. Je použitelná pro karboxylové kyseliny, amidy a alkoholy a fenoly. Činidlem pro analýzu

ve vodném prostředí je N-(butyl-dimethyl-silyl)-2,2,2-trifluor-N-methyl-acetamid (MTBSTFA). [11]



(X = CO<sub>2</sub>, NH, O)

### 3.3.2 Kapalinová chromatografie

Mobilní fáze je kapalná. Stacionární fázi může být kapalina (kapalinová rozdělovací chromatografie, LLC), gel (GPC) nebo pevná fáze. U LLC je separačním mechanismem rozdělování, v případě GPC probíhá separace na základě velikosti částic. Pevná fáze se může chovat jako adsorbent nebo jako iotoměnič. V kapalinové chromatografii rozlišujeme systémy s normálními fázemi a systémy s obrácenými fázemi. V systémech s normálními fázemi je stacionární fáze polární (např. silikagel) a mobilní fáze nepolární (např. hexan). U systémů s obrácenými fázemi je tomu naopak – stacionární fáze je nepolární (např. silikagel obsahující alkylové řetězce), mobilní fáze polární (např. voda). Vhodnými detektory pro kapalinovou chromatografii jsou hmotnostní detektor, UV-VIS detektor, refraktometrický detektor, fluorescenční detektor nebo elektrochemický detektor. Hmotnostní detektor opět zaujímá významné postavení. Při jeho spojení s kapalinou chromatografií se jako ionizační technika uplatňuje elektrosprej (ESI), chemická ionizace za atmosférického tlaku (APCI) a fotoionizace za atmosférického tlaku (APPI). Výhodné je použití APCI, protože je vysoce citlivá a robustní, má vysokou ionizační účinnost a nízkou vnímavost k interferencím matrice. Kapalinová chromatografie je vhodná pro polární a nabitě sloučeniny. V mnoha případech se uplatňuje vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC). [11, 19]

### 3.4 Léčiva

Pro izolaci léčiv z vodárenského kalu lze použít tlakovou extrakci rozpouštědlem [5]. Z vodného vzorku je lze izolovat jak extrakcí tuhou fází [1, 5 až 6], tak extrakcí kapalina-kapalina (antiflogistika, [6, 20]). [11]

Mnoho léčiv je polárních a netěkavých, a proto se při výběru analytické koncovky dává přednost kapalinové chromatografii. Pakliže chceme použít plynovou chromatografii, je u řady léčiv nutná derivatizace. Těkavost kyselých léčiv lze zvýšit methylací [21] nebo reakcí s pentafluorbenzyl bromidem [22, 23]. Jako detektor se nejčastěji volí hmotnostní detektor. Jeho spojení s kolonou bylo u kapalinové chromatografie realizováno prostřednictvím ESI a APCI, u plynové chromatografie převládá použití elektronové ionizace. [11]

### 3.5 Hormony, steroidy

Pro izolaci hormonů z vodárenského kalu byla použita tlaková extrakce rozpouštědlem [5]. Při izolaci z vodného vzorku se opět uplatňuje jak extrakce tuhou fází [5, 6], tak extrakce kapalina-kapalina (steroidy, [6, 20]).

## 4 VÝSKYT SLEDOVANÝCH LÁTEK VE ZDROJÍCH PITNÉ VODY

### 4.1 Léčiva

#### 4.1.1 Výskyt léčiv ve zdrojích pitné vody

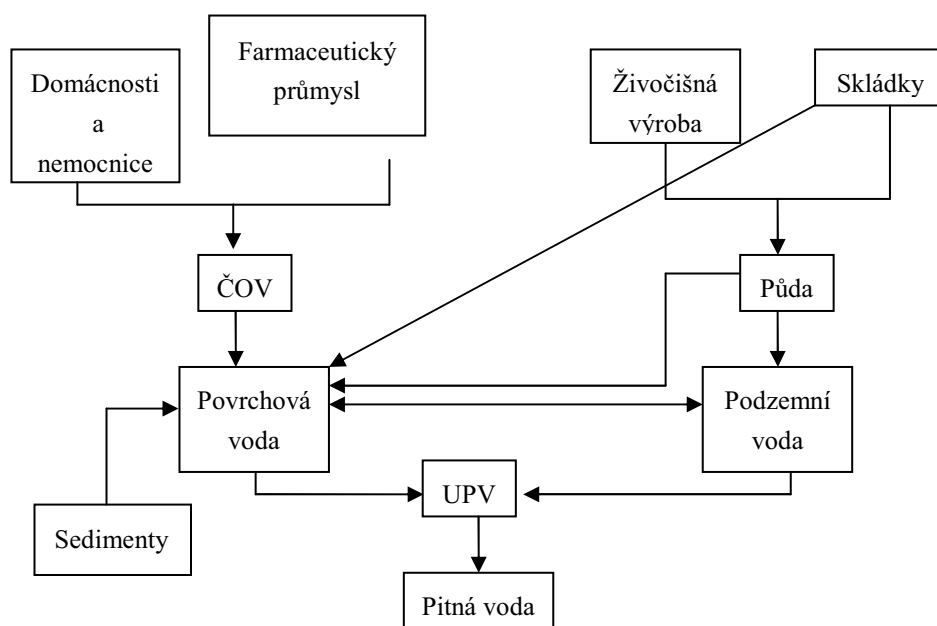
Způsobů, jimiž se mohou léčiva dostat až do zdrojů pitné vody, je několik. Rozlišujeme tyto cesty:

- z odpadní vody z domácností a nemocnic,
- z odpadní vody z farmaceutického průmyslu,
- v souvislosti s používáním léčiv v živočišné výrobě,
- z průsaků a splachů ze skládek.

V odpadních vodách z domácností a nemocnic se léčiva vyskytují jednak proto, že lidské tělo ve většině případů nedokáže vstřebat veškeré množství podaného léčiva a část vyloučí ve formě nezměněné nebo metabolizované, a jednak proto, že nepoužitá léčiva bývají v některých případech likvidována spláchnutím do záchodu. Odpadní vody z domácností a nemocnic, stejně jako odpadní vody z farmaceutického průmyslu, jsou odváděny na čistírny odpadních vod (ČOV). ČOV ne vždy dokáže léčiva z vody zcela odstranit a jejich residua jsou tak přítomna ve vyčištěné odpadní vodě, která je vypouštěna do povrchových vod. Léčiva mohou být kontaminovány i podzemní vody, např. umělou infiltrací.

V živočišné výrobě se ve velkém množství uplatňují veterinární léčiva. Zvířata část léčiv vyloučí. Jejich kontaminované exkrementy mohou být použity jako hnojivo, což vede ke kontaminaci půdy. Stejný efekt má průsak z nedokonale zabezpečených skládek. Půdní voda může prosakovat až do podzemní vody.

Možné způsoby znečištění zdrojů pitné vody léčivy zachycuje Obrázek 1. [24]



Obrázek 1: Znárodnění možných způsobů kontaminace zdrojů pitné vody léčivy, upraveno podle [24]

Výskyt léčiv ve zdrojích pitné vody je shrnut v Tabulce 3. Při jejím sestavování jsem vycházela z jedenácti studií [1, 2, 5 až 7, 25 až 30] provedených v několika amerických, evropských a asijských státech. Studie byly zveřejněny v rozmezí let 1997–2008. Celkový počet stanovovaných léčiv a jejich reziduí byl 88. Doplnující informace k těmto látkám jsou uvedeny v Tabulce 13 na konci dokumentu.

Tabulka 3 obsahuje informace pouze o maximálních zjištěných koncentracích. Podrobnější informace o výsledcích některých studií jsou součástí přílohy.

Tabulka 3: Výskyt léčiv ve zdrojích pitné vody

| Léčiva nebo jejich rezidua     | MK [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ] | Analytická metoda | Odkaz |
|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------|
| Acetaminofen                   | 211                                  | SPE + GC/MS       | [7]   |
| Acetylsalicylová kyselina      | 1,4                                  | SPE + GC/MS       | [7]   |
| Azithromycin                   | 29                                   | SPE + RP-HPLC/MS  | [6]   |
| Bezafibrát                     | 80                                   | SPE + GC/MS       | [27]  |
| Ciprofloxacin                  | 30                                   | SPE + LC/MS       | [6]   |
| Cotinin                        | 100                                  | SPE + RP-HPLC/MS  | [6]   |
| Diclofenac                     | 380                                  | –                 | [30]  |
| Difenhydramin                  | 23                                   | SPE + RP-HPLC/MS  | [6]   |
| Diltiazem                      | <LOQ (12)                            | SPE + RP-HPLC/MS  | [6]   |
| 1,7-dimethylxanthin            | 300                                  | SPE + RP-HPLC/MS  | [6]   |
| Enrofloxacin                   | 40                                   | SPE + LC/MS       | [6]   |
| Erythromycin                   | 40                                   | SPE + HPLC/MS-MS  | [5]   |
| Erythromycin-H <sub>2</sub> O  | 300                                  | SPE + LC/MS       | [6]   |
| Fenazon                        | 1 250                                | –                 | [30]  |
| Fenofibrát                     | 45                                   | –                 | [30]  |
| Fluoxetin                      | <LOQ (18)                            | SPE + RP-HPLC/MS  | [6]   |
| Gemfibrozil                    | 340                                  | –                 | [30]  |
| Gentisová kyselina             | 540                                  | –                 | [30]  |
| Ibuprofen                      | 5 850                                | SPE + GC/MS       | [1]   |
| Karbamazepin                   | 600                                  | SPE + HPLC/MS     | [5]   |
| Ketoprofen                     | 30                                   | –                 | [30]  |
| Klofibrát                      | 900                                  | SPE + GC/MS       | [1]   |
| Klofibrová kyselina            | 7 300                                | –                 | [30]  |
| Kodein                         | 10                                   | SPE + HPLC/MS     | [5]   |
| Kofein                         | 270                                  | SPE + RP-HPLC/MS  | [6]   |
| Lincomycin                     | 10                                   | SPE + HPLC/MS-MS  | [5]   |
| Methylester ibuprofenu         | 9 220                                | SPE + GC/MS       | [1]   |
| N-methylfenacetin              | 470                                  | –                 | [30]  |
| Naproxen                       | 65                                   | SPE + GC/MS       | [26]  |
| Oxidovaný metabolit nifedipinu | 19                                   | SPE + RP-HPLC/MS  | [6]   |
| Primidon                       | 690                                  | –                 | [30]  |
| Propyfenazon                   | 1 465                                | –                 | [30]  |
| Roxithromycin                  | >LOD (0,1)                           | SPE + LC/MS-MS    | [2]   |
| Salicylová kyselina            | 1 225                                | –                 | [30]  |

Tabulka 3: Výskyt léčiv ve zdrojích pitné vody (pokračování)

| Léčiva nebo jejich rezidua | MK [ng·l <sup>-1</sup> ] | Analytická metoda | Odkaz |
|----------------------------|--------------------------|-------------------|-------|
| Sarafloxacin               | 20                       | SPE + LC/MS       | [6]   |
| Sulfadimethoxin            | 10                       | SPE + HPLC/MS-MS  | [5]   |
| Sulfadimidin               | 40                       | SPE + HPLC/MS-MS  | [5]   |
| Sulfamethoxazol            | 60                       | SPE + HPLC/MS-MS  | [5]   |
| Sulfathiazol               | 80                       | SPE + HPLC/MS-MS  | [5]   |
| Triklosan                  | 734                      | SPE + GC/MS       | [1]   |
| Trimethoprim               | 20                       | SPE + RP-HPLC/MS  | [6]   |

MK = maximální koncentrace

V citovaných případech se léčiva a jejich rezidua ve zdrojích pitné vody vyskytovala řádově v jednotkách až stovkách ng·l<sup>-1</sup>, ojediněle v jednotkách µg·l<sup>-1</sup> (fenazon, ibuprofen, klofibrová kyselina, methylester ibuprofenu, propyfenazon, salicylová kyselina).

#### 4.1.2 Vliv nepřímé expozice léčivům z pitné vody na lidské zdraví

Vliv nepřímé expozice léčivům z pitné vody na lidské zdraví není dosud zcela znám. Studie zabývající se tímto problémem vycházejí z porovnání potenciální denní expozice z pitné vody a denní terapeutické dávky. Potenciální denní expozice z pitné vody se určí na základě koncentrace léčiva v pitné vodě a denním příjmu vody 2 l. Dále se stanovuje celkové množství léčiva přijatého z pitné vody během života (70 let) a tomu odpovídající počet dní, během nichž by byla podávána terapeutická dávka. [3]

Pro vybraná léčiva z Tabulky 3 a jejich maximální koncentrace ve zdrojích pitné vody jsem vypočítala potenciální denní expozici, celoživotní expozici (70 let = 70·365 = 25 550 dní) a tomu odpovídající počet dní, během nichž by byla podávána terapeutická dávka. Údaje jsem shrnula do Tabulky 4.

Tabulka 4: Nepřímá expozice léčivům z pitné vody

| Léčiva nebo jejich rezidua | MDTD (mg·den <sup>-1</sup> ) | DE (ng·den <sup>-1</sup> ) | CE (mg)                 | PD (den)                |
|----------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Acetylsalicylová kys.      | 30                           | 2,8                        | 7,154·10 <sup>-2</sup>  | 2,385·10 <sup>-3</sup>  |
| Bezafibrát                 | 400                          | 160                        | 4,088                   | 1,022·10 <sup>-2</sup>  |
| Diclofenac                 | 25                           | 760                        | 19,42                   | 0,776 7                 |
| Fenazon                    | 150                          | 2 500                      | 63,88                   | 0,425 8                 |
| Fenofibrát                 | 100                          | 90                         | 2,300                   | 2,300·10 <sup>-2</sup>  |
| Gemfibrozil                | 1 200                        | 680                        | 17,37                   | 1,4478·10 <sup>-2</sup> |
| Ibuprofen                  | 1 200                        | 11 700                     | 298,9                   | 0,249 1                 |
| Karbamazepin               | 400                          | 1 200                      | 30,66                   | 7,665·10 <sup>-2</sup>  |
| Ketoprofen                 | 100                          | 60                         | 1,533                   | 1,533·10 <sup>-2</sup>  |
| Klofibrát                  | 500                          | 1 800                      | 45,99                   | 9,198·10 <sup>-2</sup>  |
| Klofibrová kyselina        | 500                          | 14 600                     | 373,0                   | 0,746 1                 |
| Roxithromycin              | 150                          | >0,2                       | >5,110·10 <sup>-3</sup> | >3,407·10 <sup>-5</sup> |
| Salicylová kyselina        | 3 000                        | 2 450                      | 62,60                   | 2,087·10 <sup>-2</sup>  |
| Sulfadimidin               | 2 000                        | 80                         | 2,044                   | 1,022·10 <sup>-3</sup>  |

Tabulka 4: Nepřímá expozice léčivům z pitné vody (pokračování)

| Léčiva nebo jejich residua | MDTD (mg·den <sup>-1</sup> ) | DE (ng·den <sup>-1</sup> ) | CE (mg) | PD (den)               |
|----------------------------|------------------------------|----------------------------|---------|------------------------|
| Sulfamethoxazol            | 800                          | 120                        | 3,066   | 3,833·10 <sup>-3</sup> |
| Trimethoprim               | 200                          | 40                         | 1,022   | 5,110·10 <sup>-3</sup> |

CE = celoživotní expozice, DE = denní expozice, MDTD = minimální denní terapeutická dávka [3], PD = počet dní

Z vypočtených hodnot vyplývá, že koncentrace léčiv ve zdrojích pitné vody jsou tak nízké, že i za předpokladu nulové účinnosti jejich odstranění při úpravě vody na vodu pitnou nedosáhne přijaté množství léčiva ani během celoživotní expozice hodnoty minimální terapeutické dávky. I přes velmi nízké koncentrace zde ale existuje riziko, že by mohlo být ohroženo lidské zdraví. Jako rizikové se jeví zejm. chronická expozice a kombinace léčiv. Míra rizika nebyla dosud řádně prozkoumána, takže, mimo jiné, tyto látky nebyly zatím zahrnuty do požadavků na jakost pitné vody. [31]

## 4.2 Hormony, steroidy

Výskyt hormonů a steroidů ve zdrojích pitné vody je shrnut v Tabulce 5. Při jejím sestavování jsem vycházela z pěti studií [2, 5, 6, 26, 28] provedených v několika amerických, evropských a asijských státech. Studie byly zveřejněny v rozmezí let 2002–2008. Celkový počet stanovovaných hormonů a steroidů byl 9. Doplňující informace k těmto látkám jsou uvedeny v Tabulce 13 na konci dokumentu.

Tabulka 5: Výskyt hormonů a steroidů ve zdrojích pitné vody

| Hormony, steroidy a jejich residua | MK [ng·l <sup>-1</sup> ] | Analytická metoda | Odkaz |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------|-------|
| Androst-4-en-3,17-dion             | <LOQ (1,0)               | SPE + LC/MS-MS    | [28]  |
| Estradiol                          | <LOD (0,1)               | SPE + GC/MS       | [26]  |
|                                    |                          | LC/MS-MS          | [2]   |
| Estron                             | 0,1                      | LC/MS-MS          | [2]   |
| Cholesterol                        | 1 700                    | GC/MS             | [5]   |
| 5-β-cholestan-3-β-ol               | <LOQ (2 000)             | LLE + GC/MS       | [6]   |
| β-sitosterol                       | 930                      | GC/MS             | [5]   |
| β-stigmastanol                     | 3 000                    | GC/MS             | [5]   |

V citovaných případech se hormony a steroidy ve zdrojích pitné vody vyskytovaly v rozmezí od desetin jednotek ng·l<sup>-1</sup> do jednotkách μg·l<sup>-1</sup>.

## 5 ODSTRAŇOVÁNÍ VYBRANÝCH LÁTEK PŘI ÚPRAVĚ VODY

Účinnost eliminace konkrétní látky v procesu úpravy vody lze vyjádřit jako její procentuální úbytek, který je definován následovně:

$$\eta = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

kde  $c$  je průměrná koncentrace na odtoku z daného procesu a  $c_0$  průměrná koncentrace na přítoku do daného procesu. Pokud koncentrace kontaminantu během procesu klesne pod mez detekce, lze koncentraci na odtoku považovat za rovnu nule.

Při diskusi účinnosti eliminace bylo využito následující rozdělení účinnosti: nízká účinnost (procentuální odstranění látky během procesu je menší jak 25 %), střední účinnost (procentuální odstranění látky během procesu se pohybuje mezi 25 až 75 %) a vysoká účinnost (procentuální odstranění látky během procesu je větší jak 75 %). [5]

### 5.1 Číření

Číření je technologický proces spočívající v přidání koagulantu, který vyvolá koagulaci koloidních částic (v koloidní formě se vyskytuje mnoho organických látek). Vytvořené shluky lze pak odstranit sedimentací nebo filtrací. Jako koagulanty se používají ve vodě rozpustné soli dvojmocného nebo trojmocného železa (chlorid železitý) a ve vodě rozpustné soli hliníku (síran hlinitý). [32, 33]

Účinnost číření závisí na vlastnostech kontaminantu (rozpustnost ve vodě), na volbě koagulantu a na vlastnostech prostředí (pH, teplota, promíchávání). [11]

Jak koagulant, tak koagulující částice mají své optimální pH. Optimální pH pro koagulaci z pohledu koloidních částic je dáno jejich kyselostí/alkalitou. Látky kyselého charakteru snadněji koagulují při nižším pH, látky zásaditého charakteru při vyšším pH. [32, 33]

Účinnost číření byla testována v laboratorním měřítku a následně ověřena ve dvou úpravnách pitné vody (UPV). V laboratoři byly simulovány provozní podmínky. Byla použita uměle znečištěná ( $1\,000\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ) surová voda. Všechna zkoumaná léčiva (bezafibrát, diclofenac, karbamazepin, klofibrová kyselina a primidon) byla odstraněna pouze s nízkou účinností. Stejných výsledků bylo dosaženo i v obou UPV (v první UPV byla surová voda před čířením upravena ozonací, ve druhé sedimentací). [27]

Nízkou eliminaci léčiv při číření potvrzují i další studie [5, 28] (provozní podmínky, surová voda). U acetaminofenu, oxidovaného metabolitu nifedipinu a sulfamethoxazolu se podařilo dosáhnout střední účinnosti [5]. Možným vysvětlením mechanismu jejich odstranění je zásaditá nebo kyselá hydrolýza vyvolaná koagulací hydroxidu železitého. Tato teorie ale nebyla ověřena.

V povrchové vodě s vysokým obsahem přírodních organických látek (NOM) ( $15\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), velmi nízkou alkalitou a nízkým zákalem bylo zjištěno významné účinnosti eliminace bezafibrátu, ibuprofenu a zejm. diclofenacu. Stupeň odstranění karbamazepinu a sulxamethoxazolu zůstal nízký. Při koncentraci NOM  $30\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  byl diclofenac odstraněn z 80 %. [11]

## 5.2 Adsorpce na aktivní uhlí

Adsorpce je proces, při kterém se na povrchu pevné látky (adsorbentu) ponořené do roztoku samovolně zvyšuje koncentrace látek (adsorbátů) přítomných v tomto roztoku. V technologii vody se jako adsorbent nejčastěji používá aktivní uhlí, a to buď v granulované (GAU) nebo práškové (PAU) formě. [34]

Účinnost adsorpce závisí na vlastnostech kontaminantu (náboj, polarita a velikost), na vlastnostech adsorbentu (struktura pórů a povrchová chemie pórů), na vlastnostech prostředí (teplota, pH, DOC), dále v případě PAU na jeho dávce a době kontaktu a v případě GAU na jeho stáří.

Aktivní uhlí je nepolární a jako takové umožňuje adsorpci především nepolárních látek. Mechanismem adsorpce jsou hydrofóbní interakce. Prostřednictvím jiných mechanismů mohou být adsorbovány i polární látky. Silně polární látky jsou adsorpcí těžko odstranitelné. Čím je adsorbující se částice větší, tím je pro ni adsorpce snazší. Adsorpce je dále usnadněna prostředím s nízkou teplotou, nízkým pH a nízkou koncentrací DOC. S rostoucím množstvím organických látek přítomných ve vodě klesá účinnost adsorpce, protože dochází k soutěžení o volná adsorpční místa (v přírodních vodách je dávka PAU nutná k dosažení požadované účinnosti odstranění 5 až 10krát větší než v deionizované vodě). [8, 11, 27, 34]

Pro popis schopnosti látky adsorbovat se na práškové aktivní uhlí se používá adsorpční izoterma. Adsorpční izoterma je funkční závislost naadsorbovaného množství látky na její rovnovážné koncentraci v roztoku. V technologii vody se používá nejčastěji Freundlichova rovnice izotermy:

$$a = K \cdot c^n \quad (2)$$

Veličina  $a$  vyjadřuje rovnovážné naadsorbované množství látky vztažené na 1 g adsorbentu,  $K$  a  $n$  jsou parametry izotermy a  $c$  je rovnovážná koncentrace látky v roztoku. Čím větší je hodnota parametru  $K$ , tím větší je adsorpční kapacita kontaminantu. Linearizovaný tvar Freundlichovy rovnice izotermy:

$$\log a = \log K + \frac{1}{n} \log c \quad (3)$$

umožňuje zjištění hodnot parametrů  $K$  a  $1/n$  z experimentálních dat. [11, 27, 34]

Dávku PAU nutnou k dosažení požadované účinnosti odstranění lze vypočítat z následujícího vztahu:

$$a = \frac{c_0 - c}{m} \quad (4)$$

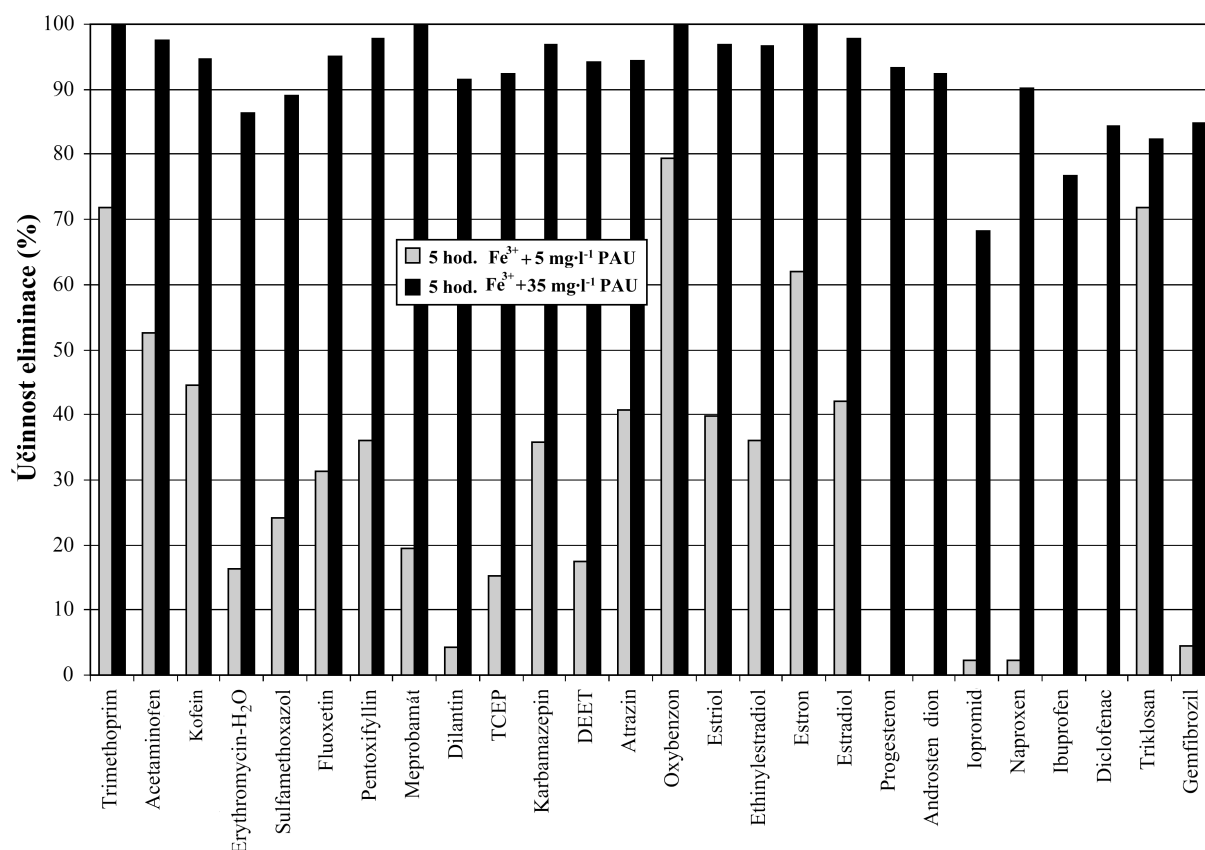
kde  $a$  je rovnovážné naadsorbované množství látky vztažené na 1 g adsorbentu (vypočítá se z Freundlichovy rovnice izotermy),  $c_0$  počáteční koncentrace látky v roztoku,  $c$  rovnovážná koncentrace látky v roztoku a  $m$  hmotnost adsorbentu. Dávka PAU nutná k dosažení stanovené účinnosti odstranění může být použita jako parametr charakterizující adsorpční vlastnosti sloučenin na místo koeficientů  $K$  a  $1/n$ . Bylo prokázáno, že v přírodních vodách je účinnost odstranění mikropolutantů závislá pouze na dávce PAU, nikoliv na jejich počáteční koncentraci (mikropolutanty se ve vodě vyskytovaly v koncentracích v rozmezí od několika  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  do  $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). [11]

Pro popis schopnosti látky adsorbovat se na granulované aktivní uhlí se používá průniková křivka. Průniková křivka je závislost relativní koncentrace ( $c/c_0$ ) na čase nebo proteklém objemu. [35]

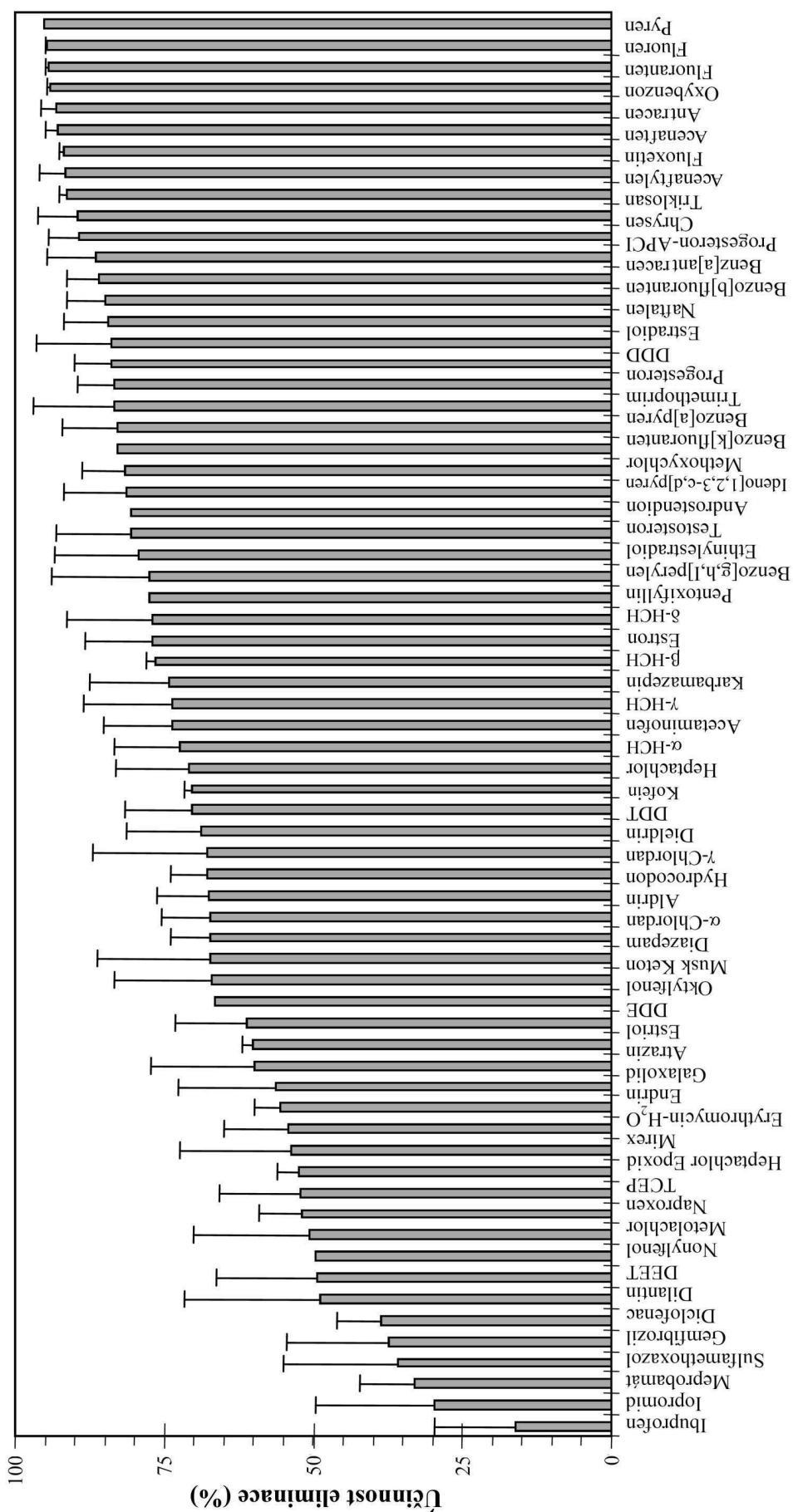
### 5.2.1 Vhodnost adsorpce na práškové aktivní uhlí pro odstraňování sledovaných látek

Účinnost adsorpce na PAU byla testována v laboratorním a poloprovazním měřítku. V laboratoři byly simulovány provozní podmínky ( $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  PAU, 4 hod.). Byly použity 4 různé povrchové vody, což umožnilo prozkoumat vliv DOC vodné matrice na účinnost adsorpce. Vody byly uměle znečištěny ( $100 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Obrázek 2 znázorňuje průměrné výsledky ze všech 4 typů vod. U většiny léčiv bylo dosaženo střední účinnosti. Předpoklad, že účinnost adsorpce výrazně klesá s přítomností dalších organických látek, byl potvrzen. [8]

V poloprovazním měřítku byla opět použita uměle znečištěná povrchová voda. Pozornost byla zaměřena na vliv dávky PAU a doby kontaktu na účinnost. Obrázek 3 zachycuje vztah mezi dávkou a účinností. Při použití  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  PAU byla zhruba polovina léčiv odstraněna se střední účinností a druhá polovina s nízkou účinností. Při použití  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  PAU byla účinnost adsorpce u všech léčiv vysoká. Je zřejmé, že větší dávka PAU a delší doba kontaktu vedou k lepším výsledkům. [8]



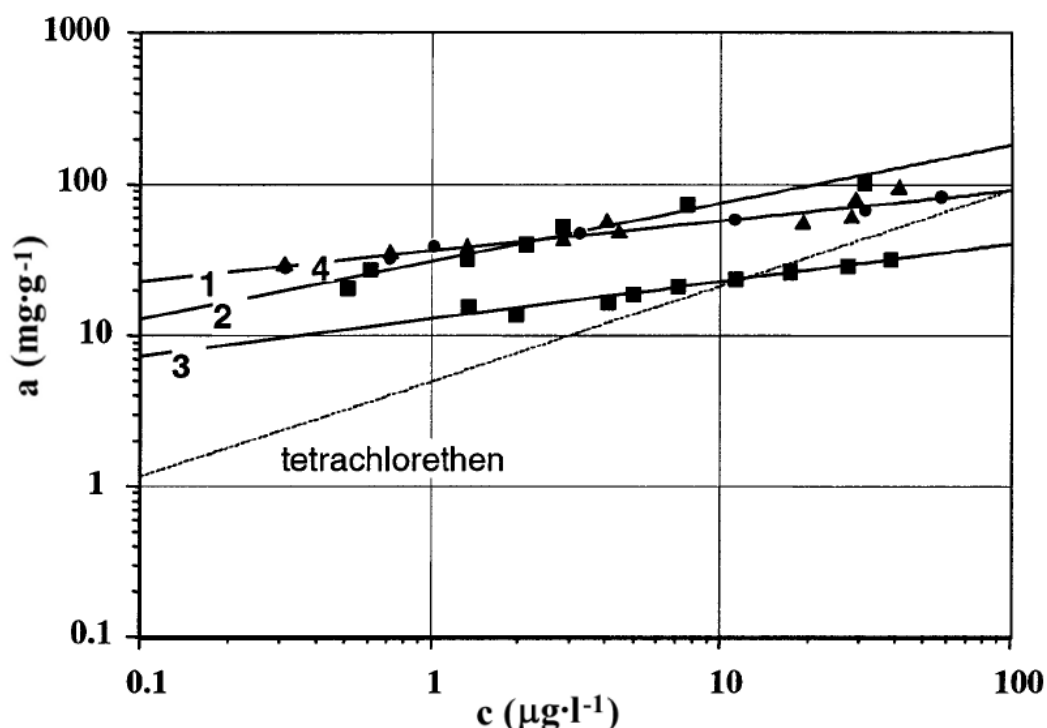
Obrázek 3: Účinnost eliminace PPCPs a EDCs v povrchové vodě po přidání  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  PAU (doba kontaktu 5 hod) [8]



Obrázek 2: Procentuální odstranění PPCPs a EDCs v povrchové vodě po přidání 5 mg·l<sup>-1</sup> PAU (doba kontaktu 4 hod) [8]

## 5.2.2 Vhodnost adsorpce na granulované aktivní uhlí pro odstraňování sledovaných látek

U vybraných léčiv (bezafibrát, diclofenac, karbamazepin a klofibrová kyselina) byla zkoumána jejich schopnost adsorpce na granulované aktivní uhlí. Adsorpční afinita byla posouzena pomocí izoterm (Freundlichova rovnice) a pomocí průnikových křivek. Získané výsledky byly porovnány. Pro sestavení adsorpčních izoterm byla použita uměle znečištěná ( $10^5 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ) deionizovaná nebo podzemní voda. Izotermy jsou zachyceny na Obrázku 4. Do grafu byla přidána izoterma pro tetrachlorethen, protože je známo, že jej lze účinně odstranit v úpravnách pitné vody. Kyselina klofibrová vykazovala nižší adsorpční afinitu ke GAU než zbylá tři léčiva. Při koncentracích nižších jak  $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $10^4 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ) jsou izotermy všech testovaných léčiv nad izotermou tetrachlorethenu a lze tedy předpokládat, že GAU filtrace v UPV bude při jejich odstranění účinná.



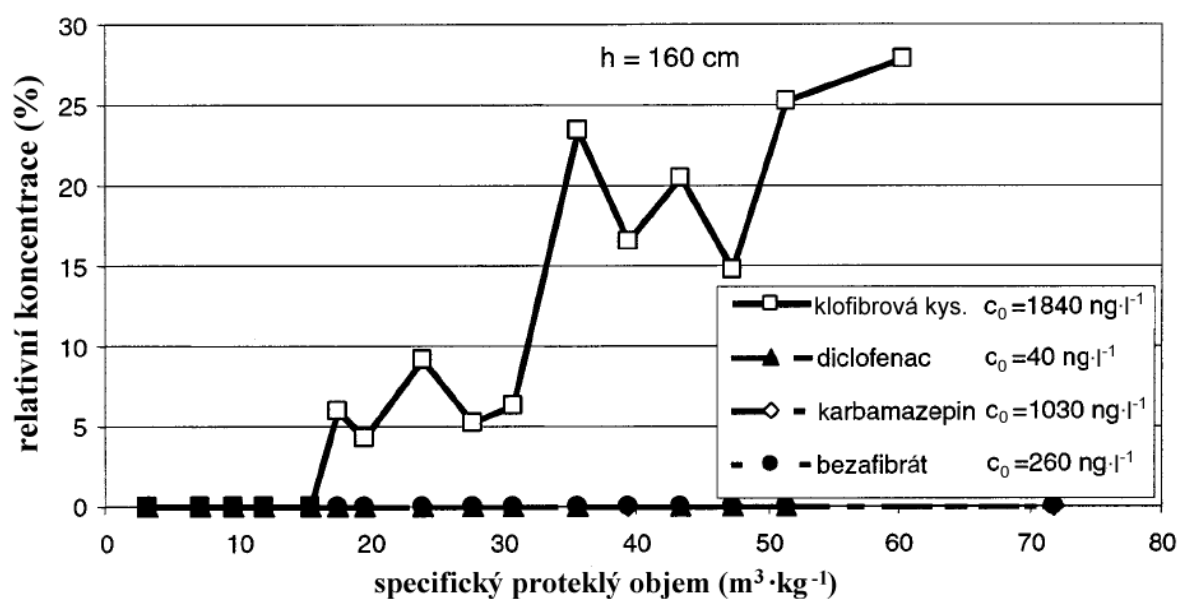
Obrázek 4: Adsorpční izoterm (použita Freundlichova rovnice) pro bezafibrát (1), diclofenac (4), karbamazepin (2) a klofibrovou kyselinu (3). Obě osy mají logaritmické měřítko [27]

Účinnost adsorpce klesá s rostoucím množstvím organických látek přítomných ve vodě. To znamená, že v přírodní vodě bude vždy účinnost adsorpce nižší. Tabulka 6 shrnuje parametry Freundlichovy rovnice izoterm testovaných léčiv pro adsorpci v deionizované a podzemní vodě. Z tabulky je patrný pokles hodnot  $K$ .

Tabulka 6: Parametry Freundlichovy rovnice izotermy vybraných léčiv pro adsorpci v deionizované a podzemní vodě [27]

| Léčivo          | Deionizovaná voda |   | Podzemní voda |   |
|-----------------|-------------------|---|---------------|---|
|                 | $n$               | $K$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}[(\text{mg}\cdot\text{l}^{-1})^{-1}]^n$ ) | $n$           | $K$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}[(\text{mg}\cdot\text{l}^{-1})^{-1}]^n$ ) |
| Bezafibrát      | 0,19              | 141   | 0,22          | 77  |
| Diclofenac      | 0,38              | 430   | 0,22          | 90  |
| Karbamazepin    | 0,25              | 71  | 0,54          | 63  |
| Klofibrová kys. | 0,19              | 141   | 0,21          | 36  |

Průnikové křivky byly sestaveny na základě dat získaných v poloprovozním měřítku a s použitím uměle znečištěné ( $10^1$ – $10^3$   $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ) surové vody. Jejich průběh je zobrazen na Obrázku 5. Bezafibrát, diclofenac a karbamazepin mohou být zcela odstraněny měrným proteklým objemem  $70 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$  při výšce náplně 180 cm. U klofibrové kyseliny klesá měrný proteklý objem na  $15$ – $20 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ . Data se shodují s výsledky získanými s využitím Freundlichovy rovnice izotermy. [27]

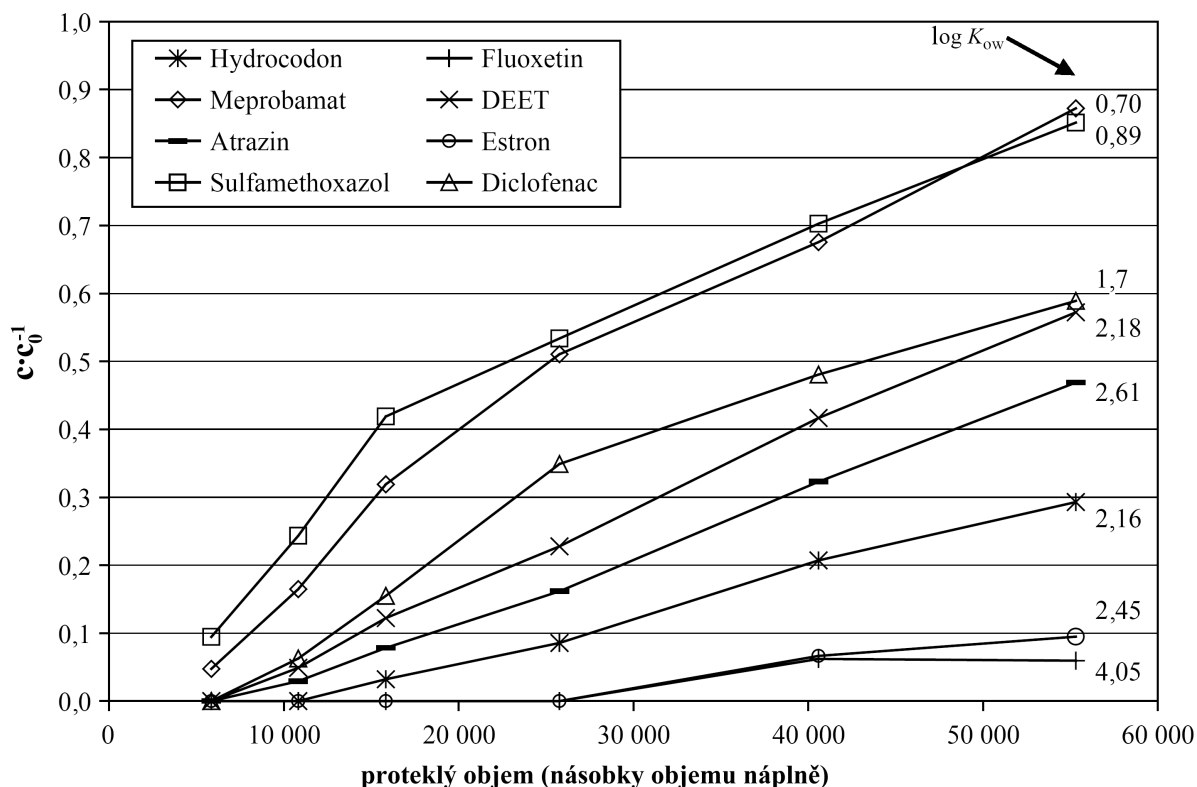


Obrázek 5: Průnikové křivky pro zkoumaná léčiva (výška náplně v koloně 160 cm) [27]

Účinnost adsorpce byla taktéž zkoumána v provozním měřítku. Byla použita surová voda a částečně upravená surová voda (pro úpravu byly použity vždy dva z následujících procesů: sedimentace, čiření, ozonace, ultrafiltrace). Ve všech případech byla všechna zkoumaná léčiva odstraněna s vysokou účinností. Výjimku tvořila klofibrová kyselina, jejíž eliminace byla nízká. [5, 8, 27, 28]

Ve čtvrtprovozním měřítku a s použitím uměle znečištěné ( $100$ – $200 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ) surové vody byly hledány optimální parametry granulovaného aktivního uhlí. Zkoumány byly dva komerční typy GAU – HYDRODARCO 4000 (HD 4000) a Superdarco (SUPER) (oba od společnosti NORIT Americas). Oba jsou na bázi lignitu. SUPER má podstatně větší objem mikropórů a mezopórů než HD 4000 a nepodléhá oxidaci a acidifikaci jako HD 4000 a ostatní

komerční typy aktivního uhlí. Lepších výsledků bylo dosaženo s použitím aktivního uhlí SUPER. Stejné míry průniku u něho bylo dosaženo za 3,3krát delší čas oproti aktivnímu uhlí HYDRODARCO. Obrázek 6 zachycuje průnikové křivky vybraných mikropolutantů. Je z nich patrné, že čím je látka polárnější, tím rychleji dojde k prolomení filtru. [8]



Obrázek 6: Průnikové křivky vybraných léčiv [8]

### 5.2.3 Shrnutí

Adsorpce na aktivní uhlí je při snižování koncentrace léčiv velmi účinná. Snadno se adsorbují neutrální léčiva s vysokými hodnotami  $\log K_{OW}$ , např. diazepam a karbamazepin (hodnota  $\log K_{OW}$  je 2,82 a 2,45 resp.). Pro jejich 99% odstranění z deionizované vody stačí dávka PAU menší jak 0,2 ppm. Mezi méně snadno adsorbující léčiva patří ibuprofen, roxithromycin a sulfamethoxazol. Ibuprofen a roxithromycin při pH 7–8 nesou náboj, sulfamethoxazol má nízkou hodnotu  $\log K_{OW}$  (0,89). [11]

### 5.3 Membránové procesy

Membránové procesy využívají k odstranění kontaminantů selektivní propustnosti membrán. Propustnost membrány je dána zejm. velikostí jejích pórů. Na základě velikosti pórů membrány rozlišujeme tyto typy membránových procesů: mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO). K zadržení kontaminantů membránou může také dojít prostřednictvím hydrofóbních interakcí (nepolární látky) nebo elektrostatických interakcí (látky s nábojem). Základní parametry jednotlivých typů membrán jsou uvedeny v Tabulce 7. [11, 34]

Tabulka 7: Velikost pórů a dělicí schopnost MF, UF, NF a RO membrán [11]

| Typ membrány | Velikost pórů (nm) | Dělicí schopnost (Dalton) | Separace  |
|--------------|--------------------|---------------------------|---|
| MF           | >60                | –                         | –   |
| UF           | 1,5– 0             | 1 000–100 000             | koloidní částice, bakterie, viry, huminové látky                    |
| NF           | 0,5–1,5            | 100–1 000                 | viry, huminové látky, molekuly, $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ |
| RO           | <0,5               | <100                      | molekuly, ionty   |

Účinnost membránových procesů závisí na vlastnostech kontaminantu (molární hmotnost, náboj, tvar molekuly, polarita a difúzní koeficient), na vlastnostech membrány (velikost pórů, která určuje dělicí schopnost membrány; povrchový náboj a polarita) a na jejím stáří a na vlastnostech vodné matrice (pH, iontová síla, tvrdost, organické látky). [11]

### 5.3.1 Vhodnost ultrafiltrace pro odstraňování sledovaných látek

Účinnost UF byla testována v provozním měřítku. Použita byla surová voda pro UPV upravená čiřením. U všech zkoumaných léčiv byla zjištěna nízká účinnost. [28]

Účinnost UF lze zvýšit doplněním procesu o adsorpci na PAU. Aktivní uhlí na sebe váže i částice, které by díky své velikosti póry membrány prošly. Jsou-li však navázané na aktivním uhlí, již to není možné. Tato kombinovaná metoda je známa pod názvem **Cristal®**. Její účinnost byla testována v poloprovozním měřítku na vybraných léčivech. Použití  $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  PAU vedlo k 93 až 99% eliminaci léčiv. Tato data souhlasí s adsorpčními izotermami. Výjimkou je ibuprofen, který při Cristal® procesu projevil větší adsorpční schopnost než jaká byla očekávána na základě znalosti jeho adsorpční izoterm. [11]

### 5.3.2 Vhodnost nanofiltrace pro odstraňování sledovaných látek

Účinnost NF byla testována v poloprovozním měřítku. U všech léčiv bylo procentuální odstranění větší jak 98 %. [11]

### 5.3.3 Vhodnost reverzní osmózy pro odstraňování sledovaných látek

Účinnost RO byla taktéž testována v poloprovozním měřítku. Použita byla uměle znečištěná podzemní voda. U všech léčiv došlo k významnému odstranění. Experiment byl zopakován se zanesenou membránou. Odstranění bylo v tomto případě minimální. [8]

## 5.4 Oxidační procesy vyvolané chemickým činidlem

Jako činidlo při oxidačních procesech se nejčastěji používá chlor, oxid chloričitý, chloramin a ozon.

Účinnost oxidace závisí na struktuře kontaminantu, na dávce oxidačního činidla a na době kontaktu. Na účinnost procesu lze usuzovat z rychlostní konstanty dané sloučeniny. Čím je rychlostní konstanta vyšší, tím ochotněji bude reakce probíhat.

Chloramin reaguje s většinou mikropolutantů neochotně. Ozon, chlor a oxid chloričitý jsou selektivní oxidační činidla. Reagují pouze se sloučeninami obsahujícími neprotonované aminoskupiny, aktivované substituované aromatické systémy a funkční skupiny obsahující síru. Ozon navíc reaguje i se sloučeninami, v jejichž molekulách jsou přítomny slabě

aktivované aromatické systémy nebo dvojně vazby. Rychlost oxidace ve většině případů klesá v pořadí ozon-oxid chloričitý-chlor.

Při běžně používaných dávkách oxidovadla většinou dochází pouze k částečné přeměně kontaminantu. Z tohoto důvodu je třeba hlídat, zda během oxidace skutečně dochází k významnému snížení biologické aktivity a zda během ní nevznikají jiné toxické sloučeniny. Mineralizace lze dosáhnout pouze extenzivní oxidací, ta se ale z ekonomických důvodů při úpravě vody běžně nepoužívá. [11]

#### 5.4.1 Tvorba nežádoucích vedlejších produktů

Nevýhodou oxidačních procesů je tvorba nežádoucích vedlejších produktů vzniklých oxidací dalších látek přítomných ve vodě. U chloru je nejvíce znepokojující tvorba chlorderivátů, které často vykazují karcinogenní a teratogenní účinky. Při použití oxidu chloričitého sice k chloraci organických látek nedochází, problémem je však tvorba chloritanů a chlorečnanů. Chloritany působí v krvi podobně jako dusitany, inaktivují hemoglobin. U ozonu je pozornost soustředěna zejm. na tvorbu bromičnanů, k níž dochází při ozonaci bromidů. Přítomnost bromičnanů v pitné vodě je regulována z důvodu jejich potencionální karcinogenity. [11]

#### 5.4.2 Vhodnost oxidace chlorem pro odstraňování sledovaných látek

Účinnost oxidace chlorem byla testována v provozním měřítku. Byla použita surová voda upravená čířením. Některá léčiva byla odstraněna s vysokou účinností, některá naopak s nízkou. [5]

#### 5.4.3 Vhodnost oxidace ozonem pro odstraňování sledovaných látek

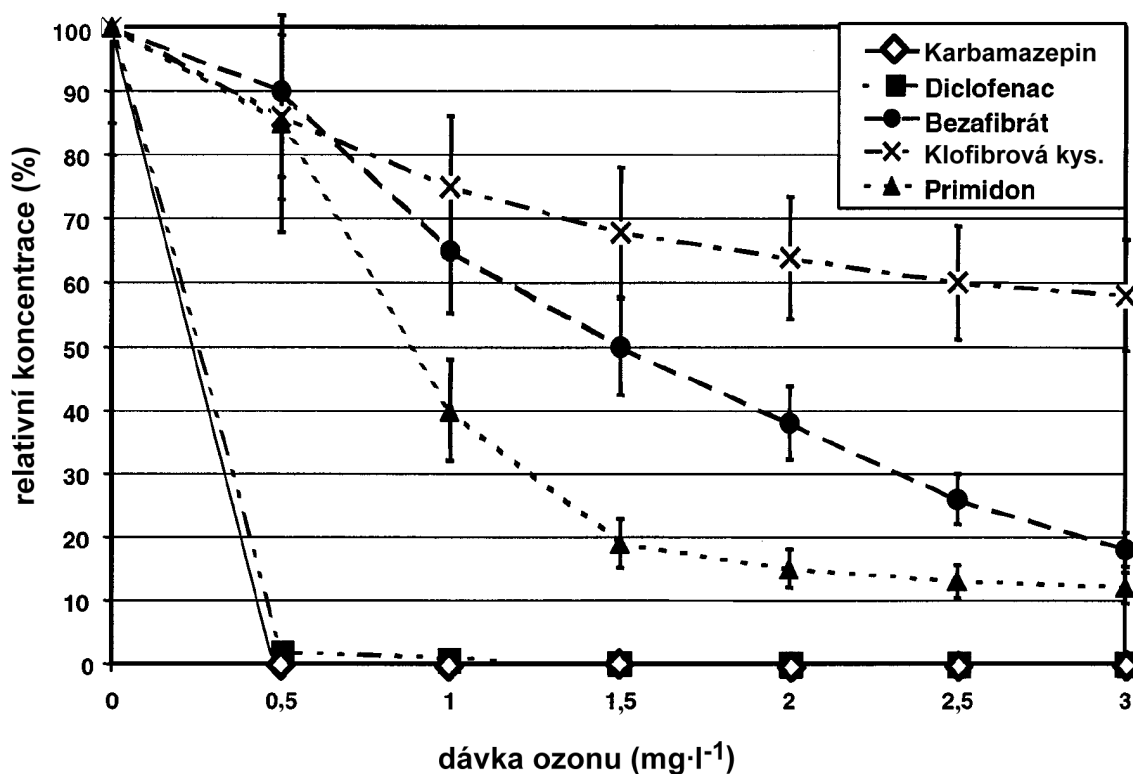
Účinnost ozonace byla testována v laboratorním měřítku. Byla použita uměle znečištěná ( $1\ 000\ \text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ) surová voda upravená čířením. Experiment byl zaměřen na posouzení vlivu struktury kontaminantu a dávky ozonu na účinnost oxidace. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 8 a v Tabulce 9 a graficky znázorněny na Obrázku 7. U diclofenacu (obsahuje neprotonovanou aminoskupinu) a karbamazepinu (obsahuje nearomatické dvojně vazby) byla účinnost vysoká již při použití  $0,5\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  ozonu. Pro tyto sloučeniny lze očekávat rychlostní konstantu  $k_{\text{O}_3} > 10^5\ \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Bezafibrát a primidon (představují slabě aktivovaný aromatický systém) vykazovaly střední účinnost. Lze pro ně očekávat rychlostní konstantu  $k_{\text{O}_3} = 10^2\text{--}10^3\ \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . U klofibrové kyseliny byla účinnost nízká, protože v její struktuře chybí aktivní místa pro reakci s ozonem. Z tohoto důvodu u ní převládá reakce s OH radikály. Rychlostní konstanta pro tuto reakci je  $k_{\text{OH}} = 5\cdot 10^9\ \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Tabulka 8: Účinnost ozonace v závislosti na dávce ozonu [27]

| Dávka ozonu ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | $\eta$ (%) |            |              |                 |          |
|---|------------|------------|--------------|-----------------|----------|
|   | Bezafibrát | Diclofenac | Karbamazepin | Klofibrová kys. | Primidon |
| 0,5   | –          | >97        | >97          | 10–15           | –        |
| přibližně 1,0                                 | –          | –          | –            | –               | 50       |
| přibližně 1,5                                 | 50         | –          | –            | –               | –        |
| 2,5–3,0                                       | –          | –          | –            | $\leq 40$       | –        |
| 3,0   | 80         | –          | –            | –               | 90       |

Tabulka 9: Předpokládané rychlostní konstanty pro reakci vybraných léčiv s ozonem a OH radikály [27]

| Léčivo          | Reaktivní místo                    | $k_{O_3}$ ( $M^{-1}\cdot s^{-1}$ ) | $k_{OH}$ ( $M^{-1}\cdot s^{-1}$ ) |
|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Bezafibrát      | slabě aktivovaný aromatický systém | $10^2-10^3$                        | –                                 |
| Diclofenac      | neprotonovaná aminoskupina         | $>10^5$                            | –                                 |
| Karbamazepin    | dvojně vazby                       | $>10^5$                            | –                                 |
| Klofibrová kys. | žádné                              | –                                  | $5\cdot 10^9$                     |
| Primidon        | slabě aktivovaný aromatický systém | $10^2-10^3$                        | –                                 |

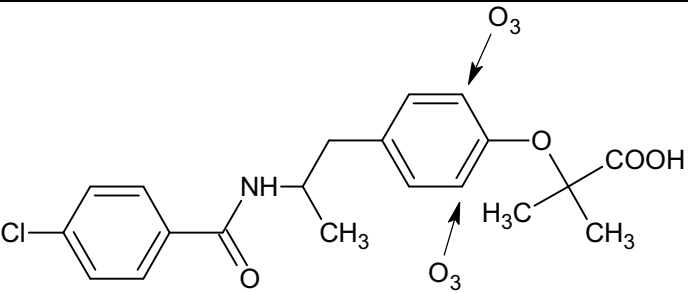
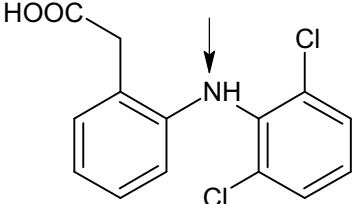
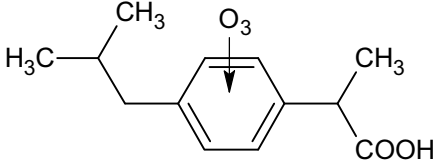
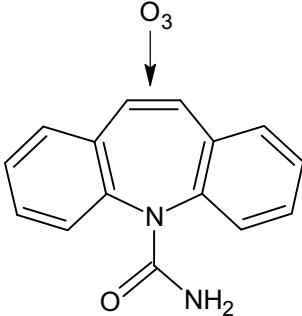
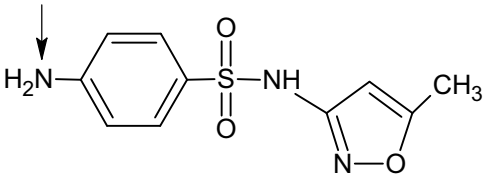
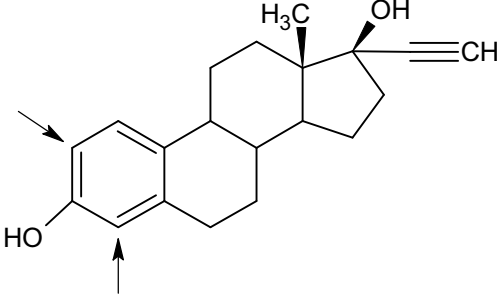


Obrázek 7: Účinnost ozonace v závislosti na dávce ozónu [27]

Účinnost v úpravě vody by měla být nepatrně vyšší, protože k rozpuštění spikovaných léčiv byl použit methanol, což zapříčinilo částečnou přeměnu ozonu na OH radikály a snížilo tak účinnost. [27]

Tabulka 10 zobrazuje reakční místa vybraných léčiv a steroidů pro ozonaci a reakci s kyselinou chlornou. [11]

Tabulka 10: Reakční místa vybraných léčiv a steroidů pro ozonaci a reakci s kyselinou chlornou [11]

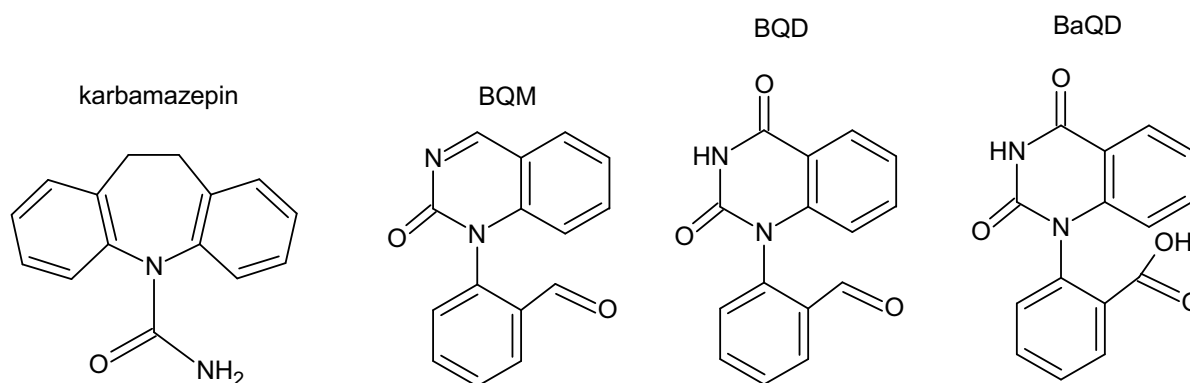
| Léčivo                        | Reakční místo  |
|-------------------------------|--|
| Bezafibrát                    |    |
| Diclofenac                    |    |
| Ibuprofen                     |   |
| Karbamazepin                  |  |
| Sulfamethoxazol               |  |
| 17 $\alpha$ -ethinylestradiol |  |

→ ...reakční místo pro ozon a kyselinu chlornou

O<sub>3</sub> → ...reakční místo pro ozon

### 5.4.3.1 Ozonace karbamazepinu

Ozonací karbamazepinu vzniká 1-(2-benzaldehyd)-(1H,3H)-chinazolin-4-on (BQM), 1-(2-benzaldehyd)-(1H,3H)-chinazolin-2,4-dion (BQD) a 1-(2-benzoová kyselina)-(1H,3H)-chinazolin-2,4-dion (BaQD). Struktura karbamazepinu a jeho ozonačních produktů je zachycena na Obrázku 8. [11]



Obrázek 8: Struktura karbamazepinu a jeho ozonačních produktů [11]

Molární hmotnost karbamazepinu a jeho ozonačních produktů a jejich rychlostní konstanty pro reakci s ozónem a s OH radikály jsou shrnuty v Tabulce 11. [11]

Tabulka 11: Molární hmotnost karbamazepinu a jeho ozonačních produktů a jejich rychlostní konstanty pro reakci s ozonem a s OH radikály [11]

| Sloučenina   | $M_r$ (g·mol <sup>-1</sup> ) | $k_{o_3}$ (M <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | $k_{OH}$ (M <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |
|--------------|------------------------------|---|--|
| Karbamazepin | 236,3                        | $3 \cdot 10^5$                                | $(8,8 \pm 1,2) \cdot 10^9$                   |
| BQM          | 250,2                        | 6,9   | $6,7 \cdot 10^9$                             |
| BQD          | 266,2                        | 1,1   | $5,1 \cdot 10^9$                             |
| BaQD         | 282,2                        | –   | –  |

### 5.4.3.2 Ozonace diclofenacu

Ozon ve struktuře diclofenacu atakuje neprotonovanou aminoskupinu. Ale je známo, že aromatický hydroxylamin může v kyselém prostředí uvolnit OH skupinu, která se následně váže do para polohy. Ozonačním produktem diclofenacu je 2-[2',6'-dichlorfenyl)amino]-5-hydroxyfenyloctová kyselina. [11]

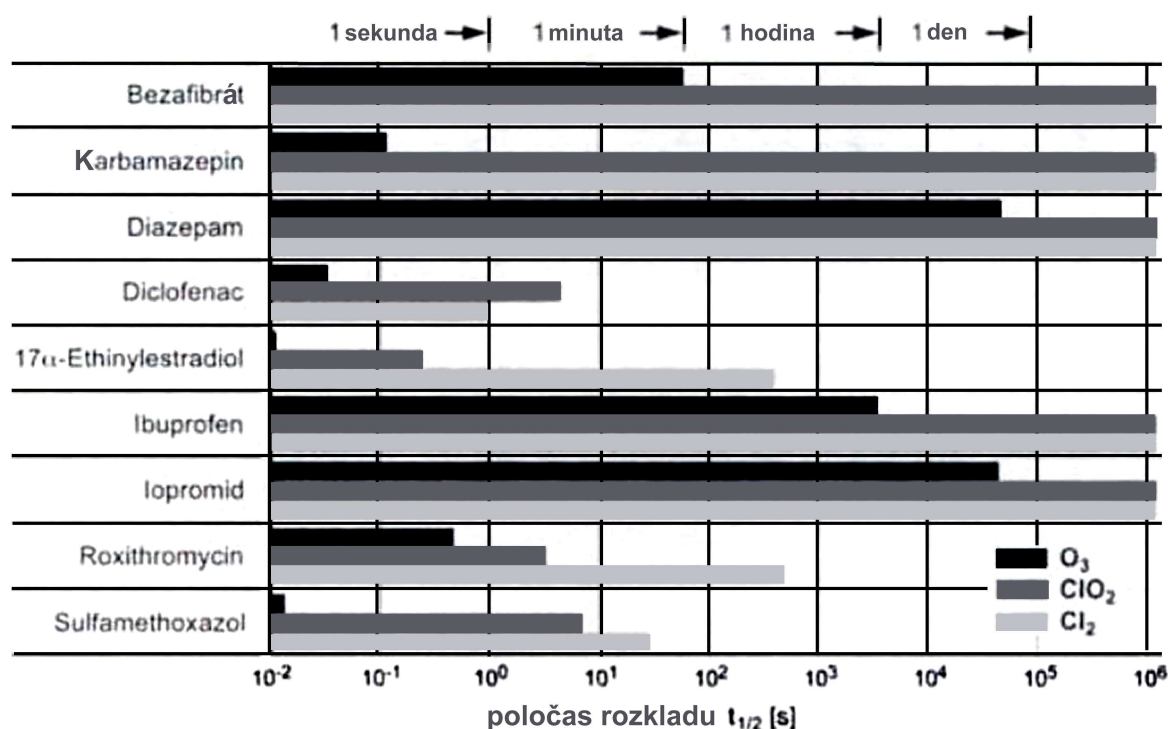
### 5.4.4 Předpověď účinnosti oxidace – 3D QSPR modely

3D quantitative structure-property relationship (QSPR) model je nástroj, který umožňuje na základě struktury sloučeniny určit účinnost její oxidace. Byl vyvinut pro PPCPs a EDCs. Existují dva modely – jeden pro oxidaci volným chlorem a druhý pro ozonaci. 3D struktura a fyzikálně chemické vlastnosti sloučenin byly vygenerovány pomocí statistické simulace Monte Carlo (MC) a následně využity pro vytvoření vícenásobné lineární regresní analýzy. Relevantnost jednotlivých parametrů pro oxidaci byla určena na základě datových matic získaných ve čtvrt- a poloprovozních experimentech. Vypočtená míra odstranění byla dána do vztahu s experimentálními daty pomocí lineárních regresních koeficientů. Jejich hodnota je 0,71 pro chloraci a 0,84 pro ozonaci. Vyšší předpověditelnost účinnosti ozonace je dána

jednoduchostí jejího reakčního mechanismu. 3D QSPR modely ukazují, že účinnost ozonace a chlorace spolu vzájemně souvisí. [36]

### 5.4.5 Shrnutí

Reaktivita léčiv klesá ve směru ozon-oxid chloričitý-chlor. Ozonace je při odstraňování léčiv efektivní. Chlorace je již méně efektivní, ale je třeba vzít v úvahu, že typická délka expozice během úpravy a distribuce vody je u chloru ve srovnání s ozonem delší, což částečně nebo plně kompenzuje nižší reaktivitu většiny sloučenin s chlorem a způsobuje, že stupeň oxidační přeměny kontaminantů v okamžiku, kdy se voda dostane k uživateli, je v obou oxidačních systémech podobný. Schéma na Obrázku 9 znázorňuje poločas rozkladu vybraných léčiv při oxidaci všemi třemi činidly v dávce  $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . [11]



Obrázek 9: Poločas rozkladu vybraných léčiv při oxidaci chlorem, oxidem chloričitým a ozonem [11]

## 5.5 Oxidační procesy vyvolané UV zářením

Oxidační reakce vyvolaná UV zářením neboli fotooxidační reakce je oxidační proces inicializovaný nebo katalyzovaný UV zářením. [37]

Účinnost oxidace UV zářením závisí na vlastnostech kontaminantu (kvantový výtěžek a molární absorpční koeficient) a na dávce záření (při dezinfekci se běžně používá  $400 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

Pro experiment byla použita říční voda upravená pískovou filtrací. Při použití  $400 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  UV záření bylo u sulfamethoxazolu dosaženo pouze nízké účinnosti, diclofenac byl odstraněn se střední účinností. Pro porovnání byla tatáž voda podrobena ozonaci. Dávka ozonu byla  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Dosažené výsledky byly podstatně lepší. Diclofenac a sulfamethoxazol byly zoxidovány zcela. Na základě získaných výsledků lze konstatovat, UV oxidace není pro odstraňování léčiv příliš vhodná. [11]

## 5.6 Pokročilé oxidační procesy (AOP)

Pokročilé oxidační procesy umožňují oxidaci sloučenin, u nichž jsou běžná oxidační činidla neúčinná. Oxidačním činidlem jsou OH radikály, které reagují rychle s většinou organických sloučenin. AOPs zahrnují např. kombinace UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nebo Fentonův proces.

Rychlostní konstanta reakce s OH radikály je pro některá léčiva vyšší než pro mnoho kontaminantů přítomných v pitné vodě (pesticidy, chlorovaná rozpouštědla). [11]

## 5.7 Biodegradace

Biodegradabilita je schopnost látky podléhat biochemickému rozkladu zapříčiněnému mikroorganismy. Je to jeden ze tří mechanismů umožňujících odstranění kontaminantu břehovou filtrací, umělou infiltrací nebo pomalou pískovou filtrací. [11, 34]

Biodegradabilita látek závisí na jejich vlastnostech, na druhu a fyziologickém stavu mikroorganismů a na vlastnostech prostředí (teplota, vlhkost, pH, množství huminových látek, množství hydroxidu železitého a hydroxidu manganatého). [27, 34]

Nezbytným předpokladem biodegradace je teplota vyšší jak 4 °C (při nižší teplotě je rychlost rozkladu nepatrná) a dostatečná vlhkost. [34]

T. A. Ternes et. al. [27] stanovovali podle směrnic OECD biodegradabilitu vybraných léčiv (bezafibrát, diclofenac, karbamazepin a klofibrová kyselina) v povrchové vodě (aerobní podmínky) a podzemní vodě (aerobní a anaerobní podmínky). Voda byla uměle znečištěna (10<sup>2</sup>–10<sup>5</sup> ng·l<sup>-1</sup>). Za všech tří podmínek byla léčiva persistentní. Je ale třeba vzít v úvahu, že biodegradabilita závisí na mnoha podmínkách a že směrnice OECD sice umožňují získání porovnatelných dat, ale ta nemohou být převedena na všechny přírodní podmínky.

**Břehová filtrace** (břehová infiltrace) je přirozený proces spočívající v prosakování říční vody přes písčité nebo štěrkopísčité dno a břehy do podzemní vody. **Umělá infiltrace** je proces, během něhož je surová povrchová voda či voda částečně upravená infiltrována do podzemní vody pomocí vsakovacího zařízení (např. vsakovacího vrtu). V obou případech získává voda prosakováním vlastnosti podzemní vody. **Pomalá písková filtrace** je technologický proces, během něhož je upravovaná voda filtrována přes vrstvu písku, na jejímž povrchu je biologický film. [38]

Odstranění kontaminantů během infiltrace a pomalé pískové filtrace se děje prostřednictvím tří základních procesů. Tyto procesy jsou fyzikální (filtrace, adsorpce), chemické (hydrolyza, redoxní reakce) a mikrobiologické (mikrobiologická aerobní nebo anaerobní degradace). Z této skutečnosti je zřejmé, že počet faktorů ovlivňujících účinnost odstranění kontaminantů během infiltrace je značný. [11]

Účinnost břehové filtrace byla testována v provozním měřítku, s použitím surové vody. Průchod probíhal za anaerobních podmínek. Karbamazepin a primidon půdou prošly a byly detekovány v podzemní vodě. Diclofenac v podzemní vodě detekován nebyl. Tato skutečnost souhlasí s daty získanými v jiných UPV. Doposud nebylo objasněno, zda se na odstranění diclofenacu podílí jeho adsorpční nebo biodegradační schopnosti. [27]

Další studie prokázaly, že i bezafibrát je břehovou filtrací odstraněn a nedosáhne podzemní vody. [11]

U vybraných léčiv (bezafibrát, diclofenac, karbamazepin a klofibrová kyselina) byla testována míra odstranění při průchodu vrstvou písku a štěrku. Ve všech případech bylo odstranění mizivé. [27]

## 6 SRHNUTÍ

Tabulka 12 shrnuje účinnost eliminace léčiv při úpravě vody. Do tabulky byly zahrnuty procesy, při nichž se pracovalo se surovou vodou, upravenou surovou vodou, povrchovou, podzemní a destilovanou vodou. Počáteční koncentrace léčiv byla v rozmezí  $10^{-1}$ – $10^3$   $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ . Procesy probíhaly v provozním, poloprovozním nebo čtvrtprovozním měřítku nebo se jednalo o laboratorní simulace provozního měřítka.

Tabulka 12: Účinnost eliminace léčiv při úpravě vody – procesy s vysokou účinností

| Léčivo                             | Metody s vysokou účinností |         |  |            |
|------------------------------------|----------------------------|---------|--|------------|
|                                    | Proces                     | Měřítko | $c_0$<br>( $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | Odkazy     |
| Acetaminofen                       | dezinfekce chlorem         | pr      | $10^0$                                     | [1]        |
| Cotinin                            | GAU                        | pr      | $10^1$                                     | [1]        |
| Diclofenac                         | předozone                  | lab, pr | $10^1$                                     | [27]       |
| Erythromycin- $\text{H}_2\text{O}$ | dezinfekce chlorem         | pr      | $10^0$                                     | [1]        |
|                                    | GAU                        | pr      | $10^{-1}$ – $10^0$                         | [1, 8]     |
| Fenytoin-natrium                   | GAU                        | pr      | $10^0$                                     | [8, 28]    |
| Fluoxetin                          | PAU                        | lab     | okolo 100                                  | [8]        |
| Gemfibrozil                        | GAU                        | pr      | $10^2$                                     | [8]        |
| Ibuprofen                          | GAU                        | pr      | $10^0$ – $10^1$                            | [8, 28]    |
| Karbamazepin                       | GAU                        | pr      | $10^0$ – $10^2$                            | [1, 8, 28] |
|                                    | předozone                  | lab, pr | $10^1$                                     | [27]       |
| Kofein                             | GAU                        | pr      | $10^1$ – $10^2$                            | [1, 8]     |
| Meprobamát                         | GAU                        | pr      | $10^0$                                     | [8]        |
| Oxidovaný metabolit nifedipinu     | GAU                        | pr      | $10^{-1}$                                  | [1, 28]    |
| Pentoxifyllin                      | PAU                        | lab     | $10^2$                                     | [8]        |
| Sulfamethoxazol                    | dezinfekce chlorem         | pr      | $10^1$ – $10^2$                            | [1]        |
|                                    | GAU                        | pr      | $10^0$                                     | [8]        |
| Triklósan                          | PAU                        | lab     | $10^2$                                     | [8]        |
| Trimethoprim                       | PAU                        | lab     | $10^2$                                     | [8]        |

Tabulka 12: Účinnost eliminace léčiv při úpravě vody – procesy se střední účinností

| Léčivo                             | Metody se střední účinností |           |  |        |
|------------------------------------|-----------------------------|-----------|--|--------|
|                                    | Proces                      | Měřítko   | $c_0$<br>( $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | Odkazy |
| Acetaminofen                       | čiření                      | pr        | $10^1$                                     | [1]    |
|                                    | PAU                         | lab, polo | $10^2$                                     | [8]    |
| Diazepam                           | PAU                         | lab       | $10^2$                                     | [8]    |
| Diclofenac                         | PAU                         | lab       | $10^2$                                     | [8]    |
| Erythromycin- $\text{H}_2\text{O}$ | PAU                         | lab       | $10^2$                                     | [8]    |
| Fenytoin-natrium                   | PAU                         | lab       | $10^2$                                     | [8]    |
| Gemfibrozil                        | PAU                         | lab       | $10^2$                                     | [8]    |

Tabulka 12: Účinnost eliminace léčiv při úpravě vody – procesy se střední účinností (pokračování)

| Léčivo                         | Metody se střední účinností |           |                                |        |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------|--------------------------------|--------|
|                                | Proces                      | Měřítka   | $c_0$<br>(ng·l <sup>-1</sup> ) | Odkazy |
| Hydrokodon                     | PAU                         | lab       | 10 <sup>2</sup>                | [8]    |
| Karbamazepin                   | PAU                         | lab, polo | 10 <sup>2</sup>                | [8]    |
| Kofein                         | PAU                         | lab, polo | 10 <sup>2</sup>                | [8]    |
| Meprobamát                     | PAU                         | lab       | 10 <sup>2</sup>                | [8]    |
| Naproxen                       | PAU                         | lab       | 10 <sup>2</sup>                | [8]    |
| Oxidovaný metabolit nifedipinu | čiření                      | pr        | 10 <sup>0</sup>                | [1]    |
| Sulfamethoxazol                | čiření                      | pr        | 10 <sup>1</sup>                | [1]    |
|                                | PAU                         | lab, polo | 10 <sup>2</sup>                | [8]    |

Tabulka 12: Účinnost eliminace léčiv při úpravě vody – procesy s nízkou účinností

| Léčivo                         | Metody s nízkou účinností |           |                                  |             |
|--------------------------------|---------------------------|-----------|----------------------------------|-------------|
|                                | Proces                    | Měřítka   | $c_0$<br>(ng·l <sup>-1</sup> )   | Odkazy      |
| Bezafibrát                     | čiření                    | lab       | 10 <sup>3</sup>                  | [27]        |
| Cotinin                        | čiření                    | pr        | 10 <sup>0</sup>                  | [1]         |
|                                | dezinfekce chlorem        | pr        | 10 <sup>0</sup>                  | [1]         |
| Diclofenac                     | čiření                    | lab       | 10 <sup>3</sup>                  | [27]        |
| Ibuprofen                      | čiření                    | pr        | 10 <sup>1</sup>                  | [28]        |
|                                | PAU                       | lab, polo | 10 <sup>2</sup>                  | [8]         |
|                                | UF                        | pr        | 10 <sup>1</sup>                  | [28]        |
| Karbamazepin                   | čiření                    | pr, lab   | 10 <sup>0</sup> –10 <sup>3</sup> | [1, 27, 28] |
|                                | dezinfekce chlorem        | pr        | 10 <sup>2</sup>                  | [1]         |
|                                | UF                        | pr        | 10 <sup>0</sup>                  | [28]        |
| Klofibrová kyselina            | čiření                    | lab       | 10 <sup>3</sup>                  | [27]        |
|                                | předozonace               | lab       | –                                | [27]        |
| Kofein                         | čiření                    | pr        | 10 <sup>1</sup> –10 <sup>2</sup> | [1, 28]     |
|                                | dezinfekce chlorem        | pr        | 10 <sup>2</sup>                  | [1]         |
|                                | UF                        | pr        | 10 <sup>1</sup>                  | [28]        |
| Oxidovaný metabolit nifedipinu | dezinfekce chlorem        | pr        | 10 <sup>-1</sup>                 | [1]         |
| Primidon                       | čiření                    | lab       | 10 <sup>3</sup>                  | [27]        |

pr = provozní měřítka, polo = poloprovozní měřítka, lab = laboratorní simulace provozního měřítka

Používání úpravárenských technologií odstraňujících organické látky má hned dva přínosy. Zřejmým přínosem je snížení koncentrace kontaminantů. Snížení koncentrace organických kontaminantů ale zároveň znamená snížení koncentrace prekurzorů vedlejších produktů

desinfekce vody, které jsou v pitné vodě nežádoucí. Na druhou stranu při úpravě dochází k zkoncentrování látek a vzniká odpad, který by mohl být toxický. A tento odpad je třeba správně zlikvidovat. Navíc mnoho úpravárenských procesů je energeticky náročných. To vše je třeba vzít do úvahy a zvážit, zda výhody plynoucí z odstranění nepatrných koncentrací organických mikropolutantů z pitné vody vykompenzují environmentální zátěž, kterou tato eliminace představuje. [8]

## 7 PŘEHLED DISKUTOVANÝCH MIKROPOLUTNTŮ

Tabulka 13: Přehled mikropolutantů diskutovaných v tomto dokumentu

| Název                         | Registrační číslo CAS | Druh léčiva                          |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| Acetaminofen                  | 103-90-2              | antipyretikum                        |
| Acetylsalicylová kyselina     | 50-78-2               | antiflogistikum                      |
| Amitriptylin                  | 50-48-6               | antidepresivum                       |
| Amoxicillin                   | 26787-78-0            | antibiotikum                         |
| Ampicillin                    | 69-53-4               | antibiotikum                         |
| Androst-4-en-3,17-dion        | 63-05-8               | hormon                               |
| Anhydrochlortetracyklin       | –                     | degradační produkt chlortetracyklinu |
| Anhydrotetracyklin            | 4496-85-9             | degradační produkt tetracyklinu      |
| Azithromycin                  | 83905-01-5            | antibiotikum                         |
| Bezafibrát                    | 41859-67-0            | antihyperlipidemikum                 |
| Cefotaxim                     | 63527-52-6            | antibiotikum                         |
| Cimetidin                     | 51481-61-9            | antacidum                            |
| Ciprofloxacin                 | 85721-33-1            | antibiotikum                         |
| Clenbuterol                   | 37148-27-9            | sympatomimetikum                     |
| Clinaproxacin                 | 105956-97-6           | antibiotikum                         |
| Cloxacillin                   | 61-72-3               | antibiotikum                         |
| Cotinin                       | 486-56-6              | metabolit nikotinu                   |
| Demeclocyklin                 | 127-33-3              | antibiotikum                         |
| Diazepam                      | 439-14-5              | sedativum, anxiolytikum              |
| Diclofenac                    | 15307-86-5            | antiflogistikum                      |
| Diethylstilbestrol            | 56-53-1               | estrogenní steroid                   |
| Difenhydramin                 | 58-73-1               | antihistaminikum                     |
| Diltiazem                     | 42399-41-7            | antihypertonikum                     |
| 1,7-dimethylxanthin           | 611-59-6              | metabolit kofeinu                    |
| Doxepin                       | 1668-19-5             | antidepresivum                       |
| Doxycyklin                    | 564-25-0              | antibiotikum                         |
| Enrofloxacin                  | 93106-60-6            | antibiotikum                         |
| Erythromycin                  | 114-07-8              | antibiotikum                         |
| Erythromycin-H <sub>2</sub> O | –                     | metabolit erythromycinu              |
| Estradiol                     | 50-28-2               | estrogenní steroid                   |
| Estron                        | 53-16-7               | estrogenní steroid                   |
| Fenacetin                     | 62-44-2               | analgetikum                          |
| Fenazon                       | 60-80-0               | analgetikum                          |
| Fenofibrát                    | 49562-28-9            | antihyperlipidemikum                 |
| Fenytoin-natrium              | 630-93-3              | antileptikum                         |
| Flumequin                     | 42835-25-6            | antibiotikum                         |
| Fluoxetin                     | 54910-89-3            | antidepresivum                       |
| Gemfibrozil                   | 25812-30-0            | antihyperlipidemikum                 |
| Gentisová kyselina            | 490-79-9              | metabolit acetylsalicylové kyseliny  |
| Hydrokodon                    | 125-29-1              | derivát morfinu                      |

Tabulka 13: Přehled mikropolutantů diskutovaných v tomto dokumentu (pokračování)

| Název                          | Registrační číslo CAS | Druh léčiva  |
|--------------------------------|-----------------------|--|
| Chlortetracyklin               | 57-62-5               | antibiotikum   |
| Cholesterol                    | 57-88-5               | rostlinný steroid  |
| Ibuprofen                      | 15687-27-1            | antiflogistikum, analgetikum                               |
| Imipramin                      | 50-49-7               | antidepresivum   |
| Karbadox                       | 6804-07-5             | antibiotikum   |
| Karbamazepin                   | 298-46-4              | antikonvulzivum  |
| Ketoprofen                     | 22071-15-4            | antiflogistikum  |
| Klofibrát                      | 637-07-0              | antihyperlipidemikum                                       |
| Klofibrová kyselina            | 882-09-7              | metabolit řady léků na snížení hladiny cholesterolu v krvi |
| Kodein                         | 76-57-3               | analgetikum  |
| Kofein                         | 58-08-2               | stimulant  |
| Lincomycin                     | 154-21-2              | antibiotikum   |
| Lomefloxacin                   | 98079-51-7            | antibiotikum   |
| Meprobamát                     | 57-53-4               | anxiolytikum   |
| Methotrexát                    | 59-05-2               | antibiotikum   |
| Methylester ibuprofenu         | –                     | –  |
| Minocyklin                     | 10118-90-8            | antibiotikum   |
| N-methylfenacetin              | 7298-73-9             | metabolit fenacetinu                                       |
| Naproxen                       | 22204-53-1            | antiflogistikum  |
| Nordiazepam                    | 1088-11-5             | metabolit diazepamu  |
| Norfloxacin                    | 70458-96-7            | antibiotikum   |
| Ofloxacin                      | 82419-36-1            | antibiotikum   |
| Ormetoprim                     | 6981-18-6             | antibiotikum   |
| Oestriol                       | 50-27-1               | estrogenní steroid   |
| Oxacillin                      | 66-79-5               | antibiotikum   |
| Oxidovaný metabolit nifedipinu | 67035-22-7            | metabolit nifedipinu                                       |
| Oxolinová kyselina             | 14698-29-4            | antibiotikum   |
| Oxytetracyklin                 | 79-57-2               | antibiotikum   |
| Penicilin G                    | 61-33-6               | antibiotikum   |
| Penicilin V                    | 87-08-1               | antibiotikum   |
| Pentoxifyllin                  | 6493-05-6             | zlepšuje průtok krve cévami                                |
| Primidon                       | 144-11-6              | antileptikum   |
| Propyfenazon                   | 479-92-5              | analgetikum  |
| Ranitidin                      | 66357-35-5            | antacidum  |
| Roxithromycin                  | 80214-83-1            | antibiotikum   |
| Salicylová kyselina            | 69-72-7               | metabolit acetylsalicylové kyseliny                        |
| Salbutamol                     | 18559-94-9            | antiastmatikum   |
| Sarafloxacin                   | 98105-99-8            | antibiotikum   |
| Sulfadiazin                    | 68-35-9               | antibiotikum   |
| Sulfadimethoxin                | 122-11-2              | antibiotikum   |

Tabulka 13: Přehled mikropolutantů diskutovaných v tomto dokumentu (pokračování)

| Název                                | Registrační číslo CAS | Druh léčiva                     |
|--------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Sulfadimidin                         | 57-68-1               | antibiotikum                    |
| Sulfachlorpyridazin                  | 80-32-0               | antibiotikum                    |
| Sulfamerazin                         | 127-79-7              | antibiotikum                    |
| Sulfamethizol                        | 144-82-1              | antibiotikum                    |
| Sulfamethoxazol                      | 723-46-6              | antibiotikum                    |
| Sulfathiazol                         | 72-14-0               | antibiotikum                    |
| Terbutalin                           | 23031-25-6            | sympatomimetikum                |
| Tetracyklin                          | 60-54-8               | antibiotikum                    |
| Thiabendazol                         | 148-79-8              | anthelmintikum                  |
| Triklosan                            | 3380-34-5             | antiseptikum                    |
| Trimethoprim                         | 738-70-5              | antibiotikum                    |
| Tylosin                              | 1401-69-0             | antibiotikum                    |
| Virginiamycin                        | 21411-53-0            | antibiotikum                    |
| Warfarin                             | 81-81-2               | antikoagulant                   |
| 17 $\alpha$ -ethinylestradiol        | 57-63-6               | hormon                          |
| 5- $\beta$ -cholestan-3- $\beta$ -ol | 360-68-9              | přírodně se vyskytující steroid |
| $\beta$ -sitosterol                  | 83-46-5               | rostlinný steroid               |
| $\beta$ -stigmastanol                | 19466-47-8            | rostlinný steroid               |

[2, 5 až 7, 12 až 14, 26, 28, 39 až 52]

## 8 ZÁVĚR

V práci jsou soustředěny poznatky, získané z dostupných informačních zdrojů, o výskytu léčiv, hormonů, steroidů a jejich reziduí ve zdrojích pitné vody a o účinnosti různých technologických postupů úpravy vody při jejich eliminaci. Použitá literatura a další informační zdroje dokumentují, že ve zdrojích pitné vody se sledované látky vyskytují v řádu jednotek až stovek  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ , ojediněle v řádu jednotek  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Vzdor tomu, že se jedná o koncentrace relativně velmi malé, je třeba situaci věnovat pozornost, protože problematika ohrožení lidského zdraví v důsledku expozice těmito látkám z pitné vody není dosud zcela objasněna.

Účinnost úpravárenského procesu při odstraňování konkrétních látek dané skupiny je nepochybně závislá na jejich fyzikálně-chemických vlastnostech. Mnoho léčiv má nízkou molární hmotnost, je netěkavých, polárních a dobře rozpustných ve vodě. Některá léčiva jsou ve vodním prostředí perzistentní. Z dostupné odborné literatury vyplývá, že za procesy účinně odstraňující léčiva lze označit adsorpci na aktivní uhlí, nanofiltraci, reverzní osmózu a ozonaci [5, 8, 11, 27, 28]. U některých léčiv je efektivní i oxidace chlorem [5]. Jako účinné se v daném směru jeví i pokročilé oxidační procesy [11]. Čiření, ultrafiltrace a UV oxidace se vykazují naopak nízkou účinností [5, 11, 27, 28].

## 9 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] LORAINÉ, G. A., PETTIGROVE, M. E.: Seasonal Variations in Concentrations of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Drinking Water and Reclaimed Wastewater in Southern California. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*. 2006, vol. 40, no. 3, s. 687-695. Dostupný z WWW: <[www.acs.org](http://www.acs.org)>.
- [2] LOOS, R., et al.: Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylfenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007, vol. 387, no. 4, s. 1469-1478. Dostupný z WWW: <[www.springer.com](http://www.springer.com)>.
- [3] WEBB, S., et al.: Indict human exposure to pharmaceuticals via drinking water. *Toxicology Letters*. May 15 2003, vol. 142, is. 3, s. 157-167. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.
- [4] COLLIER, A. C.: Pharmaceutical Contaminants in Potable Water: Potencial Concerns for Pregnant Women and Children. *EkoHealth*. 2007, vol. 4, s. 164-171.
- [5] STACKELBERG, P. E., et al.: Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*. 15 May 2007, vol. 377, is. 2 – 3, s. 255-272. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.
- [6] FOCAZIO, M. J., et al.: A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States – II) Untreated drinking water sources. *Science of The Total Environment*. 2008, vol. 402, s. 201-216. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.
- [7] RABIET, M., et al.: Consequences of Treated Water Recycling as Regards Pharmaceuticals and Drugs in Surface and Ground Waters of a Medium-Sized Mediterranean Catchment. *Environmental Science & Technology*. 2006, vol. 40, no. 17, s. 5282-5288.
- [8] SNYDER, S. A., et al.: Role of membranes and activated carbon in removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*. 2007, vol. 202, s. 156-181.
- [9] WEB EASY PROFESSIONAL V COMMUNICATIONS. *WSU Students Report: LIFE DOWN THE DRAIN - Pharmaceuticals and Personal Care* [online]. c2009 [cit. 2009-05-09]. Dostupný z WWW: <[http://www.campusecology.wsu.edu/page\\_055.htm](http://www.campusecology.wsu.edu/page_055.htm)>.
- [10] *Bezpečnost potravin : A-Z slovník pro spotřebitele* [online]. c2008 [cit. 2009-05-09]. Dostupný z WWW: <<http://www.agronavigator.cz/az/vis.aspx?id=92116>>.
- [11] TERNES, T. A., JOSS, A.: *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances : the challenge of Micropollutants in Urban Water Management*. [s.l.] : IWA Publishing, 2006. 453 s. Dostupný z WWW: <[http://books.google.cz/books?id=X9Sb4mVGF-oC&dq=pharmaceuticals+water&source=gbs\\_summary\\_s&cad=0](http://books.google.cz/books?id=X9Sb4mVGF-oC&dq=pharmaceuticals+water&source=gbs_summary_s&cad=0)>. ISBN 1843390930.
- [12] *EuroChem : Professional Chemistry Guide* [online]. EuroChem Group Portals, c2002-2008 [cit. 2008-08-08]. Dostupný z WWW: <[www.eurochem.cz](http://www.eurochem.cz)>.
- [13] KATSUKI, K., et al.: Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs). *Journal of Membrane Science*. 2004, vol. 245, s. 71-78.
- [14] YOON, Y., et al.: Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*. 2007, vol. 202, s. 16-23.

- [15] HRAZDIL, J.: *NORMY.biz : Seznam technických norem (ČSN)* [online]. c2009 [cit. 2009-04-26]. Dostupný z WWW: <<http://seznam.normy.biz/>>.
- [16] CHURÁČEK, J., et al.: *Nové trendy v teorii a instrumentaci vybraných analytických metod*. Redaktorka publikace Ing. Jitka Zýkáňová. 1. vyd. Praha : Akademie věd České republiky, 1993. 388 s. ISBN 80-200-0010-0.
- [17] HASAL, P., et al.: *Chemické inženýrství I*. 2nd ed. Praha : VŠCHT Praha, 2007. P. 065. ISBN 978-80-7080-002-7.
- [18] KLOUDA, P.: *Moderní analytické metody*. 2. upr. dopl. vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [19] CHURÁČEK, J., KOTRLÝ, S.: *Analytická chemie II*. Odpovědný redaktor Josef Panchartek. 1. vyd. Pardubice : [s.n.], 1983. 189 s.
- [20] SOLIMAN, M. A., PEDERSEN, J. A., SUFFET, I. H.: Rapid gas chromatography-mass spectrometry screening method for human pharmaceuticals, hormones, antioxidants and plasticizers in water. *Journal of Chromatography A*. 2004, vol. 1029, s. 223-237.
- [21] TERNES, T.A.: Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2001, vol. 20, s. 419-434.
- [22] HEBERER, T. et al.: Detection of drugs and drug metabolites in ground water samples of a drinking water treatment plant. *Fresenius Environmental Bulletin*. 1997, vol. 6, s. 438-443.
- [23] REDDERSEN, K., HEBERER, T.: Multi-compound for the detection of pharmaceutical residues in various waters applying solid phase extraction (SPE) and gas chromatography with mass spectrometric (GC-MS) detection. *Journal of Separation Science*. 2003, vol. 26, s. 1443-1450.
- [24] HEBERER, T.: Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*. 2002, vol. 131, s. 5-17. Dostupný z WWW: <[www.elsevier.com](http://www.elsevier.com)>.
- [25] VIENO, N. M., TUHKANEN, T., KRONBERG, L.: Seasonal Variations in the Occurrence of Pharmaceuticals in Effluents from a Sewage Treatment Plant and in the Recipient Water. *Environmental Science & Technology*. 2005, vol. 39, no. 21, s. 8220-8226. Dostupný z WWW: <[www.pubs.acs.org](http://www.pubs.acs.org)>.
- [26] BOYD, G. R., et al.: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *The Science of The Total Environment*. 20 July 2003, vol. 311, is. 1-3, s. 135-149. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.
- [27] TERNES, T. A., et al.: Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology*. 2002, vol. 36, no. 17, s. 3855-3863. Dostupný z WWW: <[www.pubs.acs.org](http://www.pubs.acs.org)>.
- [28] SANG, D. K., et al.: Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*. 2007, vol. 41, is. 5, s. 1013-1021. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.
- [29] HUA, W., BENNETT, E. R., LETCHER, R. J.: Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicides in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. *Water Research*. 2006, vol. 40, s. 2259-2266. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.

- [30] HEBERER, T., et al.: Detection of drugs and drug metabolites in groundwater samples of a drinking water treatment plant. *Fresenius' Environmental Bulletin*. 1997, vol. 3, s. 438-443.
- [31] *Pharmaceuticals in the Environment : Sources, Fate, Effect and Risks*. Editor Klaus Kümmerer. 2nd illustrated edition. [s.l.] : [s.n.], 2004. 527 s. Dostupný z WWW: <[http://books.google.com/books?id=A3GQsHZCmidsC&hl=cs&source=gbs\\_summary\\_s&cad=0](http://books.google.com/books?id=A3GQsHZCmidsC&hl=cs&source=gbs_summary_s&cad=0)>. ISBN 3540213422.
- [32] TUČEK, F., CHUDOBA, J., KONÍČEK, Z.: *Základní procesy a výpočty v technologii vody*. Odpovědná redaktorka Eva Hugová. 1. vyd. [s.l.] : SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1977. 496 s.
- [33] ŽÁČEK, L.: *Technologie úpravy vody*. 1. vyd. [s.l.] : Nakladatelství VUTINIUM, 1998. 68 s. ISBN 80-214-1257-7.
- [34] TÖLGYESSY, J., PLATRLK, M.: *Technológia vody, ovzdušia a tuhých odpadov*. 1. vyd. [s.l.] : Vydavateľstvo STU Bratislava, 1994. 283 s. ISBN 80-227-0465-2.
- [35] Iontosorb. *Sorbenty IONTOSORB* [online]. c1999-2008 , Poslední doplnění Web stránky: 01. ledna 2008 [cit. 2009-05-10]. Dostupný z WWW: <<http://www.iontosorb.cz/cz/rady.htm>>.
- [36] LEI, H., SNYDER, S. A.: 3D QSPR models for the removal of trace organic contaminants by ozone and free chlorine. *Water Research*. 2007, vol. 41, s. 4051-4060. Dostupný z WWW: <[www.elsevier.com](http://www.elsevier.com)>.
- [37] DUCHÁČEK , V.: *Základní pojmy z chemie a technologie polymerů, jejich mezinárodní zkratky a obchodní názvy* . 1. vyd. [s.l.] : [s.n.], 1999. 56 s. Dostupný z WWW: <[http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid\\_isbn-80-7080-265-0/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid_isbn-80-7080-265-0/)>. ISBN 80-7080-265-0.
- [38] AMBROŽOVÁ, J.: *Aplikovaná a technická hydrobiologie*. 2. vyd. [s.l.] : [s.n.], 2003. 226 s. Dostupný z WWW: <[http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid\\_isbn-80-7080-521-8/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid_isbn-80-7080-521-8/)>. ISBN 978-80-7080-521-3.
- [39] RAY, Ch., MELIN, G., LINSKY, R. B.: *Riverbankfiltration : improving source-water quality*. [s.l.] : [s.n.], 2004. 394 s.
- [40] HINIE, S.: *Látky pro léčbu poruch metabolismu lipidů* [online]. c2007 [cit. 2008-08-22]. Dostupný z WWW: <[http://www.medicabaze.cz/index.php?sec=term\\_detail&termId=332&tname=L%C3%A1tky+pro+1%C3%A9%C4%8Dbu+poruch+metabolismu+lipid%C5%AF](http://www.medicabaze.cz/index.php?sec=term_detail&termId=332&tname=L%C3%A1tky+pro+1%C3%A9%C4%8Dbu+poruch+metabolismu+lipid%C5%AF)>.
- [41] SOVADINOVÁ, I.: *Nuclear receptor mediated-toxicity of xenobiotics*. [s.l.], 2006. 62 s. Práce byla obhájena 1. 11. 2006 na Přírodovědecké fakultě Masarykovy university v Brně. Vedoucí dizertační práce doc. Mgr. Luděk Bláha, Ph.D. Dostupný z WWW: <[http://is.muni.cz/th/12052/prif\\_d/Text\\_prace.pdf](http://is.muni.cz/th/12052/prif_d/Text_prace.pdf)>.
- [42] *Encyklopedie volně prodejných léků : Triklisan* [online]. Panax Co., c2006 [cit. 2008-08-16]. Text v češtině. Dostupný z WWW: <<http://otc.medicina.cz/index.pl?i=6&l=14&uclat=D08AE04>>.
- [43] *Diazepam* [online]. [2008] , Stránka byla naposledy editována 30. 6. 2008 v 22:04. [cit. 2008-08-10]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Diazepam>>.
- [44] *Doxepin : from Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. [2008] , This page was last modified on 30 July 2008, at 07:33 [cit. 2008-08-11]. Dostupný z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Doxepin>>.

- [45] *Bezafibrate* : from *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. [2008] , This page was last modified on 8 August 2008, at 21:28. [cit. 2008-08-20]. Dostupný z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Bezafibrate>>.
- [46] *Ofloxacin* : from *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. [2008] , This page was last modified on 15 August 2008, at 22:16. [cit. 2008-08-29]. Dostupný z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Ofloxacin>>.
- [47] *Phenytoin* : from *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. [2008] , This page was last modified on 30 October 2008, at 01:21. [cit. 2008-11-10]. Dostupný z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Phenytoin>>.
- [48] LÜLLMANN, H., et al.: *Farmakologie a toxikologie : překlad 15., zcela přepracované vydání*. [s.l.] : Grada Publishing a.s., 2004. 725 s. ISBN 8024708361.
- [49] *Phenazone* : from *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. [2008] , This page was last modified on 12 November 2008, at 23:54. [cit. 2008-11-13]. Dostupný z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Phenazone>>.
- [50] VÍTOVEC, J., et al.: *Farmakoterapie kardiovaskulárních onemocnění : druhé, přepracované a doplněné vydání*. 2. přepracované a doplněné vyd. [s.l.] : Grada Publishing, 2004. 248 s. ISBN 80-247-0866-3.
- [51] *LookChem* : *Look for Chemicals* [online]. c2008 [cit. 2008-05-09]. Dostupný z WWW: <<http://www.lookchem.com/cas-729/7298-73-9.html>>.
- [52] HEBERER, T.: Occurrence, fate, and removal of pharmaceuticals residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*. 2002, vol. 131, is. 1-2, s. 5-17. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.

## 10 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

|         |  |
|---------|--|
| AOP     | advanced oxidation processes, pokročilé oxidační procesy   |
| APCI    | atmospheric pressure chemical ionization, chemická ionizace za atmosférického tlaku                              |
| APPI    | atmospheric pressure photoionization, fotoionizace za atmosférického tlaku                                       |
| CE      | celoživotní expozice   |
| CI      | chemical ionization, chemická ionizace   |
| CLLE    | continous liquid-liquid extraction, kontinuální extrakce kapalina-kapalina                                       |
| ČOV     | čistírna odpadních vod   |
| DE      | denní expozice   |
| DOC     | diluted organic carbon, rozpuštěný organický uhlík   |
| ECD     | electron capture detector, detektor elektronového záhytu   |
| EDCs    | endocrine-disrupting compounds, endokrinní disruptory  |
| EI      | electron ionization, elektronová ionizace  |
| ESI     | electro-spray ionization, ionizace elektrosprejem  |
| FID     | flame ionization detector, plamenově ionizační detektor  |
| GAU     | granulované aktivní uhlí   |
| GC      | gas chromatography, plynová chromatografie   |
| GPC     | gel permeation chromatography, gelová permeační chromatografie   |
| HPLC    | high performance liquid chromatography, vysokoúčinná kapalinová chromatografie                                   |
| LC      | liquid chromatography, kapalinová chromatografie   |
| LLC     | liquid-liquid chromatography, kapalinová rozdělovací chromatografie  |
| LLE     | liquid-liquid extraction, extrakce kapalina-kapalina   |
| LOD     | limit of detection, mez detekce  |
| LOQ     | limit of quantification, mez stanovitelnosti   |
| MASE    | microwave assisted solvent extraction, mikrovlnná extrakce   |
| MDTD    | minimální denní terapeutická dávka   |
| MF      | mikrofiltrace  |
| MK      | maximální koncentrace  |
| MS      | mass spectrometry, hmotnostní spektrometrie  |
| MS-MS   | tandem mass spectrometer, tandemový hmotnostní detektor  |
| NF      | nanofiltrace   |
| NOM     | natural organic matter, přírodní organické látky   |
| PACU    | práškové aktivní uhlí  |
| PCB     | polychlorované bifenylly   |
| PD      | počet dní  |
| PPCPs   | pharmaceuticals and personal care products   |
| PSE     | pressurized solvent extraction, tlaková extrakce rozpouštědlem   |
| RO      | reverzní osmóza  |
| RP-HPLC | reverse-phase high-performance liquid chromatography, vysokoúčinná kapalinová chromatografie s obrácenými fázemi |
| SFE     | supercritical fluid extraction, nadkritická fluidní extrakce   |
| SPE     | solid-phase extraction, extrakce tuhou fází  |
| UF      | ultrafiltrace  |

|                 |   |
|-----------------|---|
| UPV             | úpravna pitné vody  |
| USE             | ultrasonic extraction, extrakce v ultrazvukové lázni  |
| $a$             | naadsorbované množství látky  |
| $c$             | průměrná koncentrace látky na odtoku z daného procesu (účinnost eliminace), rovnovážná koncentrace látky v roztoku (adsorpce) |
| $c_0$           | průměrná koncentrace látky na přítoku do daného procesu (účinnost eliminace), počáteční koncentrace                           |
| $\frac{c}{c_0}$ | relativní koncentrace   |
| $K$             | parametr Freundlichovy rovnice adsorpční izotermy   |
| $m$             | hmotnost adsorbentu   |
| $n$             | parametr Freundlichovy rovnice adsorpční izotermy   |
| $\eta$          | účinnost eliminace  |

## **11 SEZNAM PŘÍLOH**

1. Příloha č. 1 – Podrobnější informace o výsledcích některých studií zabývajících se výskytem léčiv ve zdrojích pitné vody

## 12 PŘÍLOHA Č. 1

Tabulka 1: 74 zdrojů (povrchová a podzemní voda) v USA. Zdroj využívá jedna rodina až více než 8 mil lidí. Vzorky byly odebrány v létě 2001. Studie byla zveřejněna v roce 2008. [6]

| Léčiva nebo jejich rezidua     | n  | Procentuální množství zdrojů, v nichž bylo léčivo detekováno | LOQ ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | MSK ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | AM |
|--------------------------------|----|--|---|---|----|
| Acetaminofen                   | 74 | 8,1  | 0,009                                   | 0,16                                    | A  |
| Azithromycin                   | 74 | 1,4  | 0,023                                   | 0,029                                   | A  |
| Cimetidin                      | 74 | 0  | 0,007                                   | ND                                      | A  |
| Ciprofloxacin                  | 73 | 1,4  | 0,02                                    | 0,03                                    | B  |
| Cotinin                        | 74 | 35,1   | 0,023                                   | 0,10                                    | A  |
| Demeclocyklin                  | 73 | 0  | 0,05                                    | ND                                      | B  |
| Difenhydramin                  | 74 | 5,4  | 0,01                                    | 0,023                                   | A  |
| Diltiazem                      | 74 | 1,4  | 0,012                                   | < LOQ                                   | A  |
| 1,7-dimethylxanthin            | 73 | 23,0   | 0,018                                   | 0,30                                    | A  |
| Doxycyklin                     | 73 | 0  | 0,1                                     | ND                                      | B  |
| Enrofloxacin                   | 73 | 6,8  | 0,02                                    | 0,04                                    | B  |
| Erythromycin-H <sub>2</sub> O  | 73 | 8,1  | 0,05                                    | 0,3                                     | B  |
| Fluoxetin                      | 74 | 1,4  | 0,018                                   | < LOQ                                   | A  |
| Gemfibrozil                    | 74 | 0  | 0,015                                   | ND                                      | A  |
| Chlortetracyklin               | 73 | 0  | 0,05                                    | ND                                      | B  |
| Ibuprofen                      | 74 | 1,4  | 0,018                                   | 0,27                                    | A  |
| Karbadox                       | 73 | 0  | 0,1                                     | ND                                      | B  |
| Karbamazepin                   | 74 | 21,6   | 0,011                                   | 0,19                                    | A  |
| Kodein                         | 74 | 2,7  | 0,24                                    | < LOQ                                   | A  |
| Kofein                         | 74 | 7,5  | 0,014                                   | 0,27                                    | A  |
| Lincomycin                     | 73 | 0  | 0,05                                    | ND                                      | B  |
| Methotrexát                    | 73 | 0  | 0,05                                    | ND                                      | B  |
| Minocyklin                     | 73 | 0  | 0,05                                    | ND                                      | B  |
| Norfloxacin                    | 73 | 0  | 0,02                                    | ND                                      | B  |
| Oxidovaný metabolit nifedipinu | 74 | 4,1  | 0,01                                    | 0,019                                   | A  |
| Oxytetracyklin                 | 73 | 0  | 0,1                                     | ND                                      | B  |
| Ranitidin                      | 74 | 0  | 0,01                                    | ND                                      | A  |
| Roxithromycin                  | 73 | 0  | 0,03                                    | ND                                      | B  |
| Salbutamol                     | 74 | 0  | 0,029                                   | ND                                      | A  |
| Sarafloxacin                   | 73 | 1,4  | 0,02                                    | 0,02                                    | B  |
| Sulfadimethoxin                | 72 | 0  | 0,05                                    | ND                                      | B  |
| Sulfadimidin                   | 73 | 0  | 0,05                                    | ND                                      | B  |
| Sulfamerazin                   | 73 | 0  | 0,05                                    | ND                                      | B  |
| Sulfamethizol                  | 73 | 0  | 0,05                                    | ND                                      | B  |
| Sulfamethoxazol                | 74 | 2,7  | 0,023                                   | NK                                      | A  |
| Sulfathiazol                   | 73 | 0  | 0,1                                     | ND                                      | B  |
| Tetracyklin                    | 73 | 0  | 0,05                                    | ND                                      | B  |

Tabulka 1: 74 zdrojů (povrchová a podzemní voda) v USA. Zdroj využívá jedna rodina až více než 8 mil lidí. Vzorky byly odebrány v létě 2001. Studie byla zveřejněna v roce 2008. (pokračování) [6]

| Léčiva nebo jejich rezidua | n  | Procentuální množství zdrojů, v nichž bylo léčivo detekováno | LOQ ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | MK ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | AM |
|----------------------------|----|--|---|--|----|
| Trimethoprim               | 71 | 6,8  | 0,014                                   | 0,02                                   | A  |
| Tylosin                    | 73 | 0  | 0,05                                    | ND                                     | B  |
| Virginiamycin              | 73 | 0  | 0,1                                     | ND                                     | B  |
| Warfarin                   | 74 | 0  | 0,001                                   | ND                                     | A  |

A = SPE + RP-HPLC, AM = analytická metoda, B = SPE + LC/MS, C = LLE + GS/MS, LOQ = mez stanovitelnosti, MK = maximální stanovená koncentrace, n = počet zdrojů pitné vody, ve kterých bylo dané léčivo stanovováno

Tabulka 2: Řeka Colorado + California State Water Project (povrchová a podzemní voda) (dva hlavní zdroje pitné vody pro Jižní Kalifornii – 18 mil. obyv.) – 4 úpravy pitné vody, Kalifornie, USA. Vzorky byly odebírány v období srpen 2001 – červen 2002. Studie byla zveřejněna v roce 2006. [1]

| Léčiva nebo jejich rezidua | n | LOD [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ] | SK ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) |      |        |                        |                        | AM |
|----------------------------|---|---|--|------|--------|------------------------|------------------------|----|
|                            |   |   | min                                    | max  | $\Phi$ | $\Phi$ v suchém období | $\Phi$ v mokřém období |    |
| Ibuprofen                  | 1 | 0,28                                    | 5,85                                   |      |        | 5,85                   | ND                     | A  |
| Klofibrát                  | 2 | 0,055                                   | 0,26                                   | 0,90 | 0,58   | 0,58                   | ND                     |    |
| Klofibrová kys.            | 1 | 0,13                                    | 0,63                                   |      |        | 0,63                   | ND                     |    |
| Methylester ibuprofenu     | 1 | 0,11                                    | 9,22                                   |      |        | 9,22                   | ND                     |    |
| Triklosan                  | 1 | 0,125                                   | 0,734                                  |      |        | 0,73                   | ND                     |    |

A = SPE + GC/MS, AM = analytická metoda, n = počet vzorků, v nichž bylo léčivo stanoveno (celkový počet vzorků byl 13), LOD = mez detekce, ND = nedetekováno, SK = stanovená koncentrace

suché období...srpen–listopad 2001

mokré období...leden–červen 2002

Tabulka 3: Řeka Mississippi – úpravna pitné vody Jefferson Parish East Bank, Louisiana, USA. Vzorky byly odebrány v období září – listopad 2001. Studie byla zveřejněna v roce 2003. [26]

| Léčiva nebo jejich rezidua | LOD ( $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | SK ( $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ) |    | AM          |
|----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|----|-------------|
| Fluoxetin                  | 25,4                                  | ND                                   | ND | SPE + GC/MS |
| Ibuprofen                  | 2,6                                   | ND                                   | ND |             |
| Klofibrová kyselina        | 0,8                                   | ND                                   | ND |             |

Tabulka 3: Řeka Mississippi – úpravna pitné vody Jefferson Parish East Bank, Louisiana, USA. Vzorky byly odebrány v období září – listopad 2001. Studie byla zveřejněna v roce 2003. (pokračování) [26]

| Léčiva nebo jejich rezidua | LOD (ng·l <sup>-1</sup> ) | SK (ng·l <sup>-1</sup> ) |    | AM          |
|----------------------------|---------------------------|--------------------------|----|-------------|
| Naproxen                   | 0,4                       | 64                       | 65 | SPE + GC/MS |
| Triklosan                  | 0,2                       | ND                       | ND |             |

AM = analytická metoda, ND = nedetekováno, LOD = mez detekce, SK = stanovená koncentrace

Tabulka 413: Řeka Detroit – úpravna pitné vody A.H. Weeks, Ontario, Kanada. Vzorky byly odebrány v lednu 2002. Studie byla zveřejněna v roce 2003. [26]

| Léčiva nebo jejich rezidua | LOD (ng·l <sup>-1</sup> ) | SK (ng·l <sup>-1</sup> ) | AM          |
|----------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------|
| Fluoxetin                  | 25,8                      | ND                       | SPE + GC/MS |
| Ibuprofen                  | 3,5                       | ND                       |             |
| Klofibrová kyselina        | 0,6                       | 103                      |             |
| Naproxen                   | 0,4                       | 63                       |             |
| Triklosan                  | 0,2                       | ND                       |             |

AM = analytická metoda, LOD = mez detekce, ND = nedetekováno, SK = stanovená koncentrace

Tabulka 5: Jižní část jezera Maggiore, Itálie. Vzorky byly odebrány v období únor – duben 2006. Studie byla zveřejněna v roce 2007. [2]

| Léčiva nebo jejich rezidua | n | LOD (ng·l <sup>-1</sup> ) | SK (ng·l <sup>-1</sup> ) |     |               | AM                   |
|----------------------------|---|---------------------------|--------------------------|-----|---------------|----------------------|
|                            |   |                           | min                      | max | $\Phi \pm SO$ |                      |
| Bezafibrát                 | 8 | 0,1                       | 0,3                      | 1,2 | $0,7 \pm 0,3$ | SPE<br>+<br>LC/MS-MS |
| Ciprofloxacin              | 0 | 2                         | NK                       |     |               |                      |
| Diclofenac                 | 2 | 0,3                       | ND                       | 1,6 | $1,4 \pm 0,2$ |                      |
| Enrofloxacin               | 0 | 1                         | NK                       |     |               |                      |
| Erythromycin               | 0 | 0,2                       | NK                       |     |               |                      |
| Gemfibrozil                | 8 | 0,05                      | 0,2                      | 1,7 | $0,7 \pm 0,5$ |                      |
| Ibuprofen                  | 3 | 0,1                       | ND                       | 1,6 | $1,2 \pm 0,6$ |                      |
| Karbamazepin               | 8 | 0,1                       | 2,4                      | 9,3 | $6,4 \pm 2,3$ |                      |
| Kofein                     | 8 | 5                         | 23                       | 124 | $58 \pm 33$   |                      |
| Roxithromycin              | 0 | 0,1                       | NK                       |     |               |                      |
| Sarafloxacin               | 0 | 0,3                       | NK                       |     |               |                      |
| Sulfamethoxazol            | 8 | 0,3                       | 4,4                      | 9,5 | $6,8 \pm 1,9$ |                      |
| Triklosan                  | 3 | 2                         | ND                       | 4,1 | $2,6 \pm 1,7$ |                      |

AM = analytická metoda, LOD = mez detekce, n = počet vzorků, v nichž bylo léčivo stanoveno (celkový počet vzorků byl 8), SO = směrodatná odchylka

Tabulka 614: 7 zdrojů (podzemní voda) v povodí řeky Hérault, Francie. Vzorky byly odebrány v dubnu 2004. Studie byla zveřejněna v roce 2006. [7]

| Léčiva nebo jejich rezidua | LOD (ng·l <sup>-1</sup> ) | SK (ng·l <sup>-1</sup> ) |      |     |     |      |      |      | MK (ng·l <sup>-1</sup> ) | AM |
|----------------------------|---------------------------|--------------------------|------|-----|-----|------|------|------|--------------------------|----|
|                            |                           | 1                        | 2    | 3   | 4   | 5    | 6    | 7    |                          |    |
| Acetaminofen               | 5,3                       | 8,3                      | 11,2 | ND  | 9,9 | 42,5 | 9,6  | 211  | 211                      | A  |
| Acetylsalicylová kys.      | 0,2                       | ND                       | 1,4  | 0,3 | ND  | ND   | ND   | ND   | 1,4                      |    |
| Amitryptilin               | 0,7                       | ND                       | ND   | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND                       |    |
| Clenbuterol                | 0,6                       | ND                       | ND   | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND                       |    |
| Diazepam                   | 0,4                       | ND                       | ND   | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND                       |    |
| Diclofenac                 | 0,9                       | 2,1                      | 2,4  | 2,3 | 1,4 | 2,5  | ND   | 2,1  | 2,5                      |    |
| Doxepin                    | 0,7                       | ND                       | ND   | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND                       |    |
| Gemfibrozil                | 0,1                       | ND                       | ND   | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND                       |    |
| Ibuprofen                  | 0,0                       | ND                       | ND   | ND  | ND  | 0,2  | 0,6  | 0,2  | 0,6                      |    |
| Imipramin                  | 0,7                       | ND                       | ND   | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND                       |    |
| Karbamazepin               | 0,8                       | ND                       | ND   | ND  | ND  | ND   | 43,2 | 13,9 | 43,2                     |    |
| Ketoprofen                 | 0,3                       | ND                       | 0,6  | ND  | ND  | ND   | 3,0  | 0,31 | 3,0                      |    |
| Kofein                     | 1,5                       | 1,5                      | ND   | 5,1 | ND  | ND   | 4,1  | 22,9 | 22,9                     |    |
| Naproxen                   | 0,3                       | 0,15                     | ND   | ND  | ND  | 0,1  | 0,2  | ND   | 0,2                      |    |
| Nordiazepam                | 0,4                       | ND                       | ND   | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND                       |    |
| Salbutamol                 | 0,6                       | ND                       | ND   | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND                       |    |
| Terbutalin                 | 0,6                       | ND                       | ND   | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND                       |    |

A...SPE + GC/MS, AM = analytická metoda, LOD = mez detekce, SK = stanovená koncentrace, MK = maximální koncentrace, 1 = Saint Thibéry-Astian, 2 = Saint Thibéry-Alluvial, 3 = Servian, 4 = Nézignan l'Évêque, 5 = Paulhan, 6 = Le Pouget, 7 = Brignac

Tabulka 7: Řeka Aura – úpravna pitné vody v městě Turku – 170 000 obyv., Finsko. Vzorky byly odebrány v březnu, květnu a srpnu 2004. Studie byla zveřejněna v roce 2005. [25]

| Léčiva nebo jejich rezidua | LOQ (ng·l <sup>-1</sup> ) | SK (ng·l <sup>-1</sup> ) |        |       | AM            |
|----------------------------|---------------------------|--------------------------|--------|-------|---------------|
|                            |                           | březen                   | květen | srpen |               |
| Bezafibrát                 | 1                         | <LOQ                     |        |       | SPE + HPLC/MS |
| Diclofenac                 | 1                         | <LOQ                     |        |       |               |
| Ibuprofen                  | 1                         | 17,5                     | 8,5    | 8,5   |               |
| Ketoprofen                 | 5                         | 7,0                      | 7,5    | 11,5  |               |
| Naproxen                   | 5                         | 7,5                      | 7,0    | 7,5   |               |

AM = analytická metoda, LOQ = mez stanovitelnosti, SK = stanovená koncentrace

Tabulka 8: Povrchová voda, do níž je vypouštěna vyčištěná odpadní voda. Vzorky byly odebrány v rozmezí 3 týdnů v červenci a srpnu 2003. Studie byla zveřejněna v roce 2007. [5]

| Léčiva nebo jejich rezidua     | Procentuální množství vzorků, v nichž bylo léčivo detekováno | LOQ ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | MK ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | AM |
|--------------------------------|--|---|--|----|
| Acetaminofen                   | 75   | 0,036                                   | 0,12                                   | A  |
| Amoxicillin                    | 0  | 0,20                                    | ND                                     | D  |
| Ampicillin                     | 0  | 0,10                                    | ND                                     | D  |
| Anhydrochlortetracyklin        | 0  | 0,10                                    | ND                                     | D  |
| Anhydrotetracyklin             | 0  | 0,20                                    | ND                                     | D  |
| Cefotaxim                      | 0  | 0,10                                    | ND                                     | D  |
| Cimetidin                      | 0  | 0,012                                   | ND                                     | A  |
| Ciprofloxacin                  | 0  | 0,000 5                                 | ND                                     | C  |
| Clinaproxacin                  | 0  | 0,05                                    | ND                                     | D  |
| Cloxacillin                    | 0  | 0,10                                    | ND                                     | D  |
| Cotinin                        | 92   | 0,014                                   | 0,01                                   | A  |
| Demeclocyklin                  | 0  | 0,10                                    | ND                                     | D  |
| Difenhydramin                  | 0  | 0,015                                   | ND                                     | A  |
| Diltiazem                      | 0  | 0,06                                    | ND                                     | A  |
| 1,7-dimethylxanthin            | 0  | 0,144                                   | ND                                     | A  |
| Doxycyklin                     | 0  | 0,10                                    | ND                                     | D  |
| Erythromycin                   | 17   | 0,01                                    | 0,04                                   | C  |
| Erythromycin-H <sub>2</sub> O  | 58   | 0,01                                    | 0,01                                   | C  |
| Flumequin                      | 0  | 0,05                                    | ND                                     | D  |
| Fluoxetin                      | 0  | 0,014                                   | ND                                     | A  |
| Gemfibrozil                    | 0  | 0,013                                   | ND                                     | A  |
| Chlortetracyklin               | 0  | 0,10                                    | ND                                     | D  |
| Ibuprofen                      | 0  | 0,042                                   | ND                                     | A  |
| Karbamazepin                   | 92   | 0,011                                   | 0,6                                    | A  |
| Kodein                         | 8  | 0,015                                   | 0,01                                   | A  |
| Kofein                         | 100  | 0,5                                     | 0,19                                   | B  |
| Lincomycin                     | 17   | 0,01                                    | 0,01                                   | C  |
| Lomefloxacin                   | 0  | 0,05                                    | ND                                     | D  |
| Minocyklin                     | 0  | 0,018                                   | ND                                     | D  |
| Norfloxacin                    | 0  | 0,005                                   | ND                                     | C  |
| Ofloxacin                      | 0  | 0,01                                    | ND                                     | C  |
| Ormetoprim                     | 0  | 0,05                                    | ND                                     | D  |
| Oxacillin                      | 0  | 0,10                                    | ND                                     | D  |
| Oxidovaný metabolit nifedipinu | 25   | 0,015                                   | 0                                      | A  |
| Oxolinová kyselina             | 0  | 0,05                                    | ND                                     | D  |
| Oxytetracyklin                 | 0  | 0,10                                    | ND                                     | D  |
| Penicilin G                    | 0  | 0,10                                    | ND                                     | D  |
| Penicilin V                    | 0  | 0,10                                    | ND                                     | D  |
| Ranitidin                      | 0  | 0,013                                   | ND                                     | A  |

Tabulka 8: Povrchová voda, do níž je vypouštěna vyčištěná odpadní voda. Vzorky byly odebírány v rozmezí 3 týdnů v červenci a srpnu 2003. Studie byla zveřejněna v roce 2007. (pokračování) [5]

| Léčiva nebo jejich rezidua | Procentuální množství vzorků, v nichž bylo léčivo detekováno | LOQ ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | MK ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | AM |
|----------------------------|--|---|--|----|
| Roxithromycin              | 0  | 0,10                                    | ND                                     | D  |
| Sarafloxacin               | 0  | 0,005                                   | ND                                     | C  |
| Sulfadiazin                | 0  | 0,05                                    | ND                                     | C  |
| Sulfadimethoxin            | 8  | 0,01                                    | 0,01                                   | C  |
| Sulfadimidin               | 17   | 0,01                                    | 0,04                                   | C  |
| Sulfachlorpyridazin        | 0  | 0,005                                   | ND                                     | C  |
| Sulfamerazin               | 0  | 0,05                                    | ND                                     | D  |
| Sulfamethoxazol            | 83   | 0,01                                    | 0,06                                   | C  |
| Sulfathiazol               | 8  | 0,01                                    | 0,08                                   | C  |
| Tetracyklin                | 0  | 0,10                                    | ND                                     | D  |
| Thiabendazol               | 0  | 0,011                                   | ND                                     | A  |
| Trimethoprim               | 0  | 0,05                                    | ND                                     | C  |
| Tylosin                    | 0  | 0,05                                    | ND                                     | C  |
| Virginiamycin              | 0  | 0,10                                    | ND                                     | D  |
| Warfarin                   | 0  | 0,012                                   | ND                                     | A  |

A = SPE + HPLC/MS, AM = analytická metoda, B = SPE + GC/MS, C = SPE + HPLC/MS-MS, D = SPE + LC/MS-ESI, LOQ = mez stanovitelnosti, MK = maximální koncentrace, ND = nedetekováno