



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ OBCÍ

INSTITUTE OF MUNICIPAL WATER MANAGEMENT

**SLEDOVÁNÍ ÚČINNOSTI ODSTRAŇOVÁNÍ
LÉČIVA Z VODY VYBRANÝMI ADSORBENTY**

MONITORING DRUG REMOVAL EFFICIENCY FROM WATER BY SELECTED
ADSORBENTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Světlana Moravčíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. RENATA BIELA, Ph.D.

BRNO 2020



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Světlana Moravčíková
Název	Sledování účinnosti odstraňování léčiva z vody vybranými adsorbenty
Vedoucí práce	Ing. Renata Biela, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2019
Datum odevzdání	10. 1. 2020

V Brně dne 31. 3. 2019

doc. Ing. Ladislav Tuhovčák, CSc.
Vedoucí ústavu

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

PODKLADY A LITERATURA

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

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

V úvodu diplomové práce bude provedena krátká rešerše týkající se problematiky přísunu léčiv do zdrojů pitné vody a technologických možností odstranění léčiv z vody. V rámci práce budou uvedeny i konkrétní příklady úpraven vod s využitím technologie pro odstraňování léčiv. V praktické části práce bude provedeno laboratorní sledování účinnosti odstraňování zvoleného léčiva z vody na vybraných sorpčních materiálech.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

Ing. Renata Biela, Ph.D.

Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá účinností odstraňování léčiv z pitné vody vybranými adsorpčními materiály. V první části jsou popsány zdroje léčiv v pitné vodě a možné způsoby kontaminace vod léčivy. Následně jsou zde blíže popsána léčiva nejvíce se vyskytující v životním prostředí – nesteroidní protizánětlivá léčiva, antibiotika, psychiatrická léčiva a pohlavní hormony. Dále jsou v práci přiblíženy procesy využívané pro odstraňování léčiv. Jedná se o adsorpci na aktivním uhlí, membránové procesy a pokročilé oxidační procesy. Poslední kapitola teoretické části práce se zabývá úpravami vody, na nichž jsou již technologie odstraňující léčiva v provozu. V praktické části této diplomové práce byl proveden a vyhodnocen experiment, sloužící k porovnání účinnosti vybraných sorpčních materiálů při odstraňování diklofenaku z vody. Použity byly materiály Filtrasorb F100, Bayoxide E33 a GEH.

KLÍČOVÁ SLOVA

léčiva, mikropolutanty, úprava pitné vody, adsorpce, aktivní uhlí, membránové procesy, pokročilé oxidační procesy

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the efficiency of removal of pharmaceuticals from drinking water by selected adsorption materials. The first part describes sources of pharmaceuticals in drinking water and possible ways of contaminating water by pharmaceuticals. Subsequently, the pharmaceuticals most commonly found in the environment - nonsteroidal anti-inflammatory drugs, antibiotics, psychiatric drugs and sex hormones - are described in more detail. Next, the thesis describes the processes used for removal of pharmaceuticals. These are activated carbon adsorption, membrane processes and advanced oxidation processes. The last chapter of the theoretical part of the thesis deals with water treatment plants, where the technologies for removing drugs are already in operation. In the practical part of this thesis an experiment was performed and evaluated, for a purpose of comparing the efficiency of selected sorption materials in the removal of diclofenac from water. Filtrasorb F100, Bayoxide E33 and GEH were used.

KEYWORDS

Pharmaceuticals, micropollutants, drinking water treatment, adsorption, activated carbon, membrane processes, advanced oxidation processes

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Bc. Světlana Moravčíková *Sledování účinnosti odstraňování léčiva z vody vybranými adsorbenty*. Brno, 2019. 75 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce Ing. Renata Biela, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané diplomové práce s názvem *Sledování účinnosti odstraňování léčiva z vody vybranými adsorbenty* je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 10. 1. 2020

Bc. Světlana Moravčíková
autor práce

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem *Sledování účinnosti odstraňování léčiva z vody vybranými adsorbenty* zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 10. 1. 2020

Bc. Světlana Moravčíková
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucí mé bakalářské práce Ing. Renatě Biele, Ph.D. za rady, podnětné připomínky, vstřícný přístup a čas, který mi v průběhu zpracovávání této práce věnovala. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Tereze Švestkové za zpracování výsledků experimentu.

OBSAH

1	ÚVOD	3
2	ZDROJE LÉČIV V PITNÉ VODĚ	5
3	LÉČIVA A JEJICH VÝSKYT V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ.....	9
3.1	Nesteroidní protizánětlivá léčiva	11
3.1.1	Kyselina acetylsalicylová	11
3.1.2	Diklofenak	12
3.1.3	Ibuprofen.....	13
3.1.4	Ketoprofen	13
3.1.5	Naproxen.....	14
3.2	Antibiotika.....	14
3.2.1	Peniciliny	15
3.2.2	Makrolidy.....	15
3.2.3	Fluorochinolony	16
3.2.4	Cefalosporiny	16
3.2.5	Aminoglykosidy.....	16
3.2.6	Tetracykliny	16
3.3	Psychiatrická léčiva.....	16
3.3.1	Antidepresiva	17
3.3.2	Anxiolytika, sedativa a hypnotika.....	17
3.3.3	Antipsychotika	17
3.3.4	Stabilizátory nálady	17
3.4	Pohlavní hormony	18
3.4.1	Estrogeny	18
3.4.2	Gestageny.....	18
3.4.3	Testosteron.....	19
4	MOŽNOSTI ODSTRANĚNÍ LÉČIV VODÁRENSKÝMI PROCESY	20
4.1	Adsorpce na aktivním uhlí.....	20
4.2	Membránové procesy	22
4.3	Pokročilé oxidační procesy.....	24
4.3.1	Prostá ozonizace.....	25
4.3.2	Kombinace O ₃ a UV ₂₅₄ záření.....	26
4.3.3	Peroxon – kombinace O ₃ a H ₂ O ₂	26
4.3.4	Kombinace H ₂ O ₂ a UV	27
4.3.5	UV záření (fotolýza).....	27
5	ODSTRAŇOVÁNÍ LÉČIV NA ÚPRAVNÁCH VODY V ČR	28
5.1	ÚV Plzeň.....	28
5.2	ÚV Hradec Králové.....	31
5.3	ÚV Mostiště.....	32

5.4	ÚV Znojmo	33
6	LABORATORNÍ EXPERIMENT	34
6.1	Způsob adsorpce	34
6.2	Volba filtračních materiálů.....	35
6.3	Filtrační materiály	38
6.3.1	Filtrisorb F100.....	38
6.3.2	Bayoxide E33.....	39
6.3.3	GEH.....	40
6.4	Metodika měření	41
6.5	Stanovení sledovaných ukazatelů	46
6.5.1	Stanovení koncentrace diklofenaku.....	48
6.6	Vyhodnocení experimentu	50
6.7	Závěr experimentu	55
7	ZÁVĚR.....	56
8	POUŽITÁ LITERATURA	58
	SEZNAM TABULEK	64
	SEZNAM OBRÁZKŮ	65
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	67
	SUMMARY	69

1 ÚVOD

Voda je všude kolem nás, bez ní by nebyl život. V poslední době však stále častěji slýcháme nejen o nedostatku pitné vody, ale také o tom, že její kvalita je nevyhovující z důvodu kontaminace všemožnými znečišťujícími látkami neboli polutanty, především antropogenního původu. Polutanty dělíme do dvou skupin, jimiž jsou makropolutanty a mikropolutanty.

Díky historickému extenzivnímu výzkumu v oblasti technologií pro separaci makropolutantů přirozeně se vyskytujících v surové vodě upravované na vodu pitnou je k jejich odstraňování používána řada ověřených technologií. Při redukci obsahu organických látek ve vodě, vyjádřených skupinovým stanovením jako CHSK_{Mn} , železa, manganu a mikroorganismů, jsou tak v současnosti spíše technicky optimalizovány již ověřené technologie a je možné sledovat zvyšování efektivity daných procesů případně jejich kombinací (např. integrací technologií flotace a membránové separace, modifikací filtračních náplní a drenážních systémů či různých modifikací procesu koagulace, flokulace a separace s použitím dodatečných induktorů procesu). [1]

Kromě obrovské skupiny látek, dostávajících se do životního prostředí z průmyslových výrobn prostřednictvím kapalných či plyných emisí, jsou již několik let „v hledáčku“ vodárenských výzkumníků také mikropolutanty produkované přímo člověkem či zasahující do jeho života prostřednictvím vody či konzumovaných potravin. [1]

Běžným zdrojem vody v oblastech s rostoucí urbanizací ve většině zemí jsou povrchové vody. Mikropolutanty obsažené v těchto vodách tak mohou snadno vstupovat do úpraven pitné vody, které je často nedokáží konvenčními způsoby úpravy dostatečně odstranit. V rámci několika výzkumů byla zjištěna jejich přítomnost v pitné vodě. Lidé tak mohou být nevědomky vystaveni těmto mikropolutantům skrze vodu užívanou k pití, vaření, či koupání. Z tohoto důvodu je důležité při produkci pitné vody odstraňování mikropolutantů na úpravárnách. [9]

Pod pojmem mikropolutanty rozumíme látky, které znečišťují vodu, nacházejí se v ní však jen ve velmi malých koncentracích (řádově v $\mu\text{g/l}$ nebo ng/l). Přítomnost těchto látek ve vodách byla zjištěna poměrně nedávno, a o jejich škodlivosti se tak zatím příliš neví, pozornost vůči nim však narůstá. Možnost negativního vlivu těchto látek na životní prostředí zapříčinila jejich sledování ve vodním prostředí a zkoumání jejich vlivu nejen na menší organismy, ale při dlouhodobém vystavení také na člověka.

Mezi mikropolutanty řadíme pesticidy, farmaka, hormony, jejich metabolity a produkty biologického či fyzikálně-chemického rozkladu, dále produkty denní péče, tenzidy a detergenty. [1] Tyto látky můžeme nazvat *xenobiotiky* – jde o synteticky vyrobené látky, které jsou v lidském těle cizí a dostávají se do něj ve formě podaných léků, případně z potravy.

Jedná se o chemické látky různě složitých molekul, a tedy i s různými vlastnostmi, z nichž se mnohé liší a mění se při změnách fyzikálně-chemických parametrů prostředí (pH, redoxní potenciál a podobně) [1].

Relativně novými mikropolutanty jsou léčiva a látky používané pro osobní péči. Náleží mezi ně léky, kosmetické a opalovací přípravky, antikoncepční prostředky, doplňky stravy aj. Kontrola spotřeby těchto látek je velmi problematická, jelikož jsou používány převážnou částí populace. Většinou jsou tyto látky relativně biochemicky rezistentní, a tudíž ve většině případů procházejí biologickými čistírnami téměř beze změn. [2]

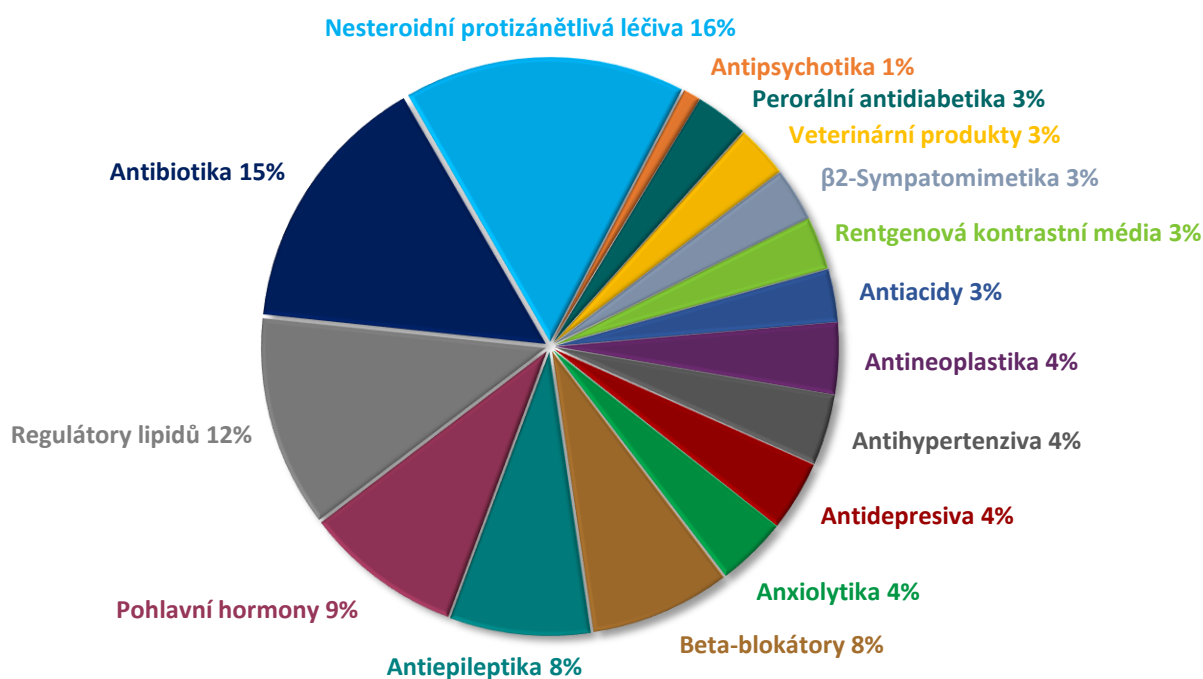
Farmaceutika vzbuzují obavy týkající se neúmyslného vystavování lidí a životního prostředí účinkům těchto látek. Tím, že se dostávají do potravního řetězce, může docházet k jejich bioakumulaci v ekosystémech a následně neznámým vlivům na zdraví nejen člověka. I přes to, že zdravotní účinky jsou nejasné, může obsah léčiv způsobit nedůvěru lidí k pitné vodě z vodovodu. Proto v současnosti řada zemí zavádí regulace pro koncentraci léčiv v pitné vodě. [9]

Prvním xenobiotikem z kategorie léčiv, nalezeným před 15 lety německými vědci v pitné vodě, byla kyselina klofibrová. Od té doby vznikla spousta studií, potvrzujících kontaminaci pitné vody několika různými látkami, včetně např. karbamazepinu a bezafrátu. U nás byla např. zjištěna přítomnost estrogenů ve vodní nádrži Želivka, a to v koncentraci přes 2 ng/l. Tyto výsledky vyvolávají řadu otázek, např.: „Jak ovlivňují rezidua léčiv v pitné vodě zdraví člověka?“, na které by se měl soustředit další výzkum v nejbližších letech. [10]

2 ZDROJE LÉČIV V PITNÉ VODĚ

Farmaka jsou významným zdrojem znečištění, jejich detekce je však poněkud nesnadná. Mezi rizikové lokality patří zejména menší toky, do nichž jsou zaústěny odpadní vody z lidských sídel, obzvláště riziková jsou pak vyústění odpadních vod z nemocnic či jiných zdravotnických zařízení. [5]

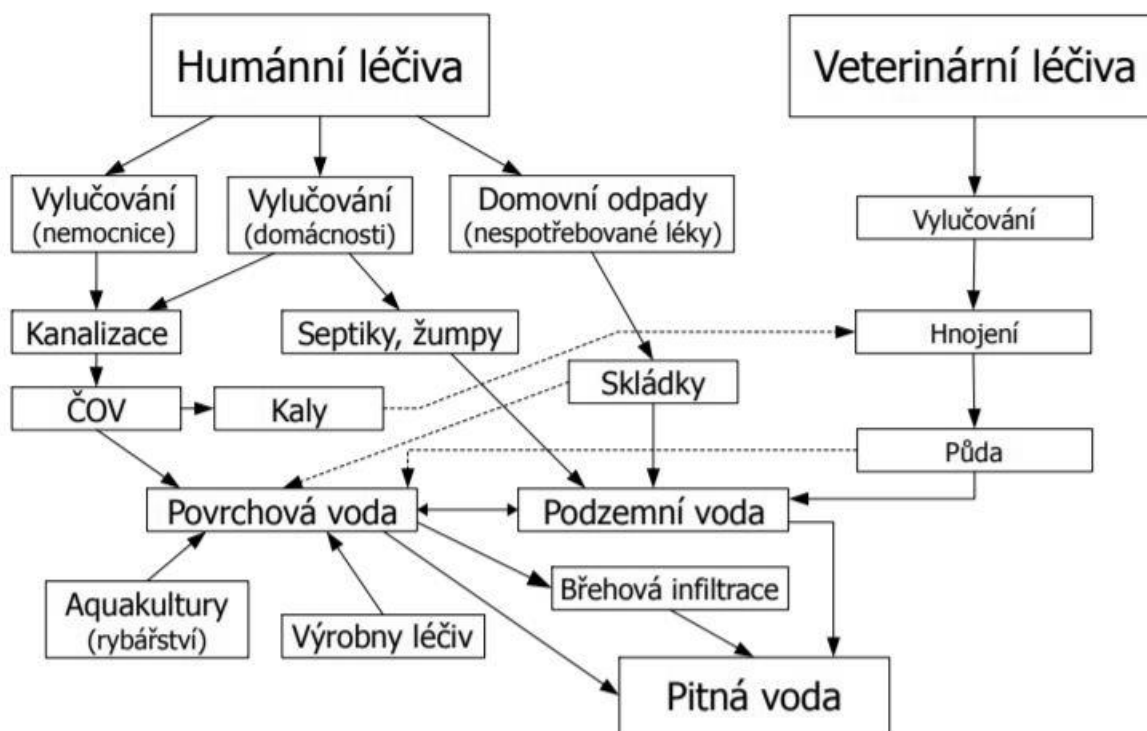
Spotřeba léčiv je značná a neustále se zvyšuje. V Evropské unii je v humánní medicíně používáno zhruba 3000 různých látek, nejvíce protizánětlivá léčiva, antibiotika, kontraceptiva, analgetika, betablokátory, neuroaktivní látky a další. Jen ve Velké Británii, Německu a Austrálii množství nejpoužívanějších léčiv dosahuje řádu stovek tun ročně. [3]



Obr. 2.1 Třídy léků zjištěných v životním prostředí (vyjádřené v relativních procentech) [4]

Léčiva používaná v medicíně přecházejí do splaškových vod s močí a tuhými fekáliemi. [2] Z organismu jsou vyloučena buď v nezměněné formě, nebo jako metabolity. [3] To, jak se chovají na čistírnách odpadních vod, je závislé na jejich biologické rozložitelnosti a lipofilitě, ovlivňující jejich sorpční schopnost na čistírenském kalu, jehož prostřednictvím pak mohou kontaminovat půdu, odkud se následně mohou dostat do povrchové vody, a ta může být zdrojem vody pitné. Kromě původní molekuly léčiva je nutné brát v úvahu i chování jejich metabolitů, které mohou být rovněž škodlivé. V zemědělství je pak zdrojem léčiv a látek podporujících produkci chlévská mrvka a posléze hnůj z ní vyrobený na hnojišti u stáje nebo na polním hnojišti. [2] Dalším způsobem, jak se xenobiotika dostávají do odpadních vod, je likvidace nevyužívaných léčiv, která bývají často splachována do odpadu, případně spolu

s komunálním odpadem ukládána na skládkách odpadu, odkud se tyto látky dostávají formou průsaku do podzemních vod. [31]



Obr. 2.2 Schéma možných zdrojů a cest výskytu léčiv ve vodním prostředí [6]

V rámci projektu KNAPE (Knowledge and Need Assessment on Pharmaceutical Products in Environmental Waters) byl zpracován přehled výskytu léčiv ve vodním prostředí (vstup a výstup z čistíren odpadních vod, povrchové vody, břehové infiltráty, podzemní, pitné a mořské vody). Naměřené koncentrace zjištěné z literatury byly vyjádřeny jako „průměrné naměřené environmentální koncentrace“ (MEC), charakterizující výskyt léčiva v každé ze sedmi oblastí vodního prostředí. MEC byla vypočtena pro každou oblast jako vážený průměr ze všech dat nalezených v literatuře jako statistický medián nebo průměr ze souboru měřených vzorků. Hodnoty pod mezí detekce nebo pod mezí stanovení byly uvažovány jako nulové. [6]

$$MEC = \frac{\sum(nos \cdot conc[med])}{\sum nos} [\mu g/l] \quad (2.1)$$

kde nos.....počet vzorků [-],

conc[med] ...koncentrace (medián) [$\mu g/l$]. [6]

V následujících tabulkách jsou uvedeny koncentrace vybraných léčiv ve třech ze sedmi oblastí vodního prostředí.

Tab. 2.1 Koncentrace vybraných léčiv (MEC) na výstupu z ČOV [6]

	Léčivo	Nos	MEC [μg/l]	Min-Max [μg/l]
1	sotalol	171	0,924	0,185-1,8
2	ibuprofen	713	0,900	0-11,2
3	diklofenak	761	0,842	0-2,51
4	bezafibrát	389	0,830	0-2,61
5	naproxen	525	0,796	0-12,5
6	karbamazepin	660	0,789	0-2,9
7	metoprolol	374	0,633	0-2,08
8	iopromid	471	0,374	0-9,3
9	iopamidol	448	0,339	0-8,03
10	paracetamol	187	0,230	0-5,704

Tab. 2.2 Koncentrace vybraných léčiv (MEC) v povrchových vodách [6]

	Léčivo	Nos	MEC [μg/l]	Min-Max [μg/l]
1	iopamidol	112	0,278	0,15-0,49
2	iopromid	137	0,165	0-3
3	karbamazepin	112	0,140	0-2,5
4	ibuprofen	107	0,098	0-4,4
5	paracetamol	257	0,048	0-0,464
6	bezafibrát	590	0,047	0-0,847
7	sotalol	252	0,043	0-0,063
8	diklofenak	102	0,040	0-0,272
9	metoprolol	434	0,030	0-0,131
10	naproxen	733	0,018	0-0,25

Tab. 2.3 Koncentrace vybraných léčiv (MEC) v pitných vodách [6]

	Léčivo	nos	MEC [µg/l]	Min-Max [µg/l]
1	AMDOPH (metabolit dimethylaminofenazonu)	2	0,900	0,9
2	fenazon	22	0,123	0-0,4
3	propyfenazon	8	0,100	0,04-0,12
4	paracetamol	9	0,080	0-0,01
5	diatrizoát Na	10	0,021	0,021
6	ibuprofen	97	0,019	0-0,12
7	kyselina klofibrová	171	0,017	0-0,04
8	iopamidol	15	0,011	0-0,085
9	iopromid	19	0,008	0-0,073
10	karbamazepin	37	0,001	0-0,005

3 LÉČIVA A JEJICH VÝSKYT V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

Léčiva jsou látky, které slouží k předcházení, léčení nebo zmírnění projevů chorob. Lidé takové látky užívají od nepaměti. Počátky farmacie můžeme datovat už kolem 5. století před naším letopočtem. Tou dobou šlo však spíše o využívání různých látek rostlinného a živočišného původu v malých množstvích. Používání léčiv procházelo různými stupni vývoje, které byly úzce spjaté především se znalostmi soudobé chemie. Jeden z nejvýraznějších rozmachů přišel po 2. světové válce a ve spojení s vědeckotechnickou revolucí trvá do současnosti. Účinné látky jsou vyráběny průmyslově, dochází k jejich rozsáhlému užívání, mnohdy i nadužívání, a není tak divu, že dochází k projevům jejich výskytu v životním prostředí. [10]

Léčiva můžeme z pohledu ochrany životního prostředí rozdělit na:

- látky lehce odbouratelné (např. kyselina acetylsalicylová),
- látky stálé a hydrofilní (bezafibrát – látka ovlivňující hladinu lipidů),
- látky stálé a lipofilní (ofloxacin – protizánětlivá látka),
- antibiotika (v nízkých koncentracích při chronické expozici vyvolávají větší odolnost patogenních bakterií),
- endokrinní disruptory. [12]

Nejnebezpečnější z hlediska ochrany prostředí jsou látky patřící do prostřední z těchto skupin, u kterých může dojít k začlenění do potravních řetězců. Obecně lze říct, že o příslušnosti látky k jedné ze skupin rozhoduje souhrn jejích fyzikálně-chemických vlastností. Problémem při zařazování látek do jednotlivých skupin však je to, že u mnoha z nich nejsou tyto parametry známy. Nelze se zde řídit ani zařazením do skupin ATC (tzv. anatomicko-terapeuticko-chemická klasifikace), stejný léčebný účinek totiž mohou mít i dvě chemicky naprosto odlišné sloučeniny. Speciální podskupinou léčiv jsou tzv. EDC (z anglického endocrine disrupting compounds). Jde o xenobiotika, která mohou narušit činnost živého organismu, jelikož napadají žlázy produkující hormony nebo látky, jež napodobují účinky nejrůznějších hormonů. Nejvýznamnějšími látkami této skupiny jsou např. estrogeny nebo sloučeniny s estrogení aktivitou. Další podskupinu tvoří ICM (Iodinated contrast media), používaná jako kontrastní látky při rentgenových vyšetřeních. Tato média jsou vysoce odolná vůči všem čistírenským procesům, nejsou tak uspokojivě odstraňovány stávajícími konvenčními technologiemi. [10]

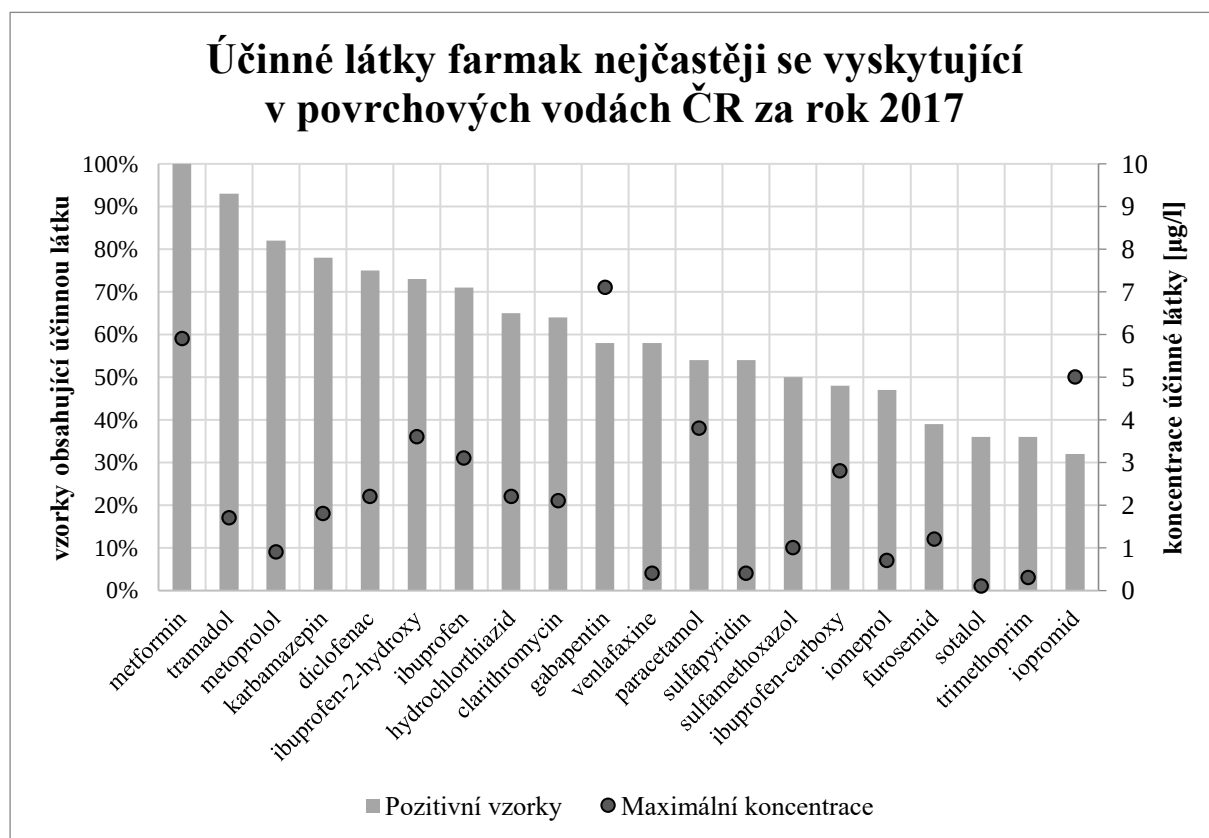
Základními kategoriemi farmak jsou:

- antibiotika,
- analgetika,
- hormony,
- cytostatika,

- kancerostatika,
- antipyretika,
- antirevmatika,
- kontrastní látky. [12]

Mezi kategorie léčiv nejhojněji se vyskytující v životním prostředí pak patří nesteroidní protizánětlivá léčiva, antibiotika, psychiatrická léčiva a hormony.

V ČR je v posledních letech věnována značná pozornost monitoringu tzv. mikrokontaminant povrchových vod. Jde především o rezidua pesticidních látek, léčiv, hormonálních přípravků, rentgendiagnostických látek, antikoroziv a dalších specifických látek. Z bodových zdrojů se dostává značné množství účinných látek léčiv a jejich metabolitů do povrchových vod, v současné době je monitorováno přibližně 60–80 jednotlivých analytů farmak a jejich metabolitů. V některých lokalitách je výskyt farmaceutických přípravků značný, především v menších tocích, do kterých jsou odvozněna velká sídla. [65]



Obr. 3.1 Monitoring účinných látek farmaceutických přípravků v povrchových vodách na území České republiky v roce 2017 [65]

3.1 NESTEROIDNÍ PROTIZÁNĚTLIVÁ LÉČIVA

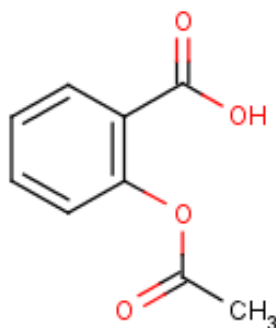
Léky zařazované do této skupiny slouží k tlumení bolesti, zmírnění příznaků zánětu a také snížení zvýšené tělesné teploty. Používány bývají především u různých kloubních zánětlivých onemocnění, spojených s bolestí a omezením pohyblivosti, dále se používají i při různých bolestivých onemocněních měkkých tkání (zejména svalů). K tlumení bolesti jsou využívány i v dalších oborech, jimiž jsou např. chirurgie, stomatologie atd. Celosvětově se používá asi 200 různých protirevmatických léčiv, která se liší svými vlastnostmi, základní princip mechanismu účinku však zůstává zachován. Předepisovány jsou často k léčbě revmatoidní artritidy, artrózy, akutního dnaveho záchvatu a jiných revmatických onemocnění. Tato léčiva však danou chorobu neléčí, ale zmírňují zánět, a tak odstraňují bolest a otok. [16]

Tak jako je široké spektrum chorob, k jejichž léčbě se tyto prostředky používají, je široké i množství přípravků dostupných v současné době na trhu. Liší se účinnou látkou, lékovou formou, koncentrací atd. Léky jsou prodávány v různých formách, nejčastěji ve formě tablet, dále např. ve formě čípků, která je výhodnější svým delším účinkem. Často jsou používány také masti či gely k lokálnímu podávání. [16]

Mezi nejběžněji používaná protizánětlivá léčiva patří kyselina acetylsalicylová, diklofenak, ibuprofen, ketoprofen a naproxen.

3.1.1 Kyselina acetylsalicylová

Kyselina acetylsalicylová je základní a nejstarší antirevmatické léčivo, [16] patří mezi nejčastěji předepisovaná léčiva na světě. Snižuje tvorbu krevních sraženin v cévách srdce a mozku, čímž je následně sníženo riziko srdečního infarktu nebo cévní mozkové příhody. Kyselina acetylsalicylová je obsažena také v mnoha léčivých přípravcích na tlumení bolesti a horečky, jejichž výdej není vázaný na recept. [23] Nejznámějším takovým přípravkem je aspirin.



Obr. 3.2 Strukturní vzorec kyseliny acetylsalicylové [18]

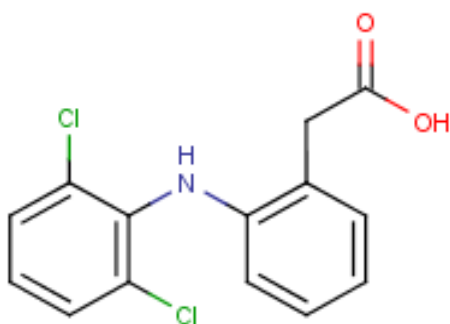


Obr. 3.3 Přípravek obsahující kyselinu acetylsalicylovou [60]

3.1.2 Diklofenak

Diklofenak je nesteroidní protizánětlivý lék (antirevmatikum), používaný při akutních či chronických zánětlivých nebo degenerativních onemocněních kloubů a páteře (např. u revmatoidní artritidy nebo osteoartrózy). Zmírňuje projevy mimokloubního revmatismu, dále také pooperačních a poúrazových zánětů. Využívá se také jeho analgetických a antipyretických účinků. [38]

Používá se u bolestí různého původu a lokalizace (bolesti zubů, hlavy, svalů, bolesti zad, bolesti při menstruaci, bolesti doprovázející zánětlivá onemocnění, bolesti vzniklé v souvislosti s úrazem). Lze jej použít i u bolestí doprovázejících chřipku a nachlazení, protože vedle analgetického účinku současně snižuje zvýšenou tělesnou teplotu. [38]



Obr. 3.4 Strukturní vzorec diklofenaku [19]

Diklofenak je velmi účinné léčivo s dobrou tolerancí. Toto léčivo je obsaženo např. v těchto přípravcích: Almiral (gel), Dicloberl 50 mg (čípky), Diclofenac 25 mg (tablety), Dicloreum (čípky, tablety), Olfen (gel), Rewodina 50 mg (čípky), Veral (gel), Voltaren emulgel (gel). [16]

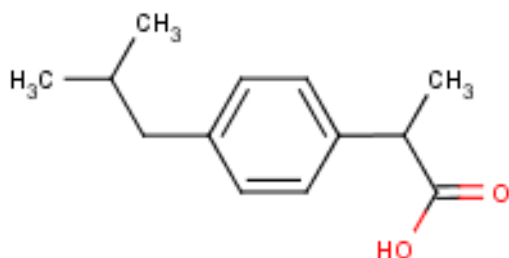


Obr. 3.5 Přípravek obsahující diklofenak [autor]

Diklofenak se jako významný mikropolutant životního prostředí dostal do povědomí v 90. letech minulého století, kdy dramaticky poklesly populace supů bělohavých. Zjistilo se, že diklofenak v potravinovém řetězci supů postupně způsoboval jejich vymírání. Následně se intenzivně sledovalo také působení diklofenaku na další druhy ptáků. Postupně došlo k objasnění mechanismu, kterým diklofenak působí na funkci ledvin ptáků. Toxicita léčiva vede ke zvýšené produkci reaktivních forem kyslíku a následné změně metabolismu kyseliny močové. Současný výzkum potvrzuje negativní vliv diklofenaku také na některé vodní živočichy. Přestože se v případě ryb negativní účinky diklofenaku neprojevují tak výrazně jako u ptáků, mají negativní vliv na funkci některých orgánů, jako jsou ledviny či žábry. Poškození těchto orgánů se potvrdilo např. u pstruha potočního, při koncentracích přibližně 50 µg/l. [64]

3.1.3 Ibuprofen

Ibuprofen je léčivo, které účinně snižuje teplotu i tlumí bolest, avšak má menší protizánětlivé účinky. Je dobře tolerováno zažívacím traktem. Je vhodný pro dlouhodobé podávání. Vyskytuje se např. v následujících přípravcích: APOIbuprofen, Brufen, Ibuprofen, Nurofen a Dolgit (krém). [16]



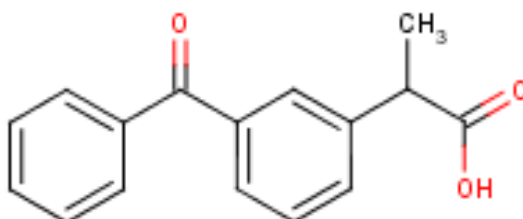
Obr. 3.6 Strukturní vzorec ibuprofenu [20]



Obr. 3.7 Přípravek obsahující ibuprofen [61]

3.1.4 Ketoprofen

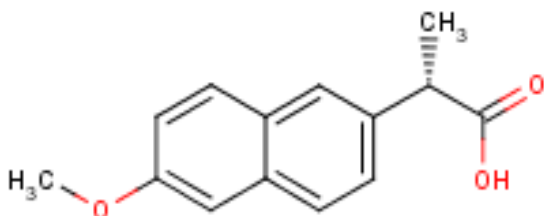
Ketoprofen je léčivo podobné ibuprofenu se silnými protizánětlivými účinky. Používán bývá ve formě mastí a gelů především k tlumení bolestí revmatického původu či bolestí páteře. Je obsažen např. v přípravcích Fastum (gel), Ketonal 5% krém a Profenid (gel). [16]



Obr. 3.8 Strukturní vzorec ketoprofenu [21]

3.1.5 Naproxen

Naproxen je nesteroidní protizánětlivé léčivo, používané u akutních i chronických zánětlivých nebo degenerativních onemocnění kloubů a páteře (např. revmatoidní artritida, osteoartróza). Zmírňuje projevy mimokloubního revmatismu, pooperačních a poúrazových zánětů. Dále je využíván pro jeho analgetické a antipyretické účinky. [38]



Obr. 3.9 Strukturní vzorec naproxenu [62]



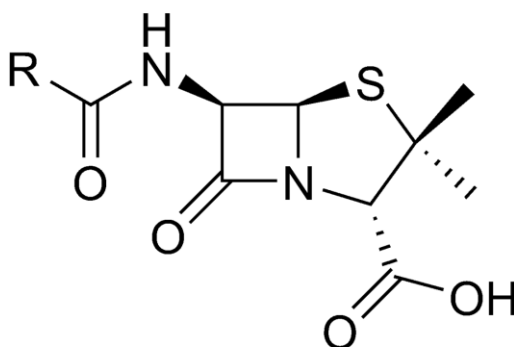
Obr. 3.10 Přípravek obsahující naproxen [63]

3.2 ANTIBIOTIKA

Antibiotika jsou látky používané při léčbě infekčních onemocnění způsobených mikroorganismy – nejčastěji bakteriemi, v menší míře pak také některými druhy hub a parazitů. Při virových onemocněních, mezi které řadíme běžné a velmi časté záněty horních či dolních cest dýchacích, zánět nosohltanu, hrtanu, průdušek či průdušnice nejsou antibiotika vůbec účinná. [17]

Antibiotika se původně získávala přímo z bakterií nebo hub, v současné době jsou nejčastěji vyráběna synteticky (nebo částečně synteticky). Antibiotika účinkují tak, že tlumí růst a množení mikroorganismů (bakteriostatická antibiotika) nebo je přímo usmrcují (baktericidní antibiotika). [17]

Nejznámějším antibiotikem je penicilin, objevený roku 1928 Alexandrem Flemingem. [17]



Obr. 3.11 Obecný strukturní vzorec penicilinů [24]

Mezi antibiotika se řadí následující skupiny léčiv:

- peniciliny,
- makrolidy,
- fluorochinolony,
- cefalosporiny,
- aminoglykosidy,
- tetracykliny,
- linkosamidy,
- polypeptidy,
- glykopeptidová antibiotika,
- karbapenemy. [22]

Existují stovky různých typů antibiotik, ale většina z nich může být zařazena do prvních šesti z výše uvedených skupin (peniciliny, makrolidy, fluorochinolony cefalosporiny, aminoglykosidy a tetracykliny). [39]

3.2.1 Peniciliny

Peniciliny (např. penicilin a amoxicilin) patří už více než padesát let mezi nejčastěji užívaná antibiotika. Mechanismus účinku penicilinů spočívá v řadě kroků, které vedou k inhibici posledního stupně syntézy buněčné stěny. Antimikrobní spektrum základních penicilinů je úzké, zahrnuje grampozitivní bakterie, širokospektré peniciliny jsou pak účinné i vůči gramnegativním bakteriím. Peniciliny mají výborný bezpečnostní profil: jsou velmi málo toxické, jedinou podstatnou klinickou nevýhodou jsou možné alergické reakce. [40]

3.2.2 Makrolidy

Makrolidy (např. erythromycin a clarithromycin) jsou od poloviny minulého století velmi oblíbenou skupinou antibiotik především v ambulantní péči. Může za to relativně nízký výskyt nežádoucích účinků a zejména jejich široké spektrum, zahrnující většinu typických i atypických původců komunitních respiračních infekcí. [40]

Vliv makrolidů na mikroflóru člověka i prostředí se sčítá. Pro zachování jejich účinnosti je tudíž nezbytné přísné dodržování specifických indikací. Vysoká a neuvážená spotřeba makrolidů s sebou v řadě zemí přinesla vzestup rezistence běžných patogenů na makrolidy. [40]

3.2.3 Fluorochinolony

Chinolonová chemoterapeutika jsou používána k léčbě infekcí močových cest od 60. let minulého století. V průběhu posledních 25 let jsou do klinického používání zaváděny jejich deriváty se systémovým účinkem, souhrnně nazývané fluorochinolony. Současné fluorochinolony mohou být charakterizovány jako baktericidní přípravky se širokým antimikrobním spektrem, vysokou biologickou dostupností perorálních forem, dlouhým biologickým poločasem a dobrou snášenlivostí. Kvůli dosud nevyjasněnému působení na vyvíjející se pohybový aparát dětí, případně dalším nežádoucím účinkům, platí pro všechny chinolony kontraindikace použití do 18 let věku, a také v období těhotenství a kojení. [40]

3.2.4 Cefalosporiny

Cefalosporiny (např. cefalexin) jsou používány k léčbě širokého spektra infekcí, některé z nich jsou efektivní také při léčbě vážnějších infekcí jako jsou septikemie či meningitida. [39]

3.2.5 Aminoglykosidy

Aminoglykosidy (např. gentamicin a tobramycin) jsou používány převážně v nemocnicích k léčbě velmi závažných nemocí jako je septikemie. Důvodem je, že mohou mít závažné vedlejší účinky, které zahrnují ztrátu sluchu a poškození ledvin. Většinou jsou podávány formou injekce, ale na některé ušní či oční infekce mohou být využívány také kapky. [39]

3.2.6 Tetracykliny

Tetracykliny (např. tetracyklin a doxycyklin) mohou být užívány k léčbě velkého množství infekcí, ale běžně jsou užívány především k léčbě akné a kožního onemocnění zvaného rosacea. [39]

3.3 PSYCHIATRICKÁ LÉČIVA

Současné celosvětové rozšíření psychiatrických poruch vedlo k zvýšenému předepisování psychiatrických léčiv, především antidepresiv, anxiolytik, sedativ a hypnotik. Podle výzkumu Eurobarometru z roku 2010, týkajícího se duševního zdraví, užíval v roce 2009 každý 14. občan EU (7 %) antidepresiva. Zdravotní statistika OECD z roku 2014 zjistila, že průměrná konzumace se mezi léty 2000 až 2012 v EU zdvojnásobila. Požadované trvalé podávání psychotropních látek vede k jejich zvýšenému výskytu v životním prostředí. [4]

3.3.1 Antidepresiva

Antidepresiva jsou léčiva příznivě ovlivňující depresivní stavy. Vedou k odstranění špatné nálady, snižují pocity beznaděje, smutku, apatie a také strachu. [22] Depresivní poruchy jsou hlavní příčinou zdravotní nezpůsobilosti, a to obzvláště v rozvinutých zemích. Antidepresiva jsou používána k symptomatické léčbě deprese a účinkují působením na různé systémy neurotransmiterů, jmenovitě na serotonin, norepinefrin a dopamin. [4]

3.3.2 Anxiolytika, sedativa a hypnotika

Tato třída léčiv působí na centrální nervovou soustavu a je určena především k léčbě symptomů úzkosti a k navození uklidnění a amnézie. Je to nejvíce předepisovaná skupina psychotropních léčiv a zahrnuje benzodiazepiny, barbituráty, nebarbiturátová sedativní hypnotika a nebenzodiazepiny. Z nich jsou nejrozsáhleji studovány a prodávány benzodiazepiny, se zvláštním důrazem na diazepam. Tyto skupiny nejsou používány výhradně pro léčbu lidí, ale díky jejich anxiolytickým a chuťově stimulačním účinkům na domácí i divoká zvířata, jsou předepisovány také pro veterinární léčbu. [4]

3.3.3 Antipsychotika

Termín antipsychotika se vztahuje ke skupině léčiv používaných k léčbě množství psychiatrických poruch, zahrnujících schizofrenii, mánii, demenci a bludnou poruchu. Tato skupina farmaceutik je také známá jako neuroleptika. Existují dva typy antipsychotických léčiv, a to typická a atypická antipsychotika. Typická jsou označovány jako první generace antipsychotik a patří mezi ně např. chlorpromazin, haloperidol či flupentixol. Atypická, označovaná jako druhá generace antipsychotik zahrnující např. olanzapin, klopazin nebo ziprasidon, reprezentují novou generaci léčiv, předepisovaných na schizofrenii a bludné poruchy. Antipsychotická léčiva působí tak, že regulují hladinu serotoninu a dopaminu v mozku. [4]

3.3.4 Stabilizátory nálady

Tato farmaceutika jsou používána k léčbě akutní fáze mánie a depresivní fáze bipolární poruchy. Léčiva běžně klasifikovaná jako stabilizátory nálady zahrnují karbamazepin, oxkarmazepin, valproát a lithium. Antiepileptická a antikonvulzivní léčiva, jako je karbamazepin, jsou léčiva centrální nervové soustavy a pomáhají snížit nadměrné výboje nervů v mozku a v CNS. I přes vysokou celosvětovou produkci a konzumaci těchto léčiv je ve srovnání s ostatními polutanty poměrně málo zkoumán jejich výskyt v životním prostředí. [4]

3.4 POHLAVNÍ HORMONY

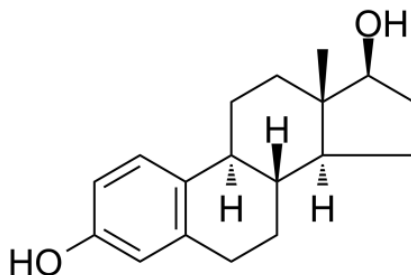
Hormony jsou mediátory produkované žlázami s vnitřní sekrecí, ovlivňující regulační pochody v těle. Většinou bývají podávány se záměrem substituční terapie, dále k diagnostice funkce žláz s vnitřní sekrecí, některé mají i specifické použití (např. glukokortikoidy). [22]

Mezi hormony nejvíce se vyskytující v životním prostředí patří především pohlavní hormony. Ty se dělí na ženské (estrogeny a gestageny) a mužské (testosteron). [22]

3.4.1 Estrogeny

Chemikálie s estrogenní aktivitou neboli estrogeny jsou významnou skupinou hormonů, vyskytujících se ve zdrojích pitné vody. V těle živočichů se syntetizují přírodní estrogeny. Estrogeny podněcují vznik ženských pohlavních znaků u samčích jedinců, což bylo prokázáno na rybách. Do této skupiny hormonů patří množství organických sloučenin, mezi které řadíme synteticky vyrobené hormony obsažené v antikoncepčních pilulkách, tenzidy a jejich degradační produkty, dioxiny, ftaláty, furany a další. Největší podíl estrogenů v odpadních vodách se do nich dostává z moči, pracích a čisticích prostředků a kosmetických přípravků. Dalším zdrojem estrogenů, konkrétně steroidních, je odpad z chovu hospodářských zvířat. Koncentrace steroidních hormonů ve vodách je v rozmezí od 1 ng/l do 100 ng/l. [49]

Hlavním přirozeným estrogenem je estradiol, dalšími jsou estron a estriol. [50]



Obr. 3.12 Strukturní vzorec estradiolu [54]

3.4.2 Gestageny

Gestageny jsou využívány v hormonální antikoncepci. Jde o antikoncepční metody, které tělu dodávají tzv. progestiny neboli syntetické hormony s účinkem hormonu žlutého tělíska. [51]

Gestagení metody je možné dělit podle způsobu podání na tablety (tzv. minipilulka), injekce (podány podkožně nebo nitrosvalově) a podkožní implantáty, které však v současnosti nejsou na našem trhu dostupné. Tabletky jsou užívány denně, u nás dostupná injekční antikoncepce se podává jednou za 3 měsíce. Implantáty jsou dostupné v některých zemích Evropské unie,

v České republice ovšem nikoliv. Progestin může být obsažen také v nitroděložních tělíscích. [51]

Uměle připravené gestageny se používají také k léčbě karcinomu endometria, méně často pak k léčbě karcinomu prsu. U ostatních nádorových onemocnění mohou být používány jako podpůrný prostředek při ztrátě chuti k jídlu a významném poklesu váhy. [52]

3.4.3 Testosteron

Tzv. testosteronová léčba je používána pro zvýšení hladiny testosteronu. Jednou z možností jsou např. testosteronové tablety, které slouží jako doplňky stravy. Při léčbě mohou být užívány i testosteronové náplasti nebo gely. [53]

Testosteron je v lékařství využíván především v injekční či perorální formě. Často bývá také zneužíván ve sportu, zvláště v kulturistice či atletice. Díky vlivu testosteronu na zrychlený růst svalové hmoty, je pro sportovce lákavým způsobem, jak vybudovat rychle a snadno svalovou hmotu a získat sílu. [53]

4 MOŽNOSTI ODSTRANĚNÍ LÉČIV VODÁRENSKÝMI PROCESY

Vzhledem k vlastnostem léčiv je malá pravděpodobnost, že léčiva přítomná v surové vodě, z níž se dále vyrábí pitná voda, budou významně odstraněna při použití klasických úpravárenských postupů (provzdušnění, flokulace, filtrace/písková filtrace, dezinfekce). Je to patrné například z literárních údajů pro bezafibrát či kyselinu klofibrovou. Pro některé další látky, např. sulfamethoxazol, karbamazepin, diklofenak nebo iopromid, byla účinnost odstranění při flokulačních pokusech s Fe a Al solemi nižší než 20 %. Oproti klasickým způsobům úpravy vody je při odstraňování léčiv účinnější například adsorpce na aktivním uhlí, i když ani tento proces nedokáže zcela odstranit všechny látky. [6] Dalšími procesy, které je možné využít pro odstraňování léčiv z pitné vody, jsou také membránové procesy (ultrafiltrace, nanofiltrace, reverzní osmóza) a pokročilé oxidační procesy. [7] V následující tabulce (Tab. 4.1) jsou uvedeny účinnosti odstraňování vybraných léčiv různými procesy.

Tab. 4.1 Účinnost odstranění ibuprofenu, diklofenaku a karbamazepinu různými metodami [7]

Mikropolutant	Proces						
	Koagulace-flokulace	GAU	PAU	Ozonizace	UV/H ₂ O ₂	MF	RO
	Účinnost odstranění [%]						
Ibuprofen	12	96	98	83	100	99	99
Diklofenak	21	98	98	99	100	60	95
Karbamazepin	6	23	75	90	75	85	94

4.1 ADSORPCE NA AKTIVNÍM UHLÍ

Adsorpce je proces, při kterém dochází k nárůstu koncentrace látek v oblasti mezifázového rozhraní. Adsorbent je pevná látka, na jejímž povrchu dochází k adsorpci, látka vázaná na fázovém rozhraní (na povrchu adsorbentu) je adsorbát. Koncentrace adsorbátu při adsorpci v roztoku klesá, na povrchu adsorbentu naopak roste. [34]

Adsorpce na aktivním uhlí je využívána především pro doupravu vody. Slouží např. k odstraňování organických látek přírodního i syntetického původu, včetně mikropolutantů (pesticidy, herbicidy, PCB, léčiva, barviva, NOM, řasové toxiny, chlorované uhlovodíky, vedlejší produkty dezinfekce aj.), dále ke zlepšování organoleptických vlastností vody či k odstraňování těžkých kovů. [34]

Ve vodárenství je využíváno jako sorbent aktivní uhlí vyráběné speciálními termickými a chemicko-termickými postupy z přírodních organických materiálů. Jeho struktura tvoří póry různé velikosti, při čemž ty nejmenší s průměrem pod 1 nm zaujímají cca 95 % z celkové

plochy. Větší póry slouží k přívodu kapaliny (vody) k mikropórům. Specifická plocha aktivního uhlí bývá kolem $1\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, někdy i větší. [14]

Četnost výskytu mikropórů a transportních pórů určuje vlastnosti aktivního uhlí a jeho vhodnost či nevhodnost pro úpravu pitných vod. Pro "správný" poměr mikropórů a transportních pórů je rozhodující materiál, ze kterého se aktivní uhlí vyrábí. Struktura aktivního uhlí vyrobeného z černého uhlí je jiná než struktura aktivního uhlí vyrobeného z jiných materiálů, např. z kokosových skořápek či ze dřeva. [13]

Podle tvaru a velikosti můžeme aktivní uhlí rozdělit na práškové, granulované (zrněné), extrudované (válečkové) a tkaninové. Pro kontinuální úpravu pitných vod je používáno především granulované aktivní uhlí (GAU), k nárazovému odstraňování organických polutantů pak práškové aktivní uhlí (PAU). Extrudované (válečkové) a tkaninové aktivní uhlí se obvykle využívají při čištění plynné fáze. [13]

V provozech úpraven povrchové vody na pitnou bývá aktivní uhlí aplikováno dvojím způsobem:

- a) dávkováním práškového uhlí do upravované vody v průtočném profilu úpravny,
- b) v koloně s granulovaným uhlím, přes kterou upravovaná voda protéká. [14]

První způsob, který je investičně méně náročný, spočívá v dávkování práškového aktivního uhlí spolu s koagulanty, přičemž společně s vysráženými hydroxidy je také z vody separováno. Tento způsob je používán většinou s časovým omezením a jeho cílem je dosáhnout rychlého zlepšení kvality produkované vody. Je ekonomicky neúsporný, sorbent je totiž sycen i látkami, které lze odstranit koagulací. [14]



Obr. 4.1 Práškové aktivní uhlí [59]

U druhého způsobu, který je realizován v koloně, je přiváděna voda zbavená již většiny nečistot, jelikož kolona je umístěna za čířícím procesem včetně separace vloček hydroxidů.

Za tímto stupněm probíhá už pouze hygienizace. Při tomto způsobu provozu dojde po průtoku určitého množství vody k vysycení adsorpčních center sorbentu a adsorbát začne pronikat do upravované vody. Při stálém povrchovém zatížení můžeme zaznamenat závislost koncentrace adsorbátu (látky, která je adsorbována) v odtoku z adsorpční kolony na čas jako tzv. průnikovou křivku. Zbytková koncentrace se nejprve jen pomalu zvyšuje, potom však dojde k prudkému vzestupu. Před dosažením tolerované zbytkové koncentrace c_p musí být filtr regenerován. [14]

Granulované uhlí může být po vyčerpání jeho sorpční schopnosti regenerováno. Nejde však o jednoduchý proces a provádí se většinou ve výrobním závodě, zpravidla termickým způsobem, příp. v kombinaci s chemickou úpravou. [14]



Obr. 4.2 Granulované aktivní uhlí [59]

Aktivní uhlí je používáno pro odstraňování celé řady organických polutantů, nejčastěji nepolárního charakteru. Velkou výhodou použití aktivního uhlí je skutečnost, že nevznikají žádné meziprodukty nebo metabolity. Výhodný je tento materiál i pro jeho snadnou manipulaci a odstranění po použití, nejčastěji je spalován. Tak dochází také k odstranění veškerých organických látek včetně adsorbovaných farmak. Bylo zjištěno, že jednou ze sloučenin nejlépe se sorbujících na aktivním uhlí je karbamazepin. Ostatními způsoby je tato sloučenina velmi těžko odbouratelná, aktivní uhlí se tak jeví jako perspektivní metoda pro odstraňování léčiv při úpravě vody. [10]

4.2 MEMBRÁNOVÉ PROCESY

Membránové procesy patří do skupiny progresivních technologií v oblasti úpravy vod. Dosahují velmi dobrých výsledků při separaci xenobiotik o nízkých koncentracích. Zvláště vhodné jsou pro zachycení estrogenů díky jejich silné sorpci na membránový materiál. Pro odstranění léčiv je nejvhodnější nanofiltrace a reverzní osmóza. Jako vysoce účinné lze označit také použití mikro nebo ultrafiltrace v kombinaci s reverzní osmózou. Nanofiltrace by

mohla být v budoucnu úspěšně využita také např. při oddělování léčiv a jejich metabolitů z moči pacientů a může tak být využita při naplňování koncepce separace zdrojů. [10]

Tyto procesy jsou v současném vodárenství používány jen minimálně, častější je využití v oblasti výroby speciálních průmyslových vod v celé řadě odvětví. Současně se však objevuje neustále více zdrojů vody, jež je zapotřebí využívat, avšak není možno je upravit klasickou úpravou. [15]

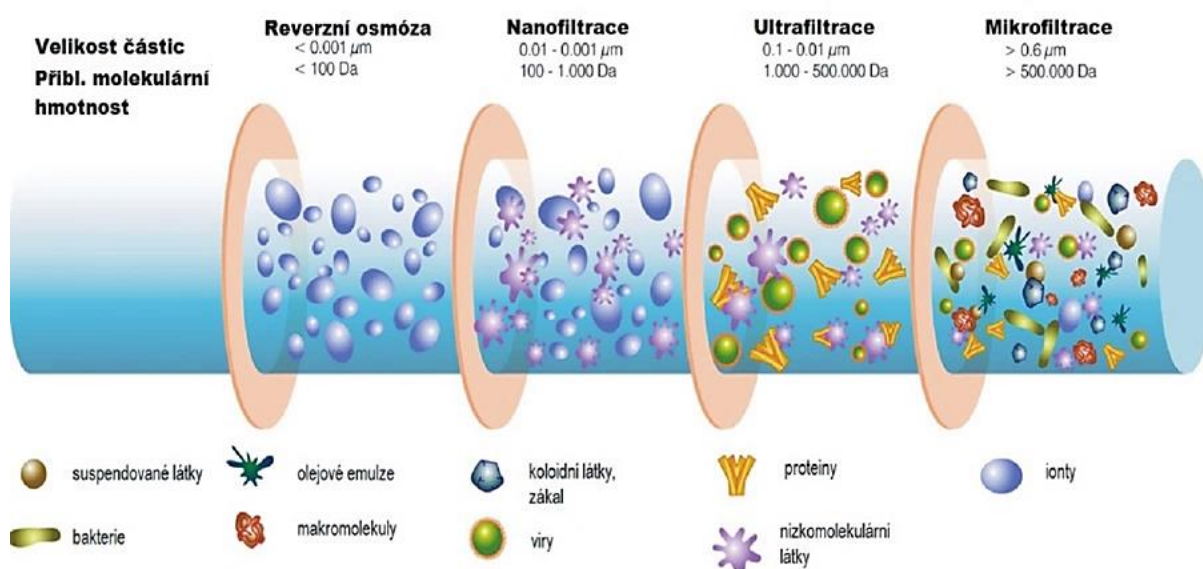
Do skupiny membránových procesů se řadí mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. Základem těchto postupů jsou polopropustné membrány, které propouštějí molekuly vody a dále jen částice do určité velikosti (koloidní a rozpuštěné) nebo určitý elektrický náboj, s ohledem na typ membrány. [14]

Mikrofiltrací (MF) lze separovat částice s minimální velikostí 0,1 μm a provozuje se při tlacích od 30 do 200 kPa. Její pomocí lze odstranit suspendované látky, zejména bakterie, řasy a protozoa. Obecně však tímto procesem nelze odstranit látky rozpuštěné, pouze ty, které jsou vázány na koloidy. [25]

Ultrafiltrací (UF) jsou z vody separovány částice o velikosti přibližně 0,005 až 0,1 μm , a to při tlacích 0,1 až 0,6 MPa. Mezi odstraňované částice patří zejména organické látky s relativní molekulovou hmotností 10^3 – 10^6 , bakterie a viry. Tímto způsobem separace tak lze nahradit klasické způsoby primární dezinfekce chlorem a jeho sloučeninami, při jejichž použití mohou vznikat haloformy a další nežádoucí sloučeniny. [26]

Nanofiltrace (NF) odstraňuje z vody při tlaku 0,5 až 0,7 MPa organické látky s relativní molekulovou hmotností 500–1000. Dochází ke snížení obsahu monovalentních iontů o 40 až 70 %, bivalentních iontů o 85 až 95 % a síranů přibližně o 60 %. [26]

Reverzní osmózou (RO) lze z vody při tlacích vyšších než 5 MPa odstranit veškeré rozpuštěné soli i organické látky, jejichž částice jsou menší než 0,001 μm . [25]



Obr. 4.3 Znázornění separačních vlastností v závislosti na zvolené technologii [27]

Membrána působí jako selektivní bariéra mezi dvěma fázemi. Těmito fázemi jsou fáze zachycovaných nečistot – retentát a fáze procházející membránou – permeát. Hlavní hnací silou, díky níž je dosaženo separace, je tlakový gradient (ΔP) na membráně. Výkon membrány je vyjádřen jako průtok membránou [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$]. [25]

Pro čistou vodu je průtok (Q_w) přímo úměrný tlaku (ΔP) na membráně. Pro RO a NF membrány je průtok roztoků (Q), obsahujících malé molekuly (např. anorganické soli) zachycované membránou, funkcí rozdílu mezi ΔP a osmotickým tlakem ($\Delta \pi$) vytvářeným v průběhu filtrace:

$$Q = K \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (4.1)$$

kde K je koeficient propustnosti vody charakteristický pro danou membránu. [25]

Vlivem zanášení je snižována účinnost membrány. Materiál, který se nahromadí na povrchu nebo uvnitř membrány lze částečně nebo úplně odstranit mechanickým či chemickým čištěním membrány. [25]

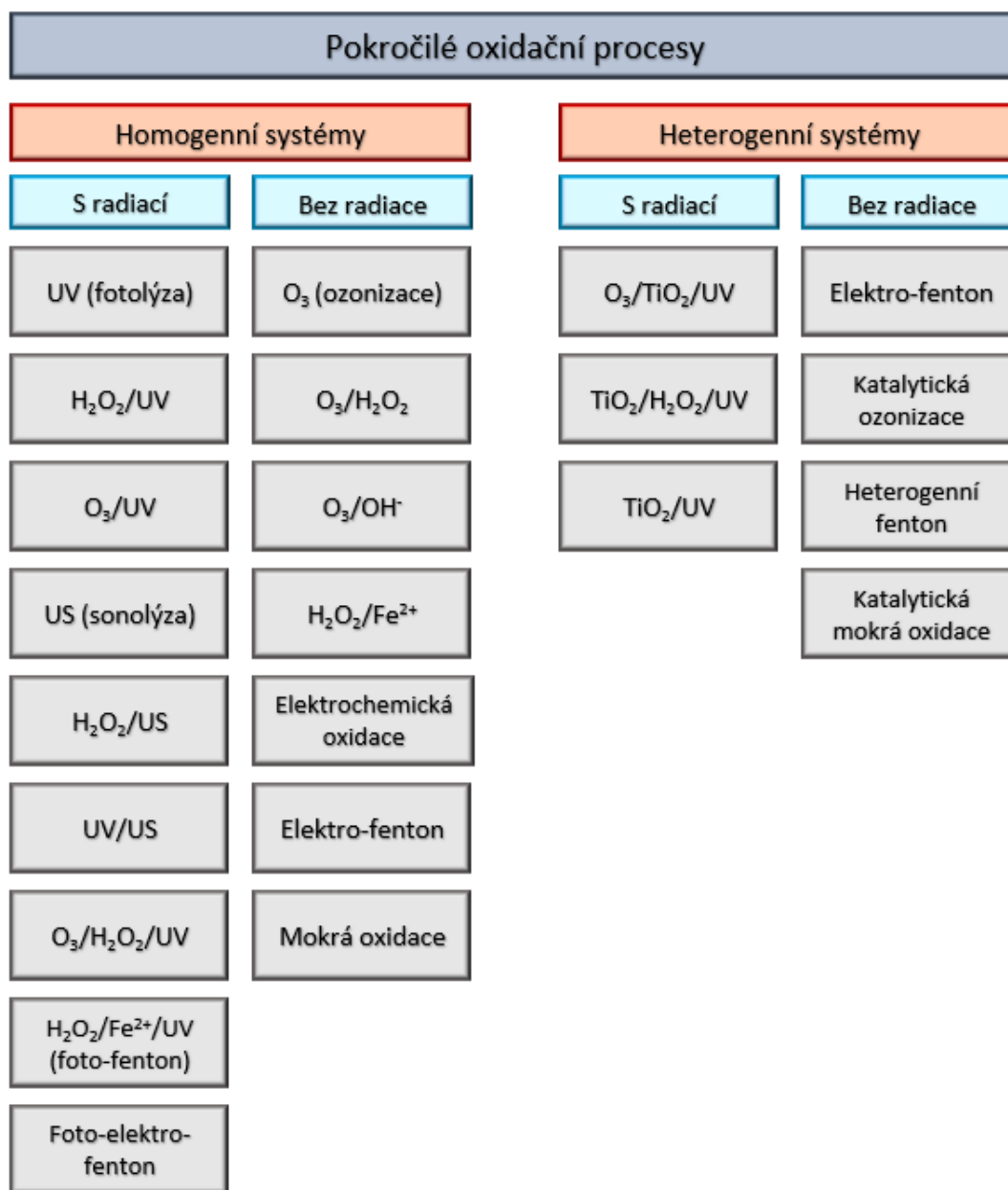
Míra, v jaké membrána zadržuje rozpuštěné látky je závislá na velikosti a tvaru částic těchto látek vzhledem k velikosti pórů membrány. Zadržování může být také ovlivněno chemickými vlastnostmi roztoku a interakcemi mezi membránou a rozpuštěnou látkou. [25]

4.3 POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY

Obecný princip pokročilých oxidačních procesů (AOPs) se zakládá na generování neselektivních vysoce reaktivních radikálů, které poté reagují s přítomnými organickými látkami. V ideálním případě dochází k jejich rozkladu na oxid uhličitý, vodu a anorganické ionty, případně vzniku biologicky rozložitelných meziproduktů či produktů z ekologického a zdravotního hlediska méně rizikových. Vždy však může dojít ke vzniku obtížněji biotransformovatelných či stabilních meziproduktů neznámých vlastností. [11]

Ke vzniku hydroxylového radikálu dochází např. při rozkladu H_2O_2 iniciovaném UV zářením, ve Fentonově činidlo nebo reakcí excitovaného atomárního kyslíku s H_2O v atmosféře. Další možností, jak účinně odstranit z odpadních vod polutanty typu léčiv je ozonizace, a to i přes svou poměrně velkou selektivitu vůči některým funkčním skupinám (thioly, dvojně vazby, aktivovaný aromatický kruh a alkylaminy). [10]

Množství studií prokázalo, že kombinace několika AOP je účinnější než použití pouze jednoho oxidačního procesu. Těmito kombinacemi mohou být například UV záření s ozonem, peroxidem vodíku či oxidem titaničitým. [7]



Obr. 4.4 Pokročilé oxidační procesy a jejich možné kombinace [4]

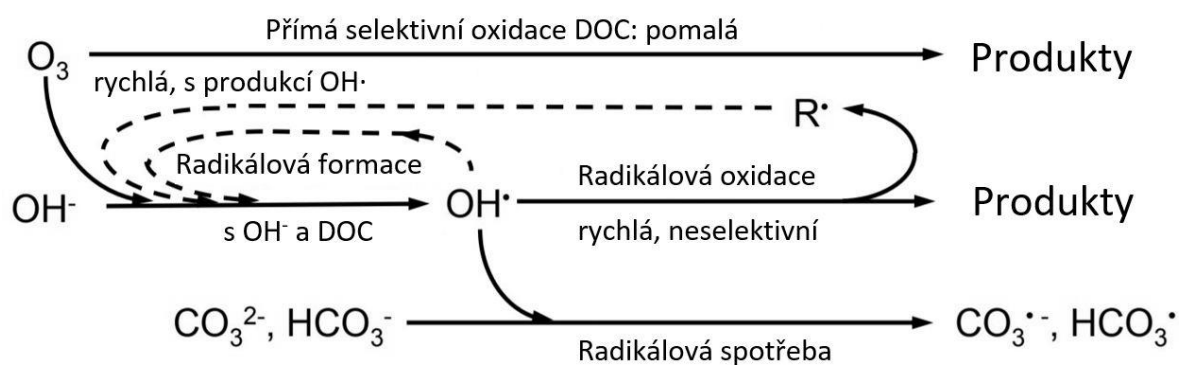
4.3.1 Prostá ozonizace

Ozon jako prostředek úpravy vody není novou technologií. Počátky jeho využití sahají do přelomu 19. a 20. století. Zvláště v posledních 20 letech velmi pokročily technologie výroby ozonu a tím i jeho efektivnější využití. Ozon je uznáván jako nejúčinnější prostředek oxidace ve vodárenství. [35]

Primárním využitím metody ozonizace je v současnosti desinfekce pitné vody s cílem inaktivace choroboplodných zárodků, jakou jsou viry či bakterie. Dále je ozonizace využívána

ke zlepšení senzorických vlastností vody. Ozonizaci je možno využít také k oxidaci železa a manganu v upravovaných vodách a odstranění mikroznečištění. [36]

Ve vodním prostředí reaguje ozon s organickými sloučeninami dvojím způsobem. Prvním z nich je přímá oxidace organických látek ozonem. Ta je ovšem relativně pomalá (v závislosti na reakční konstantě polutantu s ozonem) a selektivní. Druhým způsobem je radikálová reakce. Tato reakce je ovlivněná množstvím organických látek, pH a koncentrací ozonu v dávkovaném médiu. Hydroxylové radikály mají s polutanty řádově vyšší reakční konstantu, reakce díky tomu proběhne velmi rychle a neselektivně. Mechanismus radikálové reakce je znázorněn na obrázku 4.3. [8]



Obr. 4.5 Procesy probíhající při reakci ozonu s upravovanou vodou [37]

4.3.2 Kombinace O_3 a UV_{254} záření

Tvorbu hydroxylových radikálů je možné podpořit UV zářením o vlnové délce 254 nm, kdy se ozon štěpí a reakcí s vodou podle následujících rovnic vzniká hydroxylový radikál. [8]



4.3.3 Peroxon – kombinace O_3 a H_2O_2

Reakční mechanismus je při peroxonu stejný jako v případě kombinace ozonu s UV zářením. V procesu peroxon je tvorba peroxidu vodíku z ozonu při osvětlení UV nahrazena přímým dávkováním H_2O_2 do systému. Výhoda tohoto uspořádání je v tom, že efektivita vytvoření hydroxylového radikálu je nezávislá na zákalu a transmisivitě čištěného média. Nevýhodou je však potřeba roztoku H_2O_2 , který je v porovnání s ozonem nákladnější. [8]

4.3.4 Kombinace H_2O_2 a UV

Fotorozklad peroxidu vodíku při vlnové délce 200-250 nm patří k nejefektivnějším metodám tvorby hydroxylového radikálu. Rozklad probíhá podle následující rovnice. [8]



Proces fotolýzy je závislý na pH, s rostoucím pH klesá. Příčinou je spotřeba peroxidu v reakci s OH^- bez produkce OH radikálu, čímž je snižována celková účinnost procesu. [8]

4.3.5 UV záření (fotolýza)

Vakuové UV záření je další z oxidačních procesů, který se prokázal jako vysoce efektivní při degradaci mikropolutantů. Jde o pokročilý oxidační proces bez oxidantů založený na ultrafialovém záření. Tento proces spoléhá na tvorbu reaktivních látek jako jsou $HO\cdot$, $H\cdot$, e_{aq}^- , $HO_2\cdot$, O_2^- skrze fotolýzu vody ozařováním VUV (fotony o vlnové délce menší než 200 nm). VUV fotony mohou být generovány několika zdroji, z nichž nejběžnější jsou excimerové lampy a nízkotlaké Hg lampy generující ozon. [55]

5 ODSTRAŇOVÁNÍ LÉČIV NA ÚPRAVNÁCH VODY V ČR

5.1 ÚV PLZEŇ

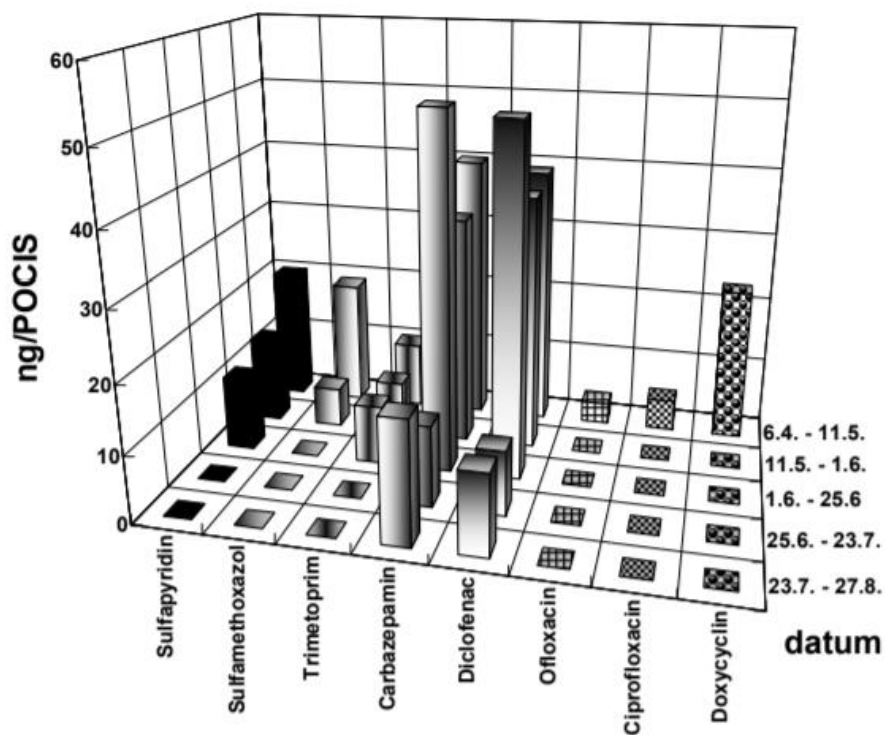
Charakter zdroje pitné vody v Plzni způsobuje značné množství potíží při úpravě vody. Řeka Úhlava je v místě odběru výrazně zatížena antropogenními vlivy, což se projevuje nejen na charakteru znečištění (výskyt specifických organických látek), ale také na průtokových poměrech. Kvůli absenci retenčního objemu surové vody v dosahu jejího odběru dochází k rychlým změnám v její kvalitě. [45]

V roce 2007 bylo provedeno poloprovozní a laboratorní sledování vybraných částí technologie úpravy vody, jehož záměrem bylo získání potřebných podkladů k návrhu doplnění a rekonstrukce technologické linky úpravny vody. [46] Nejvhodnějším procesem, pro zabezpečení kvality upravené vody a významné snížení koncentrací všech mikropolutantů, může být sorpce na aktivním uhlí. Byl tedy uskutečněn experiment s aktivním uhlím a poloprovozními modelovými filtry. Výskyt zbytkových léčiv byl sledován v surové vodě, vodě po sedimentaci a filtraci, po ozonizaci a zjišťoval se rovněž výskyt po průchodu dvěma kolonami s granulovaným aktivním uhlím. [47]

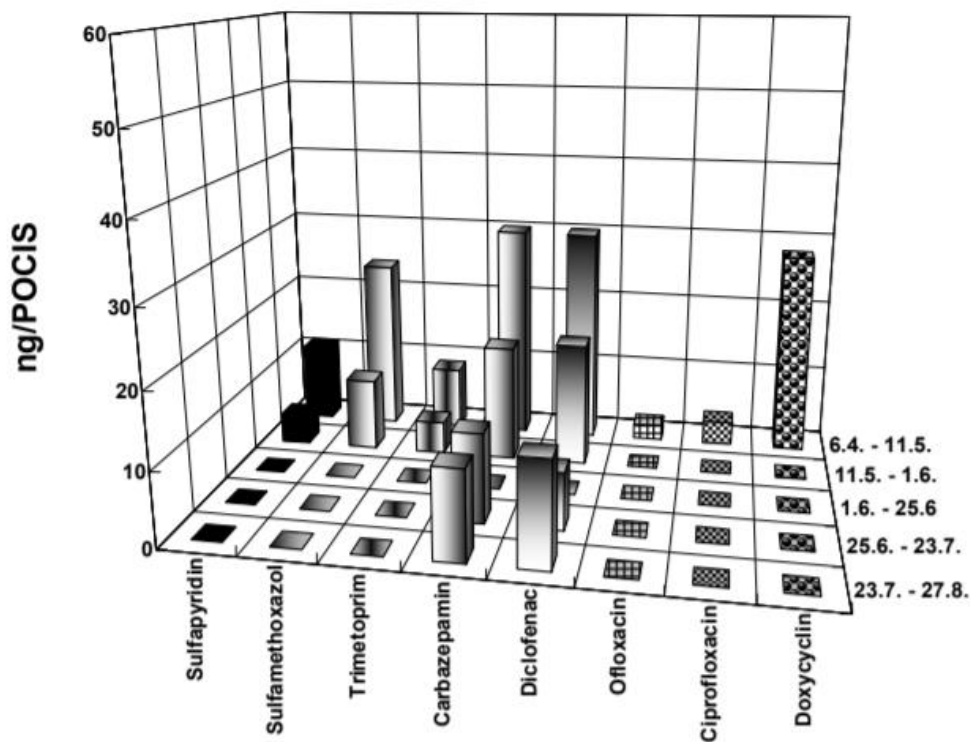
Modelové poloprovozní zařízení tvořily dvě kolony. Tak mohly být paralelně provozovány filtry se dvěma zvolenými typy aktivního uhlí. Každá kolona byla opatřena pravidelně rozmístěnými otvory, do nichž byly vsazeny jehlové sondy, umožňující odběr vzorků z různých vrstev filtrační náplně a také sledování tlakové ztráty na filtru. Na základě předchozích zkušeností byly jako filtrační náplně zvoleny následující dva typy aktivního uhlí - NORIT 1240 a Chemviron 830 TL. Kolony byly dále opatřeny speciálním plochým filtračním dnem bez filtračních hlavic, které při praní filtru omezují vznik tryskových proudů pracího média. Chrání tak granulované aktivní uhlí proti nadměrnému otěru a předchází tak jeho zbytečnému úbytku.

Výsledky analýz léčiv jsou přehledně uvedeny ve třech obrázcích, sumarizujících jejich množství v surové vodě (obr. 5.1), vodě po pískové filtraci (obr. 5.2) a vodě po ozonizaci (obr. 5.3). [47]

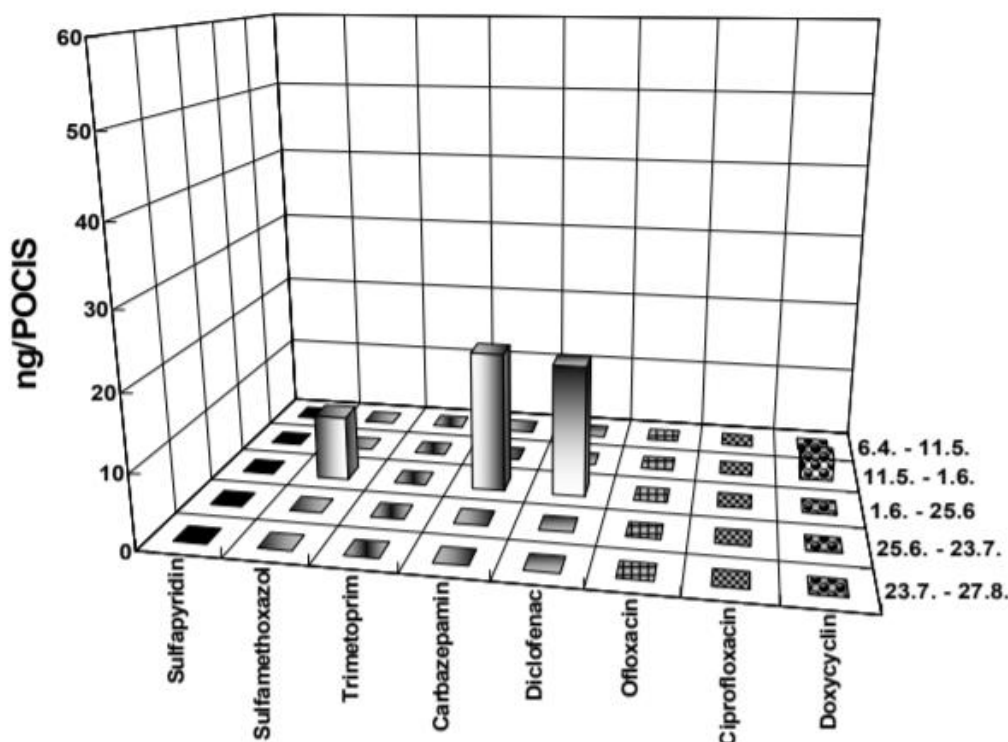
Ze sumarizačních obrázků je zřejmé, že zatímco v surové vodě byla nalezena řada léčiv, ve vodě po filtraci dochází k jejich mírnému poklesu a ve vodě po ozonizaci se jejich množství výrazně blíží nule. Z toho je patrné, že jsou zjištěná farmaka značně citlivější k ozonizaci. Při ozonizaci dochází k takové změně jejich molekul, že analýzou ve vodě po ozonizaci již nejsou postižitelná. Z hlediska výskytu analyzovaných farmak je tedy jasné, že ozonizace je dostatečnou pojistkou proti jejich průniku do upravené vody. Doposud však není nic známo o osudu transformovaných molekul farmak po ozonizaci. [47]



Obr. 5.1 Množství léčiv v surové vodě v časové řadě odběrů [47]



Obr. 5.2 Množství léčiv ve vodě po sedimentaci a filtraci v časové řadě odběrů [47]



Obr. 5.3 Množství léčiv ve vodě po ozonizaci v časové řadě odběrů [47]

Úpravná vody v Plzni měla v letech 2009–2011 velmi špatné zkušenosti s výskytem mikropolutantů v surové vodě, což vedlo k určení mírnějšího hygienického limitu na vybrané pesticidní látky. Tento stav však mohl být pouze dočasný a bylo zapotřebí jej řešit. Separace pesticidních látek z vody byla hlavní hybnou silou pro rekonstrukci úpravný. [45]

Výsledky dříve provedených poloprovozních testů sloužily jako podklad k návrhu rekonstrukce úpravný vody v Plzni. Ta byla dokončena v září 2015 a plynule přešla do zkušebního provozu. Rekonstrukce a modernizace přinesla řadu zlepšení, z technologického hlediska je nejzajímavější a nejprínosnější separace manganu a sorpce pesticidních látek. [45]

K odstranění pesticidů a léčiv z vody v současnosti slouží stupeň ozonizace a filtrace na GAU.

Základní údaje ozonizace:

- výroba ozonu z kyslíku (generátory ozonu, 3 x 6,5 kg/h),
- směšování s vodou (systém STATIFLO – GDS) pro každou linku samostatně,
- 4 linky tříkomorových ozonizačních nádrží: směšovací sekce (sestupná, vzestupná a vymírací sekce), každá linka s vlastním odsáváním a destruktorem,
- kontinuální monitoring zbytkového ozonu (v každé sekci). [45]

Ozonizace je provozována trvale v automatickém režimu výroby ozonu, směšování a reakce. Směs ozonu a kyslíku je vstřikována do vstupního proudu vody před ozonizační linkou. Dávka ozonu je řízena od dvou směšovacích komor na zadanou hodnotu 0,350 mg O₃/l. Průměrná dávka ozonu během zkušebního provozu byla 0,50 mg/l. Projektované maximum je 4,5 mg O₃/l. [45]

Základní údaje GAU filtrace (třetí separační stupeň, sorpce):

- 4 rychlofiltry, každý o ploše 97,2 m²,
- náplň granulovaného aktivního uhlí Filtrasorb TL-830,
- průměrná výška filtrační náplně je 1,63 m. [45]

Provoz GAU filtrace probíhá bez mikrobiologických problémů ve filtračním cyklu 30 dnů. [45]

Účinnost separace 2. stupně při odstraňování pesticidů a léčiv je velmi rozdílná v závislosti na typu látek: od nulové separace až po 90 %. Ve 3. stupni je však separace dokonalá, od 94 do 100 % odstranění. [45]

5.2 ÚV HRADEC KRÁLOVÉ

Zdrojem surové vody pro úpravnu vody Hradec Králové je řeka Orlice. Ta se vyznačuje velmi nestabilní kvalitou surové vody, u níž dochází k velkým výkyvům, a to především v parametrech oživení organismy, zákalu a teploty. [48]

Výhodou úpravny pitné vody Hradec Králové je, že už v devadesátých letech minulého století byla vybavena kompletním třetím separačním stupněm v podobě ozonizace a tlakové GAU filtrace. Poslední dobou se stále více ukazuje, jak moc je tento stupeň výhodný. Při vrcholech oživení organismy tento stupeň hraje velmi významnou roli při udržování stability výroby pitné vody tak, aby splňovala veškeré požadavky. Aktualitou posledních let a jasným tématem do budoucna je separace tzv. speciálních polutantů, jimiž jsou léčiva a pesticidy a jejich metabolity. Není pochyb o výskytu těchto látek v řece Orlici, jakožto povrchovém zdroji vody. [48] Z tabulky 5.1 je možné pozorovat, že díky třetímu separačnímu stupni má ÚV Hradec Králové vysokou úspěšnost při odstraňování léčiv.

Tab. 5.1 Odstranění léčiv na ÚV Hradec Králové [48]

Léčivo koncentrace v ng/l	Užití léčiva	Surová voda v Orlici dle studie PLA	Surová voda rozběr KHP	Vyrobená voda 9. 6. 2014
Ibuprofen	bolesti		13,0	< 10,0
Karbamazepin	antiepileptikum	40-120	82,0	< 20,0
Gabapentin	antiepileptikum	95-285	96,0	< 20,0
Acetaminofen	paralen	30-198	29,0	< 20,0
Metoprolol			30,0	< 10,0
Tramadol	analgetikum		25,0	< 10,0
Naproxen			11,0	< 10,0
Ketoprofen	bolesti kloubů		13,0	< 10,0

5.3 ÚV MOSTIŠTĚ

ÚV Mostiště je nejvýznamnějším zdrojem vodárenské soustavy jihozápadní Moravy - pitnou vodou zásobuje města Žďár nad Sázavou, Třebíč, Velké Meziříčí, Velkou Bíteš a desítky obcí. Z úpravní vody Mostiště je zásobováno cca 80 tisíc obyvatel. [56]

Mezi lety 2012 a 2014 proběhla rozsáhlá rekonstrukce celé technologické linky úpravní vody Mostiště. Zrekonstruovaná technologická linka je koncipována jako dvoustupňová separace (flotace a písková filtrace), doplněná o ozonizaci a filtraci přes granulované aktivní uhlí. Maximální výkon technologické linky úpravní vody je 220 l/s surové vody, což odpovídá 200 l/s upravené vody. [56]

První separační stupeň se skládá ze 4 flotačních jednotek s předřazenými komorami pomalého míchání. Dalším separačním stupněm je písková filtrace, tvořená 6 otevřenými pískovými filtry. Jejich náplň je dvouvrstvá a tvoří ji horní vrstva filtračního uhlí (0,6 m antracitu, 2–4 mm) a spodní vrstva křemenného písku (0,8 m filtračního písku, 1–2 mm). Z pískové filtrace je voda dále vedena do reakční nádrže ozonizace. Ozon je zde dávkován jako silné oxidační činidlo, které je schopné oxidovat organické i anorganické znečištění vody. Na potrubí filtrované vody je umístěn hlavní statický směšovač, zajišťující dávkování ozonu před nátokem do reakční nádrže. Z reakční nádrže ozonizace se voda čerpá na 4 otevřené filtry s granulovaným aktivním uhlím, každý o ploše 24,7 m². Granulované aktivní uhlí, sorpční materiál, s pórovitou strukturou do svého velkého vnitřního povrchu adsorbuje široké spektrum látek, především rozpuštěné organické znečištění, mimo jiné tak například zlepšuje i organoleptické vlastnosti vody. Na odtokovém potrubí z filtrace s granulovaným aktivním uhlím je umístěna nízkotlaká jednotka UV záření, sloužící k dezinfekci upravené vody.[56]

Na základě vyhodnocení zkušebního provozu může být konstatováno následující:

- provedená rekonstrukce a doplnění technologické linky úpravy vody je z pohledu jakosti vyrobené vody velkým přínosem, jelikož zajistila zlepšení jakosti vyrobené vody a také úroveň zabezpečení výroby jakostní pitné vody,
- srovnáme-li současný stav se stavem před rekonstrukcí a doplněním technologie, došlo ke zlepšení jakosti vyrobené vody především v následujících ukazatelích: CHSK_{Mn} , barva, zákal, mangan, dusitany, amonné ionty, mikroskopický obraz, pesticidní látky, chuť a pach vody, $\text{KNK}_{4,5}$, vedlejší produkty dezinfekce vody. [56]

Jelikož je součástí technologické linky úpravy jak ozonizace, tak sorpce na granulovaném aktivním uhlí – dva z výše zmíněných způsobů odstraňování léčiv – lze předpokládat vysokou účinnost odstraňování mikropolutantů z pitné vody. Dále je zde zmíněno, že na základě zkušebního provozu bylo vyhodnoceno snížení koncentrace pesticidních látek, a tudíž je nanejvýš pravděpodobné také snížení koncentrace léčiv.

5.4 ÚV ZNOJMO

Úpravna vody Znojmo s projektovanou kapacitou 200 l/s a předpokládaným provozním výkonem 90 až 110 l/s upravuje povrchovou vodu z vodárenské nádrže Znojmo s průměrnou dobou zdržení vody v této nádrži cca tři dny. [57]

Do surové vody se dávkuje koagulant síran železitý, který se smísí se surovou vodou a natéká do flokulační komory osazené dvěma pádlovými míchadly s horizontální osou. Voda s vytvořenými vločkami hydroxidu železa proudí na první separační stupeň, který tvoří čtyři jednotky čiřičů s hydraulicko-mechanickým vznosem vločkového mraku, případně jedna rekonstruovaná usazovací nádrž (do 130 l/s, při vyšších průtocích dochází ke zhoršujícím výsledkům suspendovaných látek). Druhý separační stupeň tvoří čtyři otevřené rychlofiltry s dvouvrstvou náplní (filtrační písek, hydroantracit). [57]

Třetí separační stupeň tvoří dva filtry s náplní granulovaného aktivního uhlí. GAU filtry byly navrženy na provozní průtok ÚV. Dále technologie ÚV zahrnuje dvě středotlaké lampy, každou o výkonu 130 l/s, při požadované dávce záření 400 J/m^2 a hodnotě propustnosti v upravované vodě 90 %. Při běžném provozu se uvažuje s chodem jedné lampy, při maximálním průtoku a zhoršené kvalitě vody pak budou využívány obě lampy. [57]

Po průtoku upravené vody skrz UV zářiče je do potrubí zaústěno dávkování plynného chloru. Za účelem stabilizace vody je dále dávkován oxid uhličitý a vápenný hydrát. Pro potlačení vzniku chloroformu v distribučních řadech je do vody dávkován síran amonný. [57]

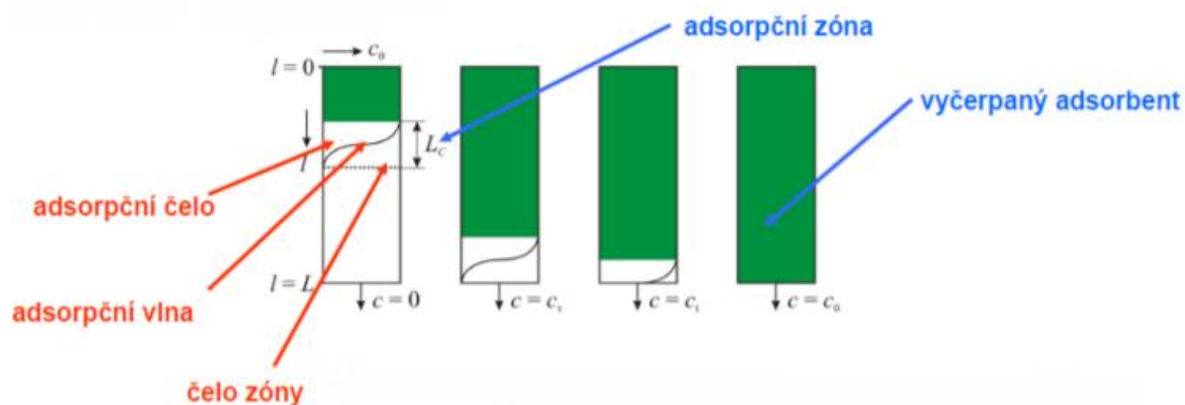
Jak už bylo napsáno u předchozí úpravy, lze díky využití filtrů s granulovaným aktivním uhlím počítat s vysokým procentem odstranění léčiv z vody.

6 LABORATORNÍ EXPERIMENT

Cílem tohoto experimentu bylo posouzení účinnosti odstranění léčiva, konkrétně diklofenaku, z pitné vody za využití různých adsorpčních materiálů. Měření bylo provedeno na Fakultě stavební VUT v Brně v laboratoři Ústavu vodního hospodářství obcí.

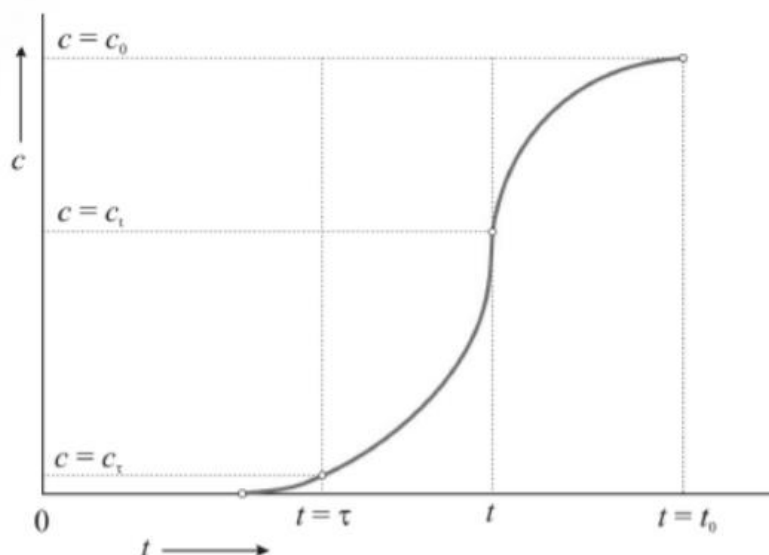
6.1 ZPŮSOB ADSORPCE

Experiment probíhal na principu dynamické adsorpce. Při dynamické adsorpci dochází k průtoku roztoku adsorbátu v koloně nehybnou vrstvou granulovaného adsorbentu. Při průtoku vrstvou adsorbentu je látka adsorbována v horní části kolony (průtok kolonou probíhá shora dolů) a v dalších jejích částech protéká již čistá kapalná fáze. Rozhraní mezi vyčerpanou a čerstvou vrstvou adsorbentu je tzv. adsorpční čelo, které je charakterizováno tzv. adsorpční vlnou. Adsorpční vlna vyjadřuje pokles koncentrace z počáteční hodnoty c_0 na hodnotu $c \approx 0$. Vrstvu, ve které k poklesu koncentrace dochází, nazýváme adsorpční zónou. Místo přechodu zóny do čerstvého adsorbentu je označováno jako čelo zóny. Během procesu adsorpce adsorpční zóna postupuje ke konci kolony a v čase $t = \tau$ dojde k jejímu průniku. Koncentrace sledované látky se postupně na odtoku z kolony zvyšuje a v čase $t = t_0$ dosáhne vstupní hodnoty c_0 , dojde totiž k vyčerpání adsorbentu. [34]



Obr. 6.1 Průběh adsorpce [34]

Časová závislost koncentrace látky na výtoku z kolony (C) se nazývá průniková křivka. Z průniku (čas $t = \tau$) lze následně stanovit adsorpční kapacitu adsorbentu pro daný adsorbát. [34]



Obr. 6.2 Průniková křivka [34]

6.2 VOLBA FILTRAČNÍCH MATERIÁLŮ

Na Ústavu vodního hospodářství obcí na Fakultě stavební VUT v Brně byla provedena již spousta experimentů na odstraňování látek v kolonách s filtrační náplní. V rámci specifického vysokoškolského výzkumu byl koncem roku 2015 proveden experiment, s cílem sledovat v čase průběh odstraňování kovů z vody na vybraných filtračních materiálech. Pro experiment byly použity běžně používané filtrační materiály, jimiž jsou CFH 0818, Bayoxide E33 a GEH a dále u nás doposud nepříliš používaný materiál DMI-65. Z těchto čtyř materiálů jsem následně na základě účinnosti odstranění kovů volila dva. Nejlepších výsledků dosahovaly materiály Bayoxide E33 a DMI-65. U materiálu DMI-65 je však k jeho aktivaci potřebný chlornan sodný, a tudíž jsem tento materiál vyloučila, protože jeho aplikace by byla nejen náročnější, ale také finančně nákladnější. Z těchto dvou materiálů jsem tedy zvolila Bayoxide E33. Třetí v pořadí, co se týče účinnosti, byl materiál CFH 0818, tento materiál se však postupně přestává vyrábět, a tudíž by bylo zbytečné zkoušet ho pro odstraňování léčiv. Jako druhý materiál jsem tak zvolila GEH, i přes to, že dosáhl nejnižší účinnosti. Tyto dva sorpční materiály jsem doplnila klasickým filtračním materiálem, a to granulovaným aktivním uhlím – Filtrasorbem F100. Tento materiál je v současnosti hojně užívaný pro odstraňování pesticidů a také léčiv.

U materiálu Filtrasorb F100 je schopnost odstraňování léčiv již prokázána, a také využívána na některých úpravnách vody. Zbylé dva materiály se prokázaly jako účinné při odstraňování kovů, v rámci tohoto experimentu pak bude zjišťováno, zda jsou schopny odstranit nejen kovy, ale také léčiva.

Z tabulek 6.1–6.4 a obrázků 6.3–6.6 jsou patrné účinnosti odstraňování kovů z vody v předchozím pokusu pro materiály, z nichž jsem vybírala.

Tab. 6.1 Účinnost materiálu CFH 0818

CFH 0818				
Čas t [min]	$\eta_{(Fe)}$ [%]	$\eta_{(Mn)}$ [%]	$\eta_{(Cu)}$ [%]	$\eta_{(As)}$ [%]
0,5	78,09	93,01	91,18	95,83
1	87,22	99,40	95,25	97,43
2	91,44	100,00	96,76	98,39
3	91,55	100,00	96,62	> 98,39
5	95,81	100,00	97,75	> 98,39

Tab. 6.2 Účinnost materiálu Bayoxide E33

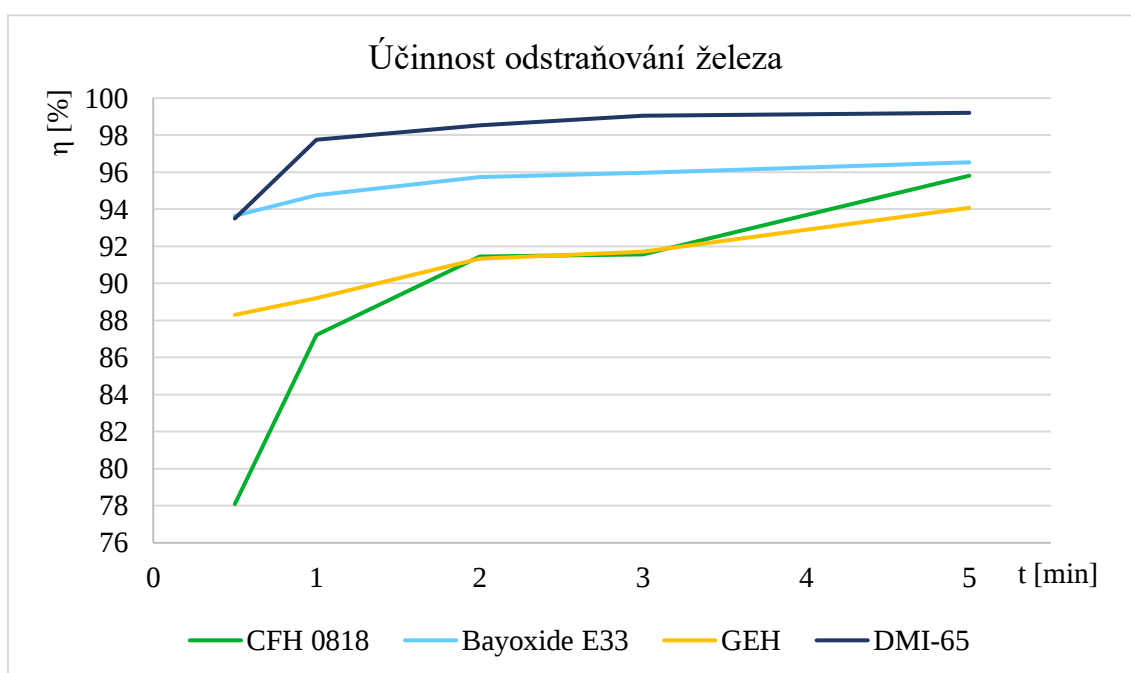
Bayoxide E33				
Čas t [min]	$\eta_{(Fe)}$ [%]	$\eta_{(Mn)}$ [%]	$\eta_{(Cu)}$ [%]	$\eta_{(As)}$ [%]
0,5	93,65	96,81	96,91	98,07
1	94,77	97,41	97,30	98,39
2	95,74	97,80	97,79	> 98,39
3	95,96	98,40	97,89	> 98,39
5	96,53	99,00	98,14	> 98,39

Tab. 6.3 Účinnost materiálu GEH

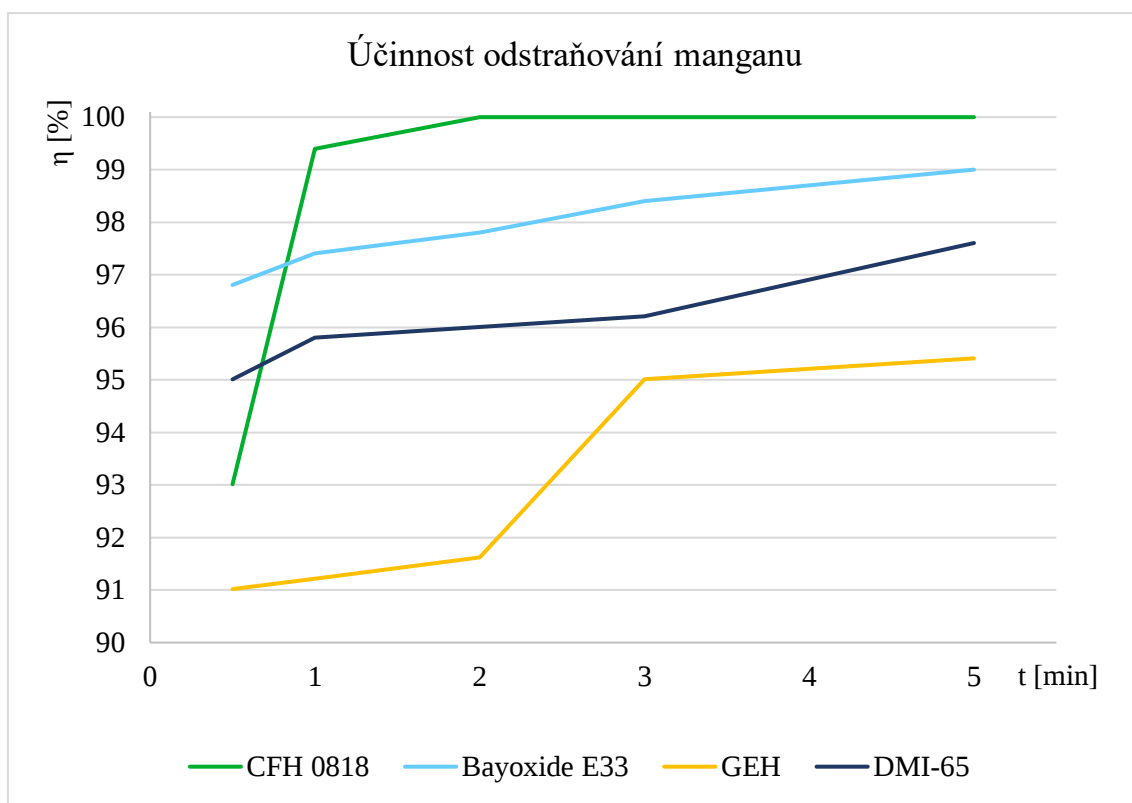
GEH				
Čas t [min]	$\eta_{(Fe)}$ [%]	$\eta_{(Mn)}$ [%]	$\eta_{(Cu)}$ [%]	$\eta_{(As)}$ [%]
0,5	88,30	91,02	94,85	96,63
1	89,21	91,22	95,05	97,11
2	91,34	91,62	96,03	97,27
3	91,70	95,01	96,37	97,75
5	94,08	95,41	96,42	98,07

Tab. 6.4 Účinnost materiálu DMI-65

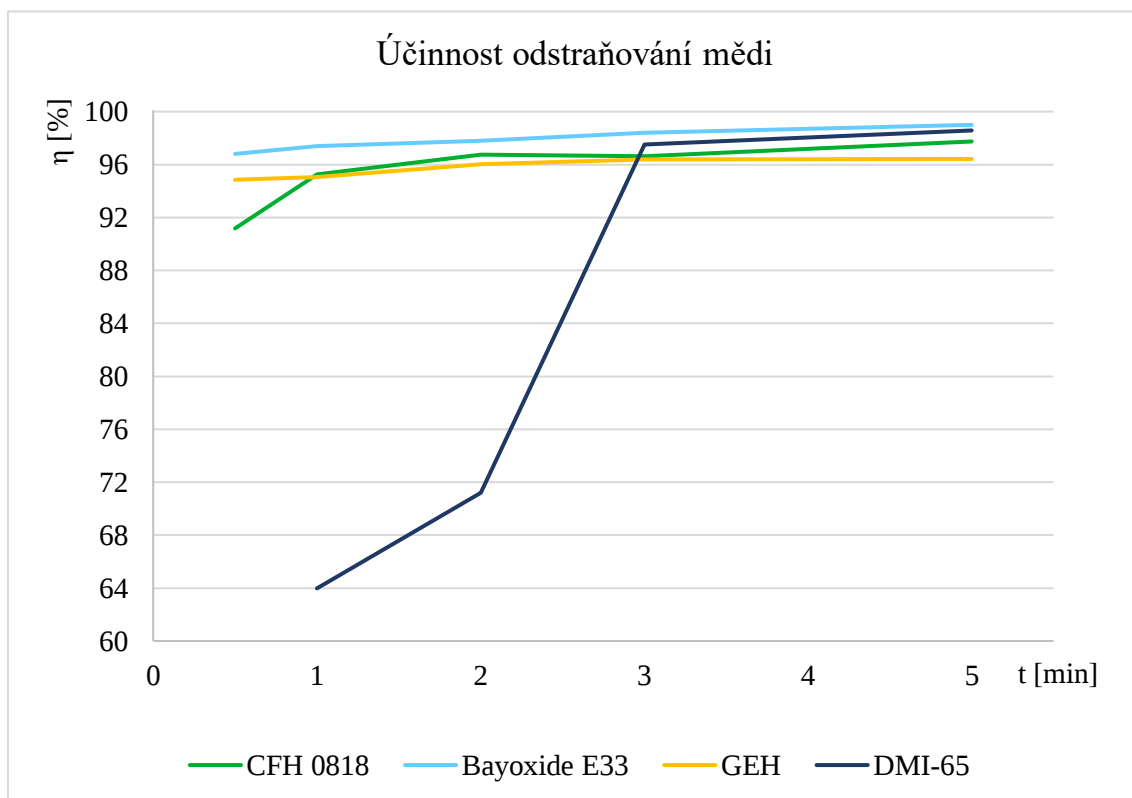
DMI-65				
Čas t [min]	$\eta_{(Fe)}$ [%]	$\eta_{(Mn)}$ [%]	$\eta_{(Cu)}$ [%]	$\eta_{(As)}$ [%]
0,5	93,50	95,01	-	> 98,39
1	97,76	95,81	63,97	> 98,39
2	98,52	96,01	71,18	> 98,39
3	99,06	96,21	97,50	> 98,39
5	99,21	97,60	98,58	> 98,39



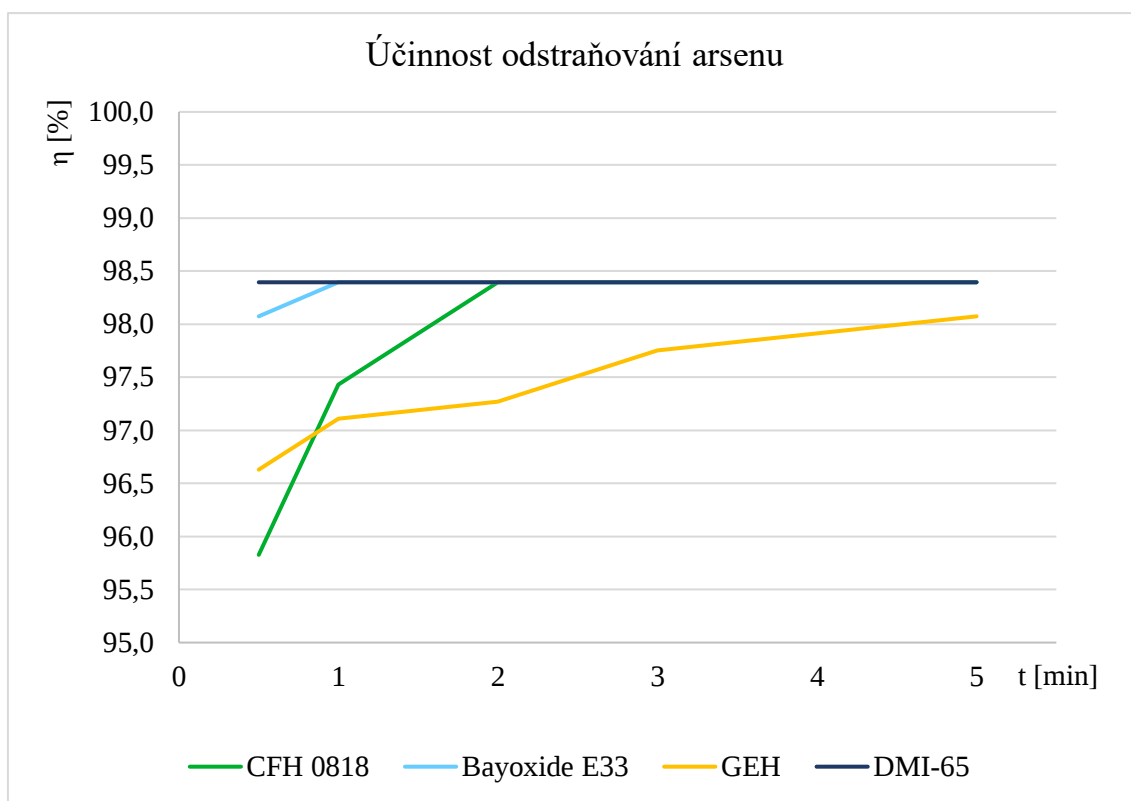
Obr. 6.3 Graf účinnosti jednotlivých materiálů při odstraňování železa



Obr. 6.4 Graf účinnosti jednotlivých materiálů při odstraňování manganu



Obr. 6.5 Graf účinnosti jednotlivých materiálů při odstraňování mědi



Obr. 6.6 Graf účinnosti jednotlivých materiálů při odstraňování arsenu

6.3 FILTRAČNÍ MATERIÁLY

6.3.1 Filtrasorb F100

Granulované aktivní uhlí FILTRASORB se vyrábí z vybraných druhů černého uhlí aktivací vodní parou podle příslušných norem jakosti. [28] Kromě vlastního zachycení mechanických nečistot jsou u aktivního uhlí uplatňovány sorpční a chemisorpční vlastnosti specifického povrchu. GAU tak dokáže zachycovat i ve vodě rozpuštěné látky, především organického charakteru. Použití tohoto materiálu je jednou z mála možností odstranění ropných látek a organických toxických sloučenin z vody. Další výjimečnou vlastností je schopnost zachycení toxických těžkých kovů, jako jsou rtuť, kadmium a olovo. Účinné je také při odstraňování nežádoucích pachů a pachutí a dále při oxidaci rozpuštěného chloru. Filtrace na aktivním uhlí bývá obvykle zařazována až za základní filtraci mechanických nečistot. [29]

Granulované uhlí FILTRASORB výrazně tlumí nárazová zvýšení množství škodlivin při haváriích, přetížení nebo výpadku jiných předúprav vody. Dále bývá užíváno jako ochrana u reverzní osmózy a u iontoměničových technologií. Na rozdíl od práškového uhlí je možno granulované aktivní uhlí regenerovat a tím snížit provozní náklady a zvýšit hospodárnost procesu. [28]



Obr. 6.7 Aktivní uhlí Filtrasorb F100 [autor]

Tab. 6.5 Základní parametry aktivního uhlí FILTRASORB [28]

Parametr	Jednotka	Filtrisorb F100
Efektivní velikost	[mm]	0,8–1,0
Otěruvzdornost	[%]	75
Specifický adsorpční povrch	[m ² /g]	900
Sypná hmotnost	[kg/m ³]	500
Rychlost proudění	[m/hod]	5–20
Minimální sypná výška	[m]	0,75
Barva	[-]	Černá

6.3.2 Bayoxide E33

Bayoxide je suchý krystalický granulovaný sorbent na bázi hydroxidu železa. Vyvinula jej společnost Severn Trent ve spolupráci se společností Bayer AG a vyrábí jej firma LANXESS Deutschland GmbH, Leverkusen v Německu. Je vyráběn ve dvou variantách, jimiž jsou Bayoxide E33 a Bayoxide E33P. Rozdílem je, že Bayoxide E33 je granulovaný, zatímco Bayoxide E33P má formu tablet. Materiál byl navržen k odstraňování arsenu, [43] bezpečně odstraňuje obě jeho formy (As^{III} a As^{V}) pod hodnotu $5 \mu\text{g/l}$. Dále je velmi účinný při odstraňování dalších těžkých kovů, jakými jsou např. měď, olovo, antimon a další, [32] odstraňuje také železo a mangan. Výrobce udává schopnost úpravy vody při obsahu arsenu $11\text{--}5\,000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a obsahu železa $50\text{--}10\,000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. [43]



Obr. 6.8 Filtrační materiál Bayoxide E33 [autor]

Tab. 6.6 Přehled vlastností materiálu Bayoxide E33 [30, 43]

Parametr	Jednotka	Bayoxide E33
Hlavní složka	[-]	FeO(OH)
Velikost částic	[mm]	0,5–2
Objemová hmotnost	[g/cm ³]	0,45
Specifický adsorpční povrch	[m ² /g]	120-200
Pracovní rozsah pH	[-]	6,0–8,0
Pórovitost zrn	[%]	85
Barva	[-]	jantarová
Popis materiálu	[-]	suchý zrnitý

6.3.3 GEH

Sorpční materiál GEH je založen na bázi granulovaného hydroxidu železa a je vhodný pro hospodárné a efektivní odstranění arsenu a antimonu z vody. Tento materiál vyvinuli na Berlínské univerzitě na katedře Kontroly kvality vody. Vyrábí jej německá firma GEH-Wasserchemie GmbH a do ČR je dovážen společností Inform-Consult Aqua s.r.o. Příbram. Technologie úpravy materiálem GEH je založena na adsorpci kontaminantu na granulovaný hydroxid železitý (GEH sorbent), uložený v reaktoru, skrze který protéká upravovaná voda. Adsorpční kapacita materiálu závisí na provozních podmínkách. [33]



Obr. 6.9 Filtrační materiál GEH [autor]

Tab. 6.7 Přehled vlastností materiálu GEH [30, 33]

Parametr	Jednotka	GEH
Hlavní složka	[-]	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \beta \text{Fe-O-OH}$
Velikost částic	[mm]	0,2–2
Objemová hmotnost	[g/cm ³]	1,25
Specifický adsorpční povrch	[m ² /g]	250-300
Pracovní rozsah pH	[-]	5,5–6,5
Pórovitost zrn	[%]	72–77
Barva	[-]	tmavě hnědá až černá
Popis materiálu	[-]	vlhký zrnitý

6.4 METODIKA MĚŘENÍ

Filtrace probíhala ve třech kolonách s vnitřním průměrem 4,4 cm. Na dně těchto kolon byla vytvořena drenážní vrstva, bránící úniku sorpčních materiálů během filtrace. Nejspodnější část drenážní vrstvy byla tvořena kamínky o velikosti 1 až 2 cm, nad touto vrstvou následovala vrstva ze skleněných kuliček o průměru 4 mm. Horní část drenážní vrstvy pak tvořily skleněné kuličky velikosti 2 mm.



**Obr. 6.10 Drenážní vrstva
Filtrisorbu F100 [autor]**



**Obr. 6.11 Drenážní vrstva
Bayoxidu E33 [autor]**



**Obr. 6.12 Drenážní vrstva
GEHu [autor]**

Nad drenážní vrstvu byla následně nasypána samotná filtrační náplň. Výška této vrstvy byla zvolena na základě doporučení výrobce, kdy pro materiál Filtrasorb F100 je minimální sypná výška 0,75 m. Pro tento materiál byla potřebná sypná výška největší, za účelem porovnání pak byla shodná výška, tedy přibližně 75 cm zvolena i pro zbývající dva materiály.

Po nasypání potřebné výšky filtračních materiálů a připevnění kolon, bylo zapotřebí materiály ještě před provedením experimentu proprat. Praní probíhalo zespodu nahoru a trvalo do doby, kdy začala z kolony vytékat čirá voda. Prací voda byla odváděna do kanalizace.

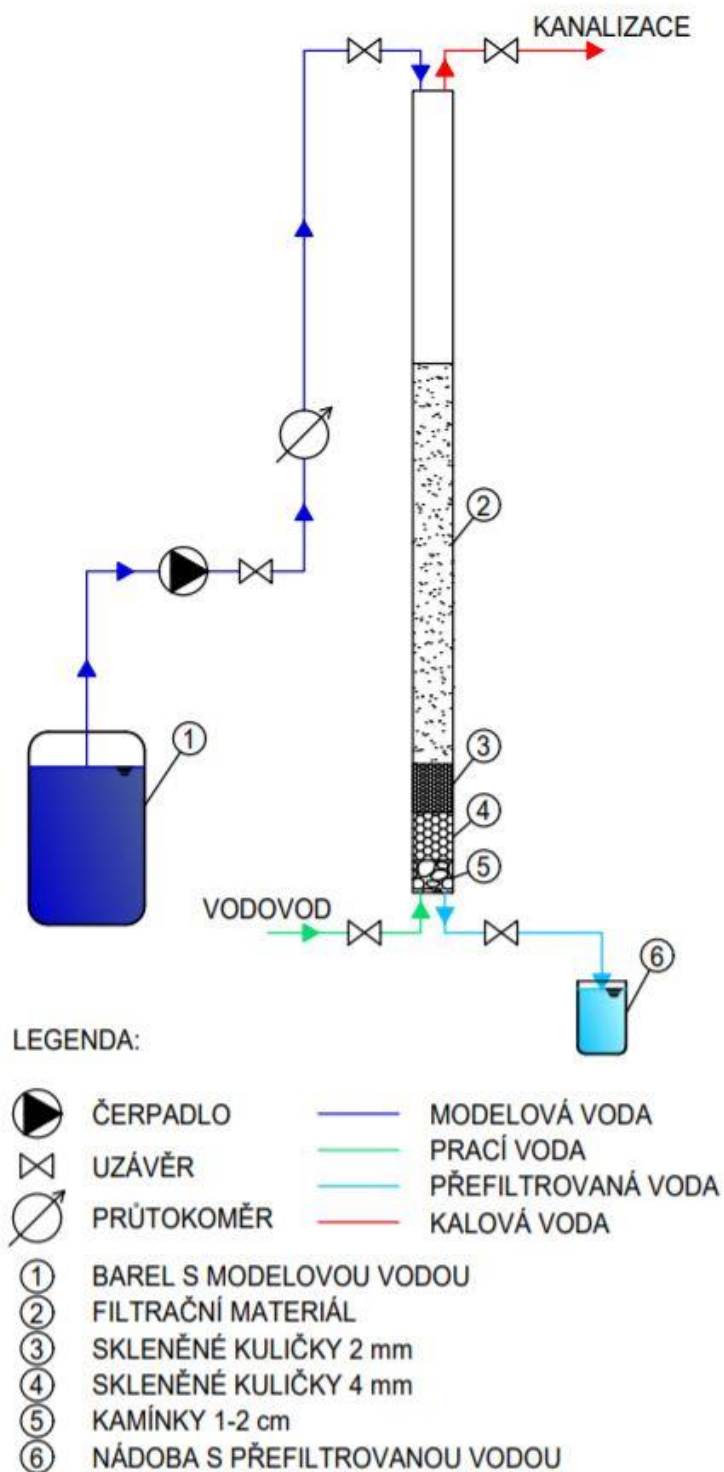
Dále bylo nutné připravit modelovou vodu. Ta byla tvořena vodou z vodovodní sítě s přidaným množstvím odstraňovaného léčiva - diklofenaku. Diklofenak byl připraven na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí Fakulty chemické VUT v Brně. Byl nachystán tak, aby po smíchání s 30 litry vody byla koncentrace léčiva ve vodě 1 $\mu\text{g/l}$. Informace o odstraňovaném léčivu byly uvedeny výše (viz kapitola 3.1.2 Diklofenak). Po přidání diklofenaku do 30litrového barelu s vodou z vodovodu bylo nutné důkladné promíchání, aby došlo k rozptýlení léčiva do celého objemu modelové vody. Následně jsem nechala vodu v barelu půl hodiny odstát, aby došlo k ustálení koncentrace diklofenaku.

Voda je na adresu Žižkova 17 přiváděna vodovodem z vodojemu Palackého vrch. V následující tabulce (Tab. 6.8) jsou uvedeny hodnoty ukazatelů jakosti vody v den provádění experimentu – 11. 12. 2019.

**Tab. 6.8 Jakost vody ve vodovodu v místě Brno, Veverčí, Žižkova 17
v den experimentu [41]**

Ukazatel	Hodnota	Limit	Jednotka
Barva	7	20	mg Pt/l
Zákal	0	5	NTU
Železo	0,03	0,2	mg/l
pH	7,50	6,5-9,5	-
Celková tvrdost	2,16	2-3,5	mmol/l
Amonné ionty	< 0,01	0,5	mg/l
Dusičnany	24,73	50	mg/l
Dusitany	0,00	0,5	mg/l
Chloridy	18,23	100	mg/l
TOC	1,31	5	mg/l
Volný chlor	0,04	0,3	mg/l
Koliformní bakterie	0	0	KTJ/100 ml
Escherichia coli	0	0	KTJ/100 ml

Do barelu s modelovou vodou byla vložena sací hadice čerpadla, zakončená sacím košem. Z barelu byla voda přes průtokoměr čerpána na jednotlivé kolony. Schéma zapojení je zřejmé z Obr. 6.13. Do předem popsaných plastových kelímků objemu 0,5 l byly poté ze spodních výpustí kolon odebírány vzorky filtrované vody. Vzorky byly odebírány v časech 1, 2, 4 a 6 minut od okamžiku, kdy voda začala vytékat z kolony. V odebraných vzorcích jsem v průběhu experimentu přímo v laboratoři měřila pH, teplotu a zákal. Po ukončení experimentu jsem vzorky odvezla na Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí Fakulty chemické VUT v Brně, kde bylo provedeno stanovení koncentrací diklofenaku, jelikož v laboratoři na Ústavu vodního hospodářství obcí koncentraci léčiv není možné stanovit.



Obr. 6.13 Schéma filtrační sestavy [autor]



Obr. 6.14 Kolony s filtračními náplněmi [autor]



Obr. 6.15 Čerpadlo a barel s modelovou vodou [autor]

V průběhu pokusu jsem udržovala průtok na hodnotě do 25 l/h. Vezmu-li tento údaj a přidám k němu známé hodnoty výšky filtrační náplně a průměru kolony, vypočítám pomocí následující rovnice dobu zdržení vody v koloně neboli empty bed contact time.

$$EBCT = \frac{hA_R}{\dot{V}} [\text{hod}] \quad (6.1)$$

kde je EBCT ...empty bed contact time [hod],

h ... výška filtrační vrstvy [m],

A_R ... filtrační plocha [m²]

$\dot{V}$... průtok kolonou [m³/hod]. [42]

Tab. 6.9 Výpočet EBCT

h	0,75	m	EBCT	0,05	hod
d	4,4E-02	m		2,74	min
A_R	1,52E-03	m ²			
$\dot{V}$	0,025	m ³ /hod			

Byla vypočtena doba zdržení v koloně 2,74 minuty.



Obr. 6.16 Průtokoměr [autor]

6.5 STANOVENÍ SLEDOVANÝCH UKAZATELŮ

Většinu sledovaných ukazatelů, konkrétně pH, teplotu a zákal bylo možné stanovit měřením přímo v laboratoři Ústavu vodního hospodářství obcí. Pouze stanovení koncentrace diklofenaku muselo být provedeno na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí Fakulty chemické VUT v Brně.

K měření pH byl používán pH metr Voltcraft PHT-01 ATC (Obr. 6.17). Jedná se o příruční měřicí přístroj k rychlé a jednoduché kontrole hodnoty pH. Přístroj je vybaven jednobodovou kalibrací a automatickou kompenzací teploty pro přesná měření při nejrůznějších teplotách. [44]

Teplota byla měřena pomocí digitálního vpichového teploměru značky Voltcraft s rozsahem od -50 do +150 °C (Obr. 6.18).

Měření zákalu bylo prováděno přenosným turbidimetrem Hach 2100Q IS (Obr. 6.19), který byl před započítím měření kalibrován pomocí sady přiložených standardů.

Pro účely stanovení koncentrací diklofenaku na Fakultě chemické byly vzorky nachystány do předem připravených a popsanych litrových vzorkovnic (Obr. 6.20).



Obr. 6.17 pH metr Voltcraft PHT-01 ATC [autor]



Obr. 6.18 Teploměr Voltcraft [autor]



Obr. 6.19 Přenosný turbidimetr Hach 2100Q IS [autor]



Obr. 6.20 Vzorky připravené k rozboru na Fakultě chemické VUT [autor]

6.5.1 Stanovení koncentrace diklofenaku

Koncentrace diklofenaku byla stanovena na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí Fakulty chemické. Nejprve proběhlo zakoncentrování pomocí SPE (solid phase extraction – extrakce na pevné fázi) a následně došlo k vyhodnocení pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí (HPLC/MS). Jako hmotnostní detektor byla využita iontová past. Analyty se vyhodnocovaly pomocí interních standardů (neboli metodou vnitřního standardu/přídavku), které se přidávají před SPE ke vzorku. Koncentrace diklofenaku byly stanoveny s nejistotou měření $\pm 35\%$.

Extrakce tuhou fází SPE

SPE se používá pro izolaci, přečištění a zakoncentrování cílových analytů; zakoncentrování je nezbytné především při stopové analýze. [58]

Vzorky k rozboru byly dodány v litrových skleněných lahvích (vzorkovnicích). Pro extrakci na pevné fázi byly použity kolonky SupelSelect HLB – 6 ml/200 mg. Před SPE nebyla voda nijak upravována. K extrakci bylo vždy odvážením odměřeno 250 ml vody. Ke všem vzorkům byl přidán ISTD diclofenac-d4, tak aby jeho výsledná koncentrace v extraktu byla 100 ng/ml.

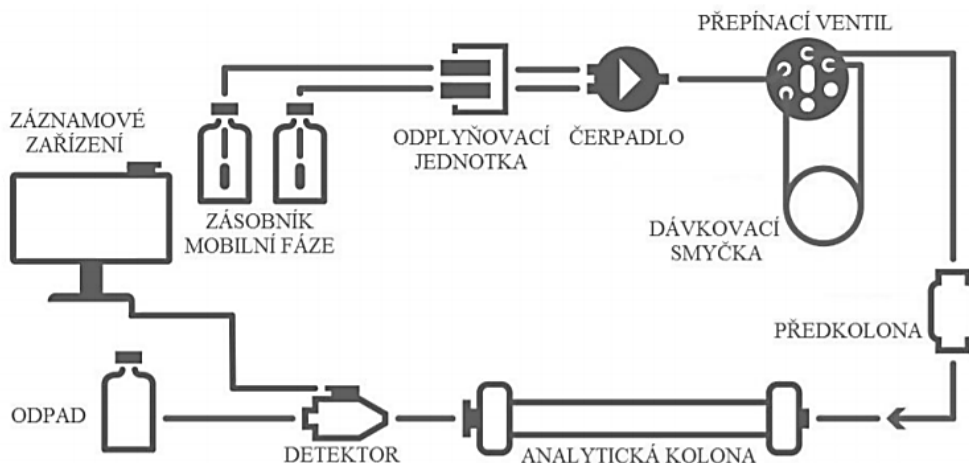
Postup SPE byl následující:

1. kondicionace 5 ml MeOH,
2. ekvilibrace 5 ml MQ,
3. nanášení vzorků,
4. promytí 5 ml MQ,
5. sušení pod vakuem – cca 30 min a víc,
6. eluce 2×5 ml MeOH,
7. sušení eluátu pod dusíkem při zapnuté topné desce na 40 °C,
8. rozpuštění odparku v 0,5 ml směsi MQ/MeOH (50/50, v/v) a následná analýza.

Kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí (LC/MS metoda)

Chromatografie je separační technika, pracující na principu rozdílů v hodnotách rovnovážných konstant komponent vzorku ve dvoufázovém systému. Tento systém se skládá ze stacionární fáze, přes kterou protéká fáze mobilní. [58]

Kapalinová chromatografie zahrnuje mnoho technik, ve kterých je mobilní fází kapalina. Podob stacionární fáze může být více, jednou z nich je např. kapalina vázaná na nosiči. Frekventovaně užívanou technikou je HPLC. Důvodem je zejména vysoká citlivost, možnost separace nevolatilních, termolabilních látek, látek o vysoké molekulové hmotnosti a polaritě. Pole působnosti této metody je velice široké, pomocí této metody lze stanovit aminokyseliny, proteiny, nukleové kyseliny, cukry, drogy, léčiva, pesticidy, organokovové sloučeniny a anorganické sloučeniny. HPLC systém se skládá ze zásobníku mobilní fáze a odplyňovací jednotky, čerpadla, přepínacího ventilu, dávkovací smyčky, předkolony, analytické kolony, detektoru a záznamového zařízení. [58]



Obr. 6.21 Zjednodušené uspořádání HPLC [58]

Hmotnostně spektrometrická detekce je velmi citlivá spektrometrická metoda, která nabízí kvalitativní uplatnění, při kterém dochází k objasňování struktur neznámých sloučenin, určení molekulové hmotnosti a prvkového složení. Široké uplatnění nachází i v kvantitativní analýze.

Zakládá se na principu generování iontů z molekul analytu, jejich následné separaci podle poměru hmotnosti k náboji a detekci. Hmotnostní spektrometr má pět částí: vstup vzorku, iontový zdroj, hmotnostní analyzátor, detektor a sběr dat. V hmotnostním spektrometru je z důvodu prodloužení střední volné dráhy letu iontů udržováno vysoké vakuum. [58]

Podmínky při separaci diklofenaku byly následující:

- použitá kolona Luna Omega C18, 3,0 μm velikost částic, 2,1 $\times$ 100 mm,
- kalibrace: 10; 25; 50; 100; 200; 300; 400 a 500 ng/ml, v každém bodu bylo stabilně 100 ng/ml ISTD.

Tab. 6.10 Parametry LC/MS

Parametry LC (liquid chromatography)	
Průtok	0,350 ml/min
Nástřik	15 μl
Teplota kolony	40 $^{\circ}\text{C}$
Mobilní fáze	A – 0,01 M HCOOH v MQ B – Methanol
Gradient	0-0,5 min 40 % B 0,5-6 min nárůst na 95 % B 6-12 min 95 % B 12-14 min pokles na 40 % B 8 min posttime
Parametry MS (mass spectrometry)	
Tlak zmlžovače	30 psi
Průtok sušícího plynu	10 l/min
Teplota sušícího plynu	350 $^{\circ}\text{C}$
Scan	100-400 m/z
Ionizační mód	Negativní

6.6 VYHODNOCENÍ EXPERIMENTU

V následujících třech tabulkách (Tab. 6.11-6.13) jsou zaznamenány hodnoty pH, teploty a zákalu naměřené v jednotlivých vzorcích v průběhu experimentu, společně s hodnotami koncentrace diklofenaku stanovenými na Fakultě chemické. Tyto hodnoty jsou následně zaneseny do grafů (Obr. 6.22-6.25), které slouží k přehlednému porovnání účinnosti použitých filtračních materiálů.

Tab. 6.11 Výsledky adsorpce na materiálu Filtrasorb F100

Filtrasorb F100				
čas [min]	pH [-]	teplota [°C]	zákal [NTU]	koncentrace diklofenaku [µg/l]
0	7,52	16,2	1,70	1,2852
1	7,50	20,3	0,67	0,0988
2	7,61	17,8	0,58	< LOD
4	7,72	16,7	0,63	0,1205
6	7,74	16,4	0,56	< LOD

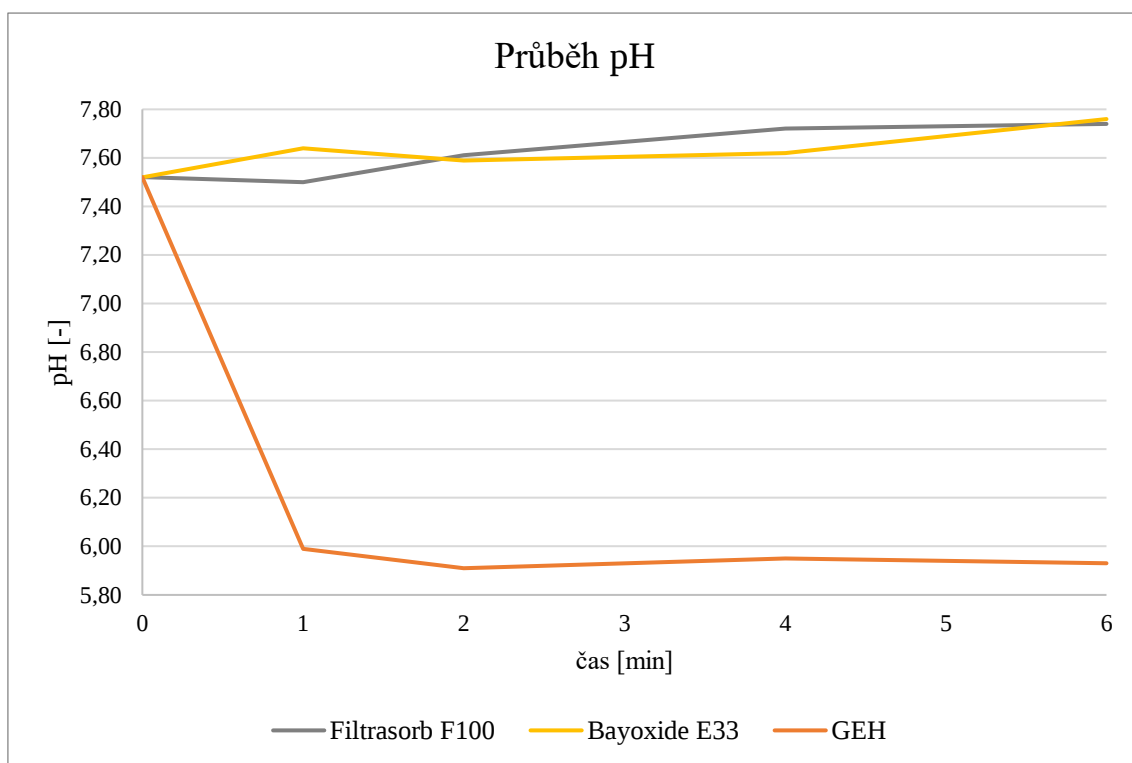
Tab. 6.12 Výsledky adsorpce na materiálu Bayoxide E33

Bayoxide E33				
čas [min]	pH [-]	teplota [°C]	zákal [NTU]	koncentrace diklofenaku [µg/l]
0	7,52	16,2	1,70	1,2852
1	7,64	22,5	0,43	0,6491
2	7,59	20,7	0,37	0,8542
4	7,62	18,1	0,41	0,9311
6	7,76	17,6	0,48	0,9730

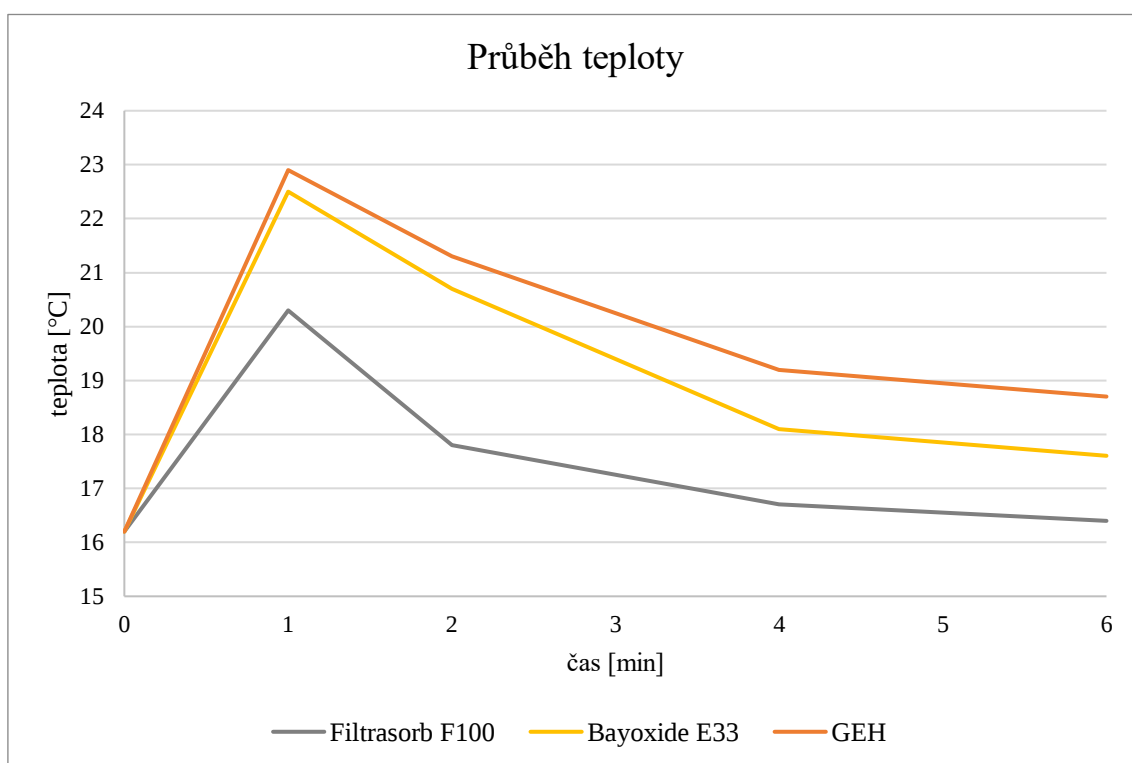
Tab. 6.13 Výsledky adsorpce na materiálu GEH

GEH				
čas [min]	pH [-]	teplota [°C]	zákal [NTU]	koncentrace diklofenaku [µg/l]
0	7,52	16,2	1,70	1,2852
1	5,99	22,9	0,40	< LOD
2	5,91	21,3	0,19	< LOD
4	5,95	19,2	0,24	< LOD
6	5,93	18,7	0,28	< LOD

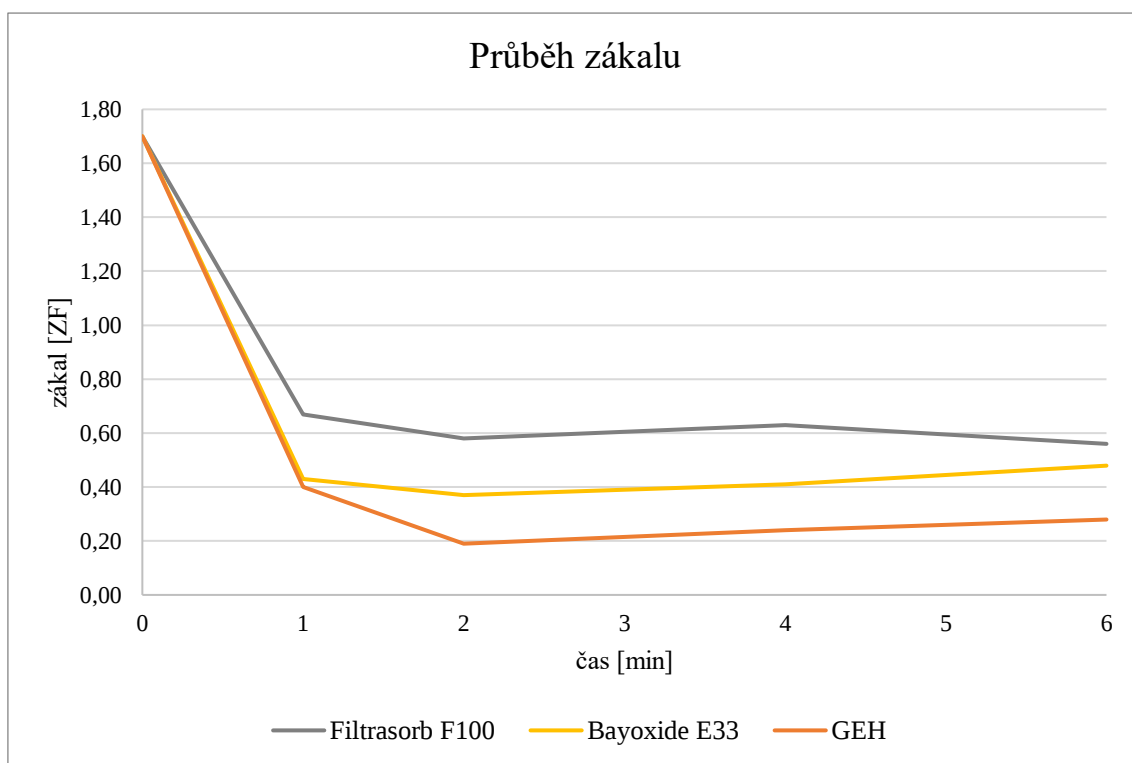
Pozn.: < LOD...pod limitem detekce; LOD pro DCF (diklofenak) = 0,006 µg/l



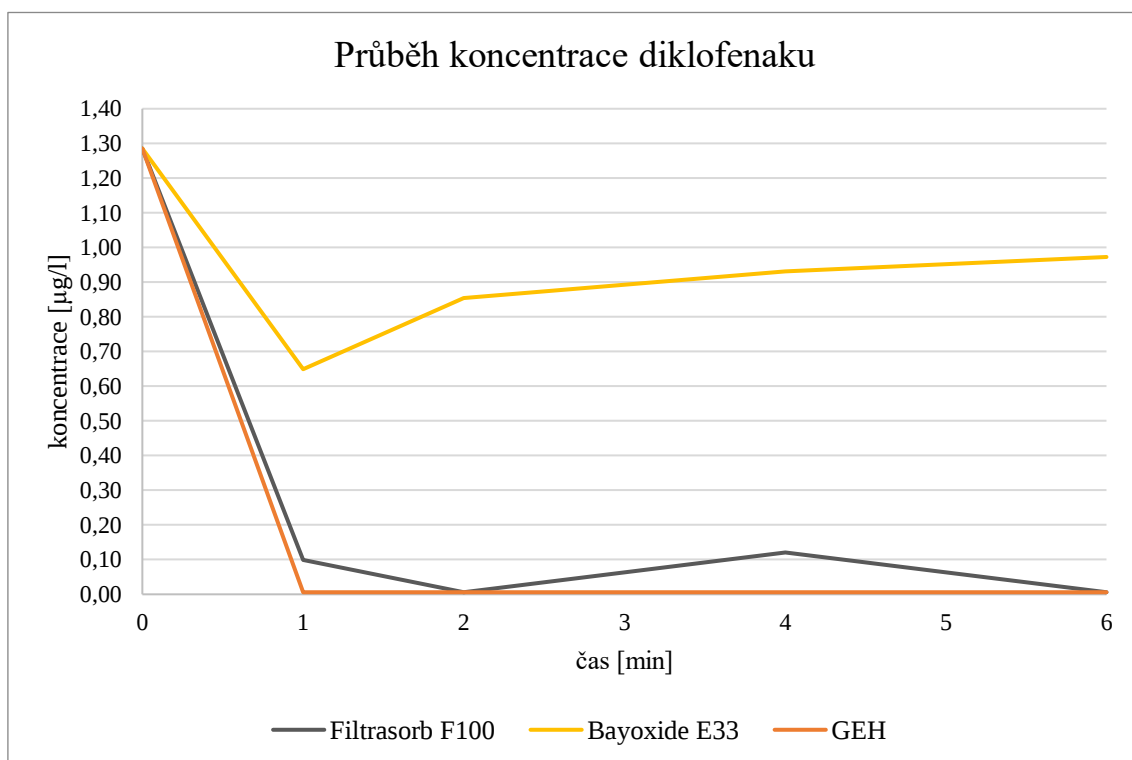
Obr. 6.22 Výsledný graf průběhu pH



Obr. 6.23 Výsledný graf průběhu teploty



Obr. 6.24 Výsledný graf průběhu zákalu



Obr. 6.25 Výsledný graf průběhu koncentrace diklofenaku

Zaměřím-li se především na koncentraci diklofenaku, nejlepších výsledků dosáhl materiál GEH, který již po 1 minutě odstranil toto léčivo pod hodnotu limitu detekce a na stejné hodnotě ji držel po celou dobu měření. Vysokou úspěšnost lze pozorovat také u materiálu Filtrasorb F100, u kterého je sice koncentrace diklofenaku kolísavá, ale stále se drží na velmi nízkých hodnotách, v časech 2 a 6 minut dokonce také pod limitem detekce. Nejhorší výsledky při odstraňování léčiva má ze zkoušených materiálů Bayoxide E33, který po minutě diklofenak z části odstranil, ale v dalších časech byly zjištěny jeho narůstající koncentrace. Došlo zde k přesycení materiálu, a ten tak postupně přestal diklofenak odstraňovat.

Když se podívám na průběh pH, je pro materiály Filtrasorb F100 a Bayoxide E33 podobný, dochází k mírnému nárůstu z hodnoty 7,52 k hodnotám okolo 7,75. Pro materiál GEH je pak průběh pH výrazně odlišný, kdy už po 1 minutě klesne pH prudce na hodnotu 5,99 a v průběhu celého pokusu se pak pohybuje v rozmezí 5,9-6,0. Tyto hodnoty jsou mimo limit pH pro pitnou vodu, který je 6,5-9,5.

Křivka průběhu teploty má obdobný tvar pro všechny zkoušené materiály, kdy hned na začátku dojde k prudkému nárůstu a následně od 1 minuty teplota mírně klesá. Nejvyšší nárůst teploty můžeme vidět u materiálu GEH, nejnižší u Filtrasorbu F100.

Co se zákalu týče, už v modelové vodě před filtrací měl hodnotu splňující limit 5 NTU, konkrétně jsem naměřila hodnotu 1,7 NTU. Všechny tři materiály tuto hodnotu ještě výrazně snížily. V případě Filtrasorbu F100 se hodnoty zákalu pohybovaly po celou dobu okolo 0,6 NTU, u Bayoxidu šlo o hodnoty okolo 0,4 NTU a GEH snížil zákal na hodnoty blízké 0,2.

Účinnost jednotlivých materiálů při odstranění diklofenaku z vody v čase 1, 2, 4 a 6 minut jsem vypočítala pomocí následujícího vzorce:

$$\eta = \frac{C_{RW} - C_F}{C_{RW}} \quad (6.2)$$

kde je η ... účinnost odstranění znečištění [-],

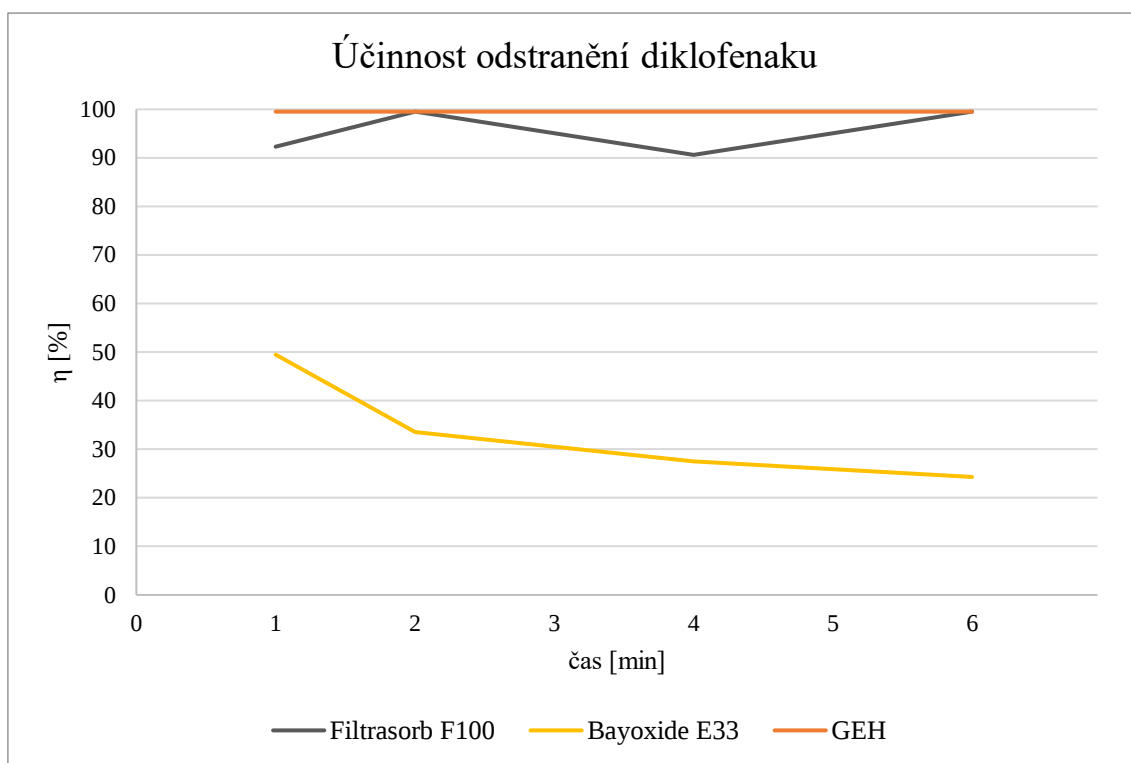
C_{RW} ... koncentrace znečištění v surové vodě [mg/l],

C_F ... koncentrace znečištění po filtraci [mg/l]. [43]

Výsledky těchto výpočtů jsou zaznamenány v tabulce 6.14 a graficky znázorněny na obrázku 6.26.

Tab. 6.14 Účinnost odstranění diklofenaku jednotlivými materiály

Účinnost odstranění diklofenaku			
Čas t [min]	$\eta_{(\text{Filtrasorb F100})}$ [%]	$\eta_{(\text{Bayoxide E33})}$ [%]	$\eta_{(\text{GEH})}$ [%]
1	92,31	49,50	> 99,53
2	> 99,53	33,53	> 99,53
4	90,63	27,55	> 99,53
6	> 99,53	24,29	> 99,53



Obr. 6.26 Graf účinnosti jednotlivých materiálů při odstraňování diklofenaku

Nejvyšší účinnosti, blížící se 100 %, dosáhl materiál GEH, který odstranil diklofenak pod mez detekce ve všech sledovaných časech. Materiál Filtrasorb F100 dosahoval velmi podobných výsledků, s více než 90% účinností odstranění po celou dobu měření. U materiálu Bayoxide E33 byla účinnost odstranění podstatně nižší a měla také klesající tendenci, kdy klesla z 49,50 % na 24,29 %.

6.7 ZÁVĚR EXPERIMENTU

Pro odstraňování léčiv by se na základě tohoto experimentu jevil jako nejvhodnější materiál Filtrasorb F100, i přes to, že GEH byl při odstraňování léčiva účinnější. Filtrasorb totiž na rozdíl od GEHu držel po celou dobu pH v limitu, zatímco GEH snížil pH pod limit pro pitnou vodu. Materiál Bayoxide E33, ač velmi účinný při odstraňování kovů z vody, se projevil pro odstraňování vybraného léčiva jako nevhodný.

7 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo v první, teoretické, části uvedení do problematiky znečištění pitných vod léčivy a popsání technologických možností odstranění léčiv z vody. Dále měly být uvedeny konkrétní příklady úpraven v ČR, vybavených technologiemi pro odstraňování léčiv. Ve druhé, praktické, části bylo úkolem provést laboratorní experiment, zabývající se sledováním účinnosti odstraňování zvoleného léčiva na třech vybraných sorpčních materiálech.

V současnosti dochází k rozsáhlému užívání, často až nadužívání léčiv. Vlivem toho se čím dál tím více projevuje jejich výskyt v životním prostředí. Farmaka jsou významným zdrojem znečištění, rizikovými lokalitami jsou především menší toky, do nichž jsou zaústěny odpadní vody z lidských sídel. Léčiva používaná v medicíně se dostávají do splaškových vod s močí a tuhými fekáliemi. Do vody se léčiva mohou dostat také kvůli nesprávné likvidaci nepoužitých léků, které jsou často splachovány do odpadu, případně jsou spolu s komunálním odpadem vyváženy na skládky odkud se průsakem dostávají do podzemních vod. Dalším zdrojem znečištění léčivy je zemědělství, konkrétně chlévská mrva a z ní vyráběný hnůj. V tomto případě se jedná o léčiva veterinární. Možný negativní vliv léčiv na životní prostředí vede ke sledování těchto látek ve vodním prostředí a také zkoumání jejich vlivu nejen na menší organismy, ale při dlouhodobém vystavování také na člověka. Nejvíce se v prostředí vyskytují nesteroidní protizánětlivá léčiva, dále např. antibiotika, psychiatrická léčiva či pohlavní hormony.

Při odstraňování léčiv se využívají především následující metody: adsorpce na aktivním uhlí, membránové procesy nebo pokročilé oxidační procesy. Adsorpce na aktivním uhlí může probíhat dvěma způsoby. Prvním z nich je dávkování práškového uhlí do upravované vody, tento způsob je však ekonomicky neúsporný a využívá se většinou pouze za cílem rychlého zlepšení kvality produkované vody. Při druhém, běžnějším, způsobu protéká upravovaná voda skrz vrstvu granulovaného aktivního uhlí. Membránové procesy fungují na principu polopropustné membrány, která propouští molekuly vody a dále pouze částice do určité velikosti nebo elektrický náboj. Velikost propouštěných částic závisí na typu membrány – póry membrán se zmenšují u jednotlivých procesů v pořadí mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace, reverzní osmóza. Poslední, v práci popisované, možnosti odstranění léčiv jsou pokročilé oxidační procesy. Tento způsob je založen na generování vysoce reaktivních radikálů, které následně reagují s přítomnými organickými látkami. V ideálním případě dochází k jejich rozkladu na vodu, oxid uhličitý a anorganické látky, případně ke vzniku biologicky rozložitelných meziproductů či productů zdravotně a ekologicky méně rizikových. Mezi AOP patří např. ozonizace, UV záření, kombinace ozonizace s UV zářením, peroxon nebo kombinace peroxidu vodíku s UV zářením.

Na některých úpravnách v ČR je již v provozu stupeň k odstraňování léčiv a dalších mikropolutantů. Na úpravně vody v Plzni jsou léčiva odstraňována pomocí ozonizace a rychlofiltrace na GAU. Úpravna vody Hradec Králové využívá rovněž ozonizaci a

granulované aktivní uhlí, filtrace na GAU je zde ovšem tlaková. Součástí technologické linky ÚV Mostiště je ozonizace následovaná filtry s aktivním uhlím a jednotkou UV záření. Poslední úpraven zmiňovaných v práci – ÚV Znojmo je vybavena třetím separačním stupněm v podobě filtrů s náplní granulovaného aktivního uhlí, za filtry následují ještě středotlaké UV lampy. Na úpravách vody v Plzni a Hradci Králové bylo sledováno odstraňování léčiv za uvedenými technologiemi, a v obou případech došlo k výraznému poklesu jejich koncentrací v pitné vodě.

K laboratornímu experimentu jsem z léčiv vybrala diklofenak, patřící do skupiny nesteroidních protizánětlivých léčiv. Léky z této skupiny mají největší zastoupení v životním prostředí a běžně se objevují ve vzorcích surové vody. Cílem experimentu bylo posouzení účinnosti vybraných adsorpčních materiálů při odstraňování diklofenaku z vody. Filtrační materiály jsem volila na základě dřívějšího pokusu, při němž byly z vody odstraňovány kovy. Ze čtyř použitých materiálů jsem s přihlédnutím k účinnosti, finanční nákladnosti a možnosti použití v budoucnu zvolila dva materiály – Bayoxide E33 a GEH. K nim jsem přidala již osvědčené GAU – Filtrasorb F100. Vybrané sorpční materiály jsem nasypala do filtračních kolon, přičemž výška filtrační vrstvy byla vždy zhruba 75 cm. Přidáním diklofenaku přichystaného na Fakultě chemické VUT do vody z brněnské vodovodní sítě byla připravena modelová voda k filtraci. Ta byla při pokusu čerpána do horní části kolon a při filtraci byly odebrány vzorky v časech 1, 2, 4 a 6 minut. U odebraných vzorků jsem měřila pH, teplotu a zákal, na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí Fakulty chemické byly pak analyzovány zbytkové koncentrace diklofenaku.

Naměřené hodnoty jsem následně zpracovala do tabulek a přehledných grafů pro srovnání výsledků jednotlivých materiálů. Podívám-li se na průběh pH, u materiálů Filtrasorb F100 a Bayoxide E33 dochází k mírnému nárůstu. Pro materiál GEH je pak průběh pH výrazně odlišný, kdy už po 1 minutě klesne pH na hodnotu mimo limit pro pitnou vodu, a zůstává mimo něj po celou dobu pokusu. Nejvyšší účinnosti odstranění diklofenaku, který odstranil diklofenak ve všech sledovaných časech pod mez detekce. Materiál Filtrasorb F100 dosahoval velmi podobných výsledků, s více než 90% účinností odstranění během celého měření. U materiálu Bayoxide E33 byla účinnost odstranění podstatně nižší, s klesající tendencí.

Na základě tohoto experimentu lze za velmi vhodný sorpční materiál pro odstraňování léčiv považovat pouze Filtrasorb F100. Materiál GEH, ač při odstraňování léčiva nejúčinnější, snížil v průběhu experimentu pH pod limit pro pitnou vodu, proto se nejvíce jako dobrá volba pro odstraňování léčiv. Materiál Bayoxide E33 se projevil pro odstraňování vybraného léčiva jako nevhodný, došlo u něj pravděpodobně k přesycení materiálu, a postupně tak přestal diklofenak odstraňovat.

Výskyt léčiv ve vodě je dle mého názoru aktuálním tématem, proto je vhodné vyvíjet a testovat různé metody pro jejich odstraňování z pitné vody. Znečištění vod léčivy by mělo být řešeno nejen ze zdravotního hlediska, ale také kvůli ochraně životního prostředí.

8 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] BENEŠ, O., BARTOŠ, L., HUŠKOVÁ, R. *Zkušenosti s využitím aktivního uhlí – aplikace pro mikropolutanty*, Voda Zlín 2012, Zlín, 2012, s. 8, ISBN 978-80-260-1468-3.
- [2] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4. vydání. Praha: VŠCHT Praha, 2009. 568 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [3] ŠÍDLOVÁ, Petra, Radka PODLIPNÁ a Tomáš VANĚK. CYTOSTATICKÁ LÉČIVA V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ. *Chemické listy* [online]. 15. 2. 2011, 105(1), 8-14 [cit. 2019-10-22]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_01_8-14.pdf.
- [4] SILVA, Bruna, et al. *Psychiatric Pharmaceuticals as Emerging Contaminants in Wastewater*. 1st Edition. Springer, 2015. 104 p. ISBN 978-3-319-20492-5.
- [5] LIŠKA, M., *Farmaka našich vod*, [online], [cit. 2019-10-25]. Dostupné z WWW: <<http://docplayer.cz/24221079-Farmaka-nasich-vod-marek-liska-povodi-vltavy-statni-podnik.html>>.
- [6] KOŽÍŠEK, František. Léčiva v pitných vodách. In: Pitná voda 2008, W&ET Team, České Budějovice, 2008. s. 77–87. ISBN 978-80-254-2034-8.
- [7] USTUN ODABAS, Sevde a Hanife BUYUKGUNGOR. *Removal of Micropollutants in Water with Advanced Treatment Processes* [online]. [cit. 2019-11-02]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/314100198_Removal_of_Micropollutants_in_Water_with_Advanced_Treatment_Processes
- [8] MACSEK, Tomáš, Tereza ŠVESTKOVÁ, Pavlína LANDOVÁ, Michal ÚTERSKÝ, Jiří BENEŠ, Petr HLAVÍNEK a Milada VÁVROVÁ. Odstraňování antibiotik z matrice pitné vody pomocí pokrokových oxidačních procesů. *Vodovod.info* [online]. 27. 9. 2017 [cit. 2019-12-25]. Dostupné z: <http://www.vodovod.info/index.php/clanky/375-odstranovani-antibiotik-z-matrice-pitne-vody-pomoci-pokrokovych-oxidacnich-procesu#.XgEw-kdKhPb>
- [9] MOON-KYUNG, Kim a Zoh KYUNG-DUK. *Occurrence and their removal of micropollutants in water environment* [online]. [cit. 2019-11-02]. Dostupné z: <http://www.eeer.org/upload/eeer-1480390650.pdf>
- [10] KOTYZA, Jan, Zdeněk KAFKA a Tomáš VANĚK. Léčiva – „nový“ enviromentální polutant. *Chemické listy* [online]. 2009, 15. 1. 2009, 103(7) [cit. 2019-11-03]. Dostupné z: http://ww.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_07_540-547.pdf
- [11] SMRČKOVÁ, Štěpánka, Jan BINDZAR a Miroslava HALAMOVÁ. Odované kontrastní látky jako polutanty vody. *Chemické listy* [online]. 2015, 24. 4.

- 2015, 109(12) [cit. 2019-11-03]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/270/270>
- [12] JULINOVÁ, Markéta. *Výskyt a vlastnosti polutantů: poznámky k vybraným kapitolám*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2016. ISBN 978-80-7454-584-9.
- [13] KOPECKÝ, Jaroslav. Návrh vhodného aktivního uhlí ve vodárenství. In: *Jako, s.r.o.* [online]. [cit. 2019-11-12]. Dostupné z: <https://www.smv.cz/res/archive/014/001680.pdf>
- [14] MALÝ, Josef a Jitka MALÁ. *Chemie a technologie vody*. 2., dopl. vyd. Brno: Ardec, 2006, 331 s. ISBN 80-86020-50-9.
- [15] TUHOVČÁK, Ladislav, Pavel ADLER, Tomáš KUČERA a Jaroslav RACLAVSKÝ. *Vodárenství: A. Úprava vody*. Brno: VUT v Brně, FAST, 2006.
- [16] HANYCHOVÁ, Leona a Martin VOTAVA. *Průvodce lékárnou do kapsy*. Vyd. 2. Praha: Triton, 2000. ISBN 80-7254-074-2.
- [17] Antibiotika. In: *SANDOZ: A Novartis Division* [online]. [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <https://www.sandoz.cz/o-spolecnosti-sandoz/nase-terapeuticke-oblasti/antibiotika>
- [18] Pasport látky kyselina acetylsalicylová. In: *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <http://hydro.chmi.cz/pasporty/pasport.php?seq=4720859&mf=10>
- [19] Pasport látky diklofenak. In: *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <http://hydro.chmi.cz/pasporty/pasport.php?seq=4720789&mf=10>
- [20] Pasport látky ibuprofen. In: *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <http://hydro.chmi.cz/pasporty/pasport.php?seq=4720858&mf=10>
- [21] Pasport látky ketoprofen. In: *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <http://hydro.chmi.cz/pasporty/pasport.php?css=arrow&seq=4721004>
- [22] KOCINOVÁ, Svatava, Zdeňka ŠTERBÁKOVÁ a Šárka ERBANOVA. *Přehled nejužívanějších léčiv: příručka pro střední zdravotnické školy*. Sedmé, aktualizované vydání. Praha: Informatorium, 2018. ISBN 978-80-7333-131-3
- [23] Léčiva zblízka: kyselina acetylsalicylová. In: *IKEM* [online]. [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <https://www.ikem.cz/cs/leciva-zblizka-kyselina-acetylsalicylova/a-1876/>
- [24] Penicillin structure. In: *EuroProxima* [online]. Webdesign Arnhem [cit. 2020-01-05]. Dostupné z: <http://europroxima.com/a-new-antibiotic-screening-elisa-penicillin/penicillin-structure/>

- [25] DOLEJŠ, Petr, Nataša KALOUSKOVÁ a Zuzana NOGOVÁ. *Využití membránových procesů při úpravě pitné vody* [online]. In: [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <http://www.smv.cz/res/archive/014/001646.pdf>
- [26] ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, Jana. *Příručka provozovatele úpravy pitné vody*. Líbeznice: Medim, 2005. ISBN 80-239-4565-3.
- [27] ŠKORVAN, Ondřej. Tlakové membránové procesy ve vodním hospodářství. In: *Asio: Čištění a úprava vod* [online]. 24. 4. 2014 [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <http://www.asio.cz/cz/264.tlakove-membranove-procesy-ve-vodnim-hospodarstvi>
- [28] Filtrační hmoty a chemikálie pro úpravu vody: Aktivní uhlí FILTRASORB. In: *Kowa spol. s r. o.* [online]. [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <http://www.kowa.cz/komponenty-pro-upravu-vody/filtracni-hmoty-a-chemikalie/aktivni-uhli>
- [29] Aktivní uhlí F100 50 L. In: AQUACON [online]. [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <http://www.aquacon.cz/prislusenstvi/filtracni-hmoty/aktivni-uhli-f100-50-l.html>
- [30] ILAVSKÝ, Ján a Danko BARLOKOVÁ. Odstraňovanie niklu z vody sorpčnými materiálmi. *TZB-info* [online]. 23. 5. 2011 [cit. 2019-12-11]. Dostupné z: <https://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/7482-odstranovanie-niklu-z-vody-sorpcnymi-materialmi>
- [31] Vyhazování léků ohrožuje životní prostředí. *Arnika* [online]. 2014, 16. 7. 2012 [cit. 2020-12-11]. Dostupné z: <https://arnika.org/vyhazovani-leku-ohrozuje-zivotni-prostredi>
- [32] BAYOXIDE® E33: DRINKING WATER QUALITY SYNTHETIC IRON OXIDE ADSORBER [online]. [cit. 2019-12-11]. Dostupné z: http://baypren.com/uploads/tx_lxsmatrix/product_flyer_bayoxide_e33_en_02.pdf
- [33] BIELA, Renata, Tomáš KUČERA a Mojmir PĚKNÝ. Účinnost sorpčních materiálů na odstranění niklu i jiných kovů z vody. *TZB-info* [online]. 24. 6. 2013 [cit. 2019-12-11]. Dostupné z: <https://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/10071-ucinnost-sorpcnich-materialu-na-odstraneni-niklu-i-jinych-kovu-z-vody>
- [34] Adsorpce při úpravě vody: Úprava podzemních a po vrchových vod – 8. přednáška. Pivokonský, ÚŽP PřF UK [online]. [cit. 2019-12-16]. Dostupné z: http://www.pivokonsky.wz.cz/UV/uprava_vod_8.pdf
- [35] DUŠEK, Libor. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické listy* [online]. 2010, 104(9) [cit. 2019-12-24]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf
- [36] COUFAL, Marek. Využití ozónu při úpravě vody. *Vodovod.info* [online]. [cit. 2019-12-25]. Dostupné z: <http://www.vodovod.info/index.php/clanky/337-vyuziti-ozonu-pri-uprave-vody#.XgFjNEdKhPY>

- [37] SIEGRIST, Hansruedi et al. Advanced treatment processes for micropollutant removal: Full-scale ozonation and PAC addition. In: *NEPTUNE Workshop* [online]. Koblenz, Germany, 2009, 21/22 April [cit. 2019-12-25]. Dostupné z: https://www.eu-neptune.org/Workshop/11_-_Hansruedi_Siegrist_Neptune_Koblenz_April_2009.pdf
- [38] Protizánětlivá léčiva a nesteroidní analgetika. In: *SAMOLÉČENÍ.cz* [online]. [cit. 2019-12-25]. Dostupné z: <https://www.samoleceni.cz/protizanetliva-leciva-a-nesteroidni-analgetika>
- [39] Overview: Antibiotics. In: *NHS* [online]. 23. 5. 2019 [cit. 2019-12-26]. Dostupné z: <https://www.nhs.uk/conditions/antibiotics/>
- [40] Všeobecné informace. In: *SÚKL: Státní ústav pro kontrolu léčiv* [online]. [cit. 2019-12-26]. Dostupné z: <http://www.sukl.cz/vseobecne-informace-2>
- [41] Jakost vody. *Brněnské vodárny a kanalizace* [online]. [cit. 2019-12-26]. Dostupné z: <http://mapy.bvk.cz/jakost/>
- [42] WORCH, Eckhard. *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Drážďany: de Gruyter, 2012. ISBN 978-3-11-024023-8.
- [43] BIELA, Renata and Lucie ŠOPÍKOVÁ. Efficiency of sorption materials on the removal of lead from water. *Applied Ecology and Environmental Research* [online]. 2017, 15(3), 10 [cit. 2019-12-26]. ISSN 1785 0037. Dostupné z: http://aloki.hu/indvol15_3.htm
- [44] PH metr Voltcraft PHT-01 ATC, 0-13 pH. In: *Conrad* [online]. [cit. 2019-12-26]. Dostupné z: https://www.conrad.cz/ph-metr-voltcraft-pht-01-atc-0-13-ph.k101121?gclid=EAIaIQobChMIvuSJ_-G5gIVy-R3Ch1irQ1FEAQYAiABEgKHKvD_BwE
- [45] KOLOVRAT, Jiří, Jan KRETEK a Karel KUČERA. Rekonstrukce a modernizace úpravní vody Plzeň – realizace stavby a její výsledky. *Sborník konference Pitná voda 2016* [online]. České Budějovice: W&ET Team, 2016, 205-210 [cit. 2019-12-27]. Dostupné z: <http://www.wet-team.cz/files/konference/2016/PV%20Tabor%20sbornik/44-Kolovrat.pdf>
- [46] DRBOHLAV, Josef. Studie rekonstrukce úpravní vody Plzeň. *Sborník konference Pitná voda 2008* [online]. České Budějovice: W&ET Team, 2008, 113-118 [cit. 2019-12-31]. Dostupné z: <http://www.wet-team.cz/files/konference/2008/PV%20Tabor/16-Drbohlav.pdf>
- [47] DOLEJŠ, Petr, Pavel DOBIÁŠ, Vladimír KOČÍ, Tomáš OCELKA a Roman GRABIC. Koncentrace léčiv podél technologické linky úpravní s ozonizací a filtrací aktivním uhlím. *Sborník konference Pitná voda 2008* [online]. České Budějovice: W&ET Team, 2008, 95-100 [cit. 2019-12-31]. Dostupné z: <http://www.wet-team.cz/files/konference/2008/PV%20Tabor/13-Dolejs%20a%20kol.pdf>

- [48] KRÁL, Pavel a Petr NAVRÁTIL. ÚV Hradec Králové Orlice – provozní zkušenosti dva roky od rekonstrukce – je potřeba tří separačních stupňů? *Sborník konference Pitná voda 2016* [online]. České Budějovice: W&ET Team, 2016, 185-190 [cit. 2019-12-27]. Dostupné z: <http://www.wet-team.cz/files/konference/2016/PV%20Tabor%20sbornik/40-Kr%C3%A1l.pdf>
- [49] ŠÍBLOVÁ, Daniela a Renata BIELA. Odstraňování farmak ze zdrojů pitné vody. *Vodovod.info* [online]. 16. 4. 2019 [cit. 2020-01-02]. Dostupné z: <http://www.vodovod.info/index.php/clanky/421-odstranovani-farmak-ze-zdroju-pitne-vody#.Xg57okdKhPZ>
- [50] Estrogeny. In: *Velký lékařský slovník* [online]. [cit. 2020-01-02]. Dostupné z: <http://lekarske.slovníky.cz/lexikon-pojem/estrogeny-10>
- [51] Gestagenní hormonální antikoncepce. In: *Antikoncepce.cz* [online]. [cit. 2020-01-03]. Dostupné z: <https://www.antikoncepce.cz/antikoncepce/gestagenni-hormonalni-antikoncepce/>
- [52] Gestagen / progesteron. In: *Linkos* [online]. [cit. 2020-01-02]. Dostupné z: <https://www.linkos.cz/slovnícek/progesterony-gestageny/>
- [53] Testosteron. In: *NEXTCLINICS* [online]. 21. 3. 2018 [cit. 2020-01-03]. Dostupné z: <https://www.next-clinics.cz/clanky/testosteron>
- [54] Estradiol. In: *MedChemExpress* [online]. [cit. 2020-01-03]. Dostupné z: <https://www.medchemexpress.com/Estradiol.html>
- [55] DUCA, Clara. Effect of water matrix on Vacuum UV process for the removal of organic micropollutants in surface water. University of British Columbia, 2015. Thesis/Dissertation. Vancouver: University of British Columbia Library
- [56] MAZEL, Luboš, Karel FUCHS a Jiří DVOŘÁK. Zrekonstruovaná úprava vody Mostiště po zkušebním provozu. *Sborník konference Pitná voda 2016* [online]. 2016, 195-200 [cit. 2020-01-03]. Dostupné z: <http://www.wet-team.cz/files/konference/2016/PV%20Tabor%20sbornik/42-Mazel.pdf>
- [57] LÁTAL, Milan, Zdeňka JEDLIČKOVÁ a Jiří NOVÁK. Výsledky provozu úpraven vod po rekonstrukcích v působnosti VAS Brno. *Sborník konference Pitná voda 2016* [online]. 2016, 201-204 [cit. 2020-01-03]. Dostupné z: <http://www.wet-team.cz/files/konference/2016/PV%20Tabor%20sbornik/43-L%C3%A1tal.pdf>
- [58] LANDOVÁ, P. Stanovení makrolidů v odpadních vodách v průběhu technologií aplikovaných na čistírnách odpadních vod. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 91 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

- [59] GOOD CARBONS. *GC: Good Carbons* [online]. Shanxi Gobon Activated Carbon Co., 2004 [cit. 2020-01-04]. Dostupné z: <http://www.good-carbons.com/Category.aspx?pn=6&p=1>
- [60] Aspirin C 10 šumivých tablet. In: *Dr.Max* [online]. Dr. Max Lékárna [cit. 2020-01-05]. Dostupné z: <https://www.drmax.cz/aspirin-c-10-sumivych-tablet>
- [61] Nurofen Rapid 400 mg 10 tobolek. In: *Dr.Max* [online]. Dr. Max Lékárna [cit. 2020-01-05]. Dostupné z: <https://www.drmax.cz/nurofen-rapid-400mg-capsules-10-tobolek>
- [62] Pasport látky naproxen. In: *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2020-01-05]. Dostupné z: <http://hydro.chmi.cz/pasporty/pasport.php?seq=4721006&mf=10>
- [63] Nalgesin S 20 tablet. In: *Dr.Max* [online]. Dr. Max Lékárna [cit. 2020-01-05]. Dostupné z: <https://www.drmax.cz/nalgesin-s-20-tablet>
- [64] MACKULAK, Tomáš, Andrea ŠKULCOVÁ, Noemi BELIŠOVÁ, Ivana HORÁKOVÁ, Dušan ŽABKA, Milan SEMERÁD, Andrea VOJS STAŇOVÁ a Paula BRANDEBUROVÁ. Liečivá a drogy - enviromentálny problém? *Chemické listy* [online]. 2019, 113(11), 654-661 [cit. 2020-01-07]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/3487/3431>
- [65] *Zpráva o stavu vodního hospodářství České republiky v roce 2017* [online]. Praha: Ministerstvo zemědělství, 2018 [cit. 2020-01-07]. ISBN 978-80-7434-463-3. Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/file/607186/Modra_zprava_2017_WEB_18.pdf

SEZNAM TABULEK

Tab. 2.1 Koncentrace vybraných léčiv (MEC) na výstupu z ČOV	7
Tab. 2.2 Koncentrace vybraných léčiv (MEC) v povrchových vodách	7
Tab. 2.3 Koncentrace vybraných léčiv (MEC) v pitných vodách	8
Tab. 4.1 Účinnost odstranění ibuprofenu, diklofenaku a karbamazepinu různými metodami	20
Tab. 5.1 Odstranění léčiv na ÚV Hradec Králové	32
Tab. 6.1 Účinnost materiálu CFH 0818	36
Tab. 6.2 Účinnost materiálu Bayoxide E33	36
Tab. 6.3 Účinnost materiálu GEH	36
Tab. 6.4 Účinnost materiálu DMI-65	36
Tab. 6.5 Základní parametry aktivního uhlí FILTRASORB	39
Tab. 6.6 Přehled vlastností materiálu Bayoxide E33	40
Tab. 6.7 Přehled vlastností materiálu GEH	41
Tab. 6.8 Jakost vody ve vodovodu v místě Brno, Veverí, Žižkova 17 v den experimentu	43
Tab. 6.9 Výpočet EBCT	45
Tab. 6.10 Parametry LC/MS	50
Tab. 6.11 Výsledky adsorpce na materiálu Filtrasorb F100	51
Tab. 6.12 Výsledky adsorpce na materiálu Bayoxide E33	51
Tab. 6.13 Výsledky adsorpce na materiálu GEH	51
Tab. 6.14 Účinnost odstranění diklofenaku jednotlivými materiály	54

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2.1 Třídy léků zjištěných v životním prostředí (vyjádřené v relativních procentech)	5
Obr. 2.2 Schéma možných zdrojů a cest výskytu léčiv ve vodním prostředí.....	6
Obr. 3.1 Monitoring účinných látek farmaceutických přípravků v povrchových vodách na území České republiky v roce 2017	10
Obr. 3.2 Strukturní vzorec kyseliny acetylsalicylové.....	11
Obr. 3.3 Přípravek obsahující kyselinu acetylsalicylovou	11
Obr. 3.4 Strukturní vzorec diklofenaku.....	12
Obr. 3.5 Přípravek obsahující diklofenak.....	12
Obr. 3.6 Strukturní vzorec ibuprofenu	13
Obr. 3.7 Přípravek obsahující ibuprofen	13
Obr. 3.8 Strukturní vzorec ketoprofenu.....	13
Obr. 3.9 Strukturní vzorec naproxenu	14
Obr. 3.10 Přípravek obsahující naproxen.....	14
Obr. 3.11 Obecný strukturní vzorec penicilinů	14
Obr. 3.12 Strukturní vzorec estradiolu	18
Obr. 4.1 Práškové aktivní uhlí.....	21
Obr. 4.2 Granulované aktivní uhlí.....	22
Obr. 4.3 Znázornění separačních vlastností v závislosti na zvolené technologii	23
Obr. 4.4 Pokročilé oxidační procesy a jejich možné kombinace	25
Obr. 4.5 Procesy probíhající při reakci ozonu s upravovanou vodou	26
Obr. 5.1 Množství léčiv v surové vodě v časové řadě odběrů.....	29
Obr. 5.2 Množství léčiv ve vodě po sedimentaci a filtraci v časové řadě odběrů	29
Obr. 5.3 Množství léčiv ve vodě po ozonizaci v časové řadě odběrů	30
Obr. 6.1 Průběh adsorpce	34
Obr. 6.2 Průniková křivka	35
Obr. 6.3 Graf účinnosti jednotlivých materiálů při odstraňování železa.....	36
Obr. 6.4 Graf účinnosti jednotlivých materiálů při odstraňování manganu	37
Obr. 6.5 Graf účinnosti jednotlivých materiálů při odstraňování mědi	37
Obr. 6.6 Graf účinnosti jednotlivých materiálů při odstraňování arsenu	38

Obr. 6.7 Aktivní uhlí Filtrasorb F100	39
Obr. 6.8 Filtrační materiál Bayoxide E33	40
Obr. 6.9 Filtrační materiál GEH.....	41
Obr. 6.10 Drenážní vrstva Filtrasorbu F100	42
Obr. 6.11 Drenážní vrstva Bayoxidu E33	42
Obr. 6.12 Drenážní vrstva GEHu	42
Obr. 6.13 Schéma filtrační sestavy.....	44
Obr. 6.14 Kolony s filtračními náplněmi	45
Obr. 6.15 Čerpadlo a barel s modelovou vodou.....	45
Obr. 6.16 Průtokoměr.....	46
Obr. 6.17 pH metr Voltcraft PHT-01 ATC	47
Obr. 6.18 Teploměr Voltcraft.....	47
Obr. 6.19 Přenosný turbidimetr Hach 2100Q IS	47
Obr. 6.20 Vzorky připravené k rozboru na Fakultě chemické VUT	48
Obr. 6.21 Zjednodušené uspořádání HPLC.....	49
Obr. 6.22 Výsledný graf průběhu pH	52
Obr. 6.23 Výsledný graf průběhu teploty.....	52
Obr. 6.24 Výsledný graf průběhu zákalu	53
Obr. 6.25 Výsledný graf průběhu koncentrace diklofenaku	53
Obr. 6.26 Graf účinnosti jednotlivých materiálů při odstraňování diklofenaku	55

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AOP ...	Advanced oxidation processes – pokročilé oxidační procesy
ATC ...	anatomicko-terapeuticko-chemická klasifikace
CNS ...	centrální nervová soustava
ČR ...	Česká republika
DCF ...	diklofenak
DOC ...	Dissolved Organic Carbon – rozpuštěný organický uhlík
EDC ...	endocrine disrupting compounds
EU ...	Evropská unie
GAU ...	granulované aktivní uhlí
GDS ...	Gas Dispersion System
GEH ...	Granulated Eisen Hydroxide
H ₂ O ₂ ...	peroxid vodíku
HPLC ...	high-performance liquid chromatography
CHSK _{Mn} ...	chemická spotřeba kyslíku
ICM ...	Iodinated Contrast Media
KHP ...	Královéhradecká provozní, a.s.
KNAPPE ...	Knowledge and Need Assessment on Pharmaceutical Products in Environmental Waters
KNK _{4,5} ...	kyselinová neutralizační kapacita
LC ...	liquid chromatography
LOD ...	Limit of Detection – limit detekce
MBR ...	membránový bioreactor
MEC ...	průměrné naměřené environmentální koncentrace
MF ...	mikrofiltrace
MS ...	mass spectrometry – hmotnostní spektrometrie
NF ...	nanofiltrace
NOM ...	Natural Organic Matter – přírodní organické látky
NTU ...	Nephelometric Turbidity Units – nefelometrické jednotky
O ₃ ...	ozon

OECD ...	Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj
ΔP ...	tlak na membráně
PAU ...	práškové aktivní uhlí
PCB ...	polychlorované bifenily
pH ...	záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů
PLA ...	Povodí Labe
POCIS ...	Polar organic chemical integrative sampler – vzorkovač pro polární organické sloučeniny ve vodním prostředí
Q ...	průtok [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
RO ...	reverzní osmóza
SPE ...	solid phase extraction – extrakce tuhou fází
UF ...	ultrafiltrace
ÚV ...	úpravna vody
VUT ...	Vysoké učení technické
VUV ...	fotony o vlnové délce menší než 200 nm

SUMMARY

The goal of the theoretical part of this diploma thesis was to introduce the problem of drinking water pollution by pharmaceuticals and to describe various technological possibilities of pharmaceuticals removal from water. In addition, were supposed to be listed specific examples of water treatment plants in the Czech Republic equipped with technologies for removal of pharmaceuticals. In the practical part, the task was to carry out a laboratory experiment monitoring removal efficiency of selected pharmaceutical, using three selected sorption materials.

Currently, there is extensive use, often overuse of pharmaceuticals. As a result, their occurrence in the environment is becoming increasingly apparent. Pharmaceuticals get into sewage with urine and solid faeces. They may also enter the water due to improper disposal of unused medicines, which are often flushed into waste, or, together with municipal waste, exported to landfill sites where they leak into groundwater. Possible negative impact of pharmaceuticals on the environment leads to monitoring of these substances in the aquatic environment. Non-steroidal anti-inflammatory drugs, antibiotics, psychiatric drugs and sex hormones are the most common pharmaceuticals in the environment. Methods used for pharmaceuticals removal are adsorption on activated carbon, membrane processes and advanced oxidation processes. Some of the water treatment plants in the Czech Republic are already equipped with pharmaceuticals removal technologies. Namely Plzeň, Hradec Králové, Mostiště and Znojmo water treatment plants.

For the laboratory experiment I chose diclofenac, which belongs to non-steroidal anti-inflammatory drugs. Pharmaceuticals belonging to this group are the most occurring in the environment and are commonly found in raw water samples. The aim of the experiment was to assess diclofenac removal efficiency of selected adsorption materials. I chose filter materials Bayoxide E33, GEH and Filtrasorb F100. Model water for filtration was prepared by adding diclofenac prepared at the Faculty of Chemistry BUT to the water from Brno water supply network. This model water was pumped to the top of filtration columns and samples were taken at selected times during the filtration. I measured pH, temperature and turbidity in the collected samples. Residual concentrations of diclofenac were analysed at the Faculty of Chemistry. The measured values were then processed into tables and graphs to compare the results of individual materials. GEH had the highest efficiency on the removal of diclofenac, the pharmaceutical was removed below the limit of detection at all observed times. Filtrasorb F100 achieved very similar results, with more than 90% removal efficiency over the entire measurement. For Bayoxide E33, the removal efficiency was significantly lower, with a decreasing tendency. Based on this experiment, only Filtrasorb F100 can be considered suitable material for pharmaceuticals removal. The GEH material, although most effective in removing the pharmaceutical, lowered the pH below the limit for drinking water and therefore does not appear to be a good option for pharmaceuticals removal. Bayoxide E33 was found to be inappropriate for removal of the selected pharmaceutical.