

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

STUDIUM DEGRADACE LÉČIV S VYUŽITÍM POKROČILÝCH
OXIDAČNÍCH PROCESŮ

DIZERTAČNÍ PRÁCE

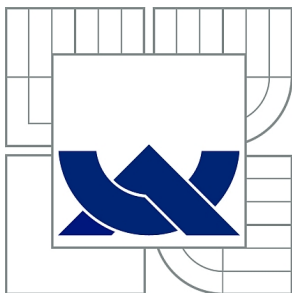
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

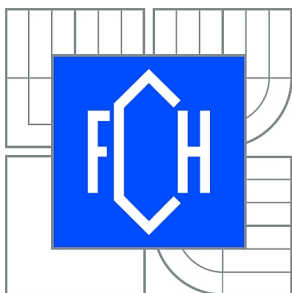
Ing. ZUZANA OLEJNÍČKOVÁ

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

STUDIUM DEGRADACE LÉČIV S VYUŽITÍM POKROČILÝCH OXIDAČNÍCH PROCESŮ

STUDY OF PHARMACEUTICALS DEGRADATION BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. ZUZANA OLEJNÍČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	FCH-DIZ0107/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Ing. Zuzana Olejníčková	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (P2834)	
Studijní obor:	Chemie životního prostředí (2805V003)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Studium degradace léčiv s využitím pokročilých oxidačních procesů

Zadání dizertační práce:

Na základě rešerše provést výběr nejčastěji v ČR aplikovaných hormonů.

Provést výběr vhodné metody pro jejich stanovení i pro stanovení degradačních procesů a tuto metodu optimalizovat .

Optimalizovanou metodu ověřit na uměle kontaminovaných vzorcích vody i na reálných vodách odebraných z řeky Svratky a Svitavy.

Ověřit vhodnost pokročilých oxidačních procesů pro eliminaci hormonů z vod.

Provést interpretaci získaných výsledků.

Termín odevzdání dizertační práce: 31.8.2015

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Zuzana Olejníčková
Student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V současnosti je odbornou i laickou veřejností často diskutována problematika výskytu ženských pohlavních hormonů, estrogenů a gestagenů, ve vodních ekosystémech. Tyto látky steroidní struktury představují pro konvenční čistírenské a úpravárenské technologie využívané ve vodárenství často obtížně odstranitelné kontaminanty. V dané souvislosti mohou být vhodnou technikou pokročilé oxidační procesy, které jsou založeny na *in situ* tvorbě vysoce reaktivních hydroxylových radikálů. Předkládaná dizertační práce se zabývá studiem kinetiky a degradačních meziproductů fotokatalytického rozkladu sedmi vybraných ženských pohlavních hormonů (estron, β -estradiol, estriol, ethinylestradiol, diethylstilbestrol, progesteron a norethindron). Experimenty probíhaly v laboratorním skleněném reaktoru, který byl vybaven energeticky úspornými LED diodami s emisní vlnovou délkou 365 nm a imobilizovaným fotokatalyzátorem ve formě pětivrstvého filmu TiO_2 naneseného na skleněném nosiči. Pracováno bylo s modelovými vzorky vody o počáteční koncentraci hormonů $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a průběh reakcí byl sledován metodou HPLC-MS. V daném systému vykázaly všechny zájmové látky s výjimkou estriolu velmi výrazný sklon k adsorpci. V případě estriolu byla na základě Langmuir-Hinshelwoodova modelu určena hodnota formální rychlostní konstanty fotokatalytického rozkladu pro dvě různé počáteční koncentrace, $0,5527 \text{ hod}^{-1}$ ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) a $0,1929 \text{ hod}^{-1}$ ($5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$); porovnáním těchto hodnot bylo zjištěno, že se zvyšující se koncentrací degradované látky probíhá rozklad pomaleji (při 5násobném zvětšení počáteční koncentrace poklesla hodnota formální rychlostní konstanty téměř na třetinu). Dále bylo zaznamenáno devět degradačních meziproductů fotokatalytického rozkladu estriolu a na základě hmotnostních spekter navržena jejich struktura.

Ve druhém tematickém okruhu práce byla pozornost věnována vývoji SPE-HPLC-MS metody pro stanovení ženských pohlavních hormonů v reálných vzorcích vody, zejména pak optimalizaci extrakčního kroku. Výsledný proces zpracování vzorků zahrnoval kromě extrakce na kolonkách SupelTM Select HLB s 200 mg sorbentu i odstranění mechanických nečistot, extrakci hormonů z pevného podílu zachyceného na filtračním materiálu, okyselení vzorku a přečištění extraktu na florisilových kolonkách SupelcleanTM ENVI-Florisil[®]. Optimalizovaná metoda byla použita pro stanovení koncentrace ženských pohlavních hormonů ve dvou brněnských řekách, Svitavě a Svatce. Ve většině případů byla koncentrace pod mezí detekce, případně pod mezí stanovitelnosti.

KLÍČOVÁ SLOVA

ženské pohlavní hormony, estrogeny, gestageny, heterogenní fotokatalýza, TiO_2 , HPLC-MS, povrchová voda

ABSTRACT

At present, the issue of occurrence of female sex hormones, estrogens and progestogens, in aquatic ecosystems is often discussed by experts and the general public. These substances of steroid structure can be difficult to remove completely by conventional wastewater and drinking water treatment technologies. In given context advanced oxidation processes based on *in situ* generation of highly reactive hydroxyl radicals can be a suitable technique. This thesis deals with the study of kinetics and degradation products of photocatalytic decomposition of seven female sex hormones (estrone, β -estradiol, estriol, ethinylestradiol, diethylstilbestrol, progesterone and norethindrone). Experiments were conducted in a laboratory glass reactor, which was equipped with an energy efficient UV-A LED light source (365 nm emission wavelength) and an immobilised photocatalyst in a form of TiO_2 five-layer film deposited on glass. Model samples of water with the initial hormone concentration of $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ were used and the degradation process was monitored by an HPLC-MS method. In the given system all compounds of interest except estriol had very significant tendency to be adsorb. In the case of estriol the formal rate constant of photocatalytic decomposition was determined based on the Langmuir-Hinshelwood model for two different initial concentrations, 0.5527 hour^{-1} ($1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and 0.1929 hour^{-1} ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), and by comparison of these values it was found that the higher degraded compound concentration, the slower decomposition (fivefold increase of the initial concentration resulted in the constant decrease to almost one-third). Moreover nine degradation products of estriol photocatalytic decomposition were recorded and their structure was designed based on mass spectra.

In the second thematic part of the thesis attention was paid to development of a SPE-HPLC-MS method for simultaneous determination of female sex hormones in water ecosystems, with emphasis on an extraction part optimization. The final samples treatment process included besides extraction with SupelTM Select HLB 200 mg SPE cartridges also mechanical impurities removal, hormones extraction from solids trapped on filtration material, sample acidification and extract purification with SupelcleanTM ENVI-Florisil[®] cartridges. Optimised method was used for determination of female sex hormones in two Brno rivers, Svitava and Svratka. In the most cases the concentration was below the detection or quantification limit.

KEYWORDS

female sex hormones, estrogens, progestogens, heterogeneous photocatalysis, TiO_2 , HPLC-MS, surface water

OLEJNÍČKOVÁ, Z. *Studium degradace léčiv s využitím pokročilých oxidačních procesů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 116 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych na tomto místě poděkovala své školitelce prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za odborné vedení při zpracování této práce, její ochotu a čas. Za cenné odborné rady děkuji také Ing. Petru Dzikovi, Ph.D., doc. Ing. Michalu Veselému, CSc. a doc. Ing. Josefu Čáslavskému, CSc.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	ŽENSKÉ POHLAVNÍ HORMONY	9
2.1.1	<i>Estrogeny</i>	10
2.1.2	<i>Gestageny</i>	10
2.1.3	<i>Vybraní zástupci ženských pohlavních hormonů</i>	11
2.1.3.1	Struktura a fyzikálně-chemické vlastnosti	11
2.1.3.2	Vliv na lidské zdraví a životní prostředí	13
2.1.3.3	Cesty vstupu do životního prostředí.....	14
2.1.3.4	Kontaminace vodního prostředí	16
2.2	HETEROGENNÍ FOTOKATALÝZA NA OXIDU TITANIČITÉM	20
2.2.1	<i>Heterogenní fotokatalýza</i>	20
2.2.1.1	Definice	20
2.2.1.2	Krátký historický přehled	21
2.2.1.3	Oblasti využití.....	21
2.2.1.4	Fotokatalyzátory	21
2.2.2	<i>Oxid titaničitý</i>	22
2.2.2.1	Krystalová struktura oxidu titaničitého.....	22
2.2.2.2	Pásová struktura anatasu a rutilu.....	23
2.2.2.3	Mechanismus fotokatalytické reakce na oxidu titaničitém	23
2.2.2.4	Kinetika fotokatalytické reakce	25
2.2.2.5	Fotokatalytické materiály na bázi TiO ₂	25
2.2.2.6	Příprava TiO ₂ materiálů.....	27
2.2.3	<i>Fotokatalytický reaktor a provozní parametry</i>	28
2.2.3.1	Fotokatalytický reaktor	28
2.2.3.2	Provozní parametry fotokatalytického reaktoru	28
2.3	METODY ANALYTICKÉHO STANOVENÍ ŽENSKÝCH POHLAVNÍCH HORMONŮ A JEJICH OXIDAČNÍCH MEZIPRODUKTŮ VE VODĚ	29
2.3.1	<i>Analytické metody pro stanovení ženských pohlavních hormonů ve vodě</i>	30
2.3.1.1	Odběr vzorků	30
2.3.1.2	Konzervace vzorků a jejich skladování	30
2.3.1.3	Předanalytická úprava vzorků.....	30
2.3.1.4	Kapalinová chromatografie.....	32
2.3.1.5	Plynová chromatografie.....	33
2.3.1.6	Hmotnostní spektrometrie.....	34
2.3.2	<i>Analytické metody pro stanovení oxidačních meziproduktů ženských pohlavních hormonů</i>	37
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	41
3.1	INSTRUMENTACE	41
3.2	CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY	41
3.2.1	<i>Standardy</i>	41
3.2.2	<i>Ostatní chemikálie a materiály</i>	42
3.3	FOTOKATALYTICKÁ DEGRADACE	42
3.3.1	<i>Reaktor</i>	42

3.3.2	<i>Fotokatalyzátor</i>	44
3.3.3	<i>Fotokatalytický proces</i>	46
3.3.3.1	Výběr fotokatalyzátoru	46
3.3.3.2	Stanovení kinetiky fotokatalytického rozkladu hormonů	47
3.3.3.3	Identifikace degradačních meziproduktů	47
3.3.4	<i>Kvantifikace analytů a identifikace degradačních meziproduktů</i>	47
3.4	ANALÝZA REÁLNÝCH VZORKŮ VOD	48
3.4.1	<i>Odběr vzorků</i>	48
3.4.2	<i>Úprava vzorků a extrakce analytů</i>	49
3.4.3	<i>Finální analytická metoda</i>	50
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	52
4.1	VÝBĚR ANALYTŮ	52
4.2	KVANTIFIKACE ANALYTŮ	52
4.2.1	<i>Fotokatalytická degradace</i>	53
4.2.2	<i>Analýza reálných vzorků</i>	54
4.3	FOTOKATALYTICKÁ DEGRADACE	54
4.3.1	<i>Kinetika fotokatalytických reakcí</i>	54
4.3.2	<i>Výběr fotokatalyzátoru</i>	55
4.3.3	<i>Kinetika fotokatalytického rozkladu hormonů</i>	59
4.3.3.1	Estron	60
4.3.3.2	Estradiol	62
4.3.3.3	Estriol	64
4.3.3.4	Ethinylestradiol	68
4.3.3.5	Diethylstilbestrol	70
4.3.3.6	Progesteron	72
4.3.3.7	Norethindron	74
4.3.3.8	Shrnutí	76
4.3.4	<i>Identifikace degradačních meziproduktů</i>	77
4.4	ANALÝZA REÁLNÝCH VZORKŮ VOD	86
4.4.1	<i>Optimalizace SPE extrakce</i>	86
4.4.2	<i>Kontaminace řek Svitava a Svatka ženskými pohlavními hormony</i>	92
5	ZÁVĚR	94
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	96
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	110
	PROFIL AUTORA	113

1 ÚVOD

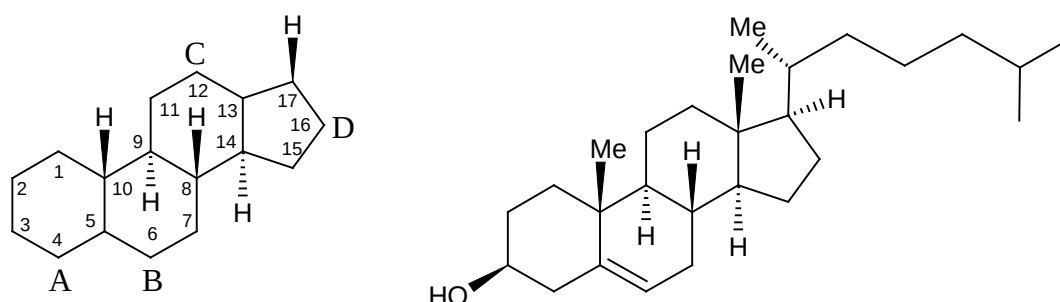
Pokroky v instrumentální analytické chemii umožňují sledovat stále nižší a nižší koncentrace chemických látek. Ve vodních ekosystémech tak byla odhalena přítomnost řady sloučenin, které díky své velmi nízké koncentraci byly dříve nezjistitelné a které vzhledem ke svým vlastnostem vzbuzují obavy z možných nežádoucích účinků na životní prostředí a na člověka. V současnosti je odbornou i laickou veřejností často diskutována problematika hormonálních látek. Pozornost je věnována zejména ženským pohlavním hormonům, estrogenům a gestagenům. Tyto látky steroidní struktury [1] mají významné využití v medicíně, protože jsou součástí perorální antikoncepce a využívají se k hormonální substituční terapii [1, 2]. Pro konvenční čistírenské a úpravárenské technologie využívané ve vodárenství představují ženské pohlavní hormony často obtížně odstranitelné kontaminanty; proto jsou celosvětově sledovány a detekovány na odtocích z čistíren odpadních vod [3–14], dále v povrchových [6, 9, 10, 15–24] a podzemních [22, 25–28] vodách a dokonce i v pitné vodě [29, 30]. Tato skutečnost nese s sebou závažné environmentální riziko, což znamená, že estrogeny a gestageny mohou, a to již ve velmi nízkých koncentracích, negativně ovlivňovat reprodukční systém ryb [31, 32] a rovněž mohou ohrožovat lidské zdraví [33–35].

V souvislosti s odstraňováním hormonálních látek z vody bylo zjištěno, že vhodnou technikou mohou být pokročilé oxidační procesy, které jsou založeny na *in situ* tvorbě vysoce reaktivních hydroxylových radikálů $\cdot\text{OH}$ [36]. Jedním z těchto procesů je fotokatalýza [37], která spočívá v urychlení fotochemické reakce v důsledku přítomnosti katalyzátoru [38]. Jako fotokatalyzátor se využívají různé typy polovodičů [39], přičemž pro degradaci organických látek by byl ideální takový polovodič, který by využíval viditelné světlo, a jeho fotokatalytická aktivita byla vysoká; kromě toho by byl dlouhodobě odolný vůči fotokorozi, chemicky inertní, netoxický a v neposlední řadě také finančně dostupný. Těmto požadavkům téměř zcela vyhovuje oxid titaničitý (TiO_2), který se používá v čisté nebo modifikované podobě [40].

2 TEORETICKÁ ČÁST

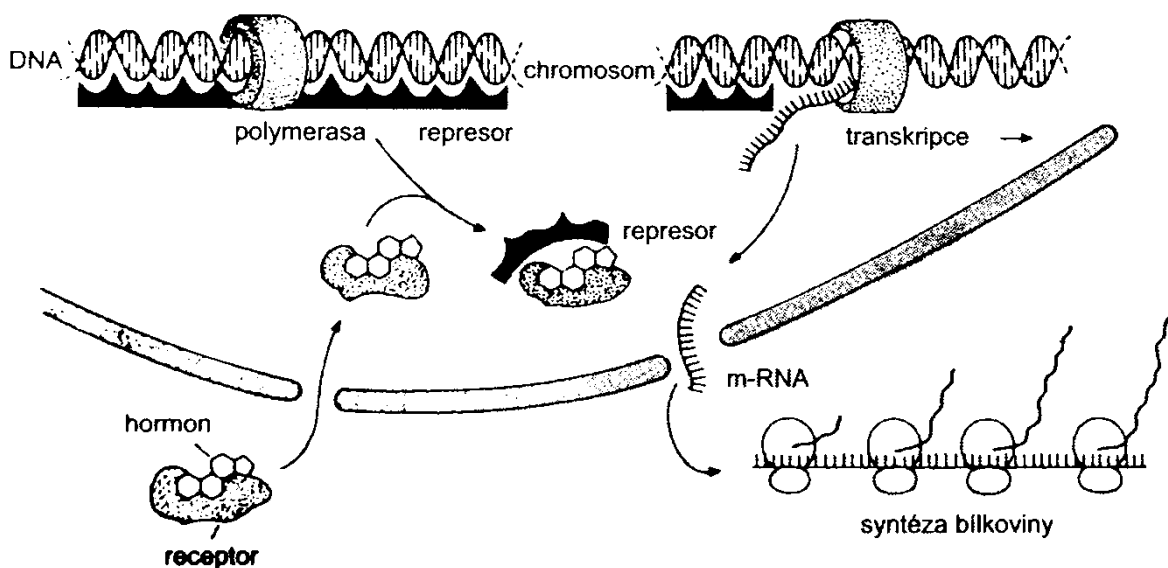
2.1 Ženské pohlavní hormony

Ženské pohlavní hormony, estrogény a gestagény, patří z hlediska struktury do skupiny steroidních hormonů, tj. hormonů, které jsou strukturně odvozeny od gonanu (cyklopentanperhydrofenanthrenu [41]) a tvoří se biotransformací cholesterolu [1]. Sloučeniny gonan a cholesterol jsou zobrazeny na Obr. 1.



Obr. 1: Gonan (vlevo) a jeho derivát cholesterol (vpravo) [1]

Estrogény a gestagény zajišťují normální funkci ženského rozmnožovacího systému [2]. Mechanismus jejich působení je shodný – indukují syntézu určitých enzymů nebo jiných bílkovin (proteosyntéza enzymu po tzv. genové aktivaci) [1]. Vazba hormonu (ligandu) na specifický steroidní receptor (podskupina jaderných receptorů) vede ke konformační změně receptoru a přemístění komplexu hormon-receptor do buněčného jádra [1, 42, 43]. V jádře se komplex naváže na represor, tj. na bílkovinu, která blokuje transkripci informace z DNA na *m*-RNA, a odstraní jej. Spustí tím syntézu *m*-RNA, která umožní tvorbu příslušného enzymu v ribozomech [1]. Popsaný mechanismus je schématicky zachycen na Obr. 2.



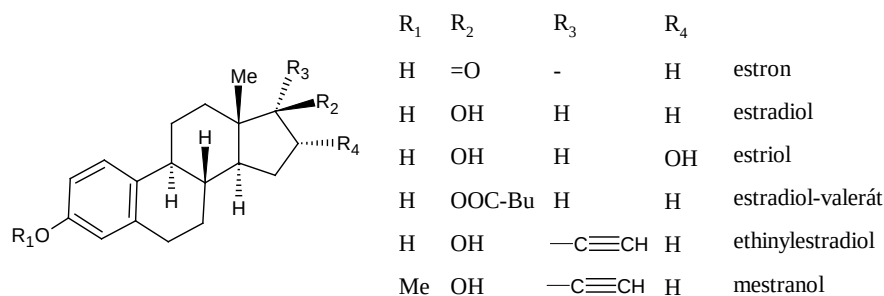
Obr. 2: Působení hormonů mechanismem genové aktivace [44]

2.1.1 Estrogeny

Přírodní estrogeny zahrnují tři sloučeniny, tj. estron, estradiol (β -estradiol) a estriol [1]. U žen v reprodukčním věku hraje nejvýznamnější úlohu estradiol, u žen po menopauze je dominantní estron [45]. Estrogeny stimulují vývoj primárních i sekundárních ženských pohlavních znaků a v dospělosti regulují menstruační cyklus [1]. Působí prostřednictvím estrogenových receptorů α a β ($ER\alpha/\beta$). Estradiol využívá k navázání na estrogenový receptor své dvě hydroxylové skupiny, které jsou lokalizované na uhlících C3 a C17 [43]. Estrogeny se tvoří v těle žen (převážně ve vaječnících) i v těle mužů (nadledviny) [2].

Protože přírodní estrogeny se v organismu rychle odbourávají, byla pro medicínské účely syntetizována řada jejich stabilnějších derivátů, jako například estradiol-valerát, 17α -ethinylestradiol (metabolizace v játrech je inhibována ethinylou skupinou [46]) a mestranol. Okrajové využití v medicíně mají dále také syntetické estrogeny, což jsou látky nesteroidní struktury, například fosfetrol a dříve používaný diethylstilbestrol [1].

Obr. 3 ukazuje strukturu vybraných steroidních estrogenů.



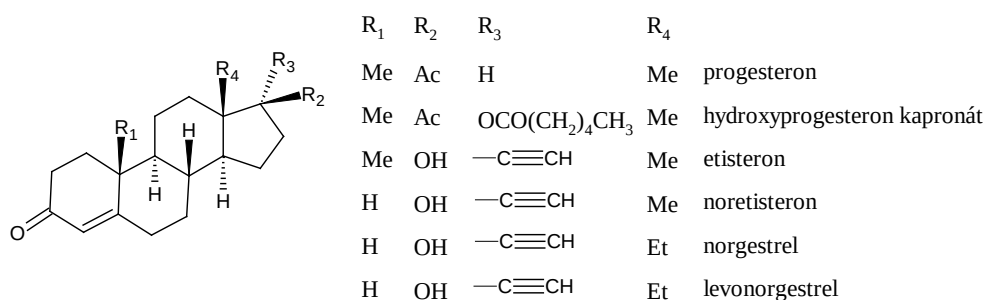
Obr. 3: Struktura vybraných steroidních estrogenů [1]

2.1.2 Gestageny

Jediným přírodním gestagenem je progesteron [47], který ovlivňuje druhou polovinu menstruačního cyklu a průběh těhotenství [1]. Váže se na progesteronové receptory A a B (PRA/B), a to prostřednictvím keto skupiny na uhlíku C3 [43]. Tvoří se v druhé polovině menstruačního cyklu ve žlutém tělisku vaječníků a po oplodnění také v placentě. V menším množství je produkován také nadledvinami a u mužů varlaty [2].

Stejně jako přírodní estrogeny je také progesteron v organismu rychle inaktivován; proto se pro medicínské účely vyrábějí syntetické deriváty, které napodobují jeho účinky [47], například hydroxyprogesteron kapronát, etisteron, noretisteron (norethindron [48]), norgestrel a levonorgestrel [1].

Na následujícím obrázku (Obr. 4) je uvedena struktura vybraných gestagenů.



Obr. 4: Struktura vybraných gestagenů. Norgestrel je racemát a levonorgestrel stereoizomer s vyznačenou konfigurací [1].

2.1.3 Vybraní zástupci ženských pohlavních hormonů

Pro dizertační práci bylo zvoleno celkem 7 hormonů (přírodních i syntetických): estron (E1), estradiol (E2, β -E2), estriol (E3), ethinylestradiol (EE2), diethylstilbestrol (DES), progesteron (PROG) a norethindron (NOR). Jejich přehled je prezentován v Tab. 1.

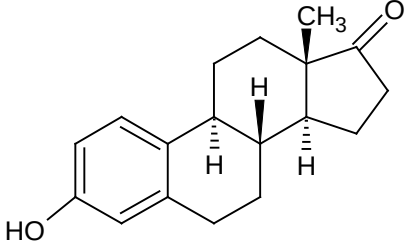
Tab. 1: Přehled vybraných sloučenin [48]

Triviální název	CAS číslo	Vzhled	Sumární vzorec
estron	53-16-7	bílý krystalický prášek	$C_{18}H_{22}O_2$
estradiol, β -estradiol, 17 β -estradiol	50-28-2	bílý krystalický prášek	$C_{18}H_{24}O_2$
estriol	50-27-1	bílý krystalický prášek	$C_{18}H_{24}O_3$
ethinylestradiol, 17 α -ethinylestradiol	57-63-6	bílý krystalický prášek	$C_{20}H_{24}O_2$
diethylstilbestrol	56-53-1	bílý krystalický prášek	$C_{18}H_{20}O_2$
progesteron	57-83-0	bílý krystalický prášek	$C_{21}H_{30}O_2$
norethindron, noretisteron	68-22-4	bílý krystalický prášek	$C_{20}H_{26}O_2$

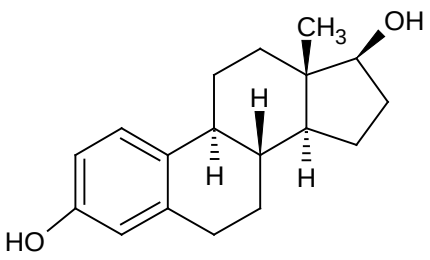
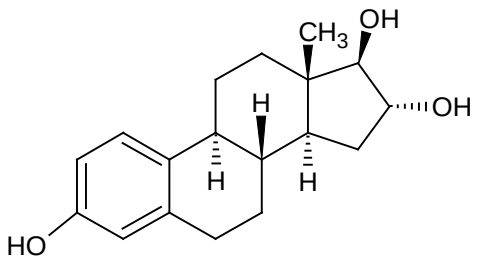
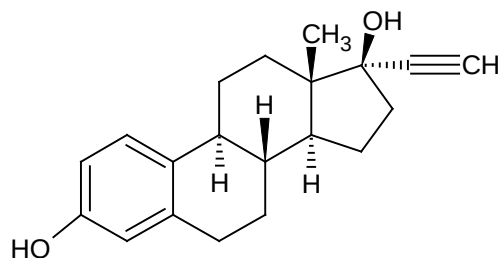
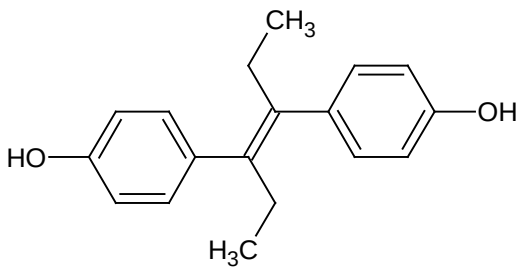
2.1.3.1 Struktura a fyzikálně-chemické vlastnosti

Strukturní vzorec a fyzikálně chemické vlastnosti vybraných ženských pohlavních hormonů jsou zpracovány rovněž do tabulky (Tab. 2). Důležité fyzikálně-chemické vlastnosti sloučenin zahrnují molární hmotnost M , hustotu ρ , teplotu tání t_t , tlak nasycených par, Henryho konstantu H (vyjadřuje rozpustnost plynů v kapalinách [49]), kyselou disociační konstantu K_a (na její hodnotě závisí, zda se sloučenina bude vyskytovat v neutrální nebo iontové formě, protože chování těchto forem je odlišné; hodnoty K_a jsou vyjadřovány ve formě záporného dekadického logaritmu pK_a [45]), rozdělovací koeficient oktanol-voda K_{OW} (lze z něj usuzovat na polaritu sloučeniny a také na její rozpustnost ve vodě; hodnoty K_{OW} se uvádějí ve formě dekadického logaritmu; čím je $\log K_{OW}$ menší, tím je látka polárnější a u silně polárních látek nabývá $\log K_{OW}$ záporných hodnot [45]) a rozpustnost ve vodě a v organických rozpouštědlech.

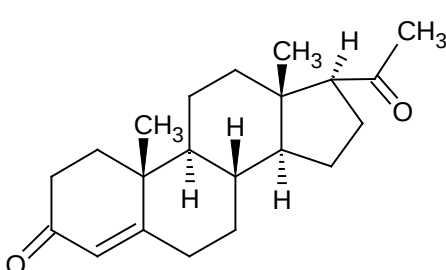
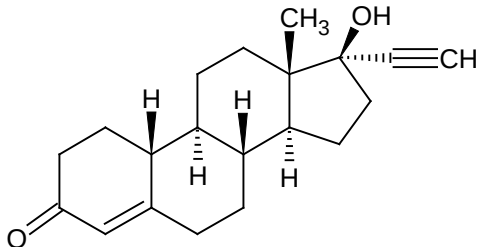
Tab. 2: Strukturní vzorec a fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných ženských pohlavních hormonů. Hodnoty psané kurzívou jsou odhadované [48].

Estron	
	M ($g \cdot mol^{-1}$): 270, 37
	ρ ($g \cdot cm^{-3}$) při 25 °C: 1,236
	t_t (°C): 260,2
	Tlak nasycených par (Pa) při 25 °C: $3,320 \cdot 10^{-8}$
	H ($Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$) při 25 °C: $3,850 \cdot 10^{-5}$
	pK_a (-): –
	$\log K_{OW}$ (-): 3,13
	Rozpustnost ve vodě ($mg \cdot l^{-1}$): 12,42
	Rozpustný v: aceton, dioxan

Tab. 2: Pokračování [48]

Estradiol	
	M (g·mol ⁻¹): 272,38
	ρ (g·cm ⁻³) při 25 °C: –
	t_t (°C): 178,5
	Tlak nasycených par (Pa) při 25 °C: $8,506 \cdot 10^{-7}$
	H (Pa·m ³ ·mol ⁻¹) při 25 °C: $3,688 \cdot 10^{-5}$
	pK_a (–): –
	$\log K_{OW}$ (–): 4,01
	Rozpustnost ve vodě (mg·l ⁻¹): 3,90 (27 °C)
	Rozpustný v: aceton, ethanol, dioxan
Estriol	
	M (g·mol ⁻¹): 288,38
	ρ (g·cm ⁻³) při 25 °C: 1,27
	t_t (°C): 288 (rozkládá se)
	Tlak nasycených par (Pa) při 25 °C: $1,324 \cdot 10^{-9}$
	H (Pa·m ³ ·mol ⁻¹) při 25 °C: $1,348 \cdot 10^{-7}$
	pK_a (–): 10,54
	$\log K_{OW}$ (–): 2,45
	Rozpustnost ve vodě (mg·l ⁻¹): 13,25
	Rozpustný v: pyridin, alkohol, dioxan
Ethinylestradiol	
	M (g·mol ⁻¹): 296,40
	ρ (g·cm ⁻³) při 25 °C: –
	t_t (°C): 142–146
	Tlak nasycených par (Pa) při 25 °C: $2,600 \cdot 10^{-7}$
	H (Pa·m ³ ·mol ⁻¹) při 25 °C: $8,045 \cdot 10^{-7}$
	pK_a (–): –
	$\log K_{OW}$ (–): 3,67
	Rozpustnost ve vodě (mg·l ⁻¹): 4,83
	Rozpustný v: aceton, ether, dioxan
Diethylstilbestrol	
	M (g·mol ⁻¹): 268,36
	ρ (g·cm ⁻³) při 25 °C: –
	t_t (°C): 169–172
	Tlak nasycených par (Pa) při 25 °C: –
	H (Pa·m ³ ·mol ⁻¹) při 25 °C: –
	pK_a (–): –
	$\log K_{OW}$ (–): 5,07
	Rozpustnost ve vodě (mg·l ⁻¹): 12 (25 °C)
	Rozpustný v: ethanol, ether, chloroform

Tab. 2: Pokračování [48]

Progesteron	
	M (g·mol ⁻¹): 314,46
	ρ (g·cm ⁻³) při 25 °C: 1,166 (23 °C)
	t_t (°C): 129
	Tlak nasycených par (Pa) při 25 °C: $4,786 \cdot 10^{-2}$
	H (Pa·m ³ ·mol ⁻¹) při 25 °C: $6,576 \cdot 10^{-3}$
	pK_a (-): -
	$\log K_{OW}$ (-): 3,87
	Rozpustnost ve vodě (mg·l ⁻¹): 9,12
Rozpustný v: aceton, dioxan, ethanol	
Norethindron	
	M (g·mol ⁻¹): 298,42
	ρ (g·cm ⁻³) při 25 °C: -
	t_t (°C): 204
	Tlak nasycených par (Pa) při 25 °C: $4,186 \cdot 10^{-5}$
	H (Pa·m ³ ·mol ⁻¹) při 25 °C: $5,877 \cdot 10^{-5}$
	pK_a (-): -
	$\log K_{OW}$ (-): 2,97
	Rozpustnost ve vodě (mg·l ⁻¹): 1,44
Rozpustný v: pyridin, chloroform, aceton	

2.1.3.2 Vliv na lidské zdraví a životní prostředí

Ženské pohlavní hormony byly zařazeny v roce 2012 v IARC (International Agency for Research on Cancer, Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny [50]) do skupiny 1, kam jsou zahrnuty látky pro člověka karcinogenní. Do této skupiny byly zařazeny ve formě léčiv určených k hormonální substituční léčbě u žen v menopauze (kombinace estrogenů s gestageny) a u postmenopauzálních žen (estrogeny) a dále ve formě perorální antikoncepce (kombinace estrogenů s gestageny) [33]. Jsou spojovány s rakovinou prsu [51, 52], vaječníků [53, 54] a endometria [55, 56].

Estrogeny a gestageny rovněž zvyšují riziko žilního tromboembolizmu (VTE, venous thromboembolism) [34], který zahrnuje infarkt myokardu [57], mozkovou mrtvici [58], plicní embolii [59] a trombózu hlubokých žil [60].

U mužů vede expozice estradiolu k disfunkcím reprodukčního systému (drobná ztráta libida, problémy s erekcí, inhibice spermatogeneze, která může vést až k neplodnosti, zakrňování sekundárních pohlavních znaků) a k rozvoji onemocnění zvaného gynekomastie (zvětšení prsů u mužů [2]) [35].

V životním prostředí byl negativní vliv ženských pohlavních hormonů pozorován zejména ve vodním ekosystému, neboť jedním z hlavních zdrojů těchto látek jsou odpadní vody. Bylo zjištěno, že estrogeny mohou způsobovat feminizaci rybích samců a tím negativně ovlivňovat reprodukci ryb. Hlavními projevy, s nimiž je feminizace spojována, jsou zvýšená koncentrace E2 a vitelogeninu v krevní plazmě (vitelogenin, VTG, bílkovina, která se vyskytuje za normálních podmínek v těle rybích samic v době dozrávání oocytů a jejíž produkce

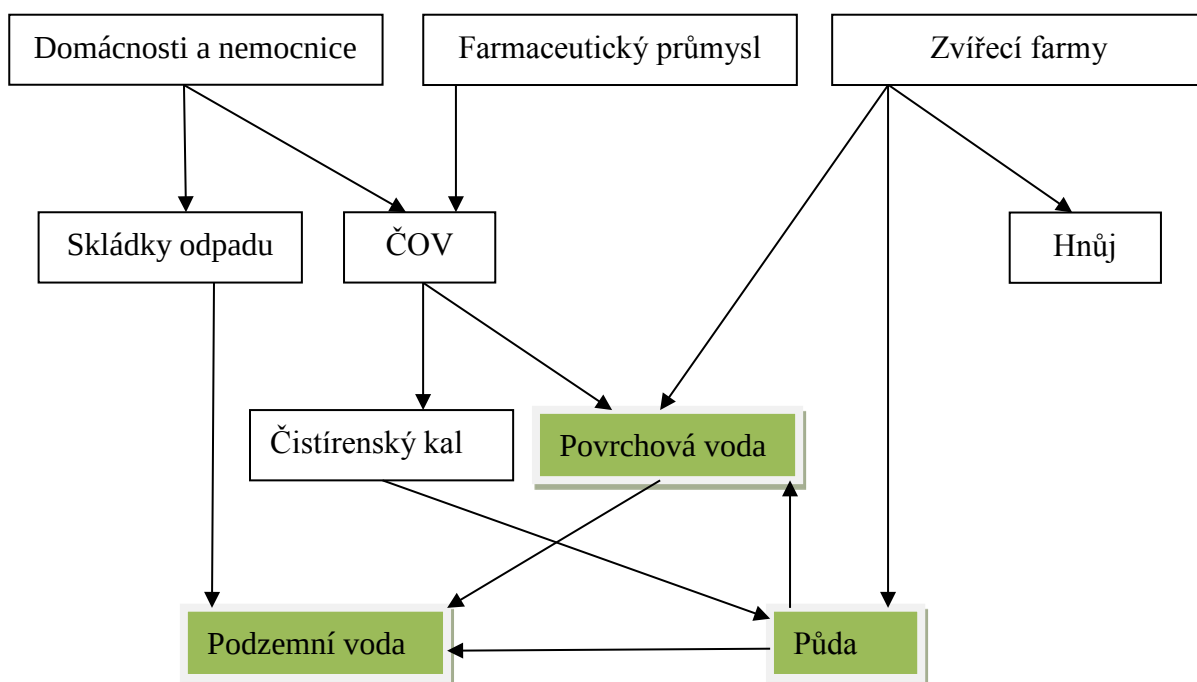
u samců vede k tvorbě vajíček ve varlatech [61]), potlačení vývoje gonád, potlačení samčích sekundárních pohlavních znaků a spermatogeneze, patologické změny gonád, nižší plodnost a změněný poměr pohlaví ve prospěch samic. Hladina VTG v krevní plazmě se stala vhodným indikátorem expozice ryb estrogenům [31].

Estrogenní potenciál není u všech estrogenů stejný. Aby mohly být estrogeny v tomto smyslu mezi sebou porovnány, byl zaveden relativní estrogenní potenciál, který je vztažen k jednotkovému potenciálu E2 a který klesá v následujícím pořadí: EE2 (2,0) > E2 (1) > E1 (0,2–0,4) > E3 (0,024–0,026). Uvedené hodnoty byly stanoveny *in vitro* biotesty, které posuzují vazbu ligandu na estrogenový receptor, případně byl zkoumán vliv na proces vitelogeneze u juvenilních rybích samců [62].

Rovněž gestageny mají nepříznivý vliv na reprodukci ryb. Progesteron potlačuje tvorbu vajíček, snižuje plodnost a pohyblivost spermií. Norethindron rovněž potlačuje tvorbu vajíček a způsobuje maskulinizaci samic [32].

2.1.3.3 Cesty vstupu do životního prostředí

Zdroje ženských pohlavních hormonů lze rozdělit do tří velkých skupin – 1) domácnosti a nemocnice, 2) zvířecí farmy a 3) farmaceutický průmysl (viz Obr. 5). Jak bude vysvětleno níže, jedním z hlavních zdrojů jsou odpadní vody, nečištěné i čištěné [31].



Obr. 5: Cesty vstupu ženských (samičích) pohlavních hormonů do životního prostředí. Upraveno podle [46, 62]

Domácnosti a nemocnice

Ženské pohlavní hormony se přirozeně tvoří v lidském těle, jak ženském tak i mužském, a rovněž jsou součástí některých léčiv [2]. Z těla jsou vylučovány převážně močí, v menší míře výkaly [48], a to ve volné formě nebo ve formě glukuronidových a sulfátových konjugátů [47, 62]. Konjugáty jsou lehce biotransformovatelné zpět na volnou formu, a to prostřednictvím mikrobiální činnosti probíhající v životním prostředí nebo na čistírně

odpadních vod (ČOV) [62, 63]. Na ČOV zůstávají lipofilní hormony z větší části především v kalu, menší množství je vypouštěno spolu s odtokem do recipientu. Přestože je vypouštěné množství malé, je kontinuální a je zcela dostatečné k vyvolání negativního účinku ve vodním ekosystému [32]. Pokud je čistírenský kal aplikován jako hnojivo na pole, stává se také zdrojem hormonů – dochází ke splachu nebo ke vsakování. Dalším zdrojem je likvidace hormonálních léčiv vyhozením do WC nebo do odpadních nádob. V druhém případě mohou hormony skončit na skládce odpadu [46].

V následující tabulce (Tab. 3) je prezentováno, kolik estrogenů (v μg) člověk vyloučí během jednoho dne.

Tab. 3: Množství vyloučených estrogenů člověkem za 1 den [62]

	Množství vyloučených estrogenů ($\mu\text{g}\cdot\text{den}^{-1}\cdot\text{osoba}^{-1}$)			
	E1	E2	E3	Celkové množství estrogenů
muži	3,9	1,6	1,5	7
menstruuující ženy	8	3,5	4,8	16,3
ženy v menopauze	4	2,3	1	7,3
těhotné ženy	600	259	6 000	6 859

Zvířecí farmy

Hospodářská zvířata rovněž tvoří přirozeně estrogeny a gestageny [64], které mohou být součástí i hormonálních přípravků [65]. Ve zvířecí moči a výkalech najdeme (ve volné formě nebo ve formě glukuronidových a sulfátových konjugátů) stejné estrogeny jako u lidí – E1, E2 (β -E2) a E3 [62], dojnice navíc ještě vylučují α -E2 [66] a gravidní klisny equilin [63]. Do životního prostředí (povrchové a podzemní vody) se ženské pohlavní hormony dostávají s odpadními vodami ze zvířecích farem, splachem nebo vsakováním ze zemědělských ploch hnojených přírodním hnojem nebo užívaných pro chov dobytka, případně průsaky ze zařízení používaných k uskladnění hnoje. Předpokládá se, že příspěvek estrogenů pocházejících ze zvířecích farem k celkové koncentraci estrogenů v životním prostředí je značný (90 %) [62].

Tab. 4 ukazuje, kolik estrogenů (v μg) vyloučí různá hospodářská zvířata během jednoho dne.

Tab. 4: Množství vyloučených estrogenů hospodářskými zvířaty za 1 den [62]

		Množství estrogenů ($\mu\text{g}\cdot\text{den}^{-1}$)		
		Moč	Výkaly	Celkem
skot	telata	15	30	45
	dospělé krávy	99	200	299
	gravidní krávy	320–104 320	256–7 300	576–111 620
prasata	dospělá prasnice	82	21	103
	gravidní prasnice	700–17 000	61	–
ovce	dospělá ovce	3	20	23
	berani	3	22	25

Farmaceutický průmysl

Ženské pohlavní hormony mají významné využití v humánní medicíně. Hlavní aplikací estrogenů je perorální antikoncepce a hormonální substituční léčba příznaků klimakteria (návaly horka, noční pocení, úzkostné stavy) a poruch spjatých s nedostatkem estrogenů u postmenopauzálních žen (atrofická vaginitida – zeslabování a vysychání vagíny, osteoporóza – řidnutí kostí, ateroskleróza – zužování tepen depozity tukových látek). Dále se estrogeny využívají při léčbě ženského hypogonadismu (nedostatečný vývoj vaječníků), poruch menstruace s abnormálním krvácením z dělohy, některých typů rakoviny prsu a rakoviny prostaty [2]. Převládající aplikací gestagenů (především etisteron, noretisteron a norgestrel) je perorální antikoncepce, která obsahuje buď samotné gestageny nebo jejich kombinaci s estrogeny (ethinylestradiol, mestranol) [1]. Dále se gestageny předepisují (často opět spolu s estrogeny) k léčbě některých poruch menstruace a při hormonální substituční léčbě [2].

U hospodářských zvířat chovaných na maso nebo mléko je v některých zemích mimo EU, například v USA, povoleno používání hormonálních přípravků obsahujících samičí pohlavní hormony. V USA je možné používat tyto přípravky u skotu a ovcí [65], a to za účelem urychlení růstu [64]. Schválené účinné látky zahrnují mimo jiné estradiol a progesteron, někdy se nelegálně používá diethylstilbestrol [65].

2.1.3.4 Kontaminace vodního prostředí

Jak bylo řečeno výše, negativní vliv ženských pohlavních hormonů byl pozorován zejména ve vodním ekosystému [31]. Následující kapitola proto podává souhrnný přehled o koncentračních hladinách, na kterých se tyto látky vyskytují v odpadní (Tab. 5), povrchové (Tab. 6), podzemní (Tab. 7) a pitné (Tab. 8) vodě.

Tab. 5: Množství ženských pohlavních hormonů na přítoku a odtoku z městských čistíren odpadních vod

	Lokalita	n	Období	Množství (ng·l ⁻¹) min.–max. (průměr; medián)		
				Přítok	Odtok	
E1	Francie, Německo, Itálie, Anglie, Španělsko, USA	13	–	10,5–173,4 (82,1;78,5) ^{a, b}	<1–75,0 (20,7; 5,3) ^b	[3]
	Korea	12	06+09 2008	13–52 (29; 28)	1–79 (19; 11)	[4]
	Čína – Peking	7	06–07 2006	6,5–19,1	0,2–8,6	[5]
	Queensland, Austrálie	5	10 2004 + 03 2005	–	9,12–32,22	[6]
	Turecko – Istanbul	3	06 2009–10 2010	7–34	1,5–27	[7]
	Portugalsko	3	06 2005–02 2006	–	0,2–50	[8]
	Čína – Huiyang a Meihu	2	05 2005	21,7–40,6	3,1–8,5	[9]
	Kanada	2	06–11 2005 01+05+06+08 2006	13,1–104	11,2–370	[10]
	USA	2	04 2009–03 2010	31–40	<LOD–38	[11]
α-E2	Francie, Německo, Itálie, Anglie, Španělsko, USA	13	–	1,5–16,2 (7,7; 6,1) ^{a, b}	<1–5,0 (1,1; 0,5) ^b	[3]
	Čína – Peking	7	06–07 2006	07–1,1	0,1–0,7	[5]
	Turecko – Istanbul	3	06 2009–10 2010	13–30	3–4,1	[7]
	Portugalsko	3	06 2005–02 2006	–	<LOD	[8]
β-E2	Francie, Německo, Itálie, Anglie, Španělsko, USA	13	–	2,5–52,0 (25,7; 21,5) ^{a, b}	<1–7,0 (1,9; 1,0) ^b	[3]
	Victoria, Austrálie	12	04–06 2004	–	1,3–18	[12]
	Korea	12	06+09 2008	(17;–)	<LOD	[4]
	Španělsko – malé obce v provinciích Huelva a Sevilla	11	05+09 2008 01 2009	<LOD–5 070	<LOD–240	[13]
	Queensland, Austrálie	5	10 2004 + 03 2005	–	1,37–6,35	[6]
	Čína – Peking	7	06–07 2006	0,9–3,8	0,2–0,8	[5]
	Španělsko – město Sevilla	4	01 2008–01 2009	<LOQ–190	<LOD–<LOD	[14]
	Turecko – Istanbul	3	06 2009–10 2010	8–34	2,2–8	[7]
	Portugalsko	3	06 2005–02 2006	–	<LOD–9,2	[8]

Tab. 5: Pokračování

	Lokalita	n	Období	Množství (ng·l ⁻¹) min.–max. (průměr; medián)		
				Přítok	Odtok	
β-E2	Kanada	2	06–11 2005 01+05+06+08 2006	<LOD–66,9	<LOD–26,7	[10]
E3	Korea	12	06+09 2008	46–1130 (379; 227)	160–273 (206; 184)	[4]
	Španělsko – malé obce v provinciích Huelva a Sevilla	11	05+09 2008 01 2009	<LOD–57 200	<LOD–4 400	[13]
	Španělsko – město Sevilla	4	01 2008–01 2009	90–830	270–590	[14]
	Turecko – Istanbul	3	06 2009–10 2010	24–100	1–11	[7]
	USA	2	04 2009–03 2010	175–217	<LOD	[11]
EE2	Francie, Německo, Itálie, Anglie, Španělsko, USA	13	–	1,0–3,3 (1,6; 1,0) ^{a, b}	<1–2,1 (0,9; 0,5) ^b	[3]
	Queensland, Austrálie	5	10 2004 + 03 2005	–	0,11–1,20	[6]
	Španělsko – město Sevilla	4	01 2008–01 2009	<LOQ–180	30–180	[14]
	Turecko – Istanbul	3	06 2009–10 2010	34–68	2,2–17	[7]
	Kanada	2	06–11 2005 01+05+06+08 2006	<LOD–5,7	<LOD–9,8	[10]
DES	Turecko – Istanbul	3	06 2009–10 2010	<LOD–2,14	<LOD–0,64	[7]
PROG	Čína – Peking	7	06–07 2006	35–108	0,8–2,3	[5]
	Čína – Huiyang a Meihu	2	05 2005	5,4–6,1	<LOD	[9]
NOR	Čína – Peking	7	06–07 2006	4,6–12	<LOD	[5]

n: počet ČOV, <LOD: pod limitem detekce, <LOQ: pod limitem kvantifikace, a) zahrnuje dohromady vodnou fázi i suspendované částice,

b) zahrnuje volnou i konjugovanou formu hormonů

Tab. 6: Množství ženských pohlavních hormonů v povrchových vodách

	Lokalita	n	Období	Množství (ng·l ⁻¹)	
E1	Čína: Šanghaj	11	05 2010	<LOD–8,50	[15]
	Čína: řeka Danshui	2	05 2010	6,0–13,3	[9]
	Itálie	9	06 2012	<LOD–1,50	[16]
	Španělsko	10	2010	<LOD–4,9	[17]
	Kanada: řeky Ottawa a sv. Vavřinec	4	06–08 2005	<LOD–107	[10]
	Portugalsko	21	05–07 2010	<LOD–26,9	[18]
	Kanada: řeky Red Deer a Oldman	16	04 2006	<LOD–5,26	[19]
	Taiwan: potok Hsin-Dian	1	04 2011	9,20	[20]
	Taiwan: potok Wulo	8	12 2008–05 2009	78,8–1 267	[21]
	Queensland, Austrálie	5	10 2004 + 03 2005	0,55–20,91	[6]
	Čína (Yulin a Nanning)	2	12 2010	17,4–20,7	[22]
α-E2	Kanada: řeky Red Deer a Oldman	16	04 2006	<LOD–0,22	[19]
β-E2	Čína: Šanghaj	11	05 2010	<LOD–4,76	[15]
	Španělsko	10	2010	<LOD–1,9	[17]
	Portugalsko	21	05–07 2010	<LOD–11,5	[18]
	Kanada: řeky Red Deer a Oldman	16	04 2006	<LOD–1,01	[19]
	Taiwan: potok Wulo	8	12 2008–05 2009	<LOD–313,6	[21]
	Queensland, Austrálie	5	10 2004 + 03 2005	0,39–3,77	[6]
E3	Čína: Šanghaj	11	05 2010	<LOD–6,60	[15]
	Brazílie	9	03+04 2007	<LOD–7,27	[23]
	Itálie	9	06 2012	<LOD–2,38	[16]
	Španělsko	10	2010	<LOD–4,81	[17]
	Kanada: řeky Red Deer a Oldman	16	04 2006	<LOD–0,48	[19]
	Taiwan: potok Wulo	8	12 2008–05 2009	<LOD–210	[21]
EE2	Itálie	9	06 2012	<LOD–4,50	[16]
	Kanada: řeky Ottawa a sv. Vavřinec	4	06–08 2005	<LOD–2,2	[10]
	Queensland, Austrálie	5	10 2004 + 03 2005	0,04–0,52	[6]
	Čína (Yulin a Nanning)	2	12 2010	254–338	[22]
DES	Čína: Šanghaj	11	05 2010	<LOD–1,42	[15]
	Polsko	1	11 2011–04 2012	<LOD–8	[24]
	Taiwan: potok Wulo	8	12 2008–05 2009	<LOD–3,3	[21]
PROG	Čína: Šanghaj	11	05 2010	0,02–0,38	[15]
	Čína: řeka Danshui	2	05 2010	0,5–2,5	[9]
	Brazílie	9	03+04 2007	<LOD–47,2	[23]
	Čína (Yulin a Nanning)	2	12 2010	2,3–17,8	[22]
NOR	Kanada: řeky Red Deer a Oldman	16	04 2006	<LOD–1,02	[19]

n: počet odběrových míst, <LOD: pod limitem detekce

Tab. 7: Množství ženských pohlavních hormonů v podzemních vodách

	Lokalita	n	Období	Množství (ng·l ⁻¹)	
E1	Texas, USA	4	03–09 2009	<LOD–79	[25]
	Čína: Yulin a Nanning	4	12 2010	0,6–2,5	[22]
	Nebraska, USA	17	11 2006 + 06 + 12 2007	<LOD–390	[26]
	Francie	70	03–04 2007 + 01 2008 + 09–10 2008	0,7	[27]
	Portugalsko	9	07 2009	<LOD–18,30	[28]
α-E2	Francie	70	03–04 2007 + 01+09+10 2008	0,7	[27]
β-E2	Texas, USA	4	03–09 2009	<LOD–147	[25]
	Francie	70	03–04 2007 + 01+09+10 2008	0,4	[27]
E2	Portugalsko	9	07 2009	<LOD–18,30	[28]
E3	Texas, USA	4	03–09 2009	<LOD–1 745	[25]
EE2	Texas, USA	4	03–09 2009	<LOD–230	[25]
	Francie	70	03–04 2007 + 01+09+10 2008	1,2	[27]
PROG	Čína: Yulin a Nanning	4	12 2010	<LOD–0,7	[22]
	Francie	70	03–04 2007 + 01+09+10 2008	1,6	[27]
NOR	Francie	70	03–04 2007 + 01+09+10 2008	1,9	[27]

n: počet odběrových míst, <LOD: pod limitem detekce

Tab. 8: Množství ženských pohlavních hormonů v pitné vodě

	Lokalita	n	Období	Množství (ng·l ⁻¹)	
E1	Francie	8	03+04 2007 + 01+09+10 2008	<LOD–0,3	[29]
	Brazílie	12	2006	<LOQ	[30]
β-E2	Brazílie	12	2006	<LOQ	[30]
PROG	Francie	8	03+04 2007 + 01+09+10 2008	<LOD–10,7	[29]
NOR	Francie	8	03+04 2007 + 01+09+10 2008	<LOD–6,8	[29]

n: počet odběrových míst, <LOD: pod limitem detekce, <LOQ: pod limitem kvantifikace

2.2 Heterogenní fotokatalýza na oxidu titaničitém

2.2.1 Heterogenní fotokatalýza

2.2.1.1 Definice

Fotokatalýzu lze jednoduše definovat jako urychlení fotochemické reakce v důsledku přítomnosti katalyzátoru [38]. Řadíme ji mezi pokročilé oxidační procesy (AOP) [37], což je skupina procesů, které jsou založeny na *in situ* tvorbě vysoce reaktivních hydroxylových radikálů ·OH [36]. Fotokatalýza se zpravidla dělí na homogenní a heterogenní. O homogenní fotokatalýze mluvíme, probíhá-li fotokatalýza v homogenní fázi [38]; jinými slovy, jsou-li všechny látky účastníci se reakce ve stejné fázi (obvykle v plynné nebo kapalné) [67]. Příkladem může být foto-Fentonova reakce [37]. O heterogenní fotokatalýze mluvíme,

probíhá-li fotokatalýza na rozhraní mezi dvěma fázemi [38]; jinými slovy liší-li se skupenský stav reaktantů a produktů a fotokatalyzátoru (reaktanty a produkty se obvykle nacházejí v plynném nebo kapalném stavu a fotokatalyzátor v pevném stavu) [67].

2.2.1.2 Krátký historický přehled

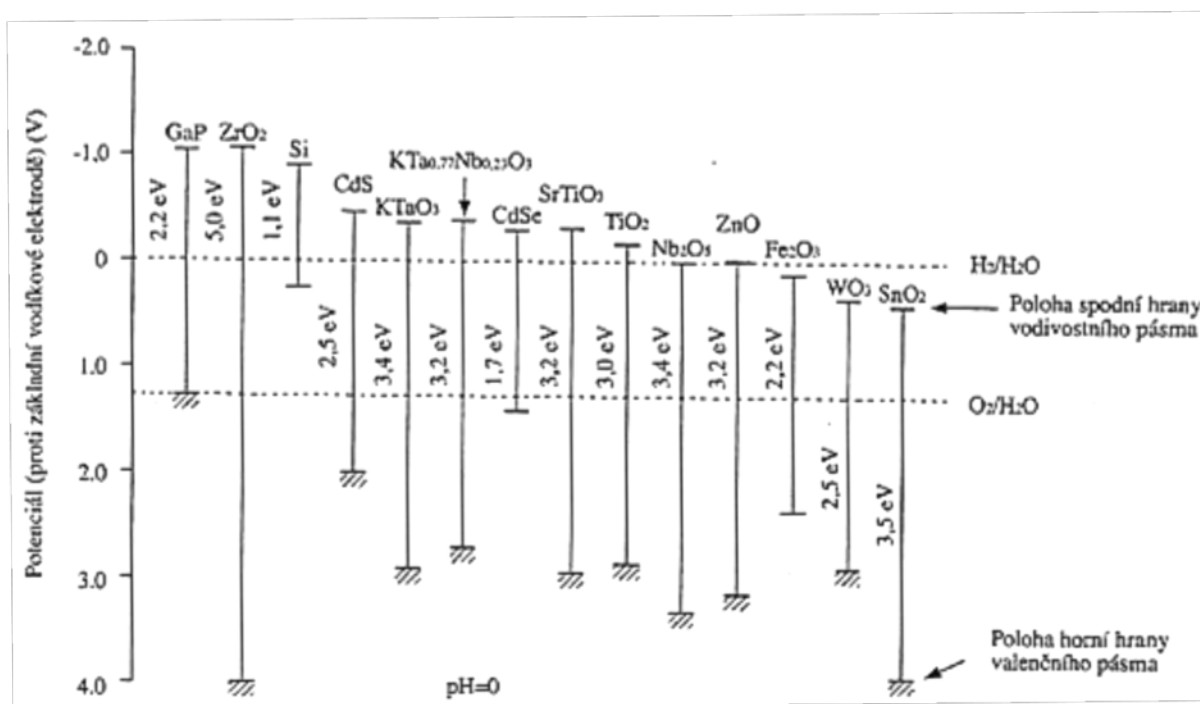
Vůbec první práce z oblasti heterogenní fotokatalýzy je připisována C. Renzovi z University of Lugano (Švýcarsko), který v roce 1921 publikoval částečnou redukci oxidu titaničitého a některých dalších oxidů během osvětlení slunečním světlem a za přítomnosti glycerolu [39, 68]. V názvu článku se pojem „heterogenní fotokatalýza“ poprvé objevil v roce 1964 ve člancích Doerflera a Hauffeho zabývajících se fotokatalytickou oxidací oxidu uhelnatého na oxidu titaničitém [69–71]. V roce 1972, v době „ropné krize“, vyšla v časopise Nature práce autorů Fujishimy a Hondy, ve které byl poprvé popsán postup výroby vodíku z vody [72, 73]. Postup byl založen na TiO_2 fotokatalytickém procesu [73] (vodík je generován fotoelektrolýzou vody na TiO_2 anodě ozářené UV světlem) a heterogenní fotokatalýza se tak rázem stala předmětem zájmu vědců z celého světa [71]. O pár let později se objevila myšlenka na využití heterogenní fotokatalýzy pro aplikaci, která je předmětem této dizertační práce, tj. pro čištění vod (práce autorů Franka a Barda z roku 1977 [39, 74, 75]). Posléze bylo upřesněno, že heterogenní fotokatalytický proces je efektivní zejména při odstraňování látek přítomných v nízkých koncentracích a pozornost byla proto zaměřena především na mikropolutanty těžko odstranitelné konvenčními metodami [76].

2.2.1.3 Oblasti využití

Výsledkem fotokatalytického procesu je čistící a samočistící efekt, antimikrobiální efekt a protizamlžující efekt. První zmíněný efekt zahrnuje odstraňování nežádoucích látek přítomných ve vodě [77–79] a ve vzduchu [80–82], včetně dekolorizace [83–85] a dezodorizace [86–88]. Antimikrobiálního efektu se využívá při dezinfekci vody [89–91]. Protizamlžujícího efektu [92, 93] by bylo výhodné využít například u zrcadel nebo brýlí [94].

2.2.1.4 Fotokatalyzátory

Jako fotokatalyzátory se obvykle používají různé typy polovodičů [39]. Polovodiče jsou charakterizovány následující pásovou strukturou elektronových stavů: nejvyšší obsazený energetický pás, tzv. valenční pás (valence band, VB), je oddělen od nejnižšího prázdného energetického pásu, tzv. vodivostního pásu (conductivity band, CB), zakázaným pásem, neboli pásem zakázaných energií (band gap) [95]. Energie zakázaného pásu, poloha horní hrany valenčního pásu a poloha spodní hrany vodivostního pásu jsou důležitými charakteristikami polovodičových fotokatalyzátorů. Pro typické polovodiče jsou tyto charakteristiky zobrazeny na Obr. 6. Energie zakázaného pásu určuje minimální energii světla (tj. jeho vlnovou délku) potřebnou k tomu, aby se materiál stal elektricky vodivým/fotokatalyticky aktivním. Poloha horní hrany valenčního pásu určuje oxidační potenciál fotokatalyzátoru. Čím je tato hrana v energetickém diagramu níž, tím je oxidační potenciál fotokatalyzátoru vyšší. Naopak poloha spodní hrany vodivostního pásu určuje redukční potenciál fotokatalyzátoru; znamená to, že čím je tato hrana v energetickém diagramu výš, tím je redukční potenciál fotokatalyzátoru vyšší [76].



Obr. 6: Energetické diagramy typických polovodičů [76]

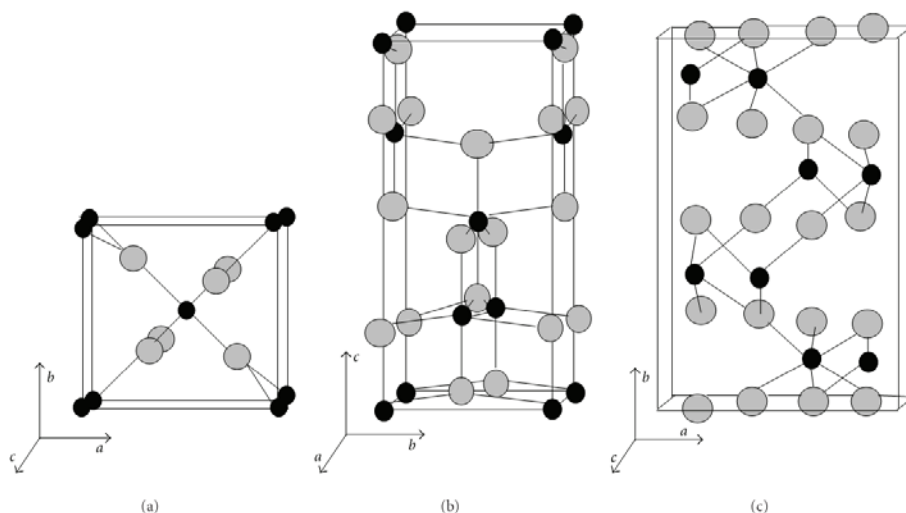
Ideálním fotokatalyzátorem pro degradaci organických látek by byl takový polovodič, který využívá viditelné světlo, jeho fotokatalytická aktivita je vysoká, je dlouhodobě odolný vůči fotokorozi, chemicky inertní, netoxický a v neposlední řadě levný. Těmto požadavkům (avšak s jedinou podstatnou výjimkou) se velmi blíží oxid titaničitý [40]. Mezi další fotokatalyzátory, které lze využít pro rozklad environmentálních polutantů, patří řada oxidů a sulfidů přechodných prvků, například ZnO, CdS, Cu₂O, oxidy a oxyhydroxidy Fe^{III}, WO₃, V₂O₅, ZrO₂ a další [96]. Mezi relativně nové a slibné fotokatalyzátory patří komplexní oxidy kovů – diniobičnany (Nb₂O₇⁴⁻), tantaličnany (TaO₃⁻), vanadičnany (VO₃⁻) a germaničitany (GeO₃²⁻), které obsahují kationty s elektronovou konfigurací d⁰ nebo d¹⁰, například In³⁺, Ga³⁺, Sb⁵⁺, Bi⁵⁺, Ag⁺ [97].

2.2.2 Oxid titaničitý

2.2.2.1 Krystalová struktura oxidu titaničitého

Oxid titaničitý existuje ve třech modifikacích – rutilu, anatasu a brookitu, které se liší některými svými fyzikálními vlastnostmi [98], včetně fotokatalytické aktivity [39]. Termodynamicky nejstabilnější modifikací je rutil, obě zbývající modifikace na něj zahříváním přecházejí (anatas při 915 °C a brookit při 750 °C). Rutil a anatas mají tetragonální symetrii, brookit ortorombickou [98]. Základní buňky krystalové mřížky jednotlivých modifikací jsou zobrazeny na Obr. 7.

V přírodě a v produktech průmyslové výroby (bílý pigment) je nejběžnější modifikací oxidu titaničitého rutil [99]. Pro heterogenní fotokatalýzu se používají formy anatas a rutil [100], přičemž anatas obvykle vykazuje vyšší fotokatalytickou aktivitu [39].



Obr. 7: Základní buňka krystalové mřížky rutilu (a), anatasu (b) a brookitu (c) [100]

2.2.2.2 Pásová struktura anatasu a rutilu

Energetický diagram pásové struktury anatasu a rutilu je velmi podobný. Obě modifikace mají nízko položenou horní hranu valenčního pásu a vysoko položenou spodní hranu vodivostního pásu. Znamená to, že jako fotokatalyzátor mají vysoký oxidační a redukční potenciál. Jediným rozdílem mezi pásovou strukturou anatasu a rutilu je poloha spodní hrany vodivostního pásu. Ta se u anatasu nachází o trochu výš, což může být jednou z příčin jeho vyšší fotokatalytické aktivity [76].

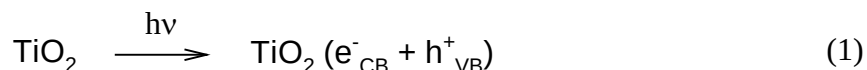
Zmíněné hrany vymezují zakázaný pás, který je u obou modifikací široký. Jeho energie je rovna 3,0 eV pro rutil a 3,2 eV pro anatas, což odpovídá fialovému světlu o vlnové délce 413 nm, resp. UV záření o vlnové délce 388 nm. Pro překonání zakázaného pásu a aktivaci fotokatalyzátoru je zapotřebí použít záření těchto a nižších vlnových délek, tj. UV záření [76]. Tato skutečnost znemožňuje využití přirozeného světla pro fotokatalytický proces, neboť UV záření tvoří pouze asi 4–5 % z celkového slunečního záření a účinnost procesu realizovaného s využitím přirozeného světla je nízká [101].

2.2.2.3 Mechanismus fotokatalytické reakce na oxidu titaničitém

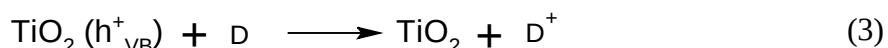
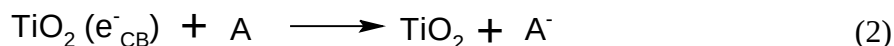
Podstata heterogenní fotokatalýzy spočívá v pěti následných krocích [71]:

1. Transport reaktantů v tekuté fázi k povrchu fotokatalyzátoru.
2. Adsorpce reaktantů na povrch fotokatalyzátoru.
3. Absorpce fotonů fotokatalyzátorem (aktivace fotokatalyzátoru), která vyvolá tvorbu fotoindukovaných elektronů (e^-) a děr (h^+), což následně vede k reakcím s přenosem elektronů.
4. Desorpce produktů z povrchu fotokatalyzátoru.
5. Odstranění produktů v tekuté fázi.

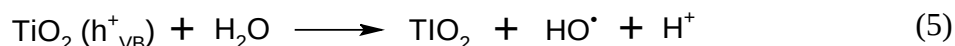
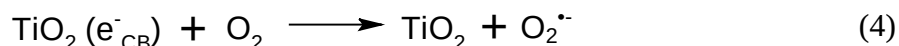
Nyní se blíže zaměříme na krok č. 3, který je schématicky znázorněn na Obr. 8. Je-li energie absorbovaného fotonu rovna nebo vyšší než energie zakázaného pásu E_g oxidu titaničitého, přeskočí elektron z valenčního pásu (VB) do vodivostního pásu (CB), čímž zároveň dojde k tvorbě díry ve valenčním pásu [95]:



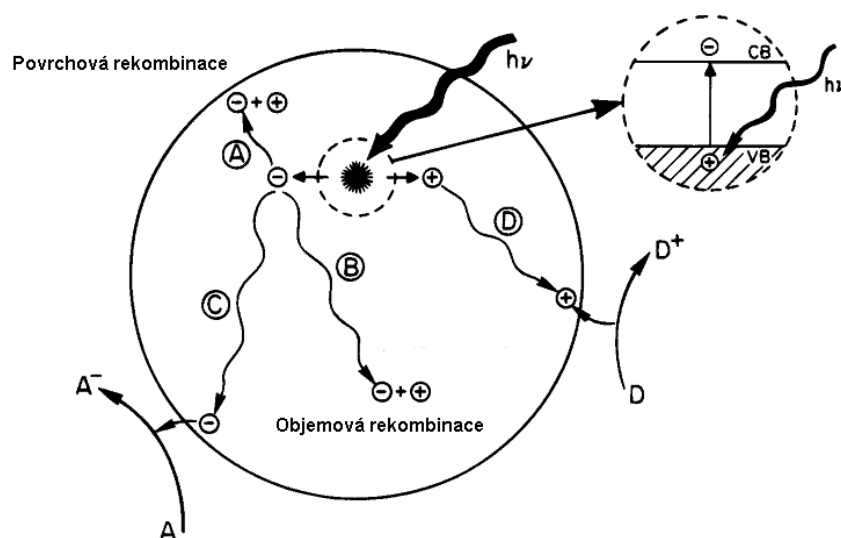
Fotoindukovaný elektron a díra nezůstávají na místě, difúze jim umožňuje migrovat v celém objemu fotokatalytické částice [102]. Mohou nastat dvě situace, které jsou ve vzájemné kompetici [103]. 1) Nosiče náboje během několika nanosekund rekombinují za uvolnění tepla. Rekombinace probíhá jak na povrchu fotokatalytické částice (bod A na Obr. 8), tak také v jejím objemu (bod B na Obr. 8). 2) Nosiče náboje, které se difúzí dostaly k povrchu fotokatalytické částice, reagují s látkami adsorbovanými na povrchu fotokatalyzátoru, které se chovají jako akceptor (A) nebo donor (D) elektronů (bod C a D na Obr. 8) [95]:



Reakce (2) a (3) probíhají simultánně. Proud elektronů oběma směry je rovnocenný a fotokatalyzátor zůstává nezměněn [104]. Typicky je akceptorem elektronů kyslík, s nímž fotoindukované elektrony reagují za vzniku superoxidových radikál-aniontů $\text{O}_2^{\cdot-}$, a donorem elektronů voda, s níž fotoindukované díry reagují za vzniku hydroxylových radikálů:



Superoxidové radikál-anionty, hydroxylové radikály nebo přímo fotoindukované díry se následně účastní řady oxidačních reakcí, jejichž výsledkem je v mnoha případech úplná mineralizace organických polutantů na oxid uhličitý a vodu [36, 95]. Hydroxylové radikály jsou po fluoru druhým nejsilnějším známým oxidačním činidlem [36], jejich standardní oxidačně-redukční potenciál E^0 je 2,80 V [105]. Reagují neselektivně (na rozdíl od mnoha jiných radikálů) a velmi rychle [36].



Obr. 8: Obecný mechanismus heterogenní fotokatalýzy [103]

2.2.2.4 Kinetika fotokatalytické reakce

Kinetiku reakcí probíhajících na povrchu fotokatalyzátoru lze zpravidla popsat Langmuir-Hinshelwoodovým (L-H) modelem, podle něhož je rychlost rozkladu organické látky (v) přímo úměrná stupni pokrytí fotokatalyzátoru touto látkou (θ):

$$v = -\frac{dc}{dt} = k\theta = k \cdot \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (6)$$

kde c je koncentrace látky v kapalné fázi ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), t je čas (s), k je rychlostní konstanta reakce a K je Langmuierova adsorpční konstanta látky ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) [37, 71]. Rovnice platí za podmínek, že systém je v dynamické rovnováze a že soutěž meziproductů a reaktivních specií kyslíku o adsorpční místa na povrchu fotokatalyzátoru není limitující [37]. Linearizovaný tvar rovnice je následující:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKc} \quad [106]. \quad (7)$$

Z hlediska koncentrace organické látky mohou nastat dva krajní případy:

1) Je-li koncentrace organické látky vysoká, bude povrch fotokatalyzátoru danou látkou nasycen; stupeň pokrytí bude roven 1 a rychlost reakce bude odpovídat rychlostní konstantě (kinetika nultého řádu):

$$v = k \quad [71]. \quad (8)$$

Rychlost reakce je v tomto případě ovlivněna pouze jediným parametrem, jelikož rychlostní konstanta fotokatalytické reakce závisí výhradně na intenzitě osvětlení (obdobně je tomu také u katalytických reakcí, kdy rychlostní konstanta závisí pouze na teplotě) [107].

2) Je-li koncentrace organické látky nízká (v řádu $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$), lze rovnici upravit do tvaru, který odpovídá kinetice pseudo-prvního řádu:

$$v = kKc = k'c \quad [37]. \quad (9)$$

Rychlost reakce je v tomto případě závislá na intenzitě osvětlení (která má vliv na rychlostní konstantu), teplotě (jenž má vliv na adsorpční konstantu) [107] a je přímo úměrná okamžité koncentraci látky.

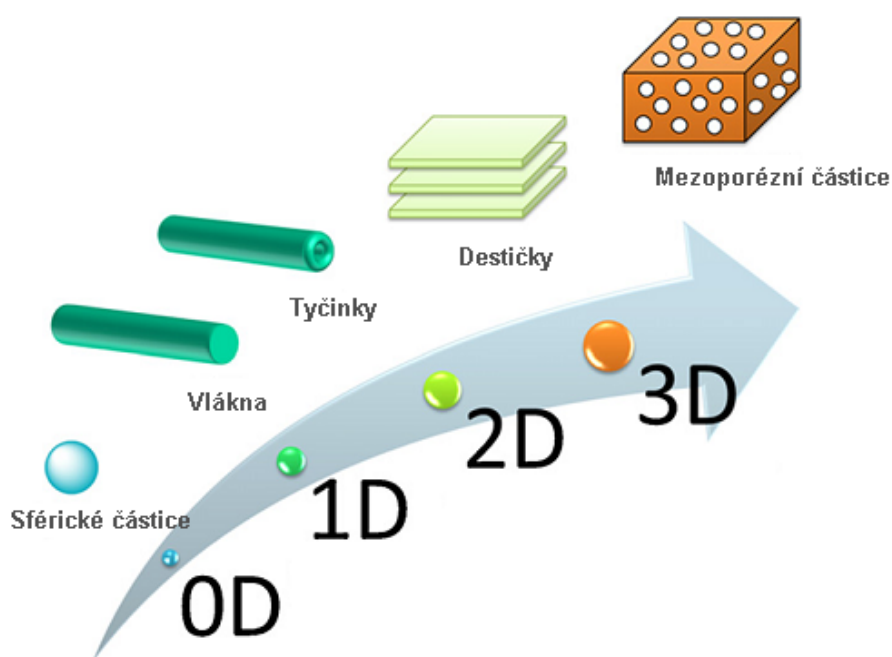
Rychlostní konstanty fotokatalytických reakcí probíhajících ve vodě se běžně pohybují v rozmezí 10^6 – $10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [37].

2.2.2.5 Fotokatalytické materiály na bázi TiO_2

Fotokatalytická aktivita TiO_2 materiálů je odvislá od jejich fyzikálních vlastností. Tyto zahrnují především krystalovou strukturu (krystalová modifikace a exponované povrchové fasety), velikost specifického povrchu a pórovitost (objem a struktura pórů) [102]. Dalším faktorem, který ovlivňuje účinnost fotokatalytické reakce, je forma fotokatalyzátoru. Za účelem odstraňování polutantů z vody lze použít TiO_2 ve formě prášku [108] nebo TiO_2 imobilizovaný (v podobě tenké vrstvy) na nosiči [109]. Z komerčně dostupných práškových

TiO₂ fotokatalyzátorů je široce používán P-25 od firmy Degussa. Hlavní nevýhodou práškových fotokatalyzátorů je nutnost jejich následného odstranění z vody [110]. Tento problém odpadá při použití imobilizované formy, kde však může dojít k výraznému poklesu účinnosti procesu, jehož příčinou je snížení specifického povrchu fotokatalyzátoru [111]. Poklesu účinnosti lze předejít, vytvoří-li se imobilizovaná vrstva z krystalů oxidu titaničitého o velikosti několika nm [110], neboť tyto mají velký specifický povrch [97].

V současné době je věnována značná pozornost TiO₂ materiálům s přesně definovaným tvarem [97]. Podle počtu rozměrů (dimenzionality) rozdělujeme TiO₂ materiály do 3 skupin, z nichž každá má své výhody (Obr. 9). 0-dimenzionální materiál představují sférické částice o velikosti v řádu nm–μm, které se vyznačují vysokým specifickým povrchem a velkým počtem a objemem pórů. Všechny tyto vlastnosti zvětšují dostupný povrch a rychlost přenosu hmoty pro adsorpci polutantů. 1-dimenzionální materiál, jakým jsou například vláknité a tyčinkovité částice, se vyznačuje vysokým poměrem povrchu k objemu, což vede ke snížení rychlosti rekombinace elektronů a děr a ke zvýšení rychlosti přenosu nosičů náboje (elektrony a díry) na mezifázovém rozhraní. 2-dimenzionální destičkovité částice mají tloušťku od 1 do 10 nm a jejich laterální velikost se pohybuje v rozmezí od submikrometrů do několika desítek mikrometrů. Jejich tvar má za následek nízkou turbiditu, excelentní přilnavost k substrátům a vysokou hladkost. 3-dimenzionální materiál představují mezoporézní částice s vysokým poměrem povrchu k objemu, který umožňuje účinnou difúzi polutantů [102].



Obr. 9: Dimenzionalita TiO₂ materiálů [102]

Jak již bylo zmíněno výše, oxid titaničitý potřebuje pro svou aktivaci záření s vysokou energií a tato skutečnost znemožňuje využití přirozeného světla pro fotokatalytický proces (kapitola 2.2.2.2). V rámci výzkumu nových fotokatalytických materiálů je proto soustředěna značná pozornost na možnosti modifikace oxidu titaničitého. Cílem je snížit energii jeho zakázaného pásu natolik, aby k aktivaci postačovalo pouze viditelné světlo, které tvoří zhruba 45 % z celkového slunečního záření [101]. Pro zúžení zakázaného pásu existují následující přístupy: dopování oxidu titaničitého nekovovými prvky jako je C [112, 113], N [114],

S [101, 115, 116] a halogenidy [117–119], spojení oxidu titaničitýho s kovy (Pt a Pd), nebo s jinými fotokatalyzátory (NiO, RuO₂, WO₃ a CdS – kompozitní fotokatalyzátory), případně přidání kvantových teček nebo barviv na povrch oxidu titaničitýho [97].

2.2.2.6 Příprava TiO₂ materiálů

Oxid titaničitý může být připraven ve formě krystalů, prášku nebo tenkého filmu, přičemž prášek a tenký film mohou být tvořeny krystalitami o velikosti od několika nanometrů po několik mikrometrů [40]. V následujícím textu bude pozornost zaměřena na metody přípravy tenkých filmů, které lze rozdělit do dvou skupin, a to na depozici z kapalné fáze a depozici z plynné fáze [40].

Depozice z kapalné fáze

Sol-gel metoda: Sol-gel metoda je relativně levná [120], snadno proveditelná a umožňuje nanášení filmu i na velké a složité povrchy [40]. Metoda sestává ze tří základních částí, které zahrnují 1) přípravu koloidní suspenze (solu) oxidu titaničitýho, 2) proces imobilizace na nosič a 3) proces kalcinace [120]. Sol je možné připravit z řady prekurzorů, například z alkoxidu titanu (nejčastěji Ti(O-E)₄, Ti(i-OP)₄ a Ti(O-nBu)₄ [40]), chloridu titaničitýho nebo halogenidu titanu. V průběhu procesu je sol přeměněn nejprve na viskózní gel a potom na pevnou hmotu. Imobilizace na nosič se nejčastěji provádí metodou spread coating a dip coating. Kalcinace filmu spočívá v jeho zahřívání při vysokých teplotách (450–600 °C [40]). Dochází při ní jednak ke krystalizaci oxidu titaničitýho, jednak k jeho silnému přilnutí k nosiči. Při zahřívání mohou OH skupiny nacházející se na povrchu oxidu titaničitýho reagovat s OH skupinami nosiče za odloučení vody a vzniku kyslíkového můstku, čímž se přilnavost ještě zvýší [120].

Solvotermální metoda: Podstatou této metody jsou chemické reakce probíhající ve vodném (hydrotermální metody) nebo organickém (solvotermální metody) prostředí za zvýšené teploty (obvykle nižší jak 250 °C). Jako surový materiál se využívají amorfny gely oxidu titaničitýho (TiO₂·nH₂O), TiOSO₄, H₂TiO(C₂O₄)₂, H₂Ti₄O₉·0,25H₂O, chlorid titaničitý v kyselém roztoku nebo titanový prášek. Tento postup umožňuje přípravu částic s požadovanou velikostí, tvarem a krystalickou fází. Proces je zakončen tepelnou úpravou filmu naneseného na nosiči, při níž dochází ke krystalizaci oxidu titaničitýho [40].

Depozice z plynné fáze

Depozice chemickým napařováním (chemical vapour deposition, CDV): Při tomto procesu je na nosič nanesen, a to za vysoké teploty a tlaku, těkavý jedno nebo více složkový prekurzor. Při nanášení je prekurzor v plynné fázi a je rozptýlen v inertoní atmosféře. Na povrchu nosiče se prekurzor rozloží za současnou tvorby tenké vrstvy oxidu titaničitýho [120].

Depozice fyzikálním napařováním (physical vapour deposition, PDV): Při PDV nedochází k chemické přeměně prekurzoru na produkt [40].

Film oxidu titaničitýho lze deponovat na celou řadu materiálů. Pokud má být produkt použit pro degradaci polutantů přítomných ve vodě, měl by nosič v ideálním případě splňovat následující kritéria: 1) film by měl k nosiči dobře přilnout, 2) při nanášení filmu na nosič by nemělo dojít ke snížení aktivity fotokatalyzátoru, 3) nosič by měl mít velký specifický povrch

a 4) nosič by měl vykazovat vysokou adsorpční afinitu k polutantům. Mezi hojně používané nosiče v této oblasti patří sklo, aktivní uhlí, silikagel a polymerní materiály [120]. Pro přípravu fotokatalytických filtrů se jako nosič používají netkané textilie, keramické pěny, porézní kovy a další [73].

2.2.3 Fotokatalytický reaktor a provozní parametry

2.2.3.1 Fotokatalytický reaktor

Fotokatalytické reaktory lze podle formy použitého oxidu titaničitého rozdělit do dvou skupin, a to na 1) reaktory se suspendovaným fotokatalyzátorem a na 2) reaktory s fotokatalyzátorem imobilizovaným ve formě tenkého filmu nebo v pevném loži [37].

Fotokatalyzátor ve formě suspendovaných částic nabízí velký specifický povrch a snadný přestup hmoty a UV-fotonů ke svému povrchu. Toto je spojeno s vysokou účinností čistícího procesu, neboť fotokatalytické reakce mohou probíhat pouze na povrchu fotokatalyzátoru. Zásadním úskalím této skupiny reaktorů je nutnost separace fotokatalyzátoru z vody. Na co nejlepší vyřešení tohoto úskalí je proto soustředěna značná pozornost. Je zapotřebí předejít ztrátám fotokatalyzátoru a zamezit kontaminaci čištěné vody ze znečištěného fotokatalyzátoru. Jako separační krok lze využít sedimentaci, flokulaci, filtraci na cross-flow filtru nebo membránovou filtraci [37].

U reaktorů s imobilizovaným fotokatalyzátorem nastává obrácená situace. Sice odpadá nutnost separace fotokatalyzátoru, dochází však ke snížení účinnosti čistícího procesu, které je způsobeno snížením specifického povrchu a zhoršeným přestupem hmoty a UV-fotonů [73].

Pokud je oxid titaničitý deponován ve formě tenkého filmu na rotujícím disku, reaktor nabízí tyto tři hlavní výhody: 1) je osvětlena velmi velká plocha povrchu vzhledem k objemu reaktoru, 2) tenká vrstva kapaliny absorbuje velmi málo UV záření, v důsledku čehož je fotoaktivace oxidu titaničitého větší a 3) velká povrchová plocha usnadňuje přestup kyslíku ze vzduchu do kapalné fáze a tím zvyšuje celkovou účinnost fotokatalytické reakce. Důležitým provozním parametrem je rychlost rotace disku, od níž je odvislá tloušťka filmu kapaliny nesené na disku [73].

Deponování oxidu titaničitého na membránu umožňuje spojit výhody fotokatalytické degradace s membránovou filtrací (mikrofiltrace, ultrafiltrace nebo nanofiltrace) [37].

2.2.3.2 Provozní parametry fotokatalytického reaktoru

Rychlost fotokatalytických reakcí a účinnost systému závisí na provozních parametrech reaktoru [37]. Tyto zahrnují:

Počáteční koncentrace cílové sloučeniny: Zvyšující se koncentrace cílové sloučeniny zvyšuje šanci na její atak fotokatalytickými činidly, avšak pouze v raném stádiu reakce, kdy je koncentrace meziproductů nízká (kompetice) [121]. Frontistis et al. [121] studovali fotokatalytickou degradaci ethinylestradiolu o různých počátečních koncentracích ($50\text{--}900\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) a zjistili, že bez ohledu na počáteční koncentraci je vždy po 10 min dosaženo poklesu koncentrace o nejméně 95 %.

Dávka TiO_2 (v případě reaktorů se suspendovaným fotokatalyzátorem): Účinnost systému lineárně vzrůstá se zvyšující se dávkou oxidu titaničitého a to až do určitého bodu, ve kterém zvýšená koncentrace oxidu vede k rozptylu světla, poklesu průniku světla a k tvorbě

aglomerátů oxidu, výsledkem čehož je pokles účinnosti. Účinnost klesá opět do určitého bodu a potom již zvyšující se koncentrace účinnost neovlivňuje [122]. Mai et al. [122] stanovili při optimalizaci degradačního procesu β -estradiolu, že optimální koncentrace TiO_2 je $0,5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$. Frontistis et al. [121] ve své publikaci uvedli, že počáteční rychlost (v čase 1 min) degradační reakce ethinylestradiolu v ultračisté vodě a v odpadní vodě roste s rostoucí dávkou TiO_2 , a to až do koncentrace $250\text{--}500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, resp. $500\text{--}750 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; potom je již konstantní (všechny částice TiO_2 jsou plně ozářené [123]).

Vliv matrice: Environmentální matrice obsahují velké množství různých látek, které jsou vzhledem k cílové sloučenině ve velkém nadbytku. Fotooxidační činidla jsou neselektivní a reagují s těmito látkami, čímž dochází ke snížení rychlosti degradace cílové sloučeniny. Matrice může také obsahovat pohlcovače (scavengers) hydroxylových radikálů, například hydrogenuhlíčitany, chloridy a sírany [121]. Frontistis et al. [121] zjistili, že čas potřebný pro úplnou degradaci ethinylestradiolu v odpadní vodě je třikrát delší v porovnání s ultračistou vodou.

pH: pH může ovlivnit nejen účinnost procesu, ale také typ vznikajících meziproduktů. Vliv pH na degradaci ethinylestradiolu studovali Sun et al [124]. Zjistili, že účinnost degradace roste s rostoucím pH: 63 % při pH 3, 72 % při pH 7 a 99 % při pH 10. Rovněž prokázali, že při pH 10, kdy byla účinnost nejvyšší, vznikají meziprodukty, které při nižším pH nebyly detekovány; tzn., že se jedná o sloučeniny, které vznikají kineticky méně upřednostňovanou cestou.

Intenzita záření: Frontistis et al. [121] zkoumali vliv toku fotonů v rozmezí $6,4\cdot 10^{-7}\text{--}3,7\cdot 10^{-4} \text{ eistein}\cdot\text{min}^{-1}$ na počáteční rychlost degradace ethinylestradiolu o koncentraci $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ v ultračisté vodě. Podařilo se jim prokázat, že když se tok fotonů snížil z hodnoty $3,7\cdot 10^{-4}$ na hodnotu $4,6\cdot 10^{-6}$, resp. $6,4\cdot 10^{-7} \text{ einstein}\cdot\text{min}^{-1}$, rychlost poklesla 2,5krát, resp. 18krát.

Methanol: Sun et al. [124] studovali účinnost odstranění ethinylestradiolu v přítomnosti methanolu. Methanol při neutrálním pH působí jako pohlcovač děr, což vede k upřednostňování fotoredukce při degradaci. V alkalické oblasti (pH 10) neměl methanol na tvorbu degradačních produktů vliv; v obou případech, tj. s přidavkem methanolu a bez něj, byly pozorovány stejné degradační produkty. Methanol může rovněž působit jako pohlcovač hydroxylových radikálů, což vede ke zpomalení degradačních reakcí. Bylo zjištěno, že účinnost odstranění EE2 byla v přítomnosti methanolu pouze 8, 11 a 15 % při pH 3, 7 a 10.

2.3 Metody analytického stanovení ženských pohlavních hormonů a jejich oxidačních meziproduktů ve vodě

Pro stanovení stopových koncentrací hormonů ve složité environmentální matici, stejně tak jako pro ověření chování těchto látek během fotokatalýzy na oxidu titaničitém a identifikaci jejich oxidačních meziproduktů, lze s úspěchem využít plynovou (GC) a kapalinovou (HPLC) chromatografii ve spojení s hmotnostní detekcí (MS) [125].

2.3.1 Analytické metody pro stanovení ženských pohlavních hormonů ve vodě

Následující kapitola podává souhrnné informace o analytických metodách vhodných pro stanovení estrogenů a gestagenů ve vodách. Na konci kapitoly je uvedena přehledná tabulka (Tab. 12).

2.3.1.1 Odběr vzorků

Každá analýza začíná odběrem vzorku. Tento krok je kritický, neboť chyby při něm vzniklé již nelze napravit [45].

Při vzorkování vody, jehož cílem je stanovení ženských pohlavních hormonů, je voda odebírána do vzorkovnic z tmavého skla [17, 23, 126–134]. Během transportu vzorkovnic do laboratoře jsou tyto buď uloženy v ledu [126] nebo musí být zajištěna teplota 4 °C [17, 23].

Kromě výše popsaného aktivního odběru lze rovněž využít pasivních vzorkovačů, například Chemcatcher® PTFE [135].

2.3.1.2 Konzervace vzorků a jejich skladování

Často není možné vzorky zpracovat ihned po jejich odběru. Obvyklá doba, do níž by vzorky měly být zpracovány, se pohybuje mezi 24 [24, 126, 136] a 48 hod [127, 129, 130, 131, 134]. Aby se během této doby předešlo mikrobiální degradaci cílových sloučenin, vzorky se konzervují přidávkem anorganické kyseliny (kyselina chlorovodíková [128, 137], kyselina sírová [21, 134]) nebo methanolu [129, 134]. Kyselina se přidává v takovém množství, aby pH vody kleslo na hodnotu 2 [128] nebo 3 [21, 134, 137], methanol je možné dávkovat v množství 2 ml na 1 l vody [129].

Až do svého zpracování jsou vzorky uchovávány v temnu [24, 126, 127, 131, 136] při teplotě 4 °C [17, 21, 24, 126, 128–132, 134, 136, 137]. Rovněž je možné uchovávat je zmražené na teplotu -20 °C [133].

2.3.1.3 Předanalytická úprava vzorků

Předanalytická úprava vzorků obvykle zahrnuje odstranění mechanických nečistot, extrakci analytů a vyžaduje-li to situace i přečištění extraktu. Množství vzorku použitého k analýze závisí na matrici – viz Tab. 9.

Tab. 9: *Potřebné objem vzorku pro stanovení ženských pohlavních hormonů v závislosti na matrici*

Typ vody	Objem vzorku potřebný k jedné analýze (ml)					
	100	250	500	1 000	2 000	4 000
Pitná	–	–	–	[126]	–	–
Povrchová	–	[136]	[21, 23, 24, 128]	[126, 134]	[129, 130]	[138]
Odpadní	[128]	[24, 128, 131, 136]	–	–	–	[138]

Některé techniky zakoncentrování cílových sloučenin si vystačí s velmi malým množstvím vzorku. Mezi tyto techniky patří online extrakce tuhou fází ([132]: 50 ml, [133]: 30 ml) a zakoncentrování analytu na koloně kapalinového chromatografu ([17]: povrchová voda 5 ml, odpadní voda 2 ml).

Odstranění mechanických nečistot

Předanalytická úprava vzorku obvykle začíná odstraněním mechanických nečistot, které by jinak mohly komplikovat analytický postup (například ucpání extrakčního zařízení). Někdy se odstranění mechanických nečistot provádí ještě předtím, než jsou vzorky uloženy k uskladnění [21]. Nečistoty se odstraňují filtrací přes filtry vyrobené z nejrůznějších materiálů: skleněná vlákna [126, 130–132, 136, 138], nylon [17, 23, 127, 128], acetát celulózy [21, 139] nebo polytetrafluorethen [129]. Nejčastěji se používají filtry o velikosti pórů 0,45 μm [17, 21, 23, 24, 128, 129, 134, 139], použít však lze i filtry s menšími nebo naopak většími póry: 0,2 μm [127], 0,22 μm [21], 0,7 μm [132] nebo 1 μm [126].

V případě komplikovaných matric (například odpadní voda) může být filtrace nedostačující; aby se předešlo ucpávání extrakčního zařízení, je možné přistoupit ke zředění vzorku čistou vodou, například dvakrát [137] nebo desetkrát [127, 132].

Extrakce analytů ze vzorku

Extrakce analytů ze vzorku se provádí z následujících důvodů: 1) analyty se ve vzorku vyskytují v nízkých koncentracích a je zapotřebí je zakoncentrovat, abychom se dostali nad detekční limit analytické metody, případně zvýšili přesnost a pravdivost stanovení, 2) chceme omezit nežádoucí vliv matrice nebo 3) potřebujeme převést analyty z vodného prostředí do rozpouštědla vhodného pro analýzu [140].

Účinnost extrakce lze zvýšit úpravou pH vzorku. Pro analýzu ženských pohlavních hormonů ve vodě byla publikována úprava pH na hodnotu 2 [24], 2-3 [129], 3-4 [138], 5 [23], 7 [128] a 8 [131]. K úpravě se používá kyselina chlorovodíková [23, 129, 138] nebo hydroxid sodný [128, 138].

Extrakci můžeme provádět do kapalné případně do tuhé fáze, přičemž při analýze estrogenů a gestagenů ve vodě se téměř výhradně používá druhá varianta. Sorbenty mohou být umístěny v kolonkách (SPE, solid phase extraction) [21, 23, 24, 126–131, 134, 136–138, 141], v discích (SPDE, solid phase disk extraction) [127] nebo jimi mohou být potažena magnetická míchadélka (SBSE, stir bar sorptive extraction) [139]. Vesměs se používají tyto sorbenty:

- C₁₈ (silikagel s navázanými oktadecylovými řetězci): LiChrolut RP-18 [23], ENVI-18 SPE disk [127], EnVI-18 SPE cartridge [136], SepPak C₁₈ [131],
- C₁₈ EC (silikagel s navázanými oktadecylovými řetězci, endkapovaný): HySphere-C₁₈(EC) [133],
- HLB (hydrofilně-lipofilně vyvážený sorbent, hydrophilic lipophilic balanced sorbent): Oasis HLB [24, 126, 128–130, 133, 134, 137, 138],
- na bázi polyamidu: SampliQ OPT [21],
- na bázi polymeru: IonPac[™] [132],
- MIP (molekulárně vtištěné polymery, molecularly imprinted polymer): [141],
- alternativa ke komerčnímu polydimethylsiloxanu (PDMS): Duy et al. [139] si pro extrakci osmi steroidních hormonů metodou SBSE syntetizovali zcela nový sorbent na bázi polydimethylsiloxan/fenyltrimethylsiloxan/ β -cyklodextrin sol-gel materiálu.

Použité množství sorbentu je odvislé od typu matrice (očekávané koncentrace analytu); viz Tab. 10.

Tab. 10: *Potřebné množství sorbentu pro extrakci ženských pohlavních hormonů z vodných vzorků*

Matrice	Množství sorbentu (mg)			
	60	150	200	500
Odpadní voda	[137]	–	[24]	[128, 136]
Povrchová voda	–	[21]	[24]	[23, 128–130, 136]

Některé metody extrakce mohou být velmi rychlé. Patří mezi ně SPDE extrakce (Sun et al. [127] ve své publikaci uvedli extrakční čas 15 min pro 1 l deionizované vody – analýza čtyř estrogenů a jedenácti gestagenů v různých typech vod), online SPE extrakce [132, 133] a online zpracování vzorku využívající kapalinovou chromatografii se dvěma kolonami, z nichž první slouží pro zakoncentrování cílových sloučenin a druhá pro analytickou separaci ([17]: první kolona byla Hypersil Gold™ aQ, 20 x 2,1 mm, 12 µm, Thermo Scientific, druhá kolona LiChrospher 100 RP-18, 250 x 4 mm, Merck; celková doba analýzy 1 hod).

Pro eluci analytů byla v případě analýzy ženských pohlavních hormonů využita následující rozpouštědla:

- methanol [24, 126, 131, 136, 141],
- methanol s obsahem: 2% hydroxidu amonného [23], 5% acetonitrilu [128],
- směs methanolu s methyl-*terc*-butyletherem (MTBE): (1:9, v:v) [129, 138], 10% methanol:MTBE (50:50, v:v) [21],
- MTBE [130, 137],
- acetonitril [127],
- ethylacetát [142].

Přečištění extraktu

Nedojde-li během extrakce k úplnému odstranění složek rušících analýzu, je třeba extrakt ještě přečistit [45]. Chen, Kuo a Ding [137] použili k odsolení extraktu extrakci kapalina-kapalina (MTBE: 5% roztok chloridu sodného), Zhou et al. [138] přečistili extrakt sloupcovou chromatografií a Yan et al. [136] použili pro zachycení polárních nečistot SPE extrakci s polárním florisilovým sorbentem.

2.3.1.4 Kapalinová chromatografie

Při stanovení ženských pohlavních hormonů kapalinovou chromatografií se využívá systému s obrácenými fázemi. Vhodné stacionární fáze zahrnují:

- C₁₈ (silikagel s navázanými oktadecylovými řetězci): Kromasil 100 C₁₈ [128], LiChrospher RP-C₁₈ [17],
- C₁₈ EC (endkapovaný silikagel s navázanými oktadecylovými řetězci): Purospher STAR RR-18e [23], Acquity UPLC HSS (high strenght silica) T3 [126], Acquity UPLC BEH (ethylene bridged hybrid) RP-C₁₈ [127, 131], Zorbax Extend-C₁₈ RRHT [21], Symetry – C₁₈ [136], HyPurity C₁₈ [133],
- fenyl-hexyl EC (endkapovaný silikagel, na který je prostřednictvím šestiuhlíkatého řetězce navázán fenyl): Ascentis Express Phenyl-Hexyl [141].

Mobilní fáze má často programované složení (gradientová eluce) [17, 21, 23, 126–128, 136, 137]. Pro současnou analýzu estrogenů a gestagenů je obvykle využíván hmotnostní detektor s elektrosprejem (ESI) jako iontovým zdrojem. Při tomto způsobu je třeba pracovat v obou ionizačních módech; estrogeny se dobře ionizují v negativním módu (ESI⁻), kdežto gestageny vyžadují pozitivní ionizační mód (ESI⁺) [17, 21, 23, 126–128, 131, 132, 136, 137]. Tomu je třeba často přizpůsobit i složení mobilní fáze, viz Tab. 11. Velkou výhodou v tomto směru může poskytnout fotoionizace za atmosférického tlaku (APPI). Kolektivu autorů Snow et al. [133] se podařilo ionizovat obě skupiny látek v jednom módu, a to pozitivním (APPI⁺), což jim umožnilo použít i jednotné složení mobilní fáze [0,1% kyselina mravenčí:methanol (97:3)-methanol:0,1% kyselina mravenčí (97:3)].

Tab. 11: Mobilní fáze pro analýzu estrogenů a gestagenů ve vodách

Mobilní fáze		
Estrogeny	Gestageny	
acetonitril-voda	acetonitril-0,1% roztokem kyseliny mravenčí	[23]
acetonitril-voda	methanol-10 mmol·l ⁻¹ vodný roztok mravenčanu amonného	[126]
methanol-voda	acetonitril-voda	[127]

Pokud jsou cílovými sloučeninami pouze estrogeny, lze využít následujících složení mobilní fáze:

- methanol-voda [17, 136],
- acetonitril-voda [137],
- acetonitril-vodný roztok kyseliny octové, pH 2,8 [128],
- 0,05%_{obj.} roztok hydroxidu amonného v acetonitrilu-0,05%_{obj.} vodný roztok hydroxidu amonného [21].

V literatuře lze nalézt i postupy využívající izokratickou eluci. Mobilní fáze může mít v tomto případě složení voda-acetonitril-methanol (51:44:5, v:v:v) [141].

2.3.1.5 Plynová chromatografie

Směs separovaná plynovou chromatografií musí být v plynném stavu, což ve svém důsledku znamená, že tato technika je vhodná zejména pro těkavé a polotěkavé analyty. Lze ji použít i pro netěkavé látky, avšak zde je zapotřebí ještě před nástřikem do chromatografu provést derivatizaci, která zvýší jejich těkavost [45]. Zvýšení těkavosti lze dosáhnout náhradou vodíku v polárních skupinách (hydroxylová, thiolová nebo amino skupina) za silylovou (univerzální a nejoblíbenější je trimethylsilylová) [143] nebo acylovou skupinu [144].

Ženské pohlavní hormony patří mezi netěkavé látky a chceme-li pro jejich stanovení ve vodě použít plynovou chromatografii, je třeba zařadit do finálního analytického postupu derivatizační krok. Využít lze následující činidla: BSTFA: *N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid, TMCS: trimethylchlorsilan, TMSI: *N*-trimethylsilylimidazol, MSTFA: *N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoracetamid, která často tvoří základ dále uvedených derivatizačních směsí:

- BSTFA/TMCS/TMSI (99:1:0,5, v:v:v) [129, 138],
- BSTFA/TCMS (99:1, v:v) [24, 130],
- MSTFA [134].

Pro separaci derivatizovaných estrogenů a gestagenů jsou vhodné následující kolony:

- 5% fenyl – 95% methylpolysiloxan: DB-5 [129, 130], HP-5 MS [138], Rtx[®]-5 [24],
- 5% difenyl – 95% dimethylpolysilarylen: DB-5MS [134].

2.3.1.6 Hmotnostní spektrometrie

Kombinace plynové nebo kapalinové chromatografie s hmotnostně spektrometrickým detektorem umožňuje stanovit v environmentálních vzorcích velmi nízké koncentrace ženských pohlavních hormonů.

Vhodným typem iontového zdroje pro tyto látky je ve spojení s kapalinovou chromatografií elektrosprej. Jak již bylo uvedeno výše, je třeba estrogeny stanovovat v negativním módu a gestageny v pozitivním módu [17, 21, 23, 126–128, 131, 132, 136, 137]. Velkou výhodou v tomto směru může podle literárních zdrojů poskytnout fotoionizace za atmosférického tlaku, neboť kolektivu autorů Snow et al. [133] se podařilo ionizovat obě skupiny látek v jednom módu, tj. pozitivním. Při analýze pouze estrogenů se můžeme v literatuře také setkat s použitím fotoionizace za atmosférického tlaku v negativním módu [137] a chemické ionizace za atmosférického tlaku (APCI) v pozitivním módu [141].

Ve spojení s plynovou chromatografií se používá elektronová ionizace (EI) [24, 129, 134, 138].

Jako analyzátor lze využít kvadrupól (Q) [136, 138] a při MS² experimentech trojitý kvadrupól (QQQ) [17, 21, 23, 127, 128, 131–133, 141], kombinaci kvadrupólu s analyzátozem doby letu (QTOF) [126] a iontovou past (IT) [137].

Tab. 12: Souhrn analytických metod pro stanovení ženských pohlavních hormonů ve vodách

Cílové sloučeniny	Typ vody	Extrakce	Analytická metoda	LOD* (ng·l ⁻¹)	
E1, E2, E3, EE2, DES, PROG, NOR, konjugované estrogény (6), fytoestrogény (5), další gestageny (1)	povrchová	SPE	HPLC-MS ²	0,39–7,55	[23]
E1, α-E2, β-E2, E3, EE2, DES, PROG, NOR, další estrogény (15) a gestageny (8), fenolické látky (5)	pitná	SPE	UHPLC-MS ²	0,22–0,50	[126]
	povrchová			0,23–0,42	
E1, β-E2, E3, EE2, PROG, NOR, další gestageny (9)	pitná a povrchová	SPDE	UHPLC-MS ²	–	[127]
	odpadní			0,5–2,8	
E1, α-E2, β-E2, E3, EE2, DES	povrchová	SPE	HPLC-MS ²	2–30	[128]
	odpadní			10–100	
E1, β-E2, E3, EE2, DES	povrchová	SPE	HPLC-MS ²	0,06–0,15	[21]
E1, β-E2, E3, EE2, DES	odpadní	SPE	HPLC-MS ²	4–15	[137]
			HPLC-MS ²	8–16	
E1, β-E2, E3, EE2, DES, estradiol-valerát	povrchová	SPE	GC-MS	0,10–0,65	[129]
E1, β-E2, E3, EE2, DES, estradiol-valerát	povrchová a odpadní	SPE	GC-MS	0,01–0,09	[138]
E1, β-E2, E3, EE2, DES, estradiol-valerát	povrchová	SPE	GC-MS	0,10–0,65	[130]
E1, α-E2, β-E2, E3, EE2, DES, dienestrol	uměle kont. Milli-Q	SPE	UHPLC-MS	4,2–8,5	[141]
	uměle kont. pitná			4,5–9,8	
	uměle kont. povrchová			4,6–9,8	
E1, β-E2, E3, EE2, DES, jejich metabolity (3)	povrchová	SPE	HPLC-MS	24–40	[136]
	odpadní			29–41	
E1, β-E2, E3, EE2, DES, konjugované estrogény (2)	povrchová	pasivní vzorkovač	HPLC-MS ²	0,05–0,68	[135]
E1, β-E2, E3, EE2, DES, další hormony (3)	odpadní	SPE	UHPLC-MS ²	0,51–9,35	[131]
E1, α-E2, E3, EE2, DES, androgenní hormony (4)	povrchová	SPE	HPLC-MS ²	0,5–2,0	[132]
	surová odpadní			0,5–2,0	
	vyčištěná odpadní			0,5–1,0	

Tab. 12: Pokračování

Cílové sloučeniny	Typ vody	Extrakce	Analytická metoda	LOD* (ng·l ⁻¹)	
E1, α-E2, β-E2, E3, EE2, PROG, další steroidní hormony a podobné sloučeniny (14)	podzemní, povrchová a odpadní	SPE	HPLC-MS ²	2,7–7,5	[133]
E1, β-E2, E3, EE2, DES, další estrogeny (3)	povrchová	SPE	GC-MS	–	[134]
E1, E2, E3, EE2, DES, další endokrinní disruptory a podobné sloučeniny (16)	povrchová	HPLC-HPLC-MS ²		0,037–0,17	[17]
	vyčištěná odpadní			0,14–3,8	
	surová odpadní			0,14–5,4	
E1, β-E2, E3, EE2, DES, nesteroidní protizánětlivé látky (8)	povrchová	SPE	GC-MS	3,4–4,2	[24]
	vyčištěná odpadní			6,9–8,7	
	surová odpadní			6,8–10	

*hodnoty LOD se vztahují pouze k cílovým sloučeninám této dizertační práce

2.3.2 Analytické metody pro stanovení oxidačních meziproduktů ženských pohlavních hormonů

Pro určení identity neznámé sloučeniny, která je ve vzorku přítomna v nízkých koncentracích, lze s úspěchem využít hmotnostní spektrometrii. Tato analytická technika, zejména v tandemovém uspořádání, poskytuje informace o struktuře analyzovaných sloučenin; v případě vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrie navíc získáme také údaj o jejich přesné hmotnosti [145].

Z důvodu nutnosti separace složek vzorku se hmotnostní spektrometrie kombinuje s chromatografickými technikami. Pro analýzu oxidačních meziproduktů hormonů bylo publikováno jak spojení s kapalinovou [121, 122, 124, 146–149], tak rovněž s plynovou [148, 150–152] chromatografií.

Spojení hmotnostní spektrometrie s plynovou chromatografií může být realizováno prostřednictvím elektronové ionizace. Elektronová ionizace je tvrdá ionizační technika, která poskytuje množství fragmentačních iontů. Při použití energie 70 eV je dosahováno reprodukovatelných výsledků, což umožňuje porovnání naměřeného spektra s rozsáhlými knihovnami spekter. Tato skutečnost velmi usnadňuje identifikaci neznámých sloučenin [145].

Podrobnosti k výše uvedeným metodám shrnují tabulky (Tab. 13–Tab. 16).

Tab. 13: Přehled metod použitých ke stanovení AOP meziproduktů zájmových sloučenin

	Proces	Analytická metoda	
β -E2	TiO ₂ /UV	GC-MS-EI-Q	[150]
	O ₃ + O ₃ /UV	HPLC-MS-APCI-QQQ	[146]
	foto-FR	HPLC-MS/MS-ESI ⁺ -QQQ	[147]
EE2	TiO ₂ /UV	UHPLC-MS/MS-ESI ⁺ -QQQ	[121]
DES	fotooxidace (Fe ^{III} + C ₂ O ₄ ²⁻)	HPLC-MS-ESI ⁺ ; GC/MS-EI	[148]
E1, β -E2, EE2	O ₃	HPLC-MS/MS-ESI ⁺ -QQQ	[149]
β -E2, EE2	TiO ₂ /UV	HPLC-MS/MS (MS ⁿ)-ESI ⁺ -IT	[122, 124]
	O ₃	GC-MS-EI	[151, 152]

Tab. 14: Chromatografické podmínky metod použitých ke stanovení AOP meziproduktů zájmových sloučenin – HPLC

	Kolona		MF			Nástřik (μl)	
	SF a rozměry	t (°C)	Složení MF při isokratické eluci/profil gradientu		Průtok (ml·min ⁻¹)		
β-E2	Zorbax SB-C18 (Agilent) 150 x 2,1 mm, 3,5 μm	22	ACN (%obj.)	Voda (%obj.)	0,3	–	[147]
			30	70			
DES	Zorbax SB-C18 (Agilent) 50 x 2,1 mm, 3,5 μm	40	ACN (%obj.)	0,01% CH ₃ COOH (%obj.)	0,3	5	[148]
			60	40			
E1 β-E2 EE2	Inertsil ODS-3 (GL Sciences) 100 x 4,6 mm, 3 μm	–	Čas (min)	ACN (%obj.)	0,4	–	[149]
			0	20			
			15	80			
			17	80			
			32	20			
β-E2 EE2	Zorbax Eclipse XDB-C18 (Agilent) 150 x 2,1 mm, 5 μm	40	Čas (min)	MeOH (%obj.)	0,18	5	[122] [124]
			0	25			
			15	75			
			32	75			
			47	25			
			55	25			

SF: stacionární fáze, MF: mobilní fáze, ACN: acetonitril, MeOH: methanol

Tab. 15: Chromatografické podmínky metod použitých ke stanovení AOP meziproduktů zájmových sloučenin – UHPLC

	Kolona		MF			Nástřik (μl)		
	SF a rozměry	t (°C)	Profil gradientu		Průtok (ml·min ⁻¹)			
EE2	BEH Shield RP18T	40				0,3	–	[121]
			Čas (min)	MeOH (% _{obj.})	Voda + 0,1% HCOOH (% _{obj.})			
			0	5	95			
			1,5	5	95			
			2	30	70			
			3	50	50			
			5	70	30			
			6	90	10			
			7	90	10			
			7,1	5	95			
9	5	95						

SF: stacionární fáze, MF: mobilní fáze, MeOH: methanol

Tab. 16: Chromatografické podmínky metod použitých ke stanovení AOP meziproductů zájmových sloučenin – GC

	Kolona				Nosný plyn		Injektor			
	SF a rozměry	Teplotní gradient (°C)			Typ	Průtok (ml·min ⁻¹)	Typ	t (°C)	Nástrík (μl)	
β-E2	DB-5 (J&W Scientific) 30 m x 0,25 mm, 0,4 μm	t (°C)	Čas (min)	Teplotní rampa (°C·min ⁻¹)	He	1,63	splitless	–	–	[150]
		50	2	20						
		130	0	10						
		300	10	–						
	DB-SMS 30 m x 0,32 mm, 0,25 μm	t (°C)	Čas (min)	Teplotní rampa (°C·min ⁻¹)	He	1,63	splitless	–	–	[147]
		50	2	20						
		130	0	15						
		300	8	–						
DES	HP-5MS (Agilent) 30 m x 0,25 mm, 0,25 μm	t (°C)	Čas (min)	Teplotní rampa (°C·min ⁻¹)	He	1	–	250	5	[148]
		60	4	20						
		280	3	–						
β-E2 EE2	DB-5 (Agilent) 30 m x 0,25 mm, 0,25 μm	t (°C)	Čas (min)	Teplotní rampa (°C·min ⁻¹)	He	1	splitless	290	1	[151] [152]
		50	0	30						
		150	0	10						
		300	5	–						
	Factor Four 5MS (Varian) 30 m x 0,25 mm, 0,25 μm									

SF: stacionární fáze

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Instrumentace

Pro stanovení ženských pohlavních hormonů v modelových i reálných vzorcích vody byl využit kapalinový chromatograf 1100 Series s hmotnostním detektorem 6320 Ion Trap LC/MS vybaveným elektrosprejovou ionizací a iontovou pastí (Agilent Technologies, USA). Analyty byly separovány na koloně Kinetex[™] C18 150 x 3 mm; 2,6 μm (Phenomenex, USA).

Fotokatalytické pokusy probíhaly ve skleněném reaktoru s cirkulujícím roztokem (bližší popis viz kapitola 3.3.1), jehož součástí bylo peristaltické čerpadlo PCD 81 (Peristaltická čerpadla a dávkovače Ing. Jindřich Kouřil, ČR) a magnetická míchačka MM7 (Lavatec, ČR). Koncentrace modelové látky 2,6-dichlorindofenolu (DCIP), která byla použita v pokusech vedoucích k posouzení fotokatalytické aktivity vybraných TiO₂ materiálů, byly stanovovány s využitím spektrofotometru Helios α od firmy Spectronic Unicam (Velká Británie).

Dále byly v této práci použity následující přístroje a zařízení:

- analytické váhy Scaltec SPB 32 (Scaltec, Německo)
- Irradiance meter X97 s detektorem UV-3701-4 (Gigahertz-Optik, Německo)
- pH metr inoLab[®] pH 730 (WTW, Německo)
- spektrometr Red Tide USB-650-UV (Oceans Optics, USA)
- laboratorní ultrazvuková lázeň K-5LM (Kraintek, Slovensko)
- zářivky LYNX-S 11 W BL 368 (Osram Sylvania, USA)
- zařízení pro odpařování pod dusíkem EVATERM (Labicom, ČR)
- zařízení pro SPE extrakci SPE-12G (J. T. Baker, Nizozemí) s membránovou vývěvou KNF N86.KT.18 (KNF, Německo)

3.2 Chemikálie a materiály

3.2.1 Standardy

Pro práci bylo zvoleno 7 zástupců ze skupiny ženských pohlavních hormonů. Vybrané látky zahrnovaly přírodní estrogeny a gestageny – estron (E1), β-estradiol (E2), estriol (E3) a progesteron (PROG), jejich syntetické deriváty – 17α-ethinylestradiol (EE2) a 19-norethindron (NOR), i syntetické (nesteroidní) hormony – diethylstilbestrol (DES). Fyzikálně-chemické vlastnosti zájmových sloučenin jsou prezentovány v teoretické části práce v kapitole 2.1.3.1. Zásobní roztoky jednotlivých analytů o koncentraci 1 mg·ml⁻¹ byly připraveny ve směsi acetonitrilu a MQ vody, 6:4 (v:v).

- estron (CAS č. 53-16-7): analytický standard (Sigma Aldrich, Německo)
- β-estradiol (CAS č. 50-28-2): ≥ 98 % (Sigma Aldrich, Německo)
- estriol (CAS č. 50-27-1): analytický standard (Sigma Aldrich, Německo)
- 17α-ethinylestradiol (CAS č. 57-63-6): analytický standard (Sigma Aldrich, Německo)
- diethylstilbestrol (CAS č. 56-53-1): analytický standard (Sigma Aldrich, Německo)
- progesteron (CAS č. 57-83-0): analytický standard (Sigma Aldrich, Německo)
- 19-norethindron (CAS č. 68-22-4): analytický standard (Sigma Aldrich, Německo)

Při výběru zájmových látek byl zvažován i další syntetický derivát estrogenů – mestranol [1] (CAS č. 72-33-3), který však nakonec nemohl být do práce zařazen z důvodu nemožnosti

jeho uspokojivého analytického stanovení. Pro pokusy ověřující účinnost jeho ionizace elektrosprejem byl použit analytický standard zakoupený u firmy Sigma Aldrich, Německo. Zásobní roztok byl připraven výše popsaným způsobem.

3.2.2 Ostatní chemikálie a materiály

Ostatní chemikálie a materiály použité v této práci zahrnovaly:

- 2,6-dichlorindofenol, CAS č. 620-45-1 (Sigma Aldrich, Německo)
- aceton, for liquid chromatography (Merck, Německo)
- acetonitril, HPLC far UV/gradient grade (J. T. Baker, Nizozemí)
- acetonitril, LC-MS (Sigma Aldrich, Německo)
- amoniak vodný roztok, 25–27 %, p.a. (Penta, ČR)
- demineralizovaná voda
- dichlormethan, for organic residue analysis (J. T. Baker, Nizozemí)
- dusík 4.7 (Siad, ČR)
- dusík pro MS byl generován generátorem dusíku, model N418LA (Peak Scientific, Velká Británie)
- ethylacetát, for HPLC (Sigma Aldrich, Německo)
- filtrační papír, 80 g·m⁻² (Papírna Pernštejn, ČR)
- filtrační papír, 84 g·m⁻² (Munktell, Švédsko)
- filtry ze skleněných vláken MN GF-1, 55 mm (Macherey-Nagel, Německo)
- hadičky Tygon[®] R3603, vnitřní průměr 2,4 mm (Saint-Gobain Performance Plastics, Francie)
- hexan, for HPLC (Sigma Aldrich, Německo)
- imobilizovaný oxid titaničitý: v práci bylo použito 5 různých materiálů (bližší popis viz kapitola 3.3.2) poskytnutých Ústavem fyzikální a spotřební chemie VUT v Brně
- kyselina octová, 99 %, p.a. (Penta, ČR)
- methanol, HPLC gradient grade (J. T. Baker, Nizozemí)
- octan amonný (Sigma Aldrich, Německo)
- SPE kolonky Supelclean[™] ENVI-18 500 mg a 1000 mg (Sigma Aldrich, Německo), Oasis[®] HLB 60 mg (Waters, USA), Supel[™] Select HLB 200 mg (Sigma Aldrich, Německo) a Supelclean[™] ENVI-Florisil[®] (Sigma Aldrich, Německo)
- stříkačkové filtry LUT Syringe Filters, PTFE, 13 mm, 0,45 µm (Labicom, ČR)
- ultračistá voda byla připravena přístrojem Milli-Q[®] Academic (Millipore, Francie)

3.3 Fotokatalytická degradace

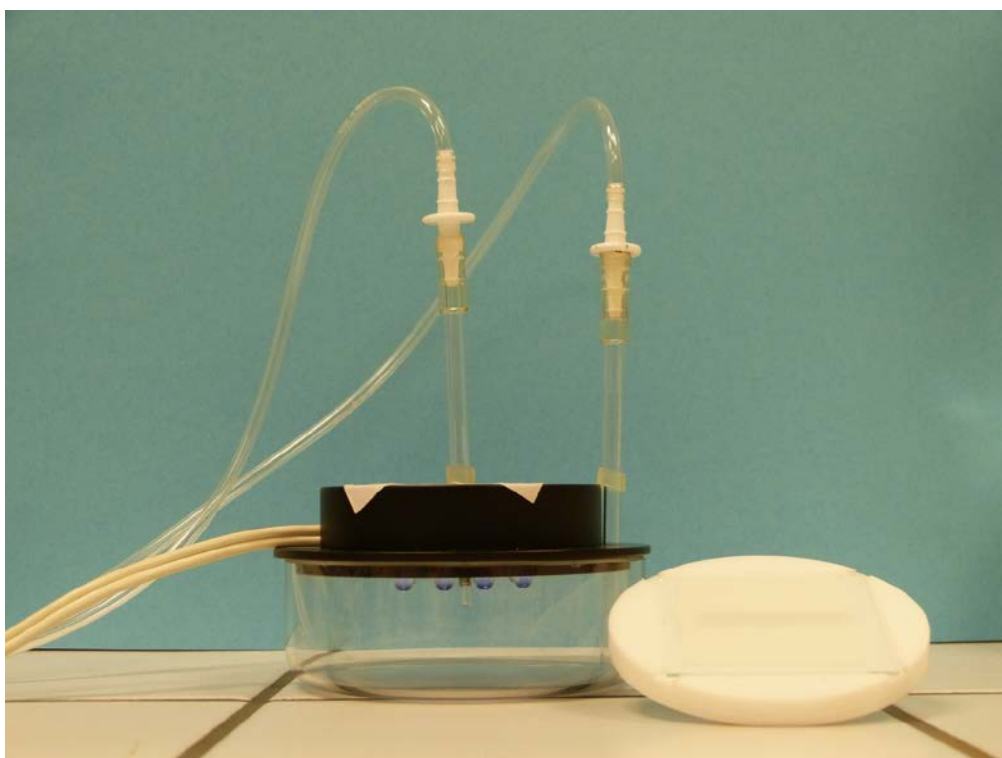
3.3.1 Reaktor

Fotokatalytické pokusy probíhaly ve skleněném reaktoru s cirkulujícím roztokem (Obr. 10 a Obr. 11). Základ reaktoru tvořila nízká skleněná nádoba, která byla uzavřena víkem se zabudovaným zdrojem záření a umístěna na magnetické míchačce. Zdroj záření byl typu UV-A LED s emisní vlnovou délkou 365 nm a poskytoval intenzitu záření 863 µW·cm⁻² (spočítáno z emisního spektra zdroje, které je zachyceno na Obr. 12, pro výpočet vzato rozmezí vlnových délek 346 až 403 nm). Ve středu nádoby rotoval díky zabudovanému magnetickému míchadlu disk určený k uchycení nosiče s imobilizovaným fotokatalyzátorem. Pracovní roztok byl pomocí peristaltického čerpadla odebírán ze dna nádoby reaktoru

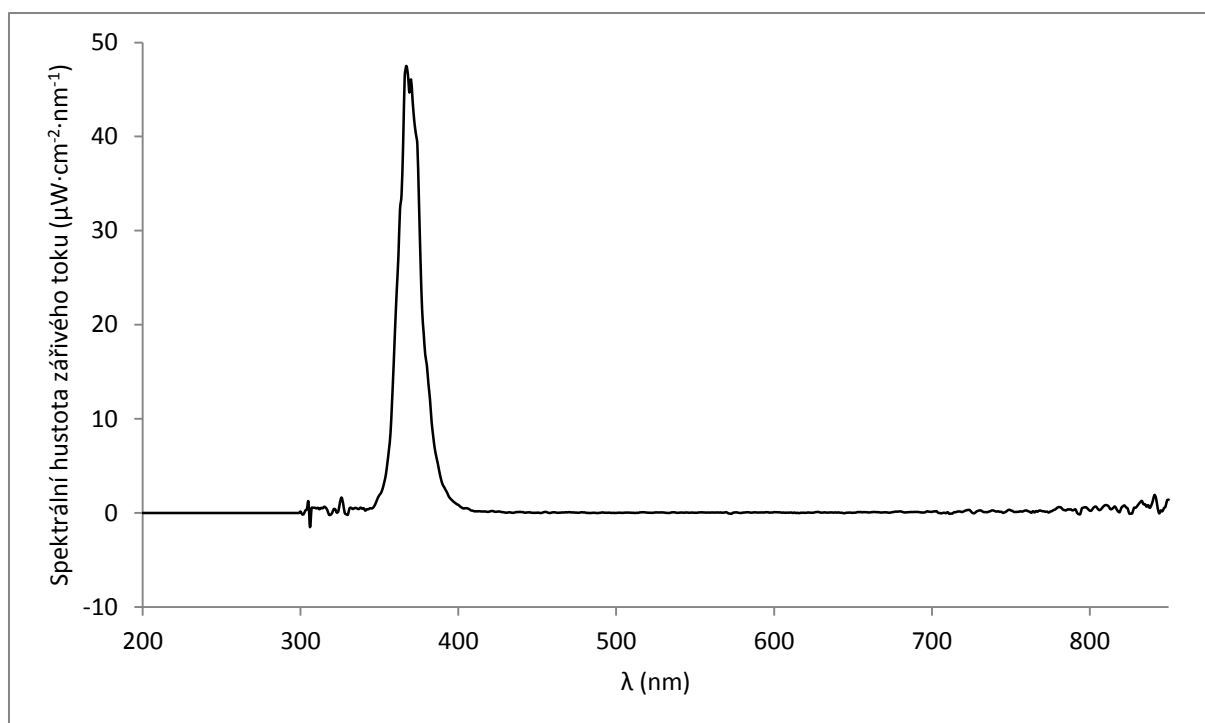
a Tygon[®] hadičkou přiváděn zpět do nádoby tak, že shora stékal na rotující disk s oxidem titaničitým. Rotace disku zabezpečovala vytvoření tenkého filmu kapaliny nesené na disku a zároveň promíchávala pracovní roztok.



Obr. 10: Fotokatalytický reaktor – celkový pohled



Obr. 11: Fotokatalytický reaktor – skleněná nádoba s diodovým zdrojem záření a disk s uchyceným nosičem imobilizovaného TiO_2



Obr. 12: Emisní spektrum UV-A LED zdroje záření použitého v reaktoru (změřeno spektrometrem Red Tide USB-650-UV od firmy Oceans Optics, USA)

3.3.2 Fotokatalyzátor

Než mohlo být přistoupeno ke studiu degradace ženských pohlavních hormonů, bylo nejprve nutné vybrat fotokatalyzátor vhodný pro použití ve výše popsaném reaktoru. Za tímto účelem byla posouzena fotokatalytická aktivita celkem 5 TiO_2 materiálů imobilizovaných na skleněném nosiči, které byly poskytnuty Ústavem fyzikální a spotřební chemie VUT v Brně. V příslušných pokusech byla využita modelová látka – barvivo DCIP, jenž umožnila rychlé stanovení okamžité koncentrace přímým spektrofotometrickým měřením.

Popis všech testovaných materiálů je uveden v Tab. 17. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití oxidu titaničitýho s pracovním označením E37-A6A. Tento fotokatalyzátor byl proto použit pro stanovení kinetiky a degradačních meziproduktů fotokatalytického rozkladu hormonů.

Tab. 17: Způsob přípravy a vlastnosti všech TiO₂ vrstev použitých v této práci

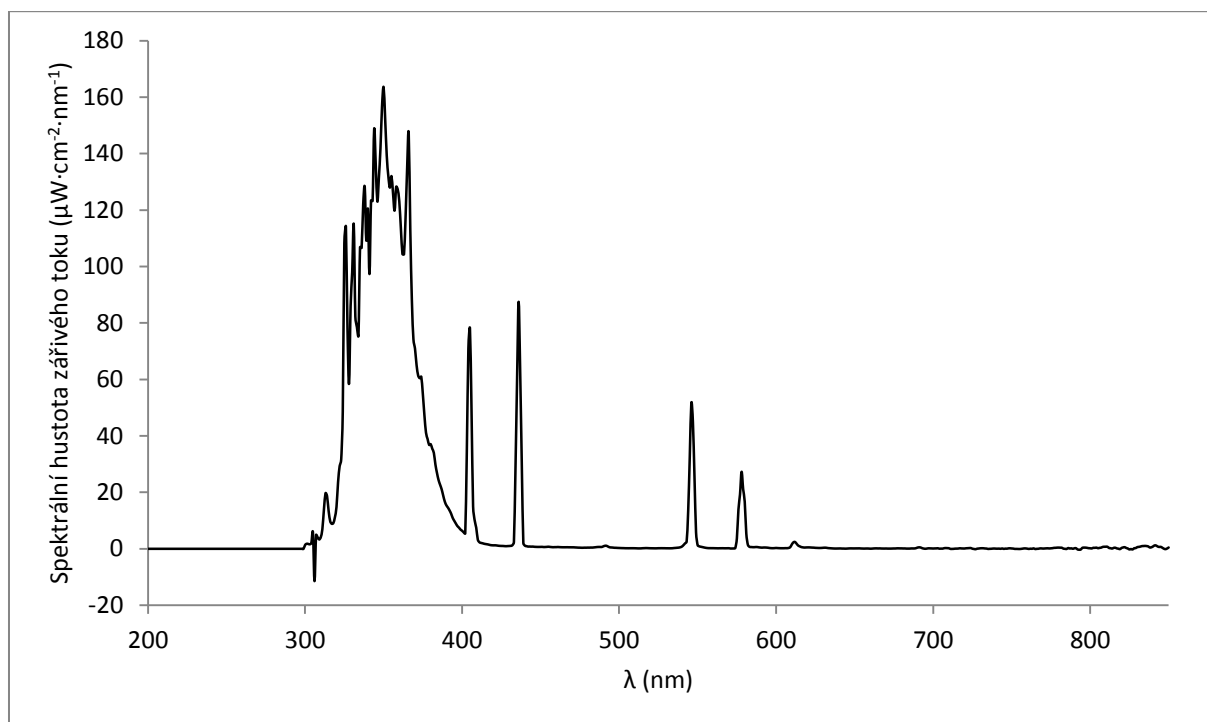
Označení	Metoda přípravy TiO ₂	Prekurzor	Depozice	Nosič	Plocha TiO ₂ (cm ²)	Počet vrstev	
90R PEG4 AcAc	sol-gel	TTIP ¹⁾	materiálový tisk	sodno-vápenaté sklo 5x5 cm	16	–	[153] [154]
M6 30/2 I	sol-gel	TTIP ¹⁾	materiálový tisk	pyrexové sklo 3x3 cm	9	2	[155]
E5-10 20/2	sol-gel + reverzní micely	TTIP ¹⁾	materiálový tisk	sodno-vápenaté sklo 5x5 cm	16	2	[156]
E5-10 20/4						4	[157]
E37-A6A	Suspenze TiO ₂ byla připravena smícháním 1,07 g 35% vodné disperze TiO ₂ Tiodispers NA-AS (Centre for Organic Chemistry, Czech Republic) s 0,8027 g abesonu ²⁾ a 10 ml vody. pH suspenze bylo upraveno kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 1,02 [158].		materiálový tisk (postup viz [159])	sodno-vápenaté sklo 5x5 cm	16	5	[158] [159]

1) TTIP = titanium tetraisopropoxide = tetraisopropylester kyseliny tetrahydrogentitaničité

2) Abeson INA = dodecylbenzensulfonová kyselina (povrchově aktivní látka)

3.3.3 Fotokatalytický proces

Do fotokatalytického reaktoru byl vložen nosič s aktivovanou (superhydrofilní) vrstvou TiO_2 a odměřeno 40 ml pracovního roztoku. Aktivace TiO_2 probíhala po dobu 15 min pod zářivkami LYNX-S 11 W BL 368, které poskytovaly intenzitu záření $4\text{--}5\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (změřeno přístrojem Irradiance meter X97 s detektorem UV-3701-4, Gigahertz-Optik, Německo) a jejichž emisní spektrum je zachyceno na Obr. 13. Následně byla zapnuta rotace disku s nosičem a cirkulace roztoku a po 10 min i zdroj záření (tento okamžik byl považován za 0. min fotokatalytické reakce). V časových intervalech (včetně 0. min) byly z reaktoru odebírány vzorky k analýze. Tentýž postup byl zopakován pro ověření fotolýzy a adsorpce. Při fotolytickém procesu byl nosič s imobilizovanou vrstvou TiO_2 nahrazen čistým nosičem, při procesu adsorpce byl po celou dobu pokusu ponechán zdroj záření vypnutý.



Obr. 13: Emisní spektrum zářivky LYNX-S 11 W BL 368, která byla použita pro aktivaci oxidu titaničitého (změřeno spektrometrem Red Tide USB-650-UV od firmy Oceans Optics, USA)

3.3.3.1 Výběr fotokatalyzátoru

Při pokusech vedoucích k posouzení fotokatalytické aktivity vybraných TiO_2 materiálů byl jako pracovní roztok použit 2,6-dichlorindofenol o koncentraci $10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-3}$. Vzorky byly z reaktoru odebírány v časovém intervalu 10 min po dobu 1 hod přímo do 1cm plastové kyvety a ihned byla změřena jejich absorbance při 600 nm. Následně byly bez odkladu vráceny zpět do reaktoru, aby nedošlo ke zkreslení výsledků.

Fotokatalytická aktivita 3 nejslibnějších TiO_2 materiálů (E5-10 20/2, E5-10 20/4 a E37-A6A) byla taktéž vyhodnocena jako rychlost rozkladu jednoho vybraného hormonu – estriolu. Pracovní roztok o koncentraci $5\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ byl připraven přidáním patřičného množství zásobního roztoku estriolu o koncentraci $1\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ do MQ vody. Vzorky o přibližném objemu 1 ml byly z reaktoru odebírány v časovém intervalu 30 min po dobu 4 hod přímo do vialek. S ohledem na časovou náročnost finální analytické metody nebyly vráceny.

3.3.3.2 Stanovení kinetiky fotokatalytického rozkladu hormonů

Při pokusech, jejichž cílem bylo určení kinetiky fotokatalytického rozkladu hormonů, byly použity modelové vzorky vody připravené přidáním patřičného množství zásobního roztoku daného hormonu o koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ do MQ vody. Výchozí koncentrace hormonů byla $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, v případě estriolu bylo taktéž pracováno s koncentrací $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Vzorky byly z reaktoru odebírány v časovém intervalu 30 min po dobu 4 hod přímo do vialek. S ohledem na nemožnost vrácení vzorků zpět do reaktoru bylo odebíráno minimální množství nutné k analýze, tj. 0,4 ml. Během celého pokusu byly v součtu odebrány 4 ml (10krát 0,4 ml), což odpovídá 10 % z původních 40 ml, dá se tedy přepokládat, že ke zkreslení výsledků nedošlo.

3.3.3.3 Identifikace degradačních meziproduktů

Vzorky získané způsobem popsaným v předchozím odstavci byly rovněž analyzovány za účelem identifikace degradačních meziproduktů. Protože však s ohledem na relativně nízkou počáteční koncentraci hormonů nepřinesla analýza žádné výsledky, musel být pokus modifikován. Modifikace spočívala ve zvýšení počáteční koncentrace sledované látky na $25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a v prodloužení reakční doby na 30 hod. Vzorky o objemu 0,4 ml byly z reaktoru odebrány v časech 0, 5, 10, 24 a 30 hod. Sledovanou látkou byl v tomto případě pouze estriol, který má ze zájmových sloučenin nejvyšší rozpustnost ve vodě a u kterého nebyl během fotokatalytických pokusů pozorován žádný vliv adsorpce nebo fotolýzy.

3.3.4 Kvantifikace analytů a identifikace degradačních meziproduktů

Pro stanovení ženských pohlavních hormonů a identifikaci jejich degradačních meziproduktů byla zvolena metoda kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí. Vzorky byly z fotokatalytického reaktoru odebírány přímo do vialek a měřeny bez jakékoliv úpravy (zakoncentrování). Podmínky analýzy byly v obou případech založeny na metodě pro simultánní stanovení ženských pohlavních hormonů, která je podrobně popsána v kapitole 3.4.3.

S ohledem na skutečnost, že ve fotokatalytických experimentech bylo pracováno s modelovými vzorky vody obsahujícími vždy pouze jeden hormon, byla v metodách pro kvantifikaci analytů změněna oproti podmínkám uvedeným v kapitole 3.4.3 gradientová eluce na izokratickou a složení mobilní fáze bylo upraveno tak, aby doba analýzy byla co nejkratší. V následujících dvou odstavcích je uvedeno složení mobilní fáze pro jednotlivé metody a s tím související doba analýzy a retenční čas (t_R).

Při výběru vhodného fotokatalyzátoru a dílčích experimentech vedoucích k určení kinetiky fotokatalytického rozkladu hormonů bylo pracováno s vodnými roztoky estriolu o počáteční koncentraci $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Tato koncentrace si vyžádala snížení nástríku z 10 na 5 μl (Tab. 18).

Tab. 18: Metoda pro stanovení estriolu o koncentraci $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Analyt	Nástrík (μl)	Složení MF	Doba analýzy (min)	t_R (min)
E3	5	40 % ACN, 60 % MQ voda	7	3,8

Ve většině experimentů vedoucích ke stanovení kinetiky fotokatalytického rozkladu hormonů bylo pracováno s vodnými roztoky o počáteční koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Velikost nástríku zůstala 10 μl (Tab. 19).

Tab. 19: Metody pro stanovení jednotlivých hormonů o koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Analyt	Nástřik (μl)	Složení MF	Doba analýzy (min)	t_R (min)
E1	10	60 % ACN, 40 % MQ voda	8	4,9
E2				4,2
E3		40 % ACN, 60 % MQ voda	7	3,8
EE2		60 % ACN, 40 % MQ voda	8	4,5
DES				5,0
PROG		80 % ACN, 20 % MQ voda		4,8
NOR*		60 % ACN, 40 % MQ voda		4,7

*z důvodu nevyhovujících výsledků byla pro kvantifikaci nakonec použita metoda pro simultánní stanovení ženských pohlavních hormonů (kapitola 3.4.3)

Při identifikaci degradačních meziproductů fotokatalytického rozkladu jednotlivých hormonů byly podmínky analýzy totožné s těmi uvedenými v kapitole 3.4.3. Pouze u estriolu a progesteronu bylo upraveno složení mobilní fáze při gradientové eluci s cílem posunout retenční čas výchozí sloučeniny a umožnit tak analýzu jejích degradačních meziproductů s vyšší i nižší polaritou. Velikost nástřiku zůstala $10 \mu\text{l}$ i v případě počáteční koncentrace hormonu $25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (Tab. 20).

Tab. 20: Metody pro identifikaci degradačních meziproductů fotokatalytického rozkladu jednotlivých hormonů

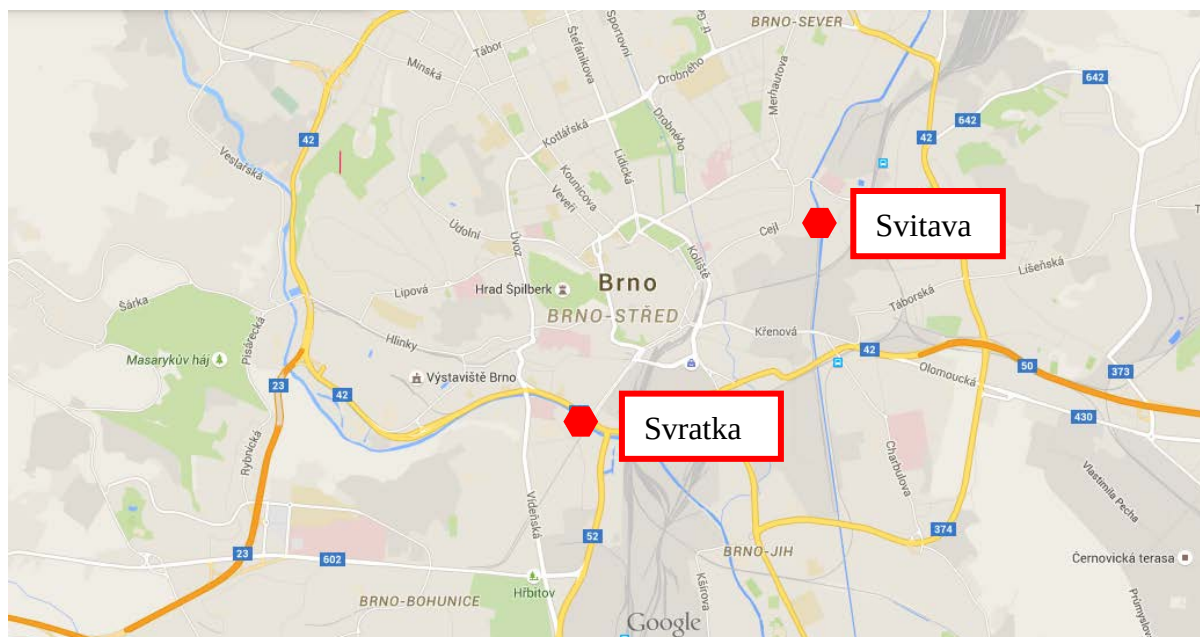
Analyt	Nástřik (μl)	Složení MF	Doba analýzy (min)	t _R (min)
E1	10	viz kapitola 3.4.3	20	11,4
E2				9,9
E3		0 min – 25 % ACN, 20 min – 75 % ACN		9,5
EE2		viz kapitola 3.4.3		11,0
DES				12,8
PROG		0 min – 60 % ACN, 20 min – 90 % ACN		8,9
NOR		viz kapitola 3.4.3		10,6

3.4 Analýza reálných vzorků vod

3.4.1 Odběr vzorků

Reálné vzorky povrchových vod byly odebírány v průběhu 14 dní v červnu 2015. Odběrové lokality zahrnovaly obě řeky protékající městem Brnem, Svitavu a Svratku, a jsou zobrazeny na Obr. 14. Přesné GPS souřadnice míst odběru jsou následující: Svitava – $49^{\circ}11'57.2''\text{N}$ $16^{\circ}37'47.5''\text{E}$, Svratka – $49^{\circ}11'04.3''\text{N}$ $16^{\circ}36'04.0''\text{E}$.

Vzorky byly odebírány do lahví z tmavého skla a ihned transportovány do laboratoře. Zpracovány byly ještě tentýž den.



Obr. 14: Odběrové lokality (zdroj: www.google.cz/maps)

3.4.2 Úprava vzorků a extrakce analytů

Při analýze reálných vzorků povrchových vod byla zvolena extrakce hormonů do tuhé fáze metodou SPE. Postup extrakce byl v rámci práce optimalizován (výsledky jsou diskutovány v kapitole 4.4.1), přičemž se vycházelo z těchto literárních zdrojů [160–162]. Optimalizovaný postup je shrnut v následujícím odstavci.

Vzorek vody byl přefiltrován přes filtr ze skleněných vláken, aby se předešlo ucpávání SPE kolonek. Filtr byl zalit methanolem (15 ml na 1 l vzorku) a vložen do ultrazvukové lázně na dobu 15 min. Methanol byl následně přidán ke vzorku. Ultrazvuková extrakce z filtru byla zopakována ještě jednou; pH vzorku bylo upraveno kyselinou octovou na hodnotu 3. Z takto připraveného vzorku byly analyty extrahovány postupem uvedeným v Tab. 21. Získaný extrakt byl přečištěn na florisilových kolonkách postupem uvedeným v Tab. 22.

Tab. 21: SPE extrakce

SPE kolonky	Supel TM Select HLB 200 mg
Kondicionace	5 ml hexanu
	5 ml ethylacetátu
	5 ml methanolu
	10 ml MQ vody
Vzorek	300 ml přibližnou rychlostí 100 ml za 0,5 hod
Promývací krok 1	5 ml 40% (v:v) methanolu ve vodě
Re-ekvilibrace	5 ml MQ vody
Promývací krok 2	2krát 5 ml 10% (v:v) methanolu ve 2% (w:w) NH ₄ OH ve vodě
Sušení	proudem vzduchu po dobu 20 min
Eluce	6 ml směsi ethylacetát:methanol, 5:1 (v:v)
Odpaření do sucha	pod dusíkem
Rozpuštění odparku	1 ml směsi dichlormethan:hexan, 1:1 (v:v)

Tab. 22: Přečištění extraktu

SPE kolonky	Supelclean™ ENVI-Florisil®
Kondicionace	5 ml směsi aceton:hexan, 3:1 (v:v)
	5 ml směsi dichlormethan:hexan, 1:1 (v:v)
Vzorek	1 ml extraktu
Promývací krok	10 ml směsi dichlormethan:hexan, 1:1 (v:v)
Eluce	8 ml směsi aceton:hexan, 3:1 (v:v)
Odpaření do sucha	pod dusíkem
Rozpuštění odparku	1 ml methanolu

3.4.3 Finální analytická metoda

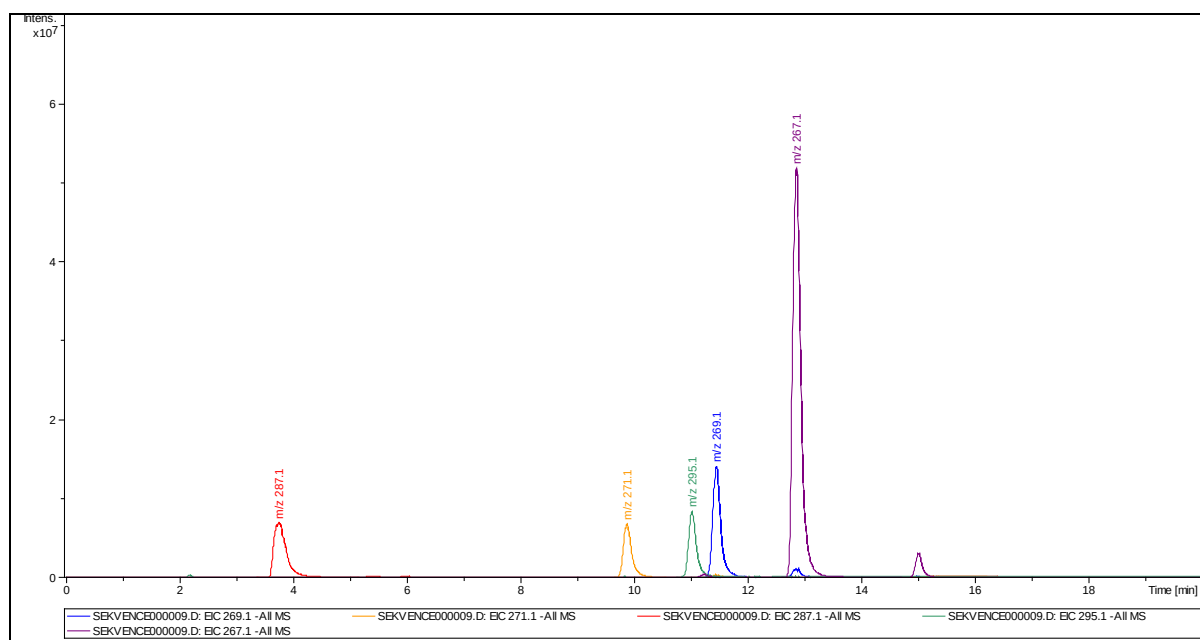
Parametry finální analytické metody (HPLC-MS) určené pro simultánní stanovení ženských pohlavních hormonů byly nastaveny (s drobnými úpravami) podle metody uvedené v diplomové práci studentky Martiny Remerové [163]. Parametry jsou shrnuty v Tab. 23. Sledované ionty (m/z) a retenční časy (min) a extrahované iontové chromatogramy (EIC) jednotlivých analytů jsou prezentovány v Tab. 24, respektive na Obr. 15 a na Obr. 16.

Tab. 23: Parametry HPLC-MS metody pro simultánní stanovení zájmových hormonů

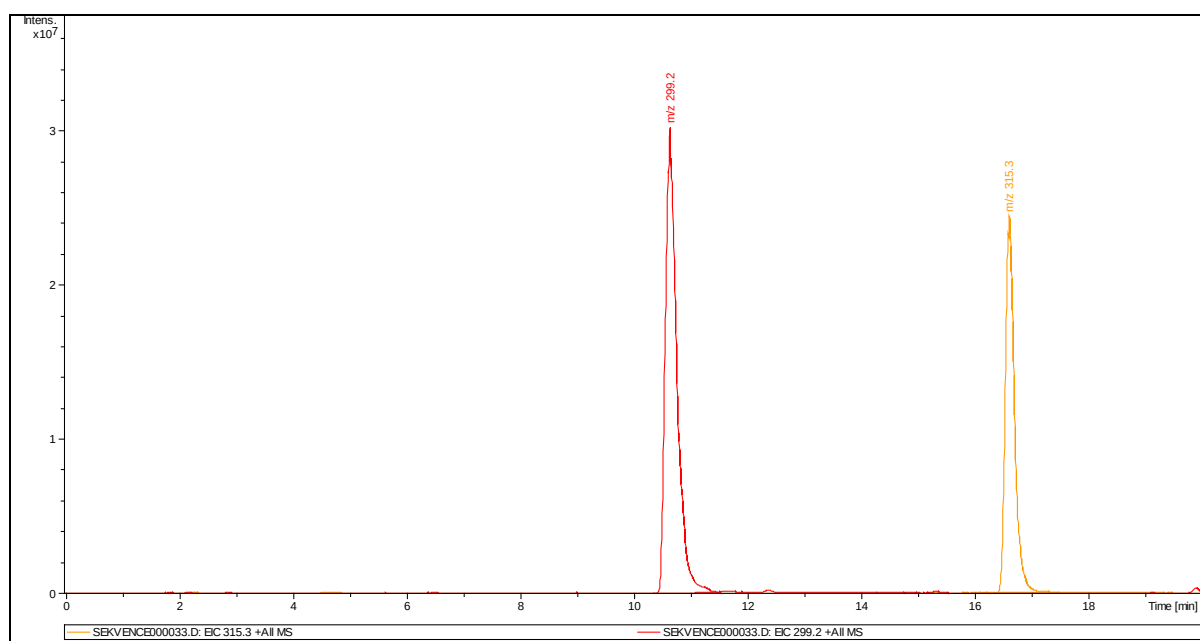
HPLC parametry	
Nástřik	10 µl
Průtok mobilní fáze	0,25 ml·min ⁻¹
Složení mobilní fáze	MQ voda, ACN
Gradient mobilní fáze	0 min – 40 % ACN, 20 min – 90 % ACN
Teplota kolony	25 °C
Celková doba analýzy	30 min (10 min ustálení tlaku) pro jeden polarizační mód
MS parametry	
Zmlžovací a sušící plyn	N ₂
Tlak zmlžovacího plynu	25 psi
Teplota sušícího plynu	350 °C
Průtok sušícího plynu	10 l·min ⁻¹
MS mód	sken
Rozsah skenu	50–800 m/z
Polarita	negativní: E1, E2, E3, EE2, DES, pozitivní: PROG, NOR

Tab. 24: Sledované ionty a retenční časy jednotlivých analytů

Analyt	Sledovaný ion (m/z)	Retenční čas (min)
E1	269,1	11,4
E2	271,1	9,9
E3	287,1	3,8
EE2	295,1	11,0
DES	267,1	12,8
PROG	315,3	16,6
NOR	299,2	10,6



Obr. 15: Extrahované iontové chromatogramy analytů měřených v módu s negativní polaritou (1 500 ng·ml⁻¹)



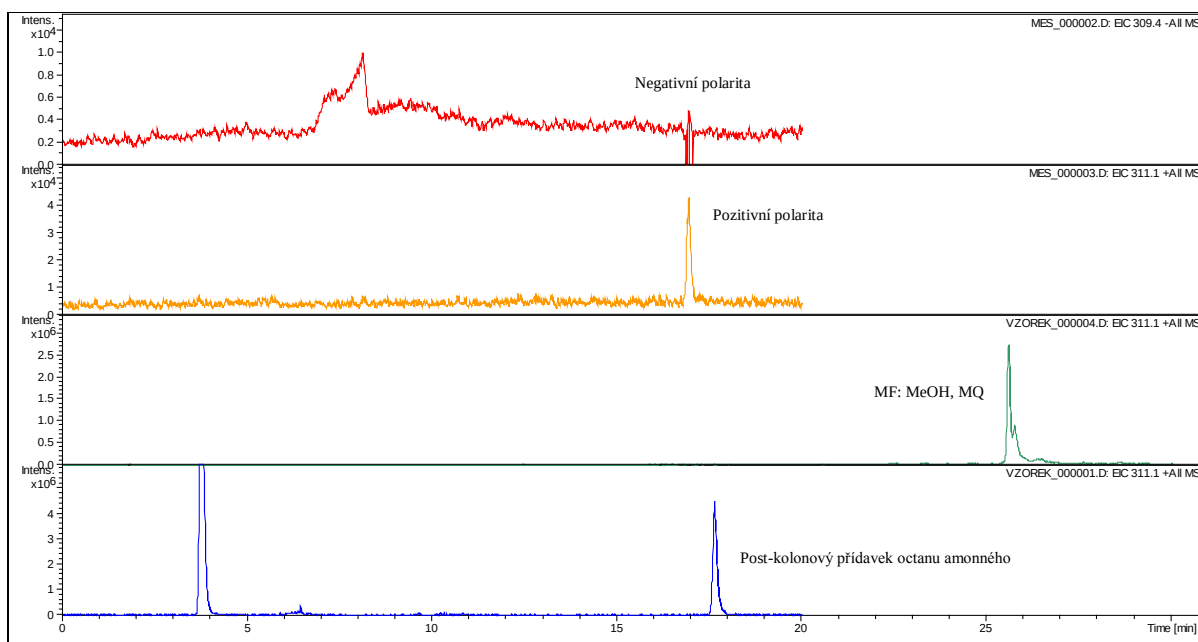
Obr. 16: Extrahované iontové chromatogramy analytů měřených v módu s pozitivní polaritou (1 500 ng·ml⁻¹)

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Výběr analytů

V souvislosti s ženskými pohlavními hormony je vedle pro práci vybraných sloučenin často diskutován i mestranol [164–166]. Tento syntetický derivát přírodních estrogenů [1] nebyl do práce zařazen z důvodu jeho neuspokojivé ionizace elektrosprejem. Při použití metody popsané v kapitole 3.4.3 neposkytl mestranol o koncentraci $10^5 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ a nastříkovaném objemu 3 μl v negativním módu vůbec žádnou odezvu, v pozitivním módu byla pozorována velmi slabá ionizace. Ke zlepšení účinnosti ionizace v pozitivním módu došlo při nahrazení acetonitrilu v mobilní fázi methanolem (0 min – 40 % MeOH, 20 min – 90 % MeOH, 30 min 90 % MeOH) a při zachování acetonitrilu jako složky mobilní fáze a použití post-kolonového přídávku octanu amonného [167]. V obou dvou případech však účinnost ionizace zůstala nedostačující pro účely stopové analýzy. Extrahované iontové chromatogramy získané za výše uvedených podmínek jsou zachyceny na Obr. 17.

Nevhodnost elektrosprejové ionizace pro stanovení mestranolu potvrzují práce některých autorů [168].



Obr. 17: Extrahované iontové chromatogramy mestranolu

4.2 Kvantifikace analytů

Následující kapitola shrnuje parametry analytických metod použitých v této práci pro stanovení koncentrace hormonů během fotokatalytických experimentů a v reálných vzorcích povrchové vody.

Obsah hormonů v modelových i v reálných vzorcích vody byl kvantifikován metodou vnějšího standardu. Kalibrační křivky byly sestaveny jako závislost plochy píku na koncentraci analytu, byly 7bodové a procházely počátkem. V případě estronu, estradiolu, estriolu a ethinylestradiolu byla kalibrační závislost lineární (byla proložena přímkou), u zbylých tří hormonů, diethylstilbestrolu, progesteronu a norethindronu, byla kalibrační závislost kvadratická (byla proložena parabolou).

Z nejnižšího kalibračního bodu byly určeny instrumentální meze detekce a meze kvantifikace. Při jejich výpočtu se vycházelo z uznaného vyjádření meze detekce jako trojnásobku šumu základní linie a meze kvantifikace jako desetinásobku šumu základní linie [169]. Hodnoty poměru signál-šum byly převzaty z vyhodnocovacího softwaru. Postup výpočtu vyjadřují následující rovnice:

$$\begin{array}{l} \text{LOD} \dots\dots\dots 3 \cdot N \\ c \dots\dots\dots S \end{array} \Rightarrow \text{LOD} = \frac{c \cdot 3 \cdot N}{S} = 3 \cdot c \cdot \frac{1}{S/N} \quad (10)$$

$$\begin{array}{l} \text{LOQ} \dots\dots\dots 10 \cdot N \\ c \dots\dots\dots S \end{array} \Rightarrow \text{LOQ} = \frac{c \cdot 10 \cdot N}{S} = 10 \cdot c \cdot \frac{1}{S/N} \quad (11)$$

kde c je koncentrace nejnižšího kalibračního bodu, N je velikost šumu, S je velikost signálu odpovídající nejnižšímu kalibračnímu bodu a S/N je poměr signál-šum.

Kalibrační závislost byla stanovována při každém měření a stejně tak z ní vycházející parametry (LOD, LOQ a koeficient determinace R^2). Pokud byla metoda použita vícekrát, je uvedena průměrná hodnota dané veličiny a směrodatná odchylka.

4.2.1 Fotokatalytická degradace

Při fotokatalytických experimentech bylo pracováno s modelovými vzorky vody o počáteční koncentraci hormonů 5 a 1 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Tato skutečnost si vyžádala přípravu dvou různých kalibračních řad. Všechny vzorky byly analyzovány bez jakékoliv úpravy, instrumentální meze detekce a kvantifikace proto odpovídají těm reálným.

Vodné roztoky estriolu o počáteční koncentraci 5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ byly použity při výběru vhodného fotokatalyzátoru a v dílčích experimentech vedoucích k určení kinetiky fotokatalytického rozkladu hormonů. Rozsah příslušné kalibrace (50–5 000 $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$) byl zvolen tak, aby bylo možné sledovat pokles koncentrace estriolu z počáteční hodnoty až na 1 %. Kalibrační křivka zahrnovala koncentrační body 50, 600, 1 150, 2 250, 3 350, 4 450 a 5 000 $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$. Parametry metody jsou uvedeny v Tab. 25.

Tab. 25: Parametry metody pro stanovení estriolu v modelových vzorcích vody o počáteční koncentraci 5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Analyt	R^2 (–)		Instrumentální		Reálná	
			LOD ($\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$)	LOQ ($\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)
E3	lin.	0,9940	3	11	3	11

Ve většině experimentů vedoucích ke stanovení kinetiky fotokatalytického rozkladu hormonů bylo pracováno s vodnými roztoky o počáteční koncentraci 1 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Rozsah příslušné kalibrace byl zvolen výše uvedeným způsobem a byl 15–1 200 $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$. Kalibrační křivka zahrnovala koncentrační body 15, 200, 400, 600, 800, 1 000 a 1 200 $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$. Parametry metody jsou uvedeny v Tab. 26.

Tab. 26: Parametry metody pro stanovení hormonů v modelových vzorcích vody o počáteční koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Analyt	R^2 (–)		Instrumentální		Reálná	
			LOD ($\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$)	LOQ ($\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)
E1	lin.	$0,996 \pm 0,004$	3 ± 2	9 ± 7	3 ± 2	9 ± 7
E2	lin.	$0,997 \pm 0,002$	$3,1 \pm 0,4$	10 ± 1	$3,1 \pm 0,4$	10 ± 1
E3	lin.	$0,994 \pm 0,006$	2 ± 1	7 ± 3	2 ± 1	7 ± 3
EE2	lin.	$0,992 \pm 0,005$	$1,9 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,5$
DES	kvad.	0,9999	0,2	1	0,2	1
PROG	kvad.	$0,985 \pm 0,006$	$0,566 \pm 0,004$	$1,89 \pm 0,01$	$0,566 \pm 0,004$	$1,89 \pm 0,01$
NOR	kvad.	0,9864	0,3	1	0,3	1

4.2.2 Analýza reálných vzorků

Při stanovení ženských pohlavních hormonů v reálných vzorcích vod bylo nutné analyty z matrice extrahovat, aby došlo k jejich zakonzentrování. Výtěžnost extrakční metody, stejně jako počáteční množství vzorku vzaté k analýze, se promítlo do reálných hodnot mezí detekce a kvantifikace. Kalibrační křivka v rozsahu $15\text{--}1\,500 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ zahrnovala koncentrační body 15, 250, 500, 750, 1 000, 1 250 a $1\,500 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$. Parametry metody včetně výtěžnosti jsou uvedeny v Tab. 27.

Tab. 27: Parametry metody pro stanovení hormonů v reálných vzorcích povrchové vody

Analyt	R^2 (–)		Instrumentální		Výtěžnost (%)	Reálná	
			LOD ($\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$)	LOQ ($\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$)		LOD ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)	LOQ ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)
E1	lin.	$0,995 \pm 0,005$	2 ± 1	7 ± 4	92 ± 3	7	25
E2	lin.	$0,994 \pm 0,005$	3 ± 1	10 ± 4	89 ± 1	11	35
E3	lin.	$0,991 \pm 0,005$	2 ± 1	7 ± 3	57 ± 2	12	40
EE2	lin.	$0,993 \pm 0,005$	3 ± 1	12 ± 4	89 ± 2	13	43
DES	kvad.	$0,9995 \pm 0,0004$	$0,4 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,8$	$2,4 \pm 0,5$	52	172
PROG	kvad.	$0,998 \pm 0,001$	1 ± 1	4 ± 3	70 ± 2	6	21
NOR	kvad.	$0,993 \pm 0,004$	$0,8 \pm 0,5$	3 ± 2	97 ± 2	3	10

4.3 Fotokatalytická degradace

4.3.1 Kinetika fotokatalytických reakcí

Fotokatalytické experimenty realizované v rámci této práce byly vyhodnoceny na základě rychlosti rozkladu sledovaných látek (nejprve modelového barviva, posléze ženských pohlavních hormonů).

Kinetiku reakcí probíhajících na povrchu fotokatalyzátoru lze zpravidla popsat Langmuir-Hinshelwoodovým modelem, podle něhož je rychlost rozkladu organické látky (v) přímo úměrná stupni pokrytí fotokatalyzátoru touto látkou (θ) (modelu je věnována pozornost v teoretické části práce). Je-li koncentrace organické látky (c) nízká, (v řádu $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$), lze

rychlost jejího rozkladu, tj. úbytek koncentrace v čase (t), popsat rovnicí, jejíž tvar odpovídá kinetice pseudo-prvního řádu [37, 71]:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k'c \quad (12)$$

Pokud se daná rovnice zintegruje a výsledná závislost graficky znázorní, získá se přímka, jejíž směrnice odpovídá formální rychlostní konstantě k' :

$$\int_{c_0}^c \frac{1}{c} dc = \int_0^t -k' dt \quad (13)$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k't \quad (14)$$

$$\ln \frac{c_0}{c} = k't \dots\dots\dots y = ax \quad (15)$$

V experimentech bylo pracováno s nízkými koncentracemi zájmových látek, což umožnilo využití výše popsaného principu k určení formálních rychlostních konstant k' zkoumaných fotokatalytických reakcí.

4.3.2 Výběr fotokatalyzátoru

Pro fotokatalytickou degradaci polutantů jsou jako zdroj záření využívány zejména konvenční UV lampy. Nejběžnější jsou komerčně dostupné rtuťové výbojky, které se však pojí s řadou nevýhod. Jedná se především o energetickou náročnost, nutnost chlazení (které mimo jiné vede k dalšímu navýšení spotřeby energie), křehkost, relativně krátkou životnost a obsah rtuti. Mnoha těmito nepříznivým vlastnostem se lze vyhnout nahrazením výbojek LED diodami [170].

LED diody (z anglického light emitting diodes) jsou energeticky úsporné, malé a kompaktní, ale robustní, mají relativně dlouhou životnost a neobsahují rtuť. Mohou emitovat záření o různých vlnových délkách zahrnujících viditelné světlo, ultrafialové a infračervené záření. Ve fotokatalýze jsou využitelné první dvě jmenované skupiny, které díky svým vlastnostem představují slibnou alternativu ke konvenčním zdrojům záření. Tento trend je patrný i z narůstajícího množství článků v odborné literatuře [170]. Z poslední doby lze jmenovat např. využití UVA-LED/TiO₂ procesu pro degradaci k. mravenčí a fenolu [171].

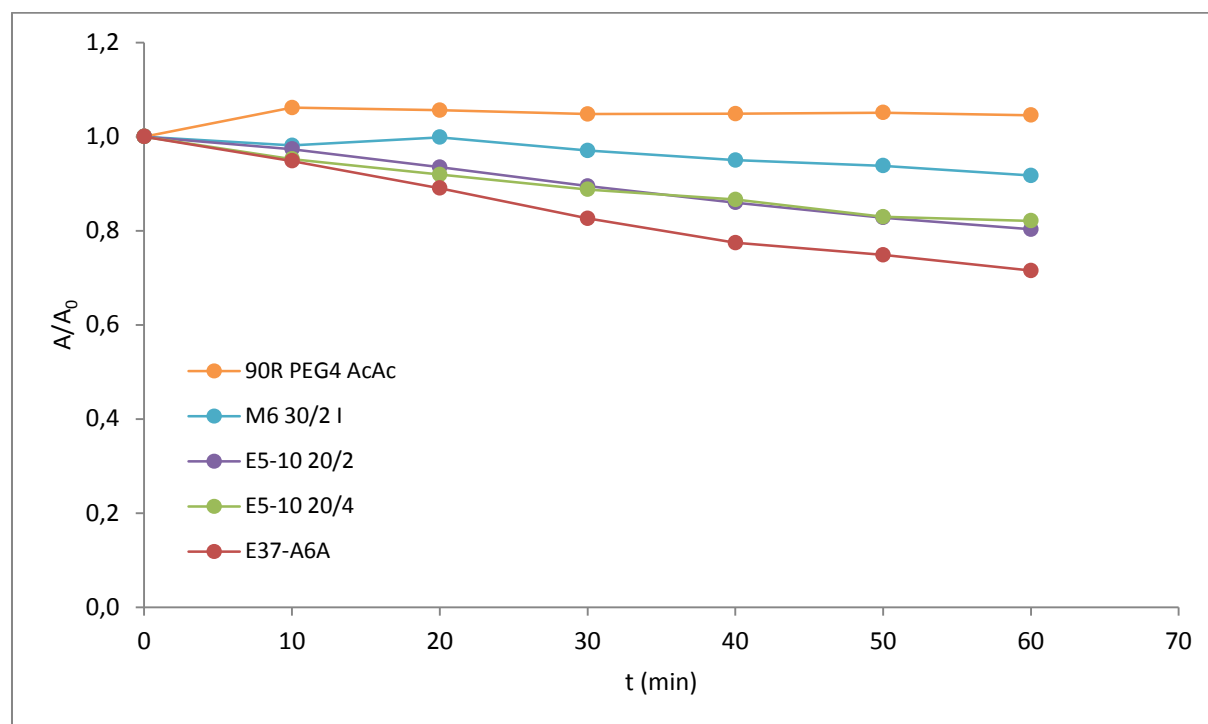
Z výše uvedených důvodů byly v této práci použity LED diody, konkrétně UV-A LED diody emitující záření s emisní vlnou délkou 365 nm. S ohledem na skutečnost, že aktivace oxidu titaničitého vyžaduje záření o vlnové délce nižší jak 413 nm (rutil), resp. 388 nm (anatas) [76], lze konstatovat, že překryv záření, které je schopno aktivovat TiO₂, a emitovaného záření není v tomto případě velký. Z tohoto důvodu bylo třeba věnovat pozornost výběru vhodného fotokatalyzátoru.

Za tímto účelem byla realizována fotokatalytická degradace barviva DCIP na 5 různých TiO₂ materiálech. Experimenty byly vyhodnoceny a porovnány mezi sebou na základě

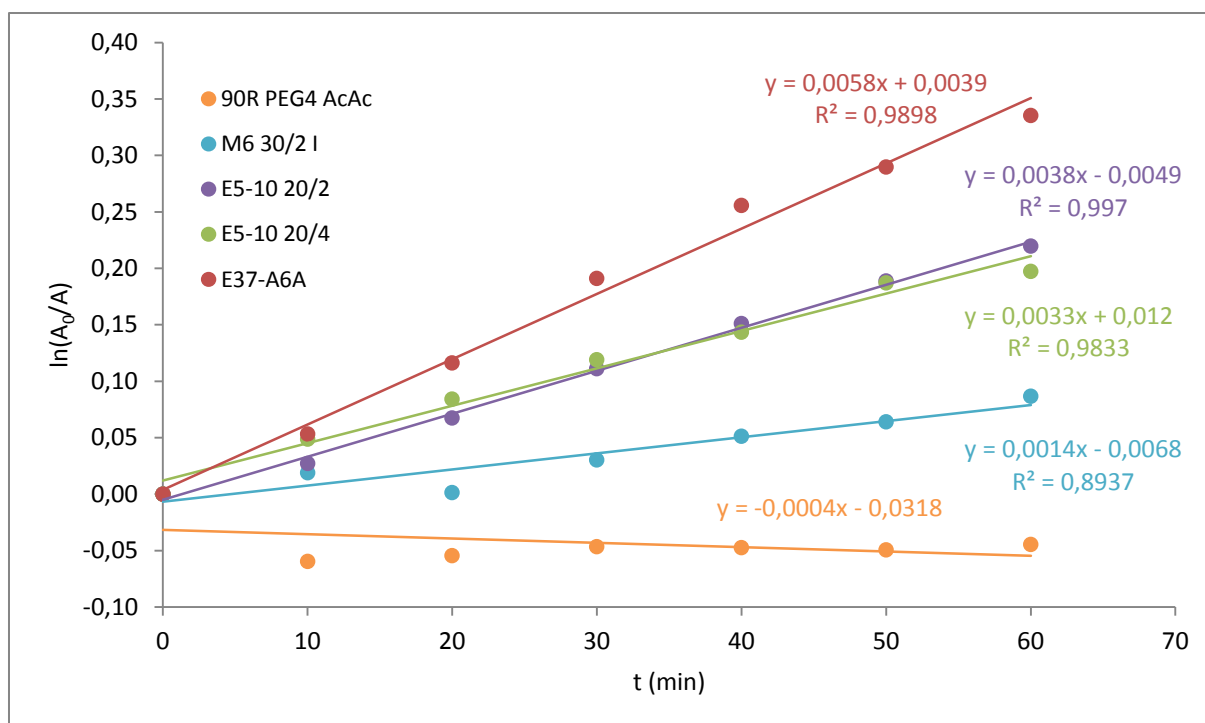
formálních rychlostních konstant jednotlivých rozkladných reakcí (Tab. 29), které byly stanoveny z poklesu absorbance pracovního roztoku (Tab. 28, Obr. 18 a Obr. 19).

Tab. 28: Kinetika fotokatalytického rozkladu DCIP na různých typech imobilizovaného TiO_2

t (min)	90R PEG4 AcAc		M6 30/2 I		E5-10 20/2	
	A/A_0	$\ln(A_0/A)$	A/A_0	$\ln(A_0/A)$	A/A_0	$\ln(A_0/A)$
0	1,000	0,00000	1,000	0,00000	1,0000	0,00000
10	1,061	-0,05951	0,9813	0,01886	0,9733	0,02710
20	1,056	-0,05451	0,9985	0,00150	0,9348	0,06738
30	1,048	-0,04659	0,9701	0,03035	0,8947	0,1112
40	1,048	-0,04731	0,9499	0,05137	0,8596	0,1512
50	1,051	-0,04947	0,9380	0,06404	0,8279	0,1889
60	1,045	-0,04442	0,9170	0,08660	0,8028	0,2196
t (min)	E5-10 20/4		E37-A6A			
	A/A_0	$\ln(A_0/A)$	A/A_0	$\ln(A_0/A)$		
0	1,0000	0,00000	1,0000	0,00000		
10	0,9523	0,04883	0,9482	0,05318		
20	0,9193	0,08415	0,8903	0,1162		
30	0,8878	0,1190	0,8261	0,1910		
40	0,8663	0,1436	0,7744	0,2557		
50	0,8294	0,1871	0,7485	0,2897		
60	0,8209	0,1973	0,7152	0,3352		



Obr. 18: Kinetika fotokatalytického rozkladu DCIP na různých typech imobilizovaného TiO_2 : závislost relativní absorbance na čase



Obr. 19: Kinetika fotokatalytického rozkladu DCIP na různých typech imobilizovaného TiO_2 : závislost $\ln(A_0/A)$ na t

Tab. 29: Formální rychlostní konstanty fotokatalytické degradace DCIP na různých typech imobilizovaného TiO_2

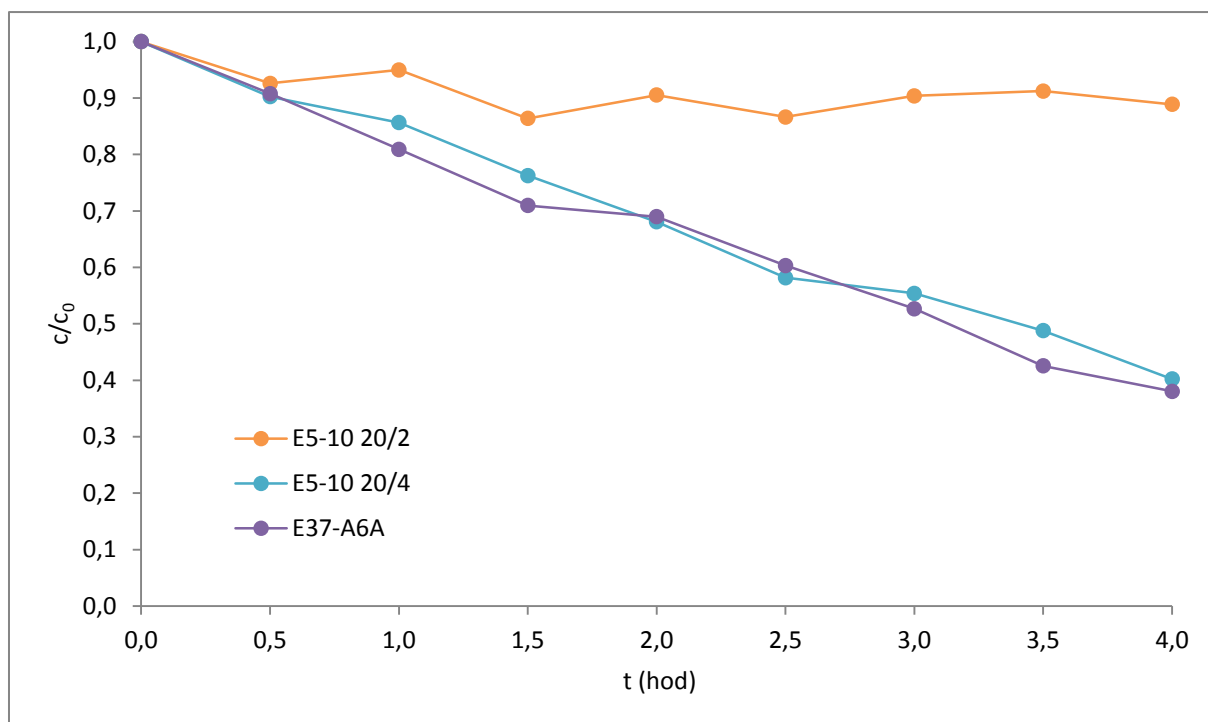
	90R PEG4 AcAc	M6 30/2 I	E5-10 20/2	E5-10 20/4	E37-A6A
k' (min^{-1})	-0,0004	0,0014	0,0038	0,0033	0,0058

Jak je patrné z Tab. 28 použití TiO_2 s pracovním označením „90R PEG4 AcAc“ nevedlo za daných podmínek k vůbec žádnému úbytku koncentrace sledovaného barviva. Materiál „M6 30/2 I“ způsobil pokles absorbance pracovního roztoku zhruba o 10 %, materiál „E5-10 20“ bez ohledu na počet vrstev o přibližně 20 % a nejlepších výsledků bylo dosaženo s fotokatalyzátorem „E37-A6A“, kdy byl pokles absorbance téměř 30%. Tomu odpovídají i příslušné formální rychlostní konstanty – nulová pro „90R PEG4 AcAc“ a nejvyšší pro „E37-A6A“, s hodnotou $0,0058 \text{ min}^{-1}$.

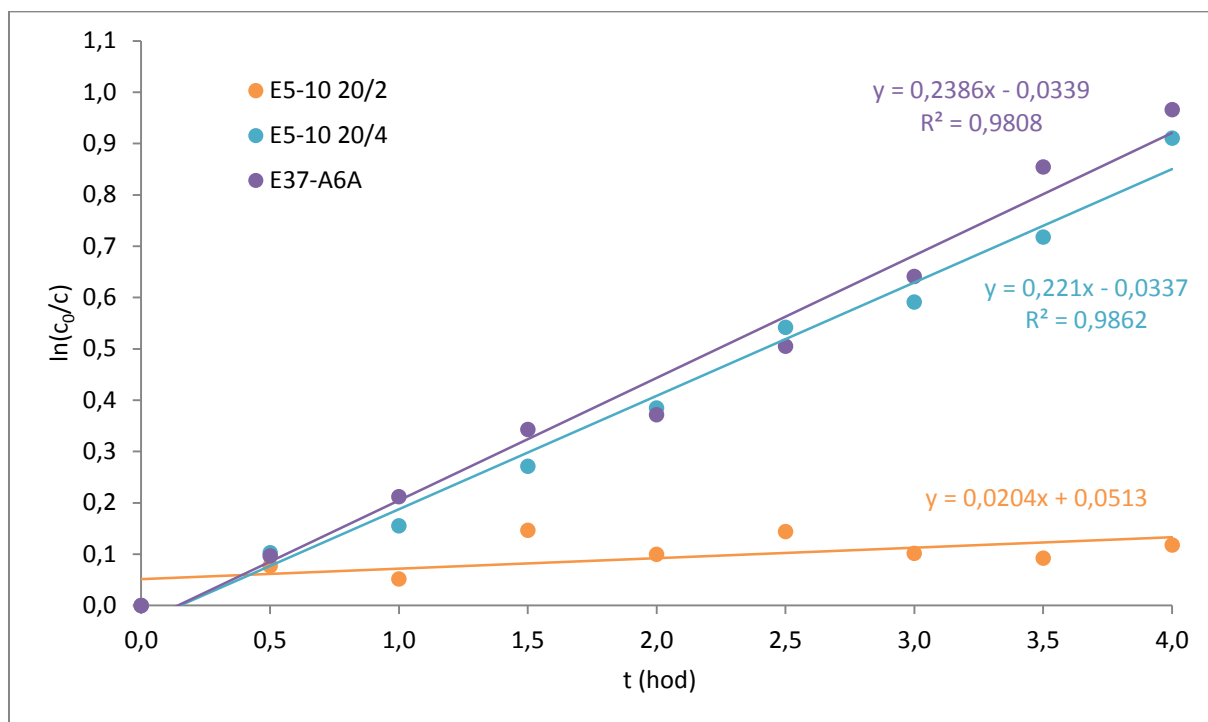
Na základě těchto výsledků byly vybrány 3 nejslibnější materiály (E5-10 20/2, E5-10 20/4 a E37-A6A), které byly podrobeny dalším experimentům, jejichž cílem bylo posoudit schopnost daných fotokatalyzátorů degradovat zájmové látky. Za tímto účelem byl ze skupiny zájmových látek vybrán pouze jeden hormon, a to estriol. Získané výsledky jsou graficky znázorněny na obrázcích Obr. 20 (závislost relativní koncentrace na čase) a Obr. 21 (lineární závislost $\ln(c_0/c)$ na čase). Číselné hodnoty jsou uvedeny v tabulkách Tab. 30 (pokles koncentrace) a Tab. 31 (formální rychlostní konstanty).

Bylo zjištěno, že „E5-10 20“ ve dvou vrstvách dokáže během 4 hod snížit počáteční koncentraci estriolu $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ pouze o 10 %. Naproti tomu „E5-10 20“ ve čtyřech vrstvách snížil koncentraci estriolu o 60 % a podobných výsledků bylo dosaženo i s fotokatalyzátorem „E37-A6A“. Pro studium kinetiky fotokatalytického rozkladu hormonů byl na základě těchto

výsledků vybrán materiál „E37-A6A“, u něhož byla zjištěna nejvyšší formální rychlostní konstanta rozkladu estriolu, a to $0,2386 \text{ hod}^{-1}$.



Obr. 20: Kinetika fotokatalytického rozkladu estriolu na různých typech imobilizovaného TiO_2 : závislost relativní koncentrace na čase



Obr. 21: Kinetika fotokatalytického rozkladu estriolu na různých typech imobilizovaného TiO_2 : závislost $\ln(c_0/c)$ na t

Tab. 30: Kinetika fotokatalytického rozkladu estriolu na různých typech imobilizovaného TiO₂

t (hod)	E5-10 20/2		E5-10 20/4		E37-A6A	
	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$
0,0	1,000	0,00000	1,000	0,0000	1,000	0,00000
0,5	0,9259	0,07695	0,9022	0,1029	0,9078	0,09675
1,0	0,9497	0,05161	0,8565	0,1550	0,8092	0,2117
1,5	0,8639	0,1463	0,7625	0,2711	0,7097	0,3429
2,0	0,9053	0,09954	0,6806	0,3848	0,6896	0,3716
2,5	0,8662	0,1436	0,5818	0,5417	0,6034	0,5052
3,0	0,9037	0,1012	0,5538	0,5909	0,5268	0,6409
3,5	0,9123	0,0918	0,4878	0,7178	0,4256	0,8543
4,0	0,8888	0,1179	0,4023	0,9106	0,3805	0,9661

Tab. 31: Formální rychlostní konstanty fotokatalytické degradace estriolu na různých typech imobilizovaného TiO₂

	E5-10 20/2	E5-10 20/4	E37-A6A
k' (hod⁻¹)	0,0204	0,221	0,2386

4.3.3 Kinetika fotokatalytického rozkladu hormonů

Kinetika fotokatalytického rozkladu hormonů byla sledována na koncentrační hladině zájmových sloučenin 1 mg·l⁻¹. Jedná se o nejnižší počáteční množství, u něhož bylo ještě možné sledovat pokles až na hodnotu 1 % (10 µg·l⁻¹ = 10 ng·ml⁻¹) přímou analýzou, tj. bez nutnosti zakoncentrování analytů. Tento požadavek byl dán skutečností, že úprava vzorků SPE extrakcí by neúměrně zvýšila náročnost experimentů. V případě estriolu, u něž nebyl zjištěn žádný vliv fotolýzy nebo adsorpce, byla fotokatalytická degradace taktéž posuzována na koncentrační hladině 5 mg·l⁻¹.

S ohledem na nízkou rozpustnost hormonů ve vodě [48], musely být pracovní roztoky připraveny přidáním patřičného množství příslušného zásobního roztoku do MQ vody. Je třeba říci, že toto není optimální postup, jelikož je do systému vnášena další látka, která může ovlivnit průběh fotokatalytické reakce. U methanolu bylo například zjištěno, že může působit jako pohlcovač děr nebo hydroxylových radikálů [124]. Z tohoto důvodu byly pracovní roztoky připravovány z nejkonzentrovějšího zásobního roztoku každého hormonu (1 mg·ml⁻¹, ANC:MQ, 6:4, v:v) tak, aby přidávané množství bylo co nejmenší (pro přípravu 50 ml o koncentraci 1 mg·l⁻¹ to bylo 50 µl, o koncentraci 5 mg·l⁻¹ 250 µl).

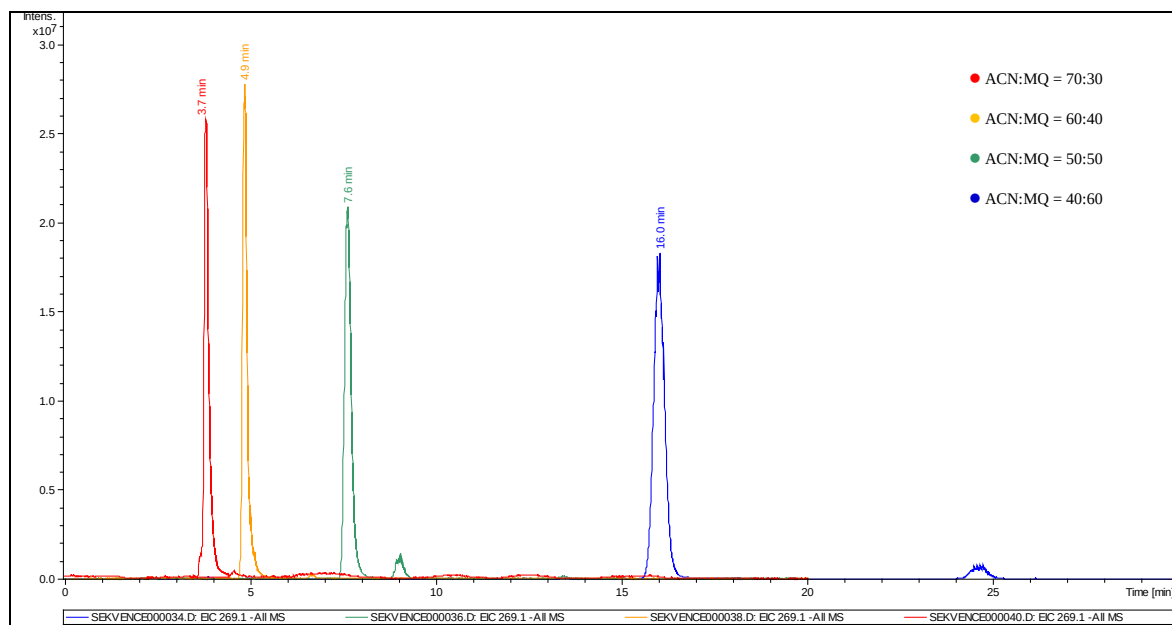
Při ověřování rozpustnosti hormonů (konkrétně progesteronu) ve vodě se přímým rozpuštěním nepodařilo připravit roztok ani o koncentraci 1 mg·l⁻¹. Rovněž bylo zjištěno, že údaje o rozpustnosti, které jsou dostupné v literatuře, se značně rozcházejí. Jako příklad jsou v Tab. 32 uvedeny rozpustnosti estronu, estradiolu a estriolu publikované v review článku autorů Hanselman, Graetz a Wilkie [172].

Tab. 32: Rozpustnost vybraných hormonů ve vodě [172]

Analyt	E1	E2	E3
Rozpustnost ve vodě (mg·l⁻¹)	0,8–12,4	3,9–13,3	3,2–13,3

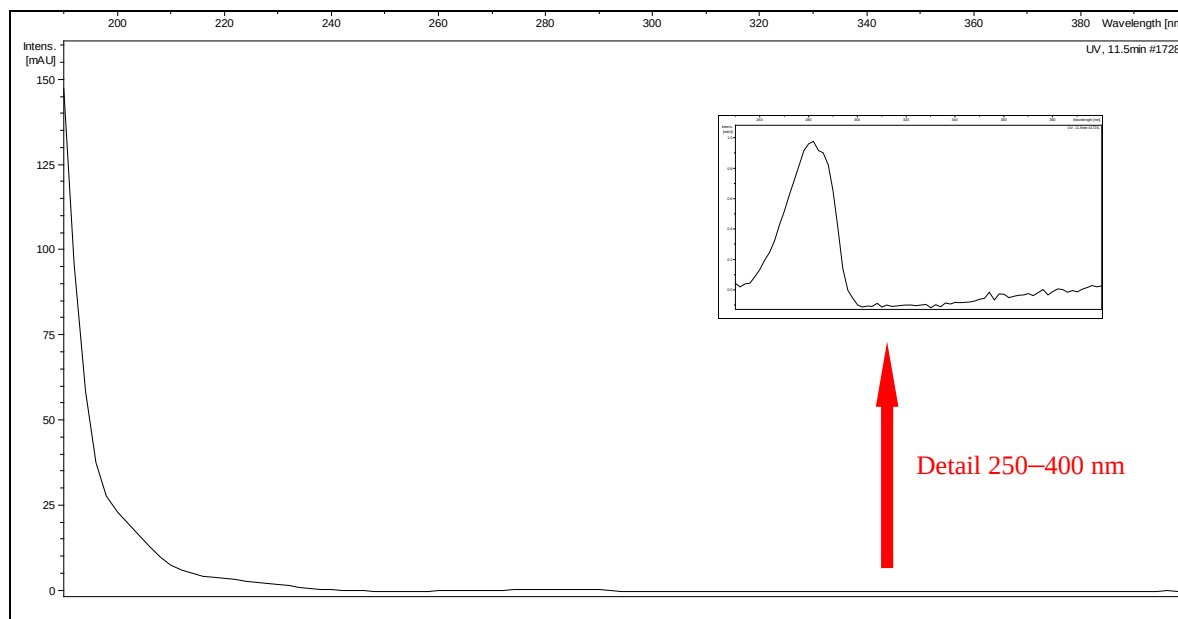
4.3.3.1 Estron

Modelové vzorky vody používané ve fotokatalytických experimentech umožnily stanovení estronu rychlou HPLC metodou v izokratickém uspořádání. V rámci optimalizace doby analýzy byly změřeny retenční časy estronu pro mobilní fázi s obsahem 40, 50, 60 a 70 % acetonitrilu v MQ vodě. Jako nejvhodnější bylo zvoleno složení ACN:MQ = 60:40; retenční čas byl 4,9 min. Jednotlivé EIC jsou zobrazeny na Obr. 22.



Obr. 22: Retenční časy E1 ($1\ 500\ \text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$) při izokratické eluci o různém složení MF

Absorpční spektrum estronu v UV oblasti je uvedeno na Obr. 23. Ve výřezu je zachycen detail spektra pro vlnové délky 250–400 nm, z něhož je patrné, že záření emitované LED diodami v reaktoru by se formou přímé fotolýzy na degradaci estronu podílet nemělo.

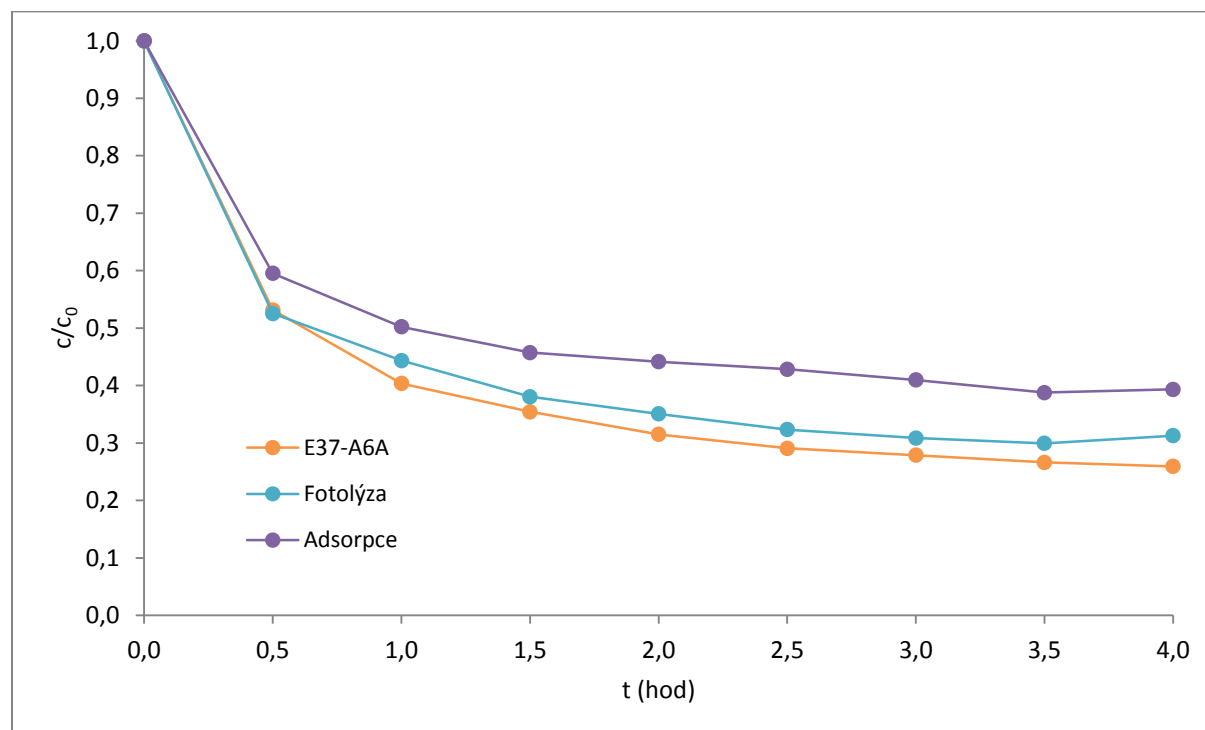


Obr. 23: UV spektrum (190–400 nm) E1 ($10^4\ \text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, podmínky viz kapitola 3.4.3)

Fotokatalytická degradace estronu o počáteční koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ byla monitorována po dobu 4 hod. Získaná data byla shrnuta do Tab. 33 a graficky znázorněna na Obr. 24. Během fotokatalytické oxidace byl zjištěn pokles koncentrace estronu o 74 %. Podobného úbytku bylo však dosaženo i přímou fotolýzou (snížení o 69 %) a adsorpcí (snížení o 61 %). Na základě těchto výsledků lze usoudit na to, že procesem, který měl dominantní vliv na pokles koncentrace, byla ve všech třech případech adsorpce. Tomu odpovídá i skutečnost, že během 10 min ustalování podmínek před započítáním experimentů poklesla koncentrace estronu pokaždé přibližně o 40 %. Z výše uvedených důvodů nebylo možné určit formální rychlostní konstantu fotokatalytického rozkladu estronu (data viz Tab. 33).

Tab. 33: Kinetika fotokatalytického rozkladu estronu ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

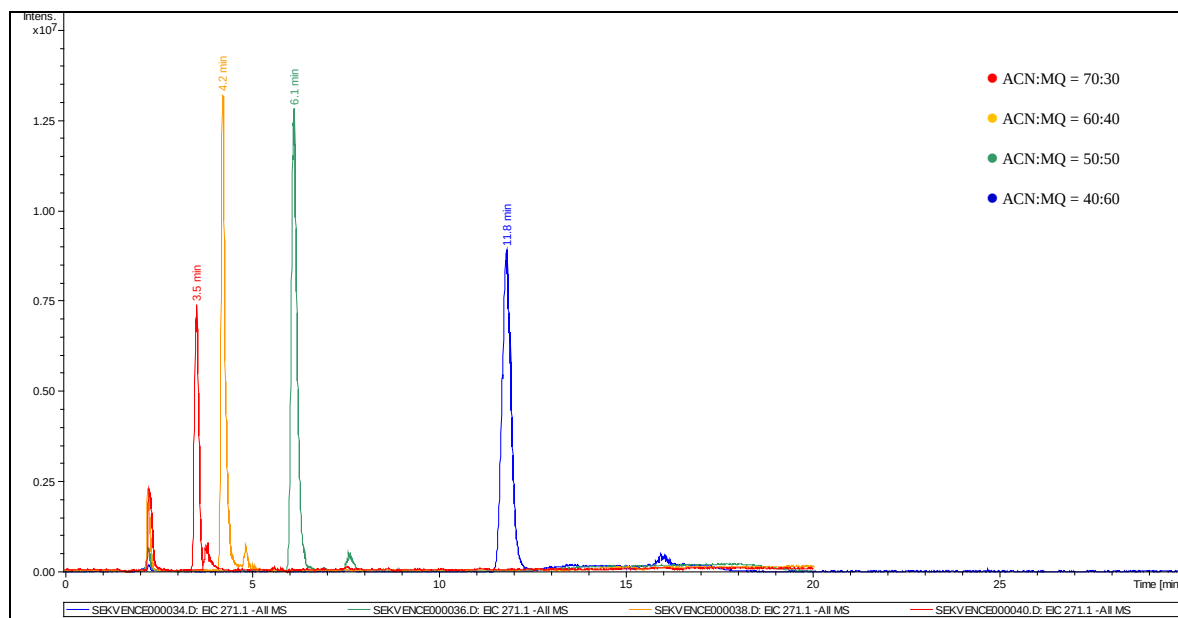
t (hod)	E37-A6A		Fotolýza		Adsorpce	
	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$
0,0	1,000	0,0000	1,000	0,0000	1,000	0,0000
0,5	0,5314	0,6322	0,5253	0,6437	0,5954	0,5185
1,0	0,4035	0,9076	0,4433	0,8134	0,5023	0,6885
1,5	0,3542	1,038	0,3804	0,9665	0,4575	0,7820
2,0	0,3149	1,155	0,3505	1,048	0,4416	0,8173
2,5	0,2907	1,236	0,3232	1,129	0,4283	0,8480
3,0	0,2789	1,277	0,3087	1,175	0,4097	0,8924
3,5	0,2662	1,323	0,2994	1,206	0,3877	0,9476
4,0	0,2593	1,350	0,3129	1,162	0,3934	0,9330



Obr. 24: Kinetika fotokatalytického rozkladu estronu ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$): závislost relativní koncentrace na čase

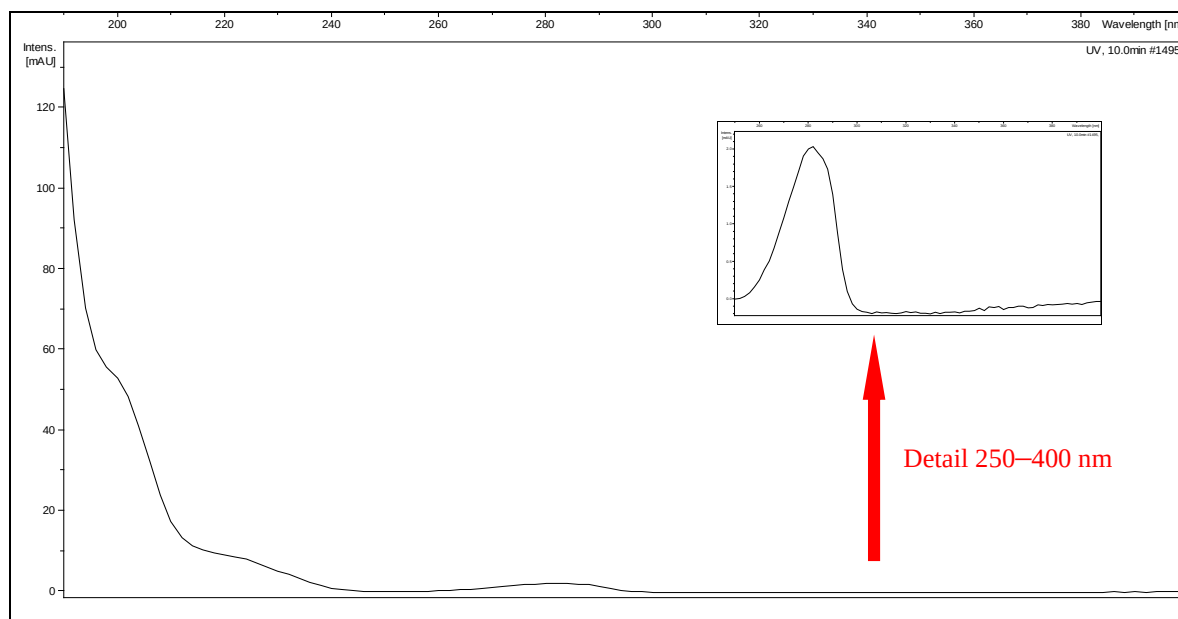
4.3.3.2 Estradiol

Modelové vzorky vody používané ve fotokatalytických experimentech umožnily stanovení estradiolu rychlou HPLC metodou v izokratickém uspořádání. V rámci optimalizace doby analýzy byly změřeny retenční časy estradiolu pro mobilní fázi s obsahem 40, 50, 60 a 70 % acetonitrilu v MQ vodě. Jako nejvhodnější bylo zvoleno složení ACN:MQ = 60:40; retenční čas byl 4,2 min. Jednotlivé EIC jsou zobrazeny na Obr. 25.



Obr. 25: Retenční časy E2 ($1\ 500\ \text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$) při izokratické eluci o různém složení MF

Absorpční spektrum estradiolu v UV oblasti je uvedeno na Obr. 26. Ve výřezu je zachycen detail spektra pro vlnové délky 250–400 nm, z něhož je patrné, že záření emitované LED diodami v reaktoru by se formou přímé fotolýzy na degradaci estradiolu podílet nemělo.

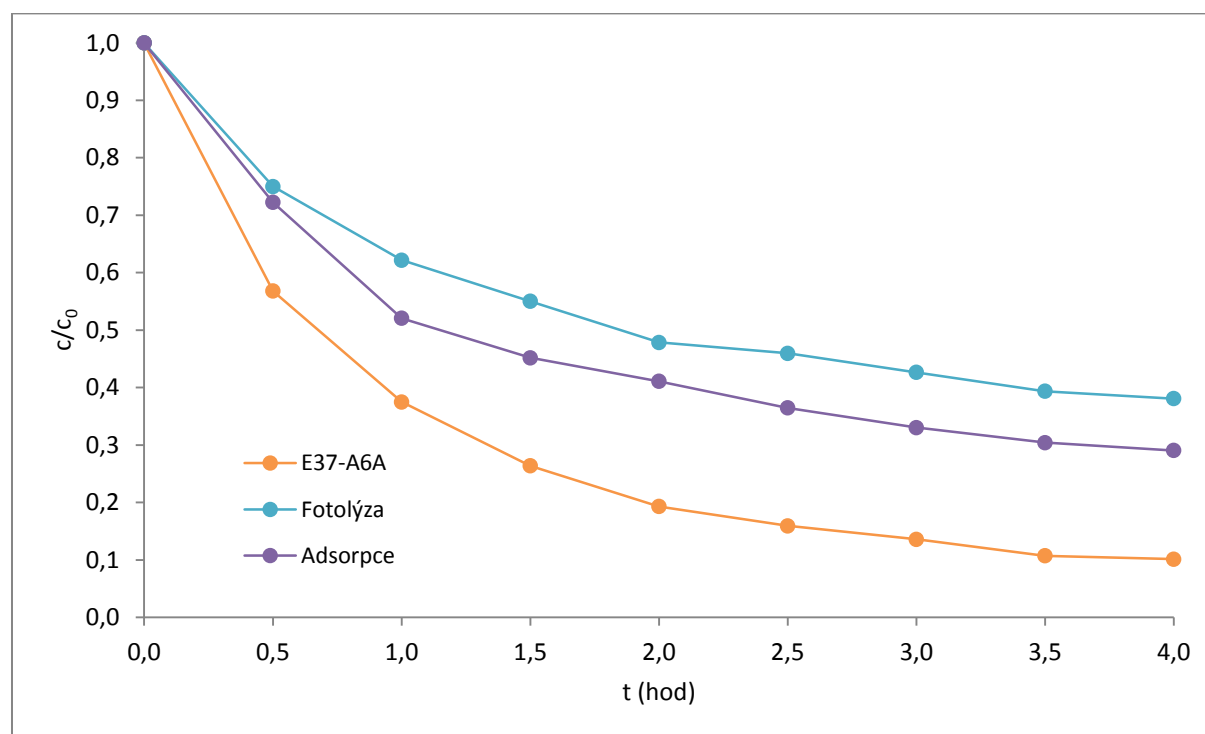


Obr. 26: UV spektrum (190–400 nm) E2 ($10^4\ \text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, podmínky viz kapitola 3.4.3)

Fotokatalytická degradace estradiolu o počáteční koncentraci $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ byla monitorována po dobu 4 hod. Získaná data byla shrnuta do Tab. 34 a graficky znázorněna na Obr. 27. Během fotokatalytické oxidace byl zjištěn pokles koncentrace estradiolu o 90 %. Výrazný koncentrační úbytek byl také pozorován při ověřování vlivu fotolýzy (snížení o 62 %) a adsorpce (snížení o 71 %). Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že u estradiolu je patrný přínos TiO_2 fotokatalýzy pro snížení množství sledované látky, avšak s velkým podílem adsorpce. Dlouhá doba ustavování adsorpční rovnováhy nedovolila určit formální rychlostní konstantu příslušného fotokatalytického rozkladu (data viz Tab. 34). Během 10min ustalování podmínek před započítáním experimentu poklesla koncentrace estradiolu pokaždé přibližně o 30 %.

Tab. 34: Kinetika fotokatalytického rozkladu estradiolu ($1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

t (hod)	E37-A6A		Fotolýza		Adsorpce	
	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$
0,0	1,000	0,0000	1,000	0,0000	1,000	0,0000
0,5	0,5679	0,5657	0,7498	0,2879	0,7222	0,3254
1,0	0,3750	0,9807	0,6217	0,4753	0,5206	0,6527
1,5	0,2638	1,333	0,5501	0,5977	0,4517	0,7947
2,0	0,1930	1,645	0,4784	0,7372	0,4110	0,8892
2,5	0,1592	1,837	0,4595	0,7775	0,3647	1,0087
3,0	0,1359	1,996	0,4263	0,8525	0,3304	1,107
3,5	0,1072	2,233	0,3935	0,9328	0,3041	1,190
4,0	0,1012	2,290	0,3807	0,9658	0,2906	1,236

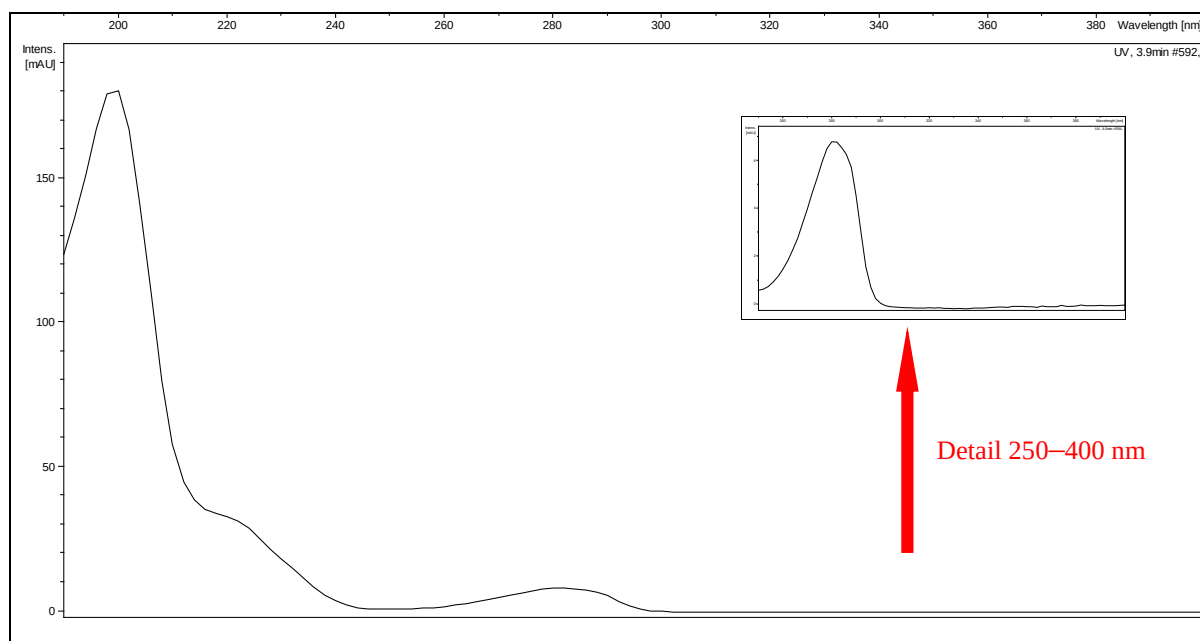


Obr. 27: Kinetika fotokatalytického rozkladu estradiolu ($1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$): závislost relativní koncentrace na čase

4.3.3.3 Estriol

Modelové vzorky vody používané ve fotokatalytických experimentech umožnily stanovení estriolu rychlou HPLC metodou v izokratickém uspořádání. Složení mobilní fáze bylo ACN:MQ = 40:60; retenční čas estriolu 3,8 min.

Absorpční spektrum estriolu v UV oblasti je uvedeno na Obr. 28. Ve výřezu je zachycen detail spektra pro vlnové délky 250–400 nm, ze kterého je patrné, že záření emitované LED diodami v reaktoru by se formou přímé fotolýzy na degradaci estriolu podílet nemělo.



Obr. 28: UV spektrum (190–400 nm) E3 ($10^4 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, podmínky viz kapitola 3.4.3)

Fotokatalytická degradace estriolu o počáteční koncentraci $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ byla monitorována po dobu 4 hod. Získaná data byla shrnuta do Tab. 35 a graficky znázorněna na Obr. 29. Během fotokatalytické oxidace byl zjištěn pokles koncentrace estriolu o 89 %. Na tomto úbytku se vůbec žádnou měrou nepodílela ani fotolýza, ani adsorpce, jak je patrné z Obr. 29 (ke snížení koncentrace nedošlo ani během 10 min ustalování podmínek před zahájením experimentů).

Zde je třeba říci, že tímto se estriol jednoznačně odlišoval od ostatních sledovaných hormonů, z nichž všechny vykazovaly výrazný až dominantní vliv adsorpce na pokles koncentrace. Pravděpodobným vysvětlením je vyšší rozpustnost estriolu ve vodě ve srovnání s ostatními zájmovými látkami.

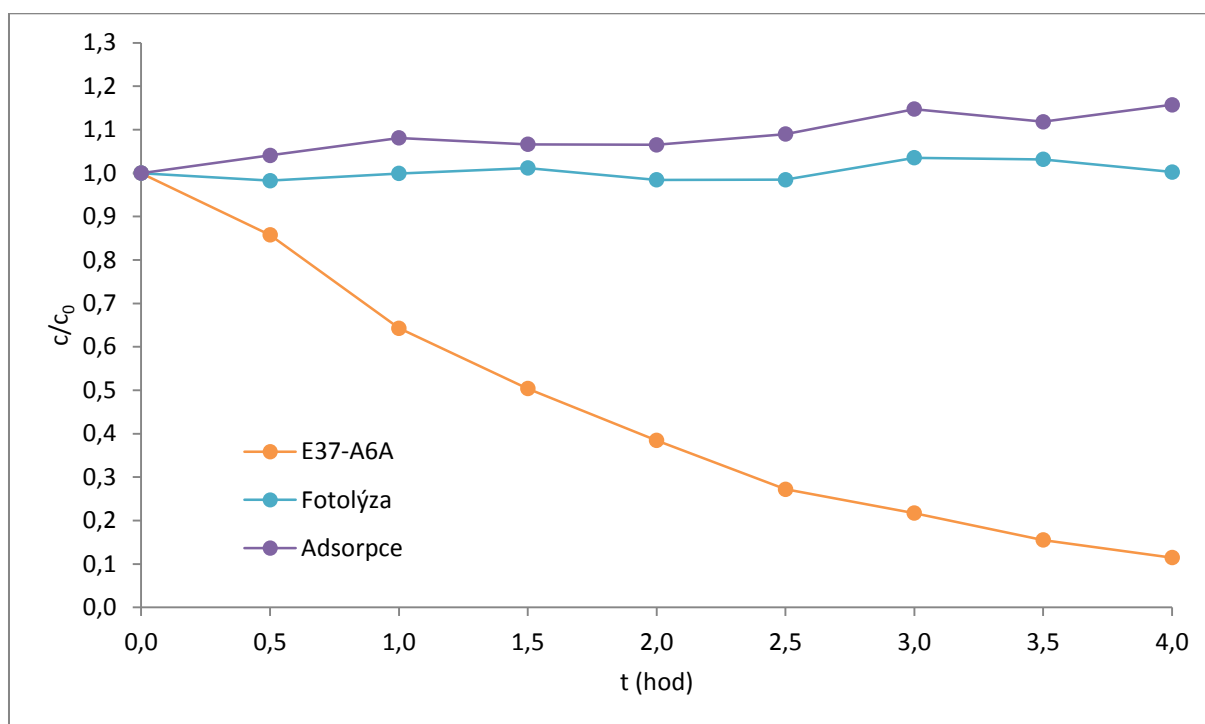
Nulový podíl fotolýzy a adsorpce umožnil stanovení formální rychlostní konstanty fotokatalytického rozkladu estriolu. Grafické určení konstanty je znázorněno na Obr. 30. Konstanta odpovídá směrnici dané přímkou a její hodnota je $0,5527 \text{ hod}^{-1}$.

S ohledem na výše zmíněné vlastnosti estriolu byl proveden další experiment k určení kinetiky fotokatalytického rozkladu, tentokrát na koncentrační hladině $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Proces byl monitorován opět po dobu 4 hod a příslušná data jsou shrnuta v Tab. 36 a graficky znázorněna na Obr. 31. Během fotokatalytické oxidace byl zjištěn pokles koncentrace estriolu o 54 %. Podíl fotolýzy i adsorpce byl opět nulový, včetně nulového úbytku koncentrace během 10 min ustalování podmínek. Grafické určení formální rychlostní konstanty je zachyceno na Obr. 32. Její hodnota byla $0,1929 \text{ hod}^{-1}$.

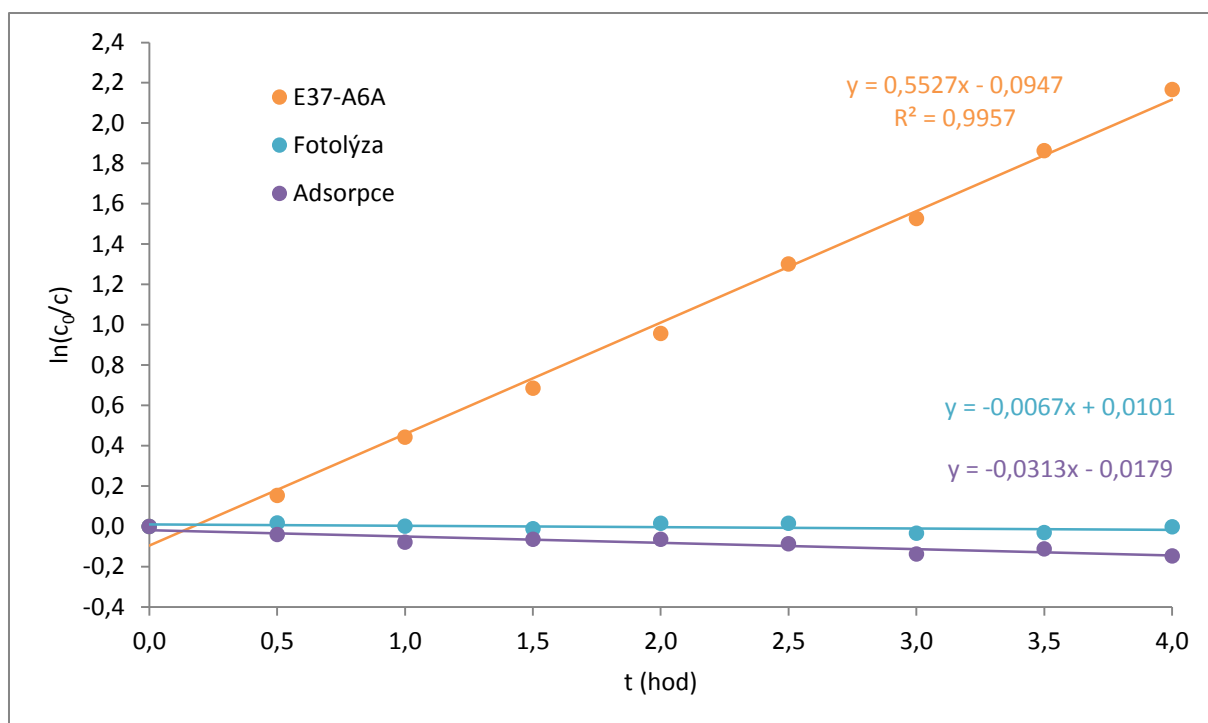
Porovnáním hodnot procentuálních úbytků a formálních rychlostních konstant bylo zjištěno, že se zvyšující se koncentrací degradované látky probíhá rozklad pomaleji. Při 5násobném zvětšení počáteční koncentrace poklesla hodnota formální rychlostní konstanty téměř na třetinu.

Tab. 35: Kinetika fotokatalytického rozkladu estriolu o koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

t (hod)	E37-A6A		Fotolýza		Adsorpce	
	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$
0,0	1,000	0,0000	1,000	0,00000	1,000	0,00000
0,5	0,8576	0,1536	0,9824	0,01780	1,041	-0,04000
1,0	0,6425	0,4423	0,999	0,001073	1,081	-0,07764
1,5	0,5036	0,6859	1,011	-0,01143	1,066	-0,06401
2,0	0,3844	0,9561	0,9845	0,01564	1,065	-0,06313
2,5	0,2721	1,302	0,9849	0,01524	1,090	-0,08587
3,0	0,2172	1,527	1,035	-0,03452	1,147	-0,1372
3,5	0,1552	1,863	1,031	-0,03095	1,118	-0,1116
4,0	0,1145	2,167	1,003	-0,002590	1,157	-0,1461



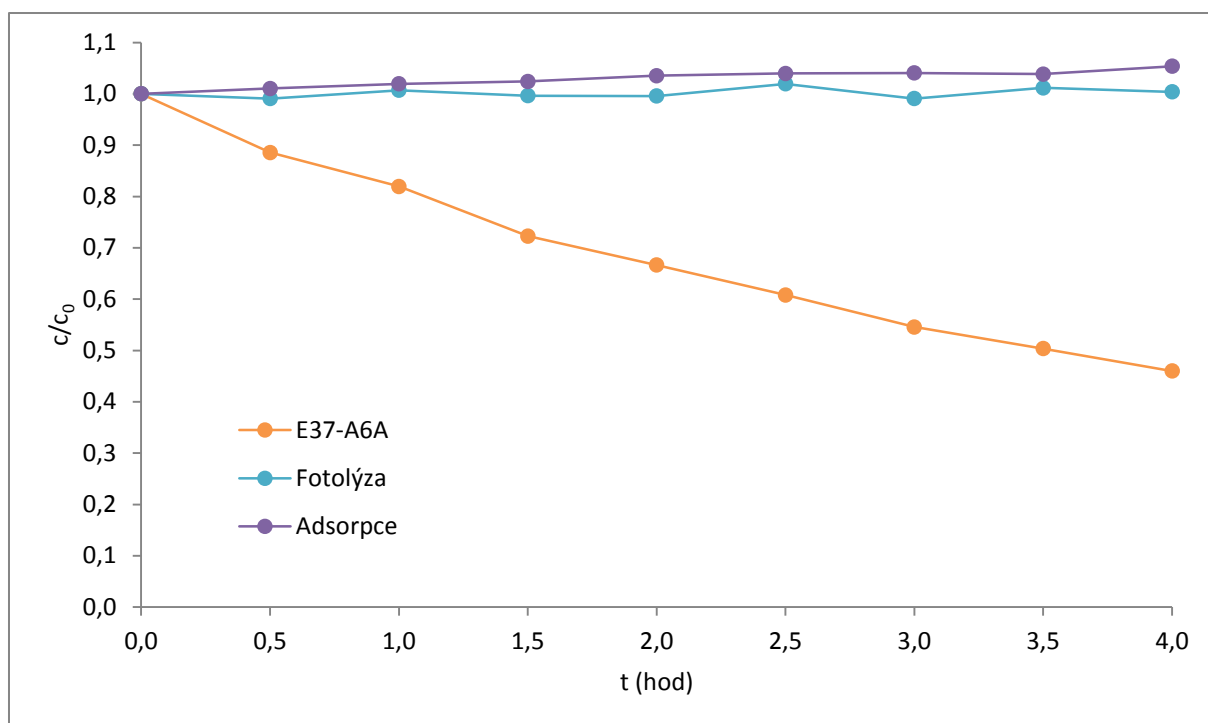
Obr. 29: Kinetika fotokatalytického rozkladu estriolu o koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$: závislost relativní koncentrace na čase



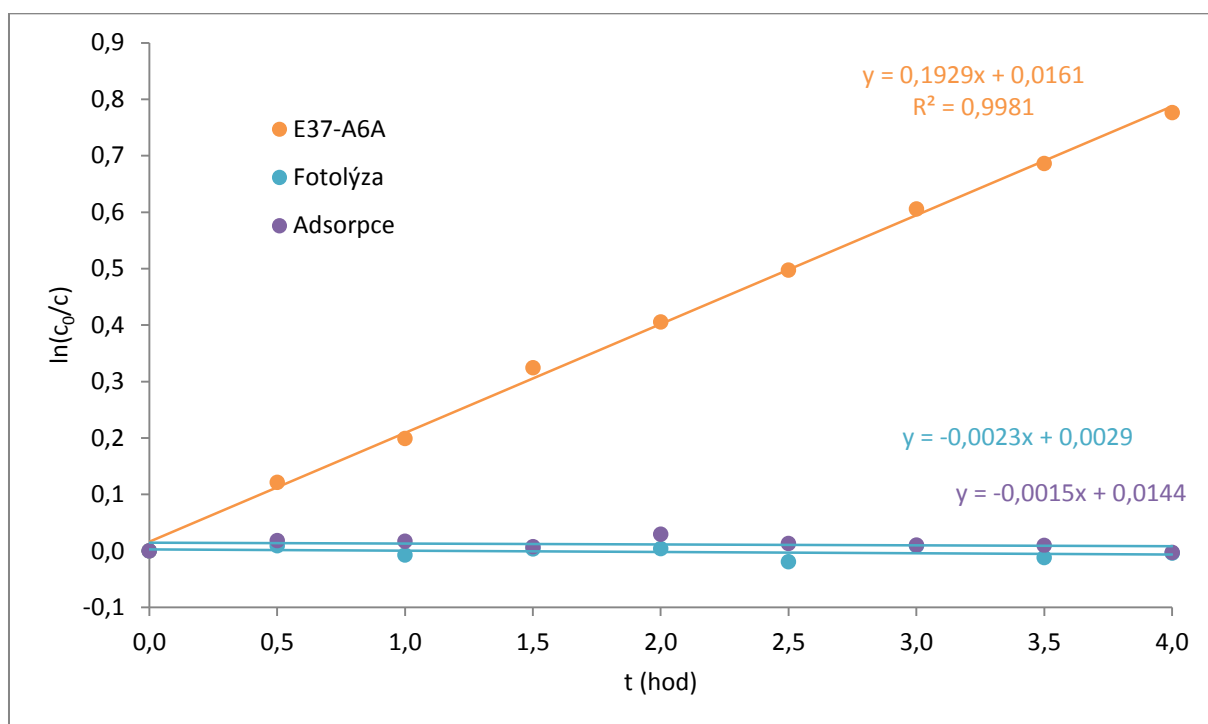
Obr. 30: Kinetika fotokatalytického rozkladu estriolu o koncentraci 1 mg·l⁻¹: závislost $\ln(c_0/c)$ na t

Tab. 36: Kinetika fotokatalytického rozkladu estriolu o koncentraci 5 mg·l⁻¹

t (hod)	E37-A6A		Fotolýza		Adsorpce	
	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$
0,0	1,000	0,0000	1,000	0,000000	1,000	0,00000
0,5	0,8855	0,1216	0,9908	0,009277	0,9821	0,01805
1,0	0,8194	0,1992	1,007	-0,007024	0,9829	0,01728
1,5	0,7229	0,3245	0,996	0,003706	0,9924	0,007614
2,0	0,6665	0,4057	0,996	0,004424	0,9708	0,02964
2,5	0,6082	0,4973	1,020	-0,01934	0,9870	0,01306
3,0	0,5457	0,6057	0,9908	0,009213	0,9899	0,01014
3,5	0,5035	0,6862	1,012	-0,01155	0,9902	0,009890
4,0	0,4600	0,7765	1,004	-0,003908	1,003	-0,002929



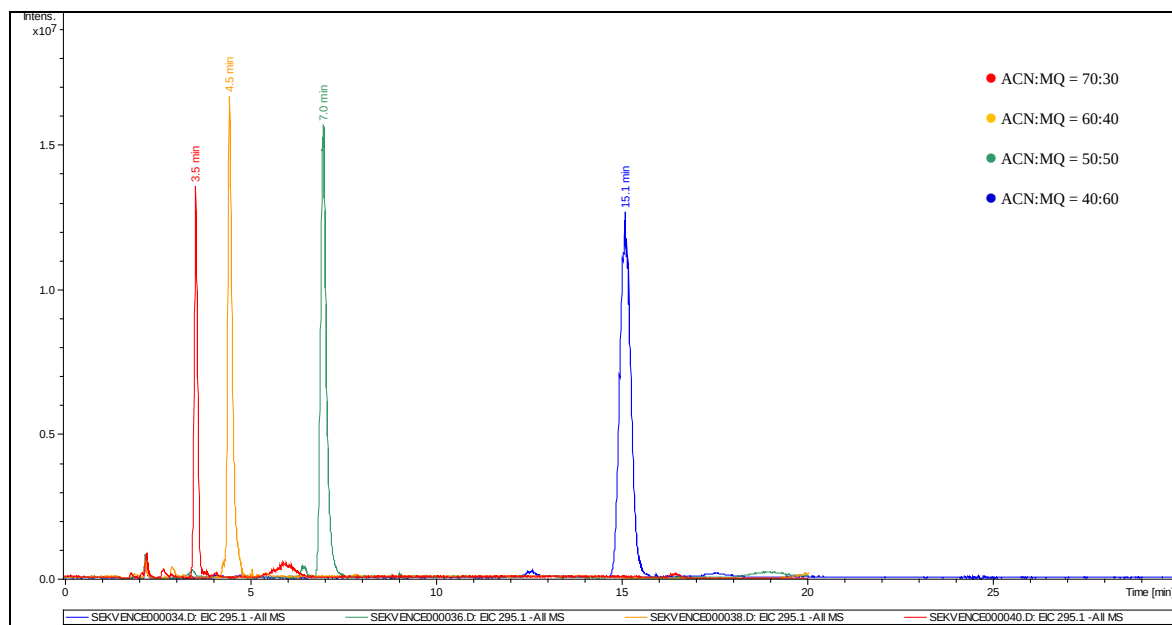
Obr. 31: Kinetika fotokatalytického rozkladu estriolu o koncentraci $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$: závislost relativní koncentrace na čase



Obr. 32: Kinetika fotokatalytického rozkladu estriolu o koncentraci $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$: závislost $\ln(c_0/c)$ na t

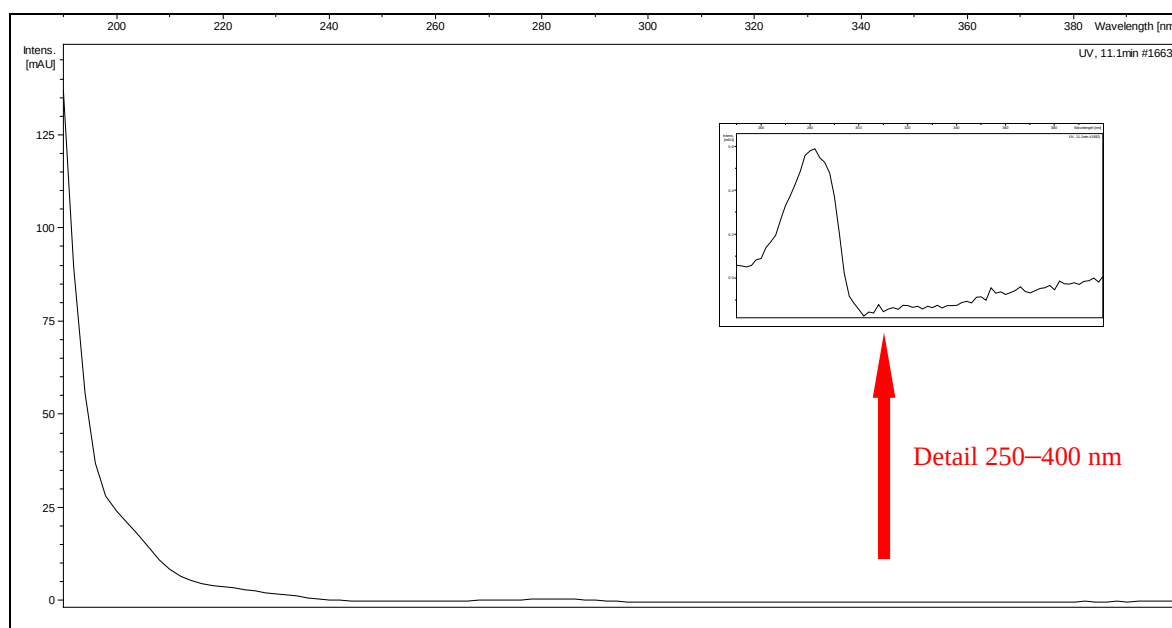
4.3.3.4 Ethinylestradiol

Modelové vzorky vody používané ve fotokatalytických experimentech umožnily stanovení ethinylestradiolu rychlou HPLC metodou v izokratickém uspořádání. V rámci optimalizace doby analýzy byly změřeny retenční časy EE2 pro mobilní fázi s obsahem 40, 50, 60 a 70 % acetonitrilu v MQ vodě. Jako nejvhodnější bylo zvoleno složení ACN:MQ = 60:40; retenční čas byl 4,5 min. Jednotlivé EIC jsou zobrazeny na Obr. 33.



Obr. 33: Retenční časy EE2 ($1\ 500\ \text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$) při izokratické eluci o různém složení MF

Absorpční spektrum ethinylestradiolu v UV oblasti je uvedeno na Obr. 34. Ve výřezu je zachycen detail spektra pro vlnové délky 250–400 nm, z něhož je patrné, že záření emitované LED diodami v reaktoru by se formou přímé fotolýzy na degradaci EE2 podílet nemělo.

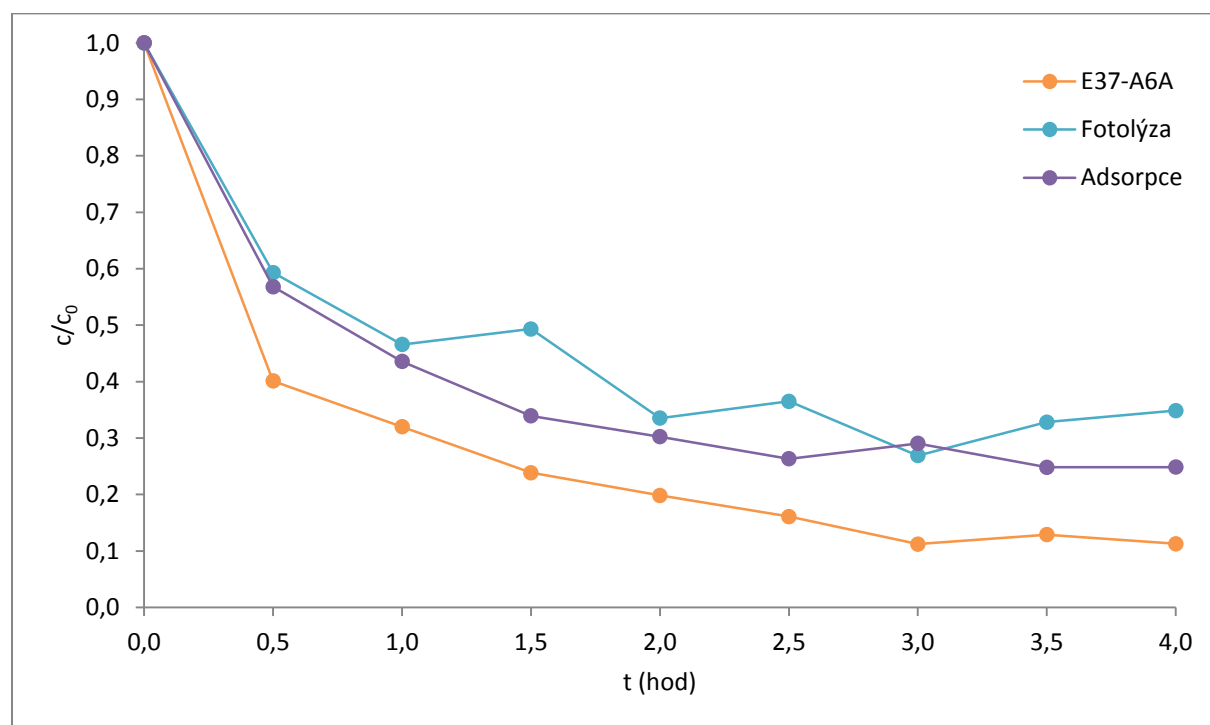


Obr. 34: UV spektrum (190–400 nm) EE2 ($10^4\ \text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, podmínky viz kapitola 3.4.3)

Fotokatalytická degradace ethinylestradiolu o počáteční koncentraci $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ byla monitorována po dobu 4 hod. Získaná data byla shrnuta do Tab. 37 a graficky znázorněna na Obr. 35. Během fotokatalytické oxidace byl zjištěn pokles koncentrace ethinylestradiolu o 89 %. Výrazný koncentrační úbytek byl taktéž pozorován při ověřování vlivu fotolýzy (snížení o 65 %) a adsorpce (snížení o 75 %). Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že u ethinylestradiolu je patrný přínos TiO_2 fotokatalýzy pro snížení množství sledované látky, avšak s velkým podílem adsorpce. Dlouhá doba ustavování adsorpční rovnováhy nedovolila určit formální rychlostní konstantu příslušného fotokatalytického rozkladu (data viz Tab. 37). Během 10min ustavování podmínek před započítáním experimentu poklesla koncentrace ethinylestradiolu pokaždé přibližně o 40 %.

Tab. 37: Kinetika fotokatalytického rozkladu ethinylestradiolu ($1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

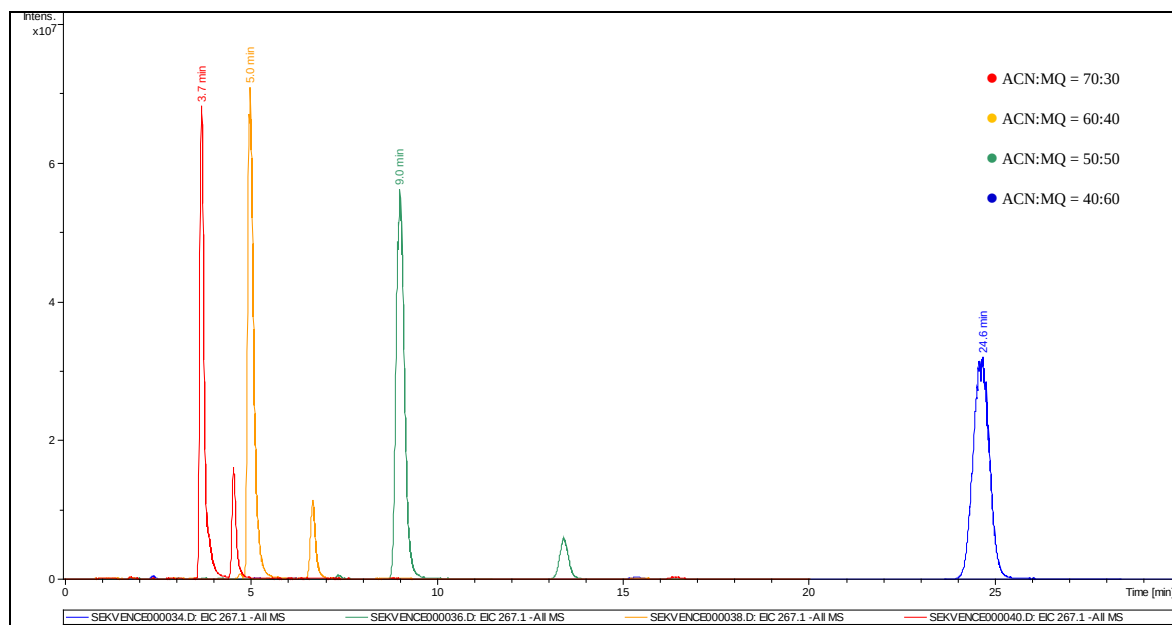
t (hod)	E37-A6A		Fotolýza		Adsorpce	
	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$
0,0	1,000	0,0000	1,000	0,0000	1,000	0,0000
0,5	0,4010	0,9138	0,5930	0,5226	0,5680	0,5656
1,0	0,3201	1,139	0,4658	0,7640	0,4356	0,8310
1,5	0,2388	1,432	0,4932	0,7068	0,3394	1,080
2,0	0,1983	1,618	0,3353	1,093	0,3025	1,196
2,5	0,1611	1,826	0,3651	1,007	0,2633	1,335
3,0	0,1122	2,188	0,2689	1,313	0,2907	1,236
3,5	0,1291	2,047	0,3283	1,114	0,2482	1,393
4,0	0,1127	2,183	0,3487	1,054	0,2485	1,392



Obr. 35: Kinetika fotokatalytického rozkladu ethinylestradiolu ($1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$): závislost relativní koncentrace na čase

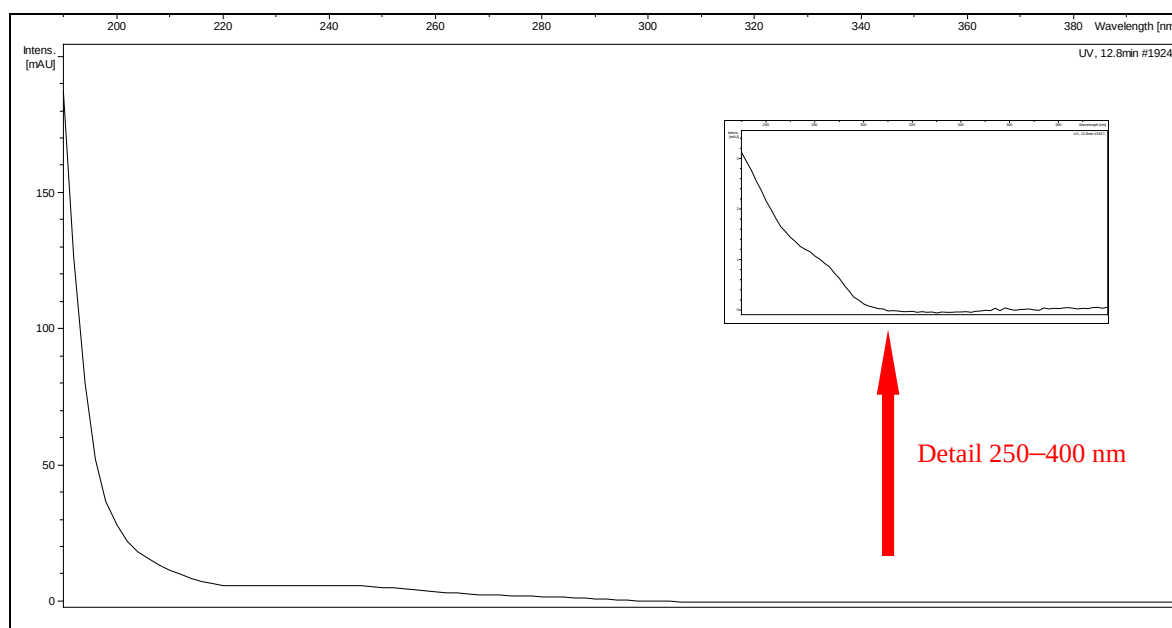
4.3.3.5 Diethylstilbestrol

Modelové vzorky vody používané ve fotokatalytických experimentech umožnily stanovení diethylstilbestrolu rychlou HPLC metodou v izokratickém uspořádání. V rámci optimalizace doby analýzy byly změřeny retenční časy DES pro mobilní fázi s obsahem 40, 50, 60 a 70 % acetonitrilu v MQ vodě. Jako nejvhodnější bylo zvoleno složení ACN:MQ = 60:40; retenční čas byl 5,0 min. Jednotlivé EIC jsou zobrazeny na Obr. 36.



Obr. 36: Retenční časy DES ($1\,500\,\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$) při izokratické eluci o různém složení MF

Absorpční spektrum diethylstilbestrolu v UV oblasti je uvedeno na Obr. 37. Ve výřezu je zachycen detail spektra pro vlnové délky 250–400 nm, z něhož je patrné, že záření emitované LED diodami v reaktoru by se formou přímé fotolýzy na degradaci DES podílet nemělo.

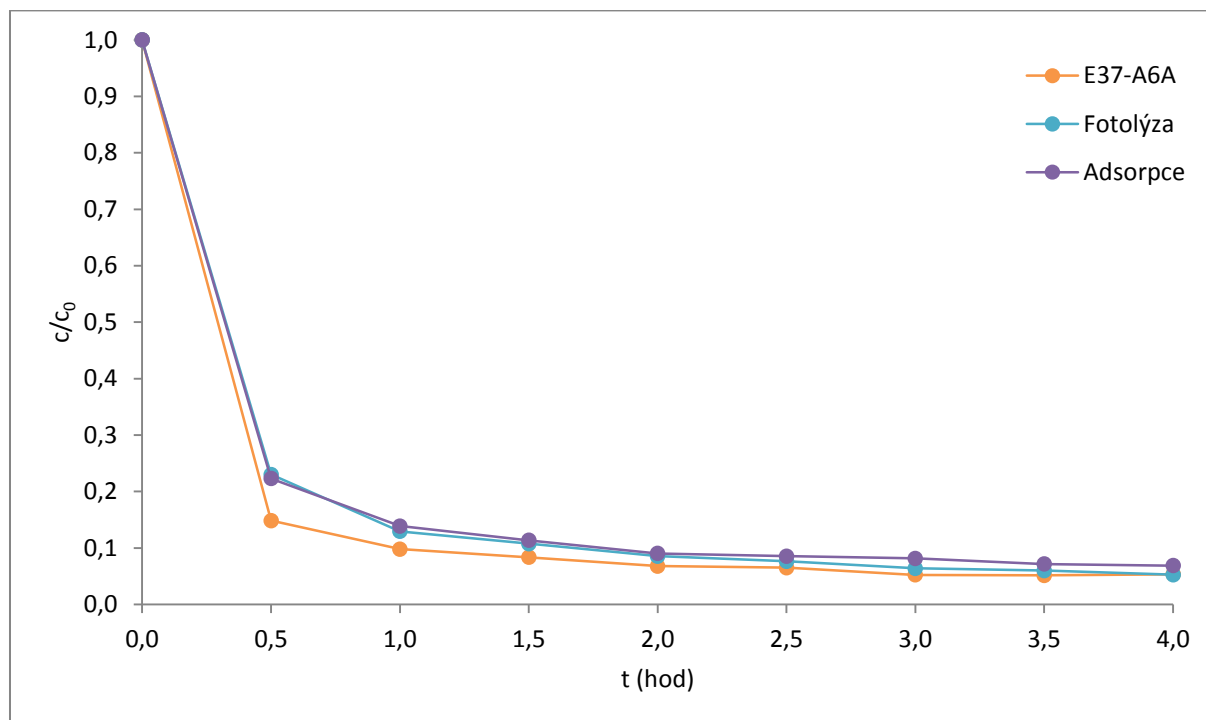


Obr. 37: UV spektrum (190–400 nm) DES ($10^4\,\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, podmínky viz kapitola 3.4.3)

Fotokatalytická degradace diethylstilbestrolu o počáteční koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ byla monitorována po dobu 4 hod. Získaná data byla shrnuta do Tab. 38 a graficky znázorněna na Obr. 38. Během fotokatalytické oxidace byl zjištěn pokles koncentrace diethylstilbestrolu o 95 %. Totožného úbytku bylo však dosaženo i přímou fotolýzou (snížení o 95 %) a adsorpcí (snížení o 93 %). Pokles koncentrace byl ve všech třech případech značně rychlý – po půl hodině zůstalo v roztoku pokaždé přibližně 20 % z počáteční hodnoty. Rovněž koncentrační úbytek během 10 min ustalování podmínek před započítáním experimentů byl velmi znatelný, pokaždé činil přibližně 70 %. Na základě těchto výsledků lze usoudit, že procesem, který měl dominantní vliv na snížení koncentrace, byla adsorpce. Výše uvedené důvody znemožnily určení formální rychlostní konstanty fotokatalytického rozkladu diethylstilbestrolu (data viz Tab. 38).

Tab. 38: Kinetika fotokatalytického rozkladu diethylstilbestrolu ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

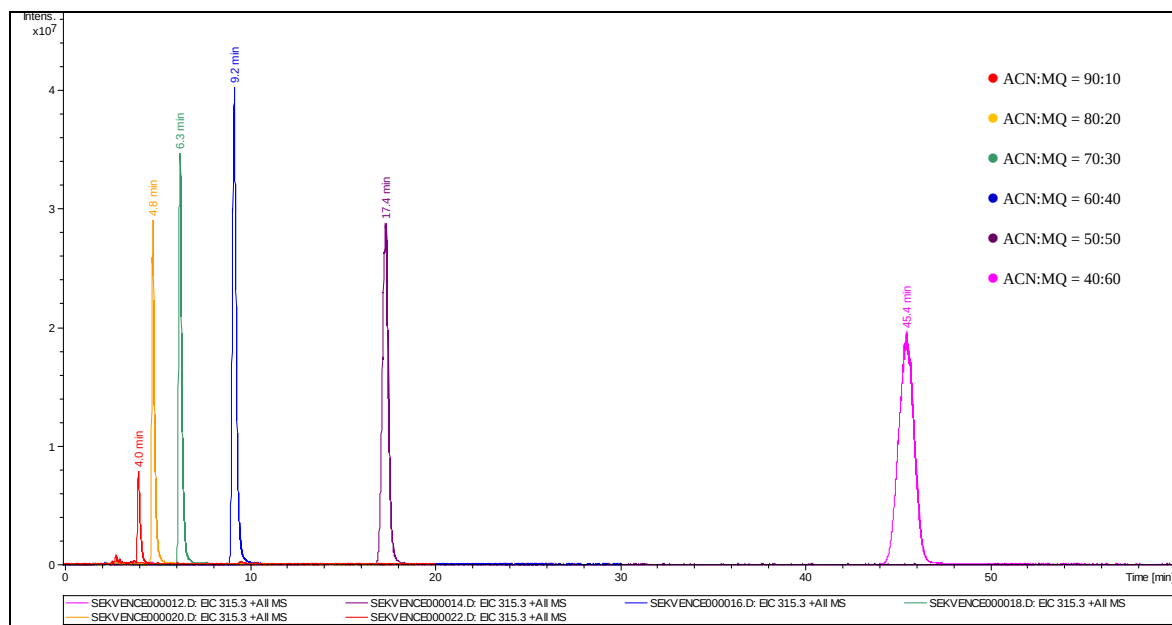
t (hod)	E37-A6A		Fotolýza		Adsorpce	
	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$
0,0	1,000	0,000	1,000	0,000	1,000	0,000
0,5	0,1484	1,908	0,2303	1,468	0,2230	1,500
1,0	0,0980	2,323	0,1294	2,045	0,1389	1,974
1,5	0,08354	2,482	0,1076	2,229	0,1135	2,176
2,0	0,06804	2,688	0,08545	2,460	0,0905	2,403
2,5	0,06511	2,732	0,07648	2,571	0,0855	2,459
3,0	0,05237	2,950	0,06397	2,749	0,0816	2,506
3,5	0,05165	2,963	0,06015	2,811	0,0717	2,636
4,0	0,05347	2,929	0,05261	2,945	0,0688	2,677



Obr. 38: Kinetika fotokatalytického rozkladu diethylstilbestrolu ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$): závislost relativní koncentrace na čase

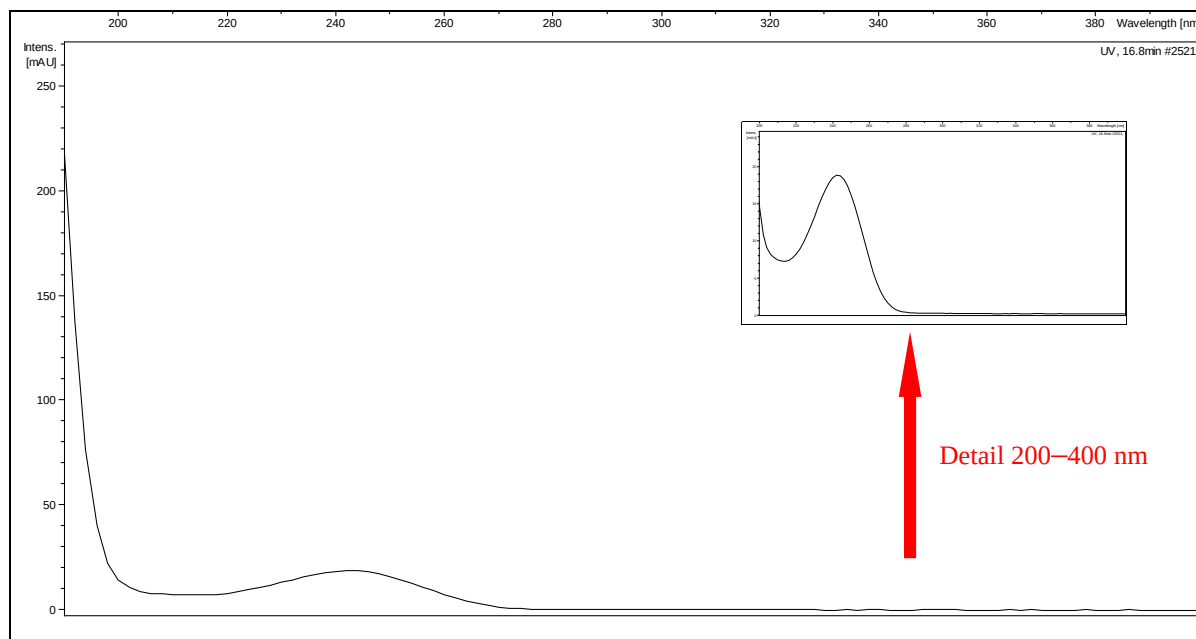
4.3.3.6 Progesteron

Modelové vzorky vody používané ve fotokatalytických experimentech umožnily stanovení PROG rychlou HPLC metodou v izokratickém uspořádání. V rámci optimalizace doby analýzy byly změřeny retenční časy PROG pro mobilní fázi s obsahem 40, 50, 60, 70, 80 a 90 % acetonitrilu v MQ vodě. Jako nejvhodnější bylo zvoleno složení ACN:MQ = 80:20; retenční čas byl 4,8 min. Jednotlivé EIC jsou zobrazeny na Obr. 39.



Obr. 39: Retenční časy PROG ($1\ 500\ \text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$) při izokratické eluci o různém složení MF

Absorpční spektrum progesteronu v UV oblasti je uvedeno na Obr. 40. Ve výřezu je zachycen detail spektra pro vlnové délky 200–400 nm, z něhož je patrné, že záření emitované LED diodami v reaktoru by se formou přímé fotolýzy na degradaci PROG podílet nemělo.

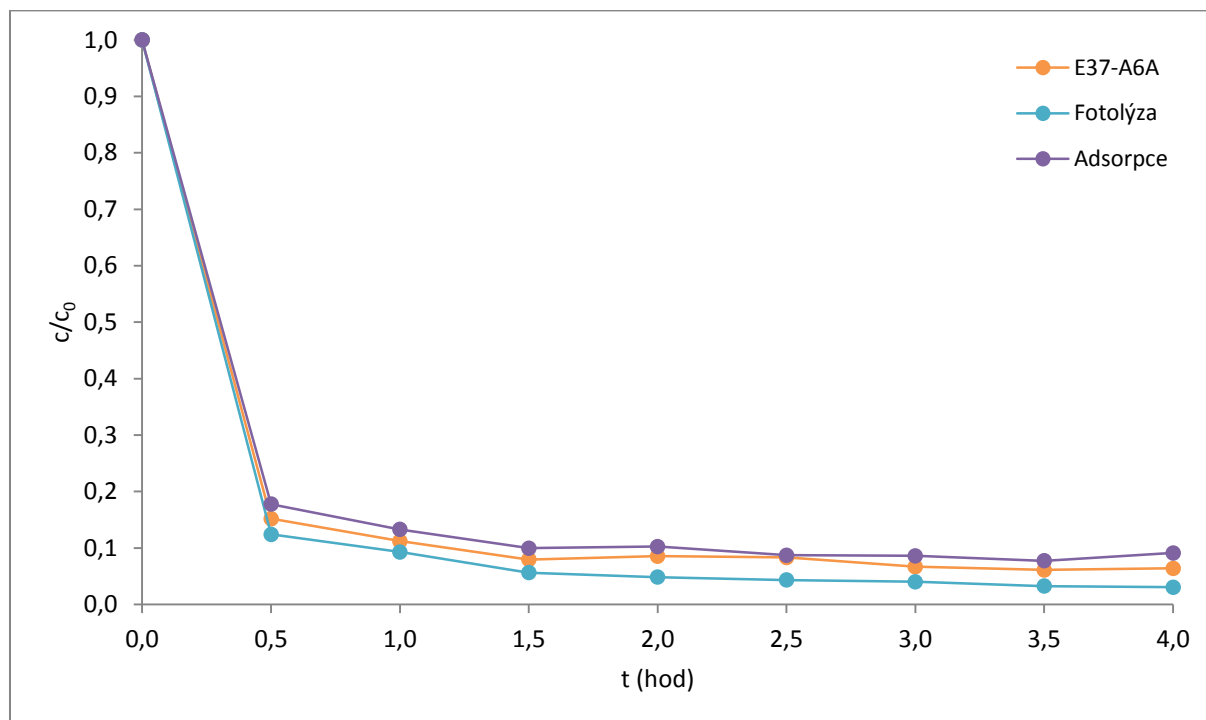


Obr. 40: UV spektrum (190–400 nm) PROG ($10^4\ \text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, podmínky viz kapitola 3.4.3)

Fotokatalytická degradace progesteronu o počáteční koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ byla monitorována po dobu 4 hod. Získaná data byla shrnuta do Tab. 39 a graficky znázorněna na Obr. 41. Během fotokatalytické oxidace byl zjištěn pokles koncentrace progesteronu o 94 %. Totožného úbytku bylo však dosaženo i přímou fotolýzou (snížení o 97 %) a adsorpcí (snížení o 91 %). Pokles koncentrace byl ve všech třech případech značně rychlý – po půl hodině zůstalo v roztoku pokaždé přibližně 15 % z počáteční hodnoty. Rovněž koncentrační úbytek během 10 min ustalování podmínek před započítáním experimentů byl velmi znatelný, pokaždé činil přibližně 60–80 %. Na základě těchto výsledků lze usoudit na to, že procesem, který měl dominantní vliv na snížení koncentrace, byla adsorpce. Výše uvedené důvody znemožnily určení formální rychlostní konstanty fotokatalytického rozkladu progesteronu (data viz Tab. 39).

Tab. 39: Kinetika fotokatalytického rozkladu progesteronu ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

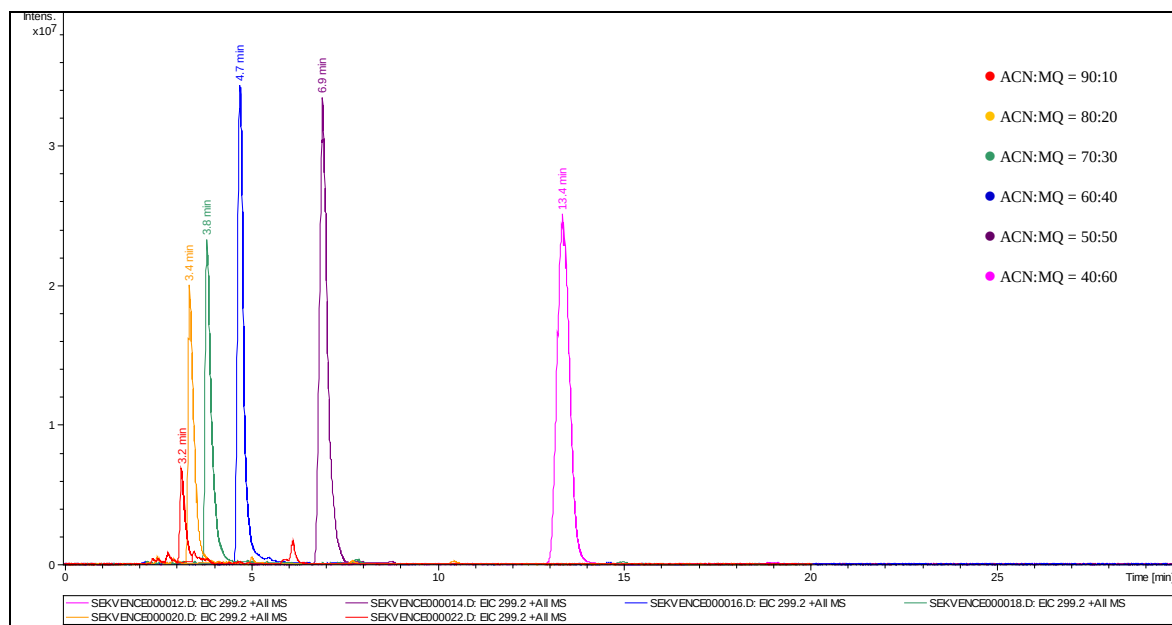
t (hod)	E37-A6A		Fotolýza		Adsorpce	
	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$
0,0	1,000	0,000	1,000	0,000	1,000	0,000
0,5	0,1518	1,885	0,1242	2,086	0,1778	1,727
1,0	0,1121	2,188	0,0930	2,375	0,1328	2,019
1,5	0,07975	2,529	0,0563	2,877	0,0998	2,305
2,0	0,08571	2,457	0,0483	3,030	0,1026	2,277
2,5	0,08329	2,485	0,0434	3,137	0,08737	2,438
3,0	0,06676	2,707	0,0404	3,210	0,08612	2,452
3,5	0,06123	2,793	0,0326	3,424	0,07749	2,558
4,0	0,06402	2,749	0,0307	3,484	0,09133	2,393



Obr. 41: Kinetika fotokatalytického rozkladu progesteronu ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$): závislost relativní koncentrace na čase

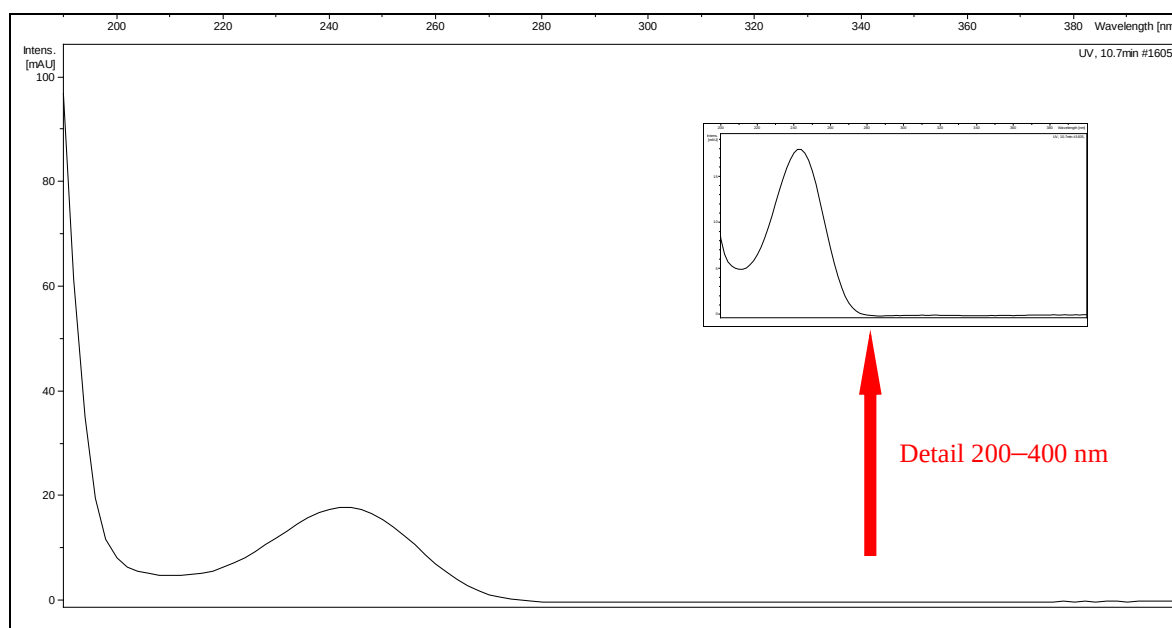
4.3.3.7 Norethindron

Modelové vzorky vody používané ve fotokatalytických experimentech umožnily stanovení NOR rychlou HPLC metodou v izokratickém uspořádání. V rámci optimalizace doby analýzy byly změřeny retenční časy NOR pro mobilní fázi s obsahem 40, 50, 60, 70, 80 a 90 % acetonitrilu v MQ vodě. Jako nejvhodnější bylo zvoleno složení ACN:MQ = 60:40; retenční čas byl 4,7 min. Jednotlivé EIC jsou zobrazeny na Obr. 42.



Obr. 42: Retenční časy NOR ($1\,500\,\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$) při izokratické eluci o různém složení MF

Absorpční spektrum norethindronu v UV oblasti je uvedeno na Obr. 43. Ve výřezu je zachycen detail spektra pro vlnové délky 200–400 nm, z něhož je patrné, že záření emitované LED diodami v reaktoru by se formou přímé fotolýzy na degradaci NOR podílet nemělo.



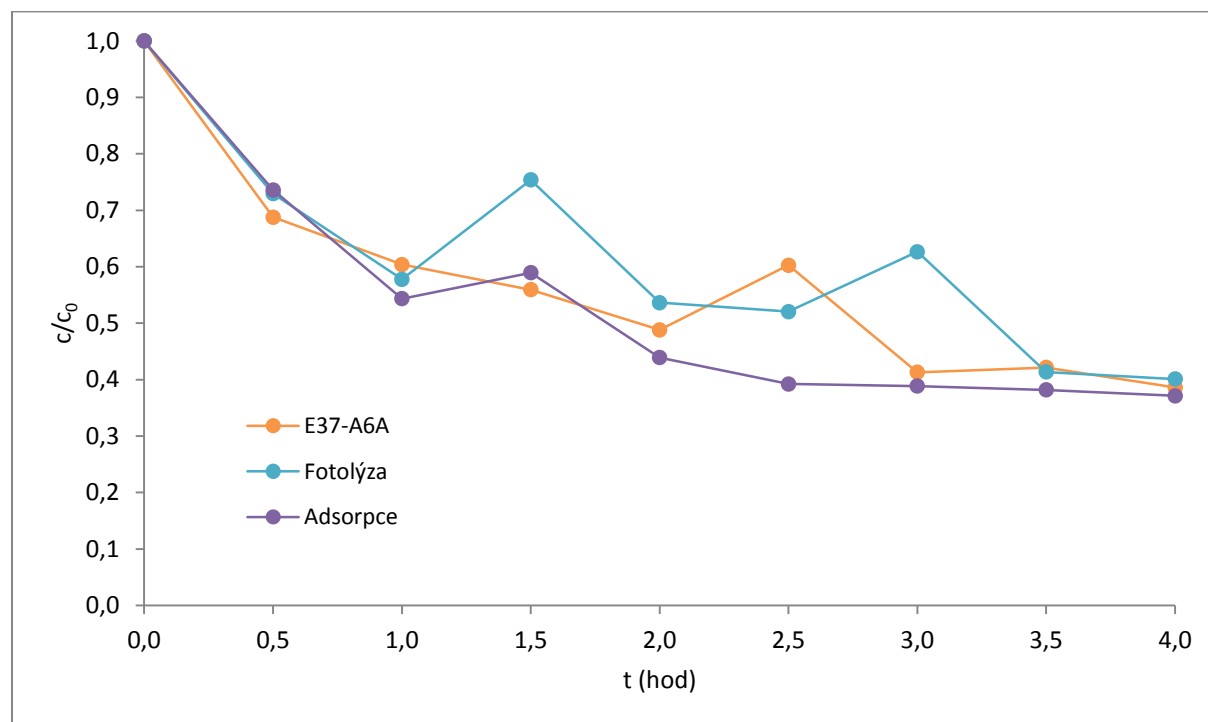
Obr. 43: UV spektrum (190–400 nm) NOR ($10^4\,\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, podmínky viz kapitola 3.4.3)

Fotokatalytická degradace norethindronu o počáteční koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ byla monitorována po dobu 4 hod. Získaná data byla shrnuta do Tab. 40 a graficky znázorněna na Obr. 44. Během fotokatalytické oxidace byl zjištěn pokles koncentrace norethindronu o 61 %. Totožného úbytku bylo však dosaženo i přímou fotolýzou (snížení o 60 %) a adsorpcí (snížení o 63 %). Na základě těchto výsledků lze usoudit, že procesem, který měl dominantní vliv na pokles koncentrace, byla ve všech třech případech adsorpce. Tomu odpovídá i skutečnost, že během 10 min ustalování podmínek před započítáním experimentu poklesla koncentrace norethindronu pokaždé přibližně o 10–30 %. Z výše uvedených důvodů nebylo možné určit formální rychlostní konstantu fotokatalytického rozkladu norethindronu (data viz Tab. 40).

Tab. 40: Kinetika fotokatalytického rozkladu norethindronu ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

t (hod)	E37-A6A		Fotolýza		Adsorpce	
	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$	c/c_0	$\ln(c_0/c)$
0,0	1,000	0,0000	1,000	0,0000	1,000	0,0000
0,5	0,6878	0,3743	0,7294	0,3155	0,7359	0,3067
1,0	0,6037	0,5046	0,5779	0,5484	0,5436	0,6096
1,5	0,5592	0,5813	0,7537	0,2828	0,5893	0,5288
2,0	0,4881	0,7173	0,5363	0,6230	0,4392	0,8227
2,5	0,6028	0,5062	0,5204	0,6531	0,3924	0,9355
3,0	0,4132	0,8839	0,6264	0,4678	0,3886	0,9452
3,5	0,4214	0,8642	0,4136	0,8828	0,3818	0,9628
4,0	0,3862	0,9514	0,4011	0,9135	0,3712	0,9909

*Data byla naměřena metodou pro simultánní stanovení ženských pohlavních hormonů (kapitola 3.4.3).



Obr. 44: Kinetika fotokatalytického rozkladu norethindronu ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$): závislost relativní koncentrace na čase

4.3.3.8 Shrnutí

Všechny sledované látky, s výjimkou estriolu, vykázaly v daném systému velmi výrazný sklon k adsorpci. U čtyř analytů (E1, DES, PROG a NOR) byly zjištěny podobné až totožné výsledky tří různých experimentů (fotokatalýza, fotolýza a adsorpce); z toho lze vyvodit, že dominantním procesem, který zapříčinil pokles koncentrace, byla adsorpce. U dvou z těchto látek (DES a PROG) byl navíc pozorován velmi rychlý koncentrační úbytek – u DES poklesla koncentrace za půl hodiny libovolného experimentu pokaždé na 20 % z počáteční hodnoty, u PROG na 15 %.

Estradiol a ethinylestradiol vykázaly určitý podíl fotokatalytické oxidace na poklesu koncentrace. Vliv adsorpce byl však i zde velmi výrazný. Navíc dlouhá doba ustavování adsorpční rovnováhy nedovolila určit formální rychlostní konstantu příslušného fotokatalytického rozkladu.

Ze sledovaných látek pouze estriol nepodléhal adsorpci. Pravděpodobným vysvětlením je vyšší rozpustnost estriolu ve vodě ve srovnání s ostatními zájmovými sloučeninami. Tato skutečnost umožnila určení formální rychlostní konstanty fotokatalytického rozkladu, jejíž hodnota byla $0,5527 \text{ hod}^{-1}$ pro počáteční koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a $0,1929 \text{ hod}^{-1}$ pro počáteční koncentraci $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Porovnáním hodnot formální rychlostní konstanty pro různé počáteční koncentrace bylo zjištěno, že se zvyšující se koncentrací degradované látky probíhá rozklad pomaleji (při 5násobném zvětšení počáteční koncentrace poklesla hodnota formální rychlostní konstanty téměř na třetinu).

Porovnání získaných výsledků s literaturou je obtížné, neboť účinnost fotokatalytické oxidace závisí na řadě faktorů (tyto jsou sumarizovány v teoretické části práce). V případě imobilizované formy TiO_2 , která je použita pro úpravu modelové vody uměle kontaminované pouze jedním analytem, je třeba dále vzít do úvahy zejména postup přípravy fotokatalyzátoru, design reaktoru, zdroj záření (intenzita a spektrální rozsah záření) a počáteční množství degradované látky (koncentrace pracovního roztoku a jeho objem) ve vztahu k ploše fotokatalyzátoru. V následujících dvou odstavcích jsou popsány výsledky získané jinými autory za podmínek specifikovaných v předchozí větě.

Kolektiv autorů Oliviera et al. [173] publikoval fotokatalytický rozklad ethinylestradiolu pod v laboratoři vyrobeným solárním simulátorem, který byl sestaven s využitím Metalarc Sylvania HIS-YHX 400 W a který poskytoval polychromatické záření o intenzitě $130 \pm 10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pracovní roztok o objemu 10 ml a počáteční koncentraci $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ byl připraven v $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ vodném roztoku síranu sodného a v rámci experimentu byl v kontaktu s plochou TiO_2 1 cm^2 . Po 4 hod probíhající rozkladné reakce bylo odstraněno 35 % z původního množství ethinylestradiolu.

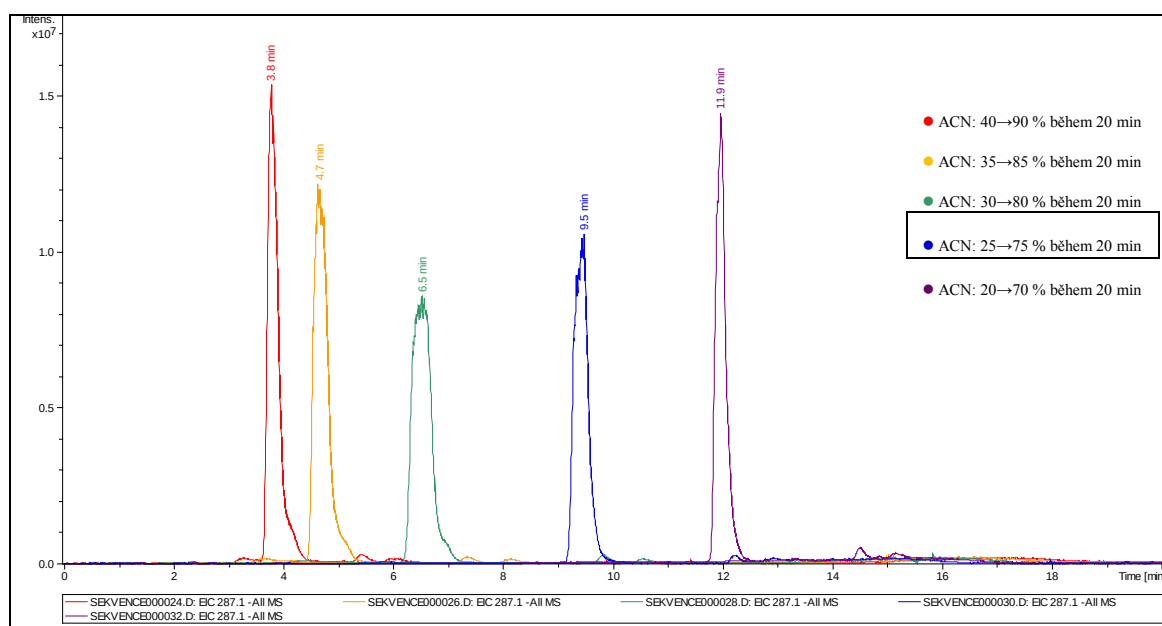
Kolektiv autorů Coleman et al. [174] studoval fotokatalytický rozklad tří estrogenů, β -estradiolu, estriolu a ethinylestradiolu v reaktoru, který byl vyroben z 1 m křemenných trubek o vnitřním průměru 2 mm pokrytých z vnitřní strany vrstvou TiO_2 . Jako zdroj záření byla použita střednětlaká rtuťová výbojka Hanovia 125 W s intenzitou záření 265 mW. Pracovní roztok jednotlivých hormonů o koncentraci $3 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ byl připraven v MQ vodě. Autoři na základě výsledků popsali fotokatalytický rozklad studovaných látek kinetikou pseudo-prvního řádu s následujícími rychlostními konstantami $k = 0,174 \text{ min}^{-1}$ pro β -estradiol, $k = 0,156 \text{ min}^{-1}$ pro estriol a $k = 0,231 \text{ min}^{-1}$ pro ethinylestradiol. Na degradaci se vzhledem k použitému zdroji záření, který měl široký spektrální rozsah (UV-A, UV-B a UV-C), podílela i fotolýza. Tato skutečnost spolu s vysokou intenzitou záření může být příčinou zjištěných vysokých hodnot rychlostních konstant.

Dalším parametrem, který může výrazně ovlivnit účinnost fotokatalytické degradace, je forma fotokatalyzátoru (prášková nebo imobilizovaná). Je-li použita prášková forma, dá se předpokládat vyšší účinnost, a to s ohledem na velký specifický povrch fotokatalyzátoru [111], je však třeba počítat s nutností následného odstranění fotokatalyzátoru z vody, což představuje hlavní nevýhodu této formy [110].

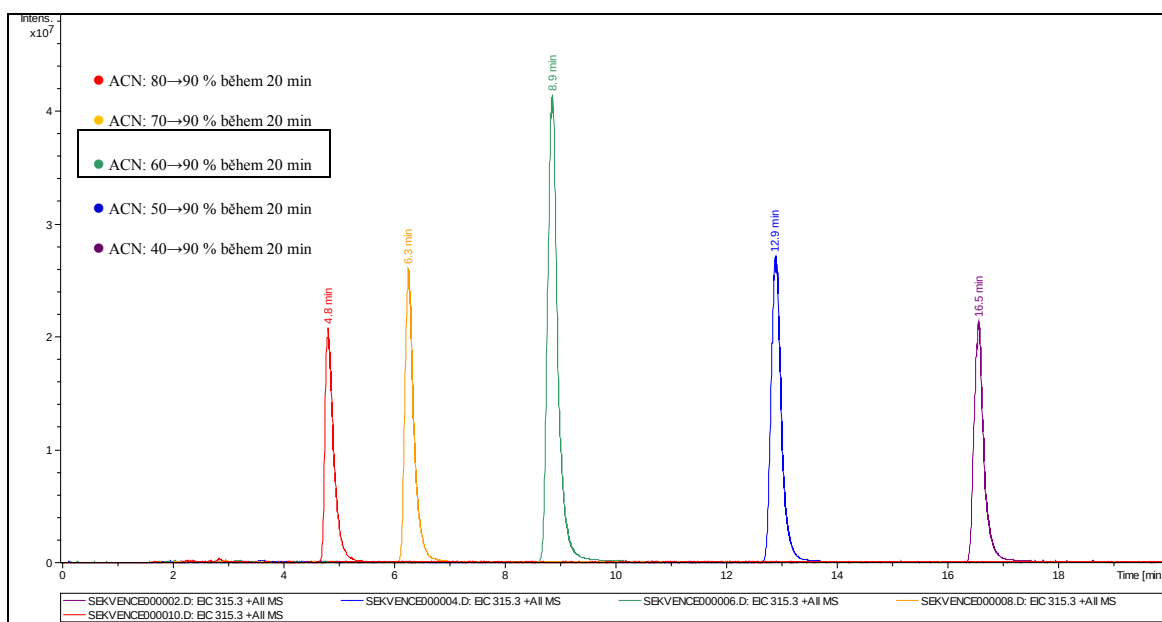
Kolektiv autorů Malkhasian et al. [175] studoval fotokatalytický rozklad ethinylestradiolu pod UV-LED diodami se stejnou emisní vlnovou délkou, jaká byla použita v této práci (365 nm). Jako fotokatalyzátor zvolili komerčně dostupný práškový TiO_2 (Degussa P25) v dávce $2,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Potvrdili kinetiku pseudo-prvního řádu, zjištěná hodnota rychlostní konstanty byla $0,006 \text{ min}^{-1}$.

4.3.4 Identifikace degradačních meziproduktů

Pro potřeby identifikace degradačních meziproduktů bylo nutné zvolit vhodnou analytickou metodu, tj. metodu, která by umožnila současnou analýzu rozkladných meziproduktů s vyšší i nižší polaritou oproti výchozí sloučenině [150]. Pro většinu zájmových látek splnila danou podmínku metoda uvedená v kapitole 3.4.3. Pouze v případě estriolu a progesteronu musel být posunut jejich retenční čas upravením složení mobilní fáze při gradientové eluci. Jednotlivé EIC jsou zobrazeny na Obr. 45 (E3) a na Obr. 46 (PROG).



Obr. 45: Retenční časy estriolu ($1\,500 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$) při různých podmínkách gradientové eluce



Obr. 46: Retenční časy progesteronu ($1\,500\,\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$) při různých podmínkách gradientové eluce

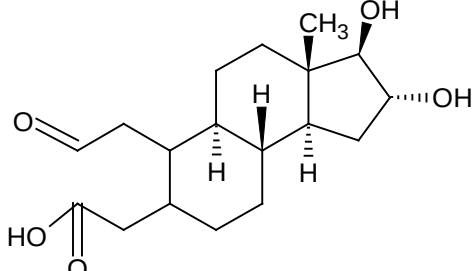
Za účelem identifikace degradačních meziproduktů byly nejprve analyzovány vzorky odebrané během fotokatalytické oxidace jednotlivých hormonů o počáteční koncentraci $1\,\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Analýza však nepřinesla žádné výsledky, a to s ohledem na relativně nízkou počáteční koncentraci (jejímuž zvýšení však bránila špatná rozpustnost zájmových látek ve vodě), s ohledem na relativně malý překryv záření schopného aktivovat TiO_2 a záření emitovaného LED diodami v reaktoru a s ohledem na výrazný vliv adsorpce. Experiment tak musel být modifikován. Za podmínek, které jsou popsány v kapitole 3.3.3.3, se podařilo zaznamenat degradační meziprodukty fotokatalytického rozkladu estriolu o počáteční koncentraci $25\,\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

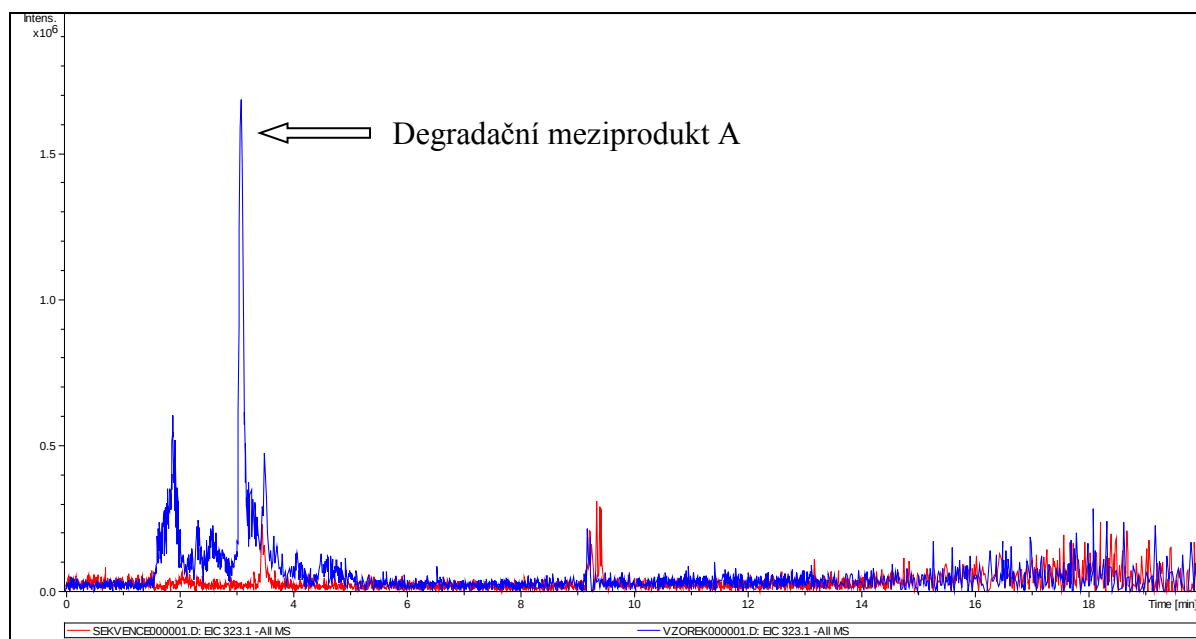
Bylo zaznamenáno 9 degradačních meziproduktů estriolu. Byly označeny písmeny A-I na základě pořadí své eluce. Jejich přehled je uveden na následujících stranách v tabulkách Tab. 41–Tab. 46 a na obrázcích Obr. 47–Obr. 58.

Prvních sedm degradačních meziproduktů mělo kratší retenční čas než estriol ($t_R = 9,5\,\text{min}$), což naznačuje polárnější charakter, zbylé dva měly kratší retenční čas, což naznačuje méně polární charakter. V případě meziproduktů C, D a E o $m/z\,303\,[\text{M}-\text{H}+16]^-$ se pravděpodobně jedná o strukturní izomery, které mohly vzniknout navázáním hydroxylové skupiny na steroidní kostru. O strukturní izomery se pravděpodobně jedná i v případě meziproduktů H a I o $m/z\,285\,[\text{M}-\text{H}-\text{H}_2]^-$, které se liší polohou dvojné vazby.

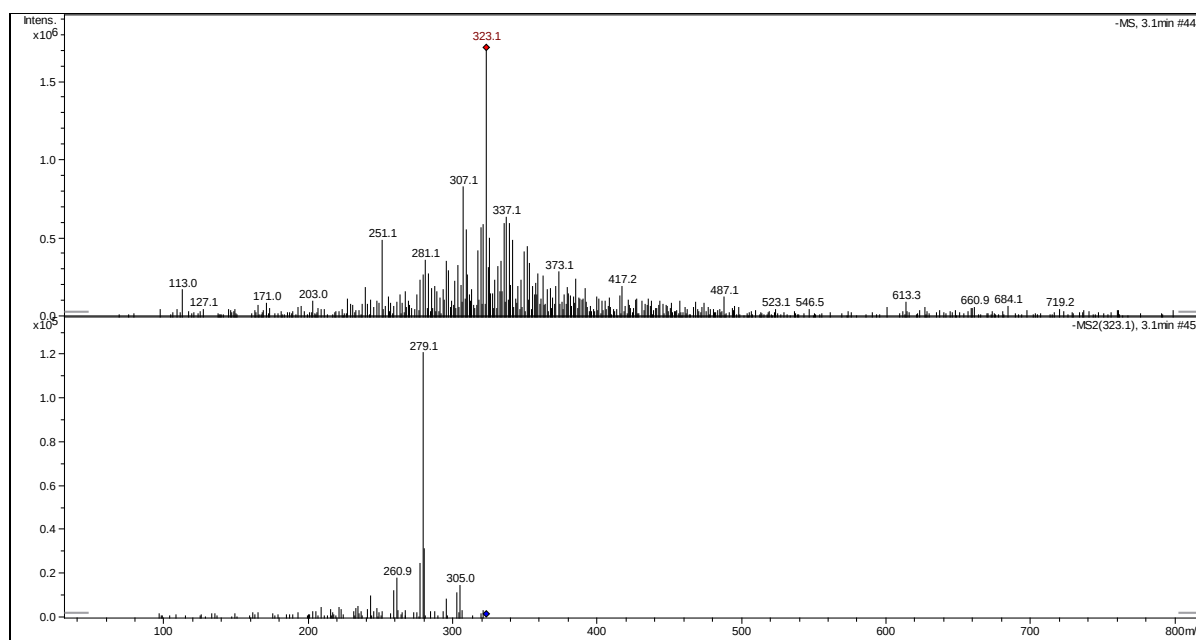
Většina z navržených meziproduktů odpovídá typově těm, které byly publikovány v literatuře pro fotokatalytický rozklad EE2, případně E2, přičemž se autoři opírali jak o experimentální data [124, 122], tak i čistě o teoretické poznatky [176]. Autoři Sun et al. [124] navrhli možné schéma fotokatalytického rozkladu EE2, které je v souladu s meziprodukty zjištěným v této práci. Jeho upravená verze je uvedena na Obr. 59.

Tab. 41: Degradální meziprodukt A

	t_R (min): 3,1
	MS (m/z): 323,1
	MS ² (m/z): 279,1
	Ve všech vzorcích s výjimkou 0. hod.
	—

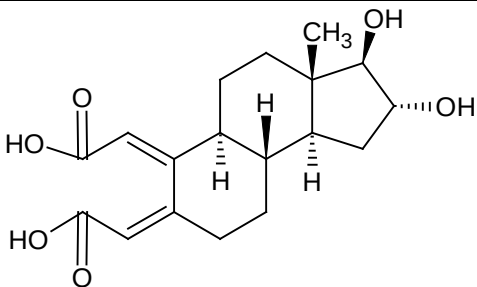


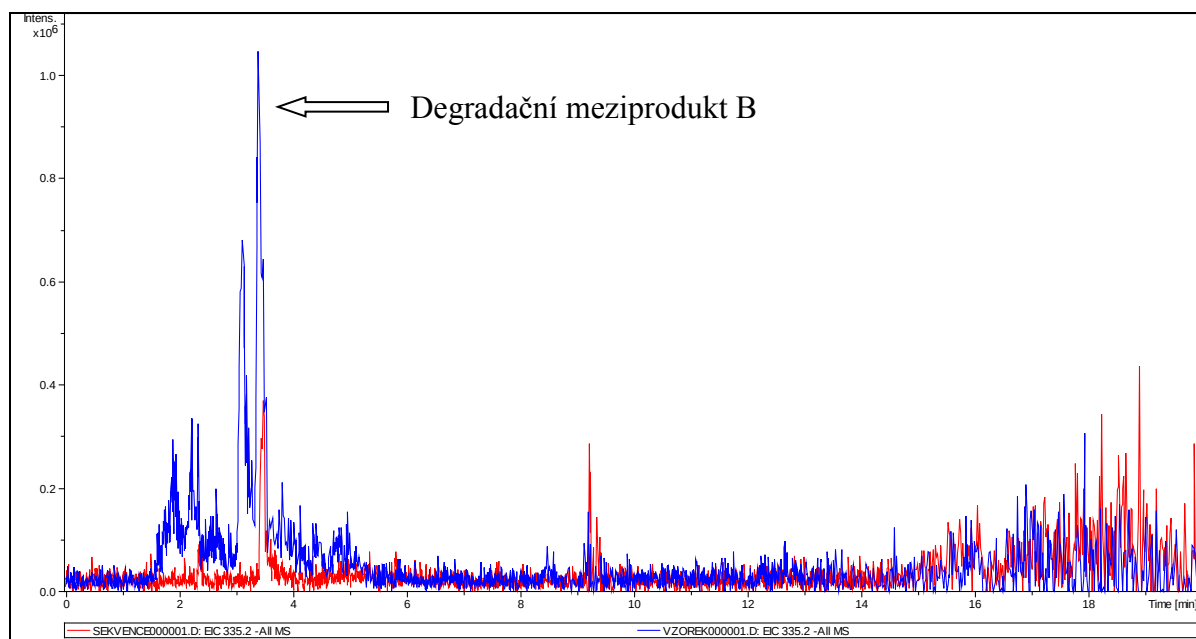
Obr. 47: EIC (m/z 323,1) vzorku odebraného v 0. (červená) a ve 30. hod (modrá)



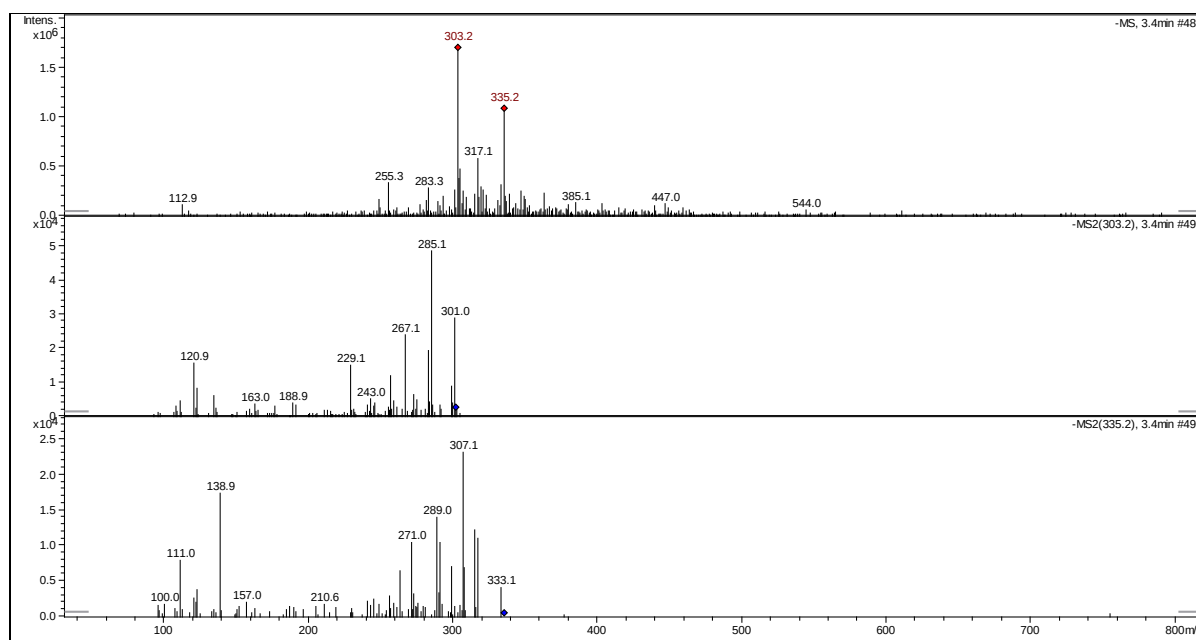
Obr. 48: MS a MS² spektrum degradálního meziproduktu A

Tab. 42: Degradální meziprodukt B

	t_R (min): 3,4
	MS (m/z): 335,2
	MS ² (m/z): 307,1
	Ve všech vzorcích včetně 0. hod.
	Obdobný produkt identifikován u EE2 [124].



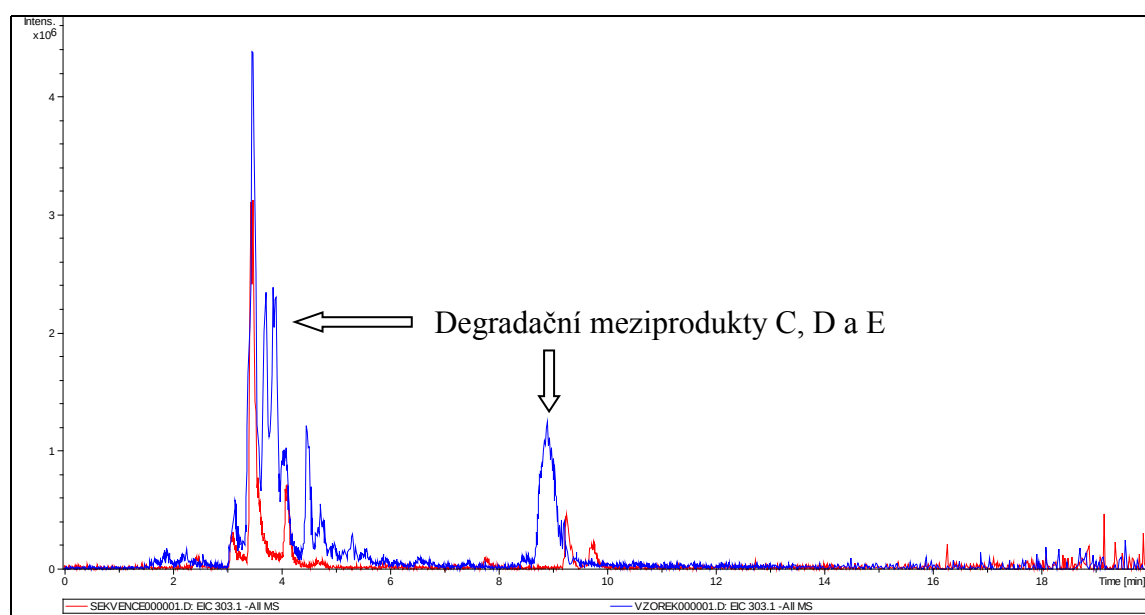
Obr. 49: EIC (m/z 335,2) vzorku odebraného v 0. (červená) a ve 30. hod (modrá)



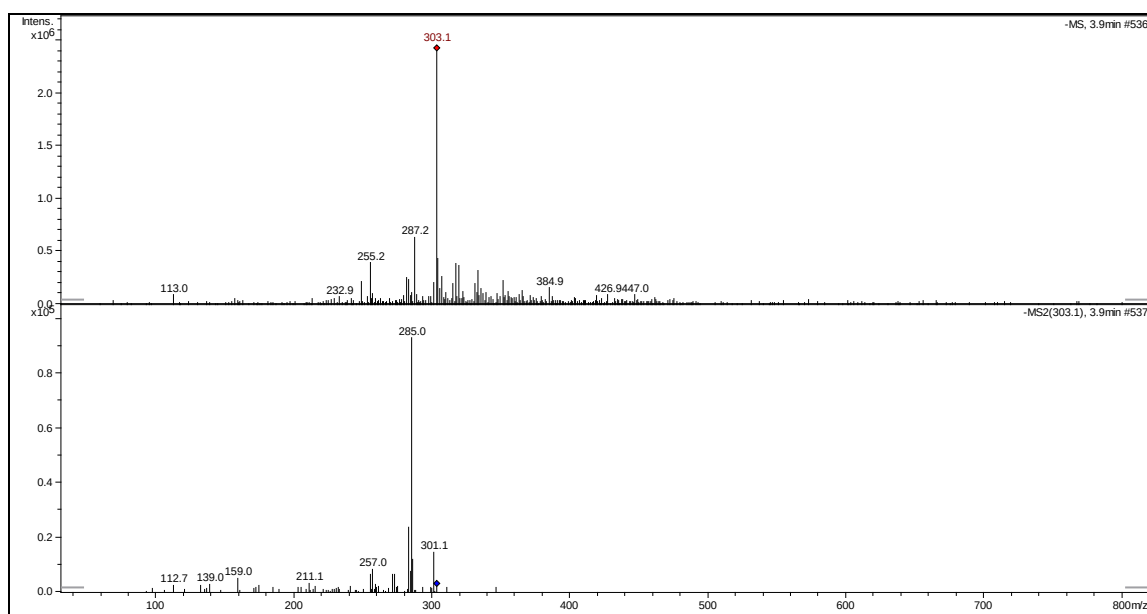
Obr. 50: MS a MS² spektrum degradálního meziproduktu B

Tab. 43: Degradální meziprodukty C, D a E

a)	b)	c)
t_R (min): 3,7; 3,9 a 8,9 MS: 303,1 MS ² : 285,0 Ve všech vzorcích s výjimkou 0. hod.		
Varianta a): obdobný produkt identifikován u E2 [122] a EE2 [124].		
Varianta b): obdobný produkt navržen pro E2 [176].		
Varianta c): obdobný produkt identifikován u EE2 [124].		

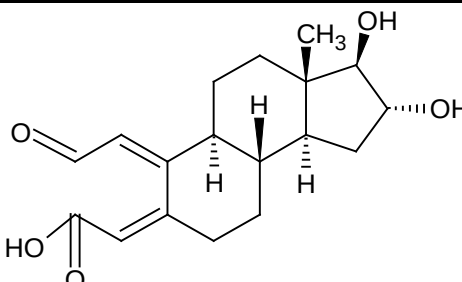


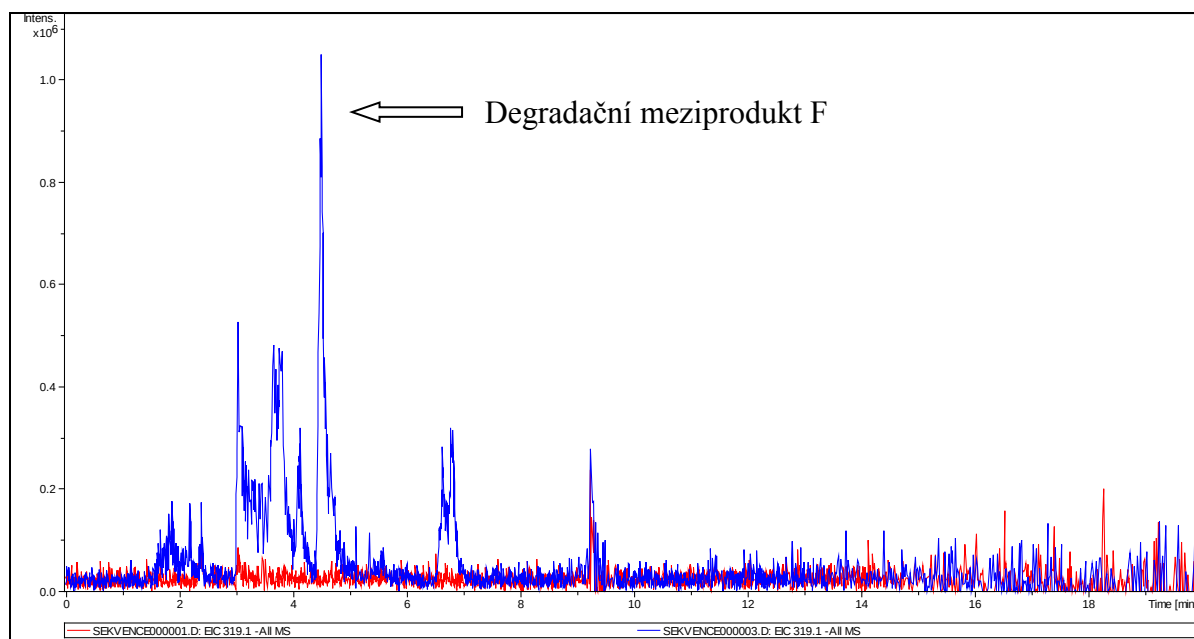
Obr. 51: EIC (m/z 303,1) vzorku odebraného v 0. (červená) a ve 30. hod (modrá)



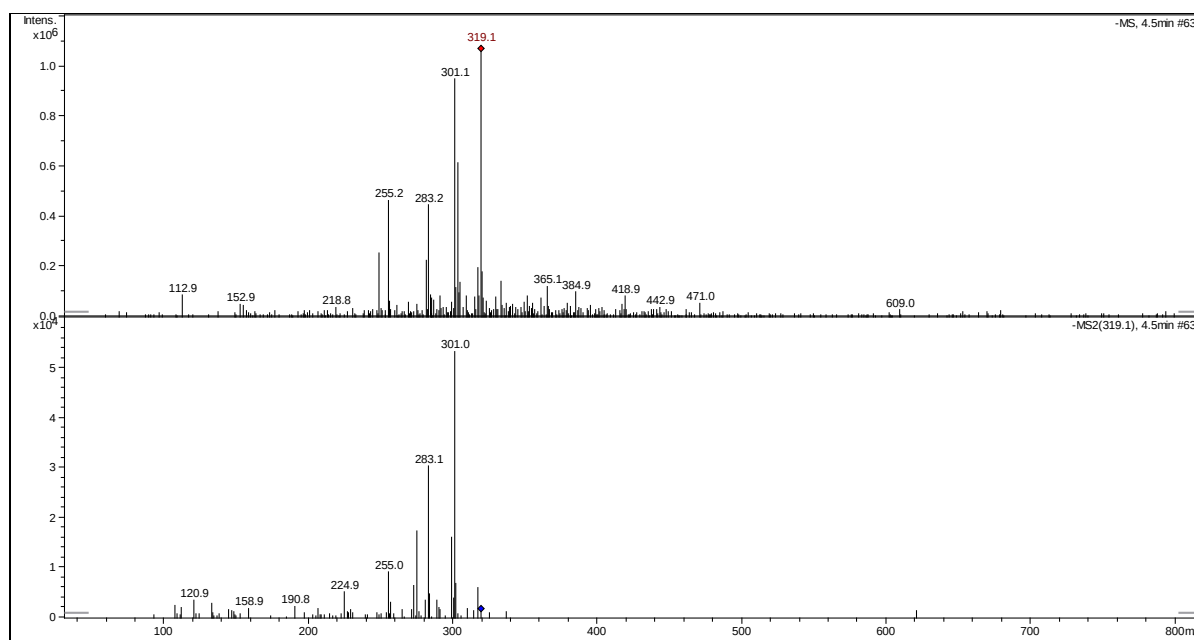
Obr. 52: MS a MS² spektrum degradačních meziproduktů C, D a E

Tab. 44: Degradační meziprodukt F

	t_R (min): 4,5
	MS (m/z): 319,1
	MS ² (m/z): 301,0
	Ve všech vzorcích s výjimkou 0. hod.
	Obdobný produkt identifikován u EE2 [124].

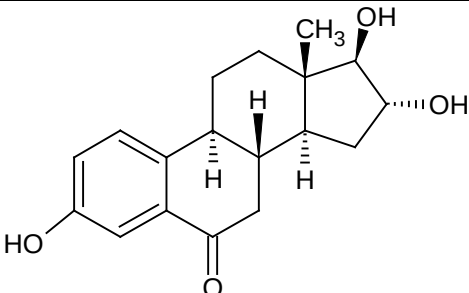


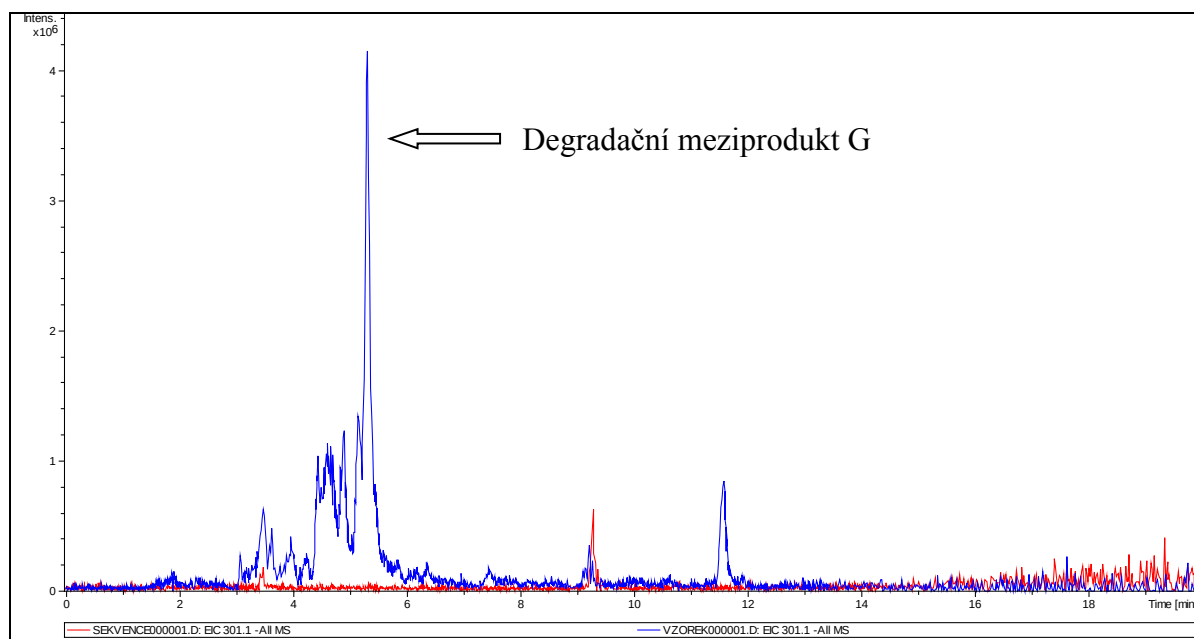
Obr. 53: EIC (m/z 319,1) vzorku odebraného v 0. (červená) a v 10. hod (modrá)



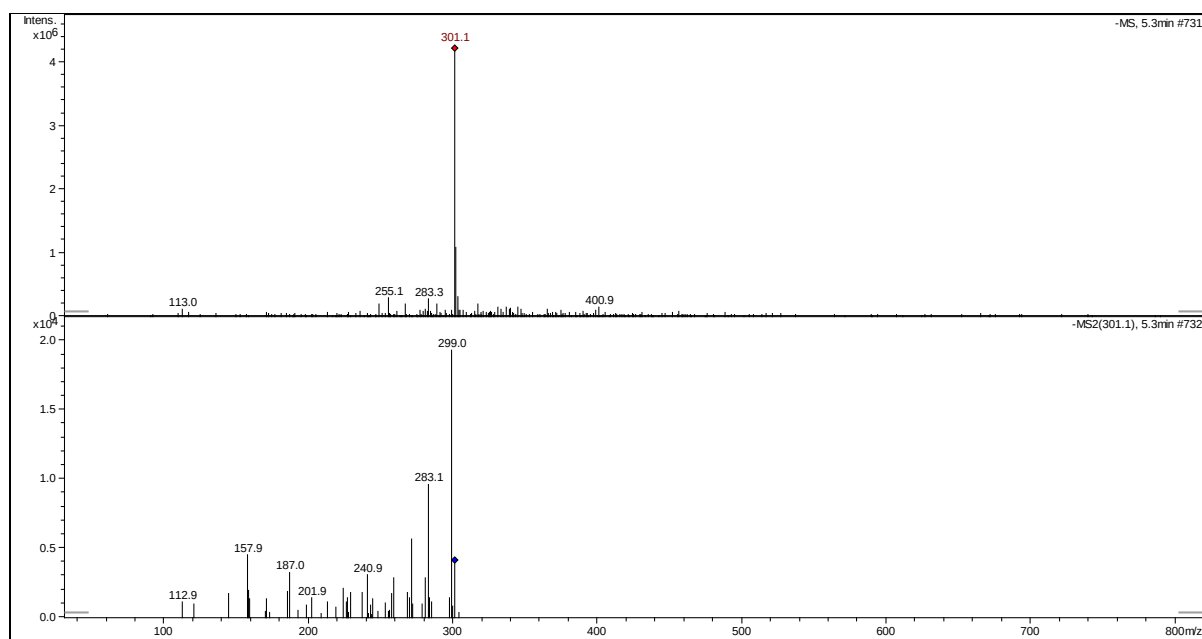
Obr. 54: MS a MS² spektrum degradačního meziproduktu F

Tab. 45: Degradační meziprodukt G

	t_R (min): 5,3
	MS (m/z): 301,1
	MS ² (m/z): 299,0
	Ve všech vzorcích s výjimkou 0. hod.
	Obdobný produkt identifikován u EE2 [124].

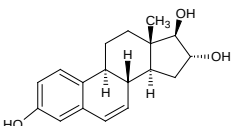
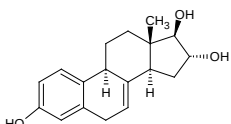


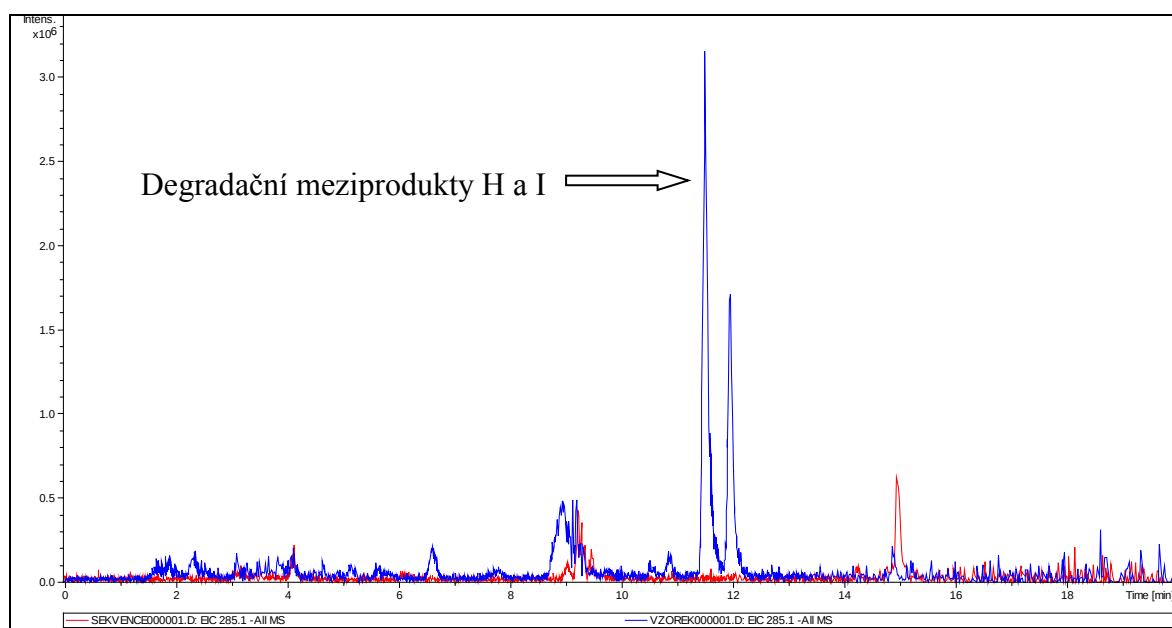
Obr. 55: EIC (m/z 301,1) vzorku odebraného v 0. (červená) a v 30. hod (modrá)



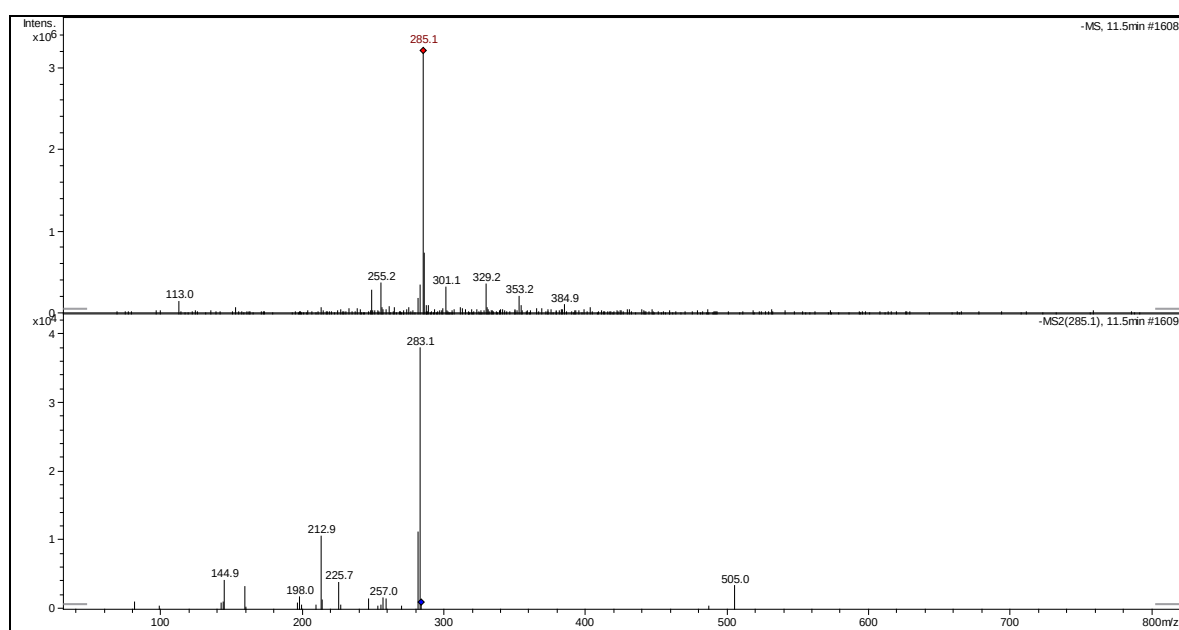
Obr. 56: MS a MS² spektrum degradačního meziproduktu G

Tab. 46: Degradační meziprodukty H a I

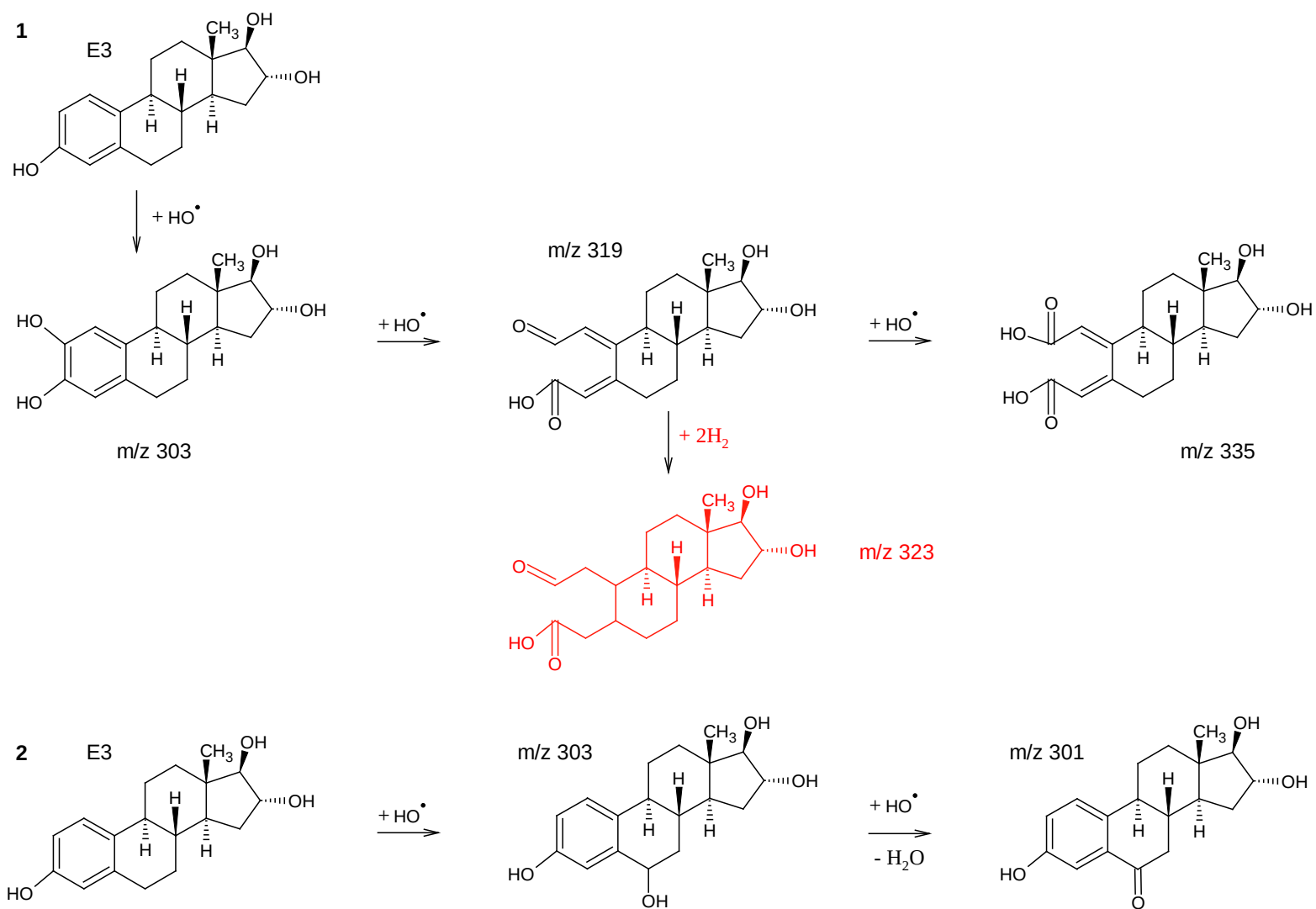
a) 	t_R (min): 11,5 a 11,9
	MS (m/z): 285,1
	MS ² (m/z): 283,1
b) 	Ve všech vzorcích s výjimkou 0. hod
	Varianta a): obdobný produkt navržen pro E2 [176].
	Varianta b): –



Obr. 57: EIC (m/z 285,1) vzorku odebraného v 0. (červená) a v 30. hod (modrá)



Obr. 58: MS a MS² spektrum degradačních meziproduktů H a I



Obr. 59: Možné schéma fotokatalytického rozkladu E3. Převzato z [124] a upraveno. Červeně vyznačená část schématu byla vytvořena v rámci této práce.

4.4 Analýza reálných vzorků vod

4.4.1 Optimalizace SPE extrakce

Pro zakoncentrování analytů a minimalizaci matričního efektu byla zvolena extrakce do tuhé fáze metodou SPE. Postup extrakce byl optimalizován na vzorcích demineralizované, povrchové a odpadní vody (přítok), která byla uměle kontaminována zájmovými látkami. Výsledná koncentrace každého hormonu byla $500 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$. V případě reálných vod byl zpracován jak vzorek s přídavkem, tak bez přídavku. Extrakce byla vždy prováděna třikrát a ze získaných hodnot výtěžnosti byl vypočten průměr a směrodatná odchylka (funkce SMODCH v Excelu).

Na počátku optimalizačního procesu bylo pracováno s modelovými vzorky, které byly připraveny přidáním zájmových hormonů do demineralizované vody. Postup extrakce byl převzat z diplomové práce studentky Lenky Jurasové [160] (vychází ze studie publikované autory Ingrand et al. [161]) a aplikován na vzorek o objemu 300 ml při použití různých typů SPE kolonek. Tab. 47 shrnuje celý postup extrakce 1.

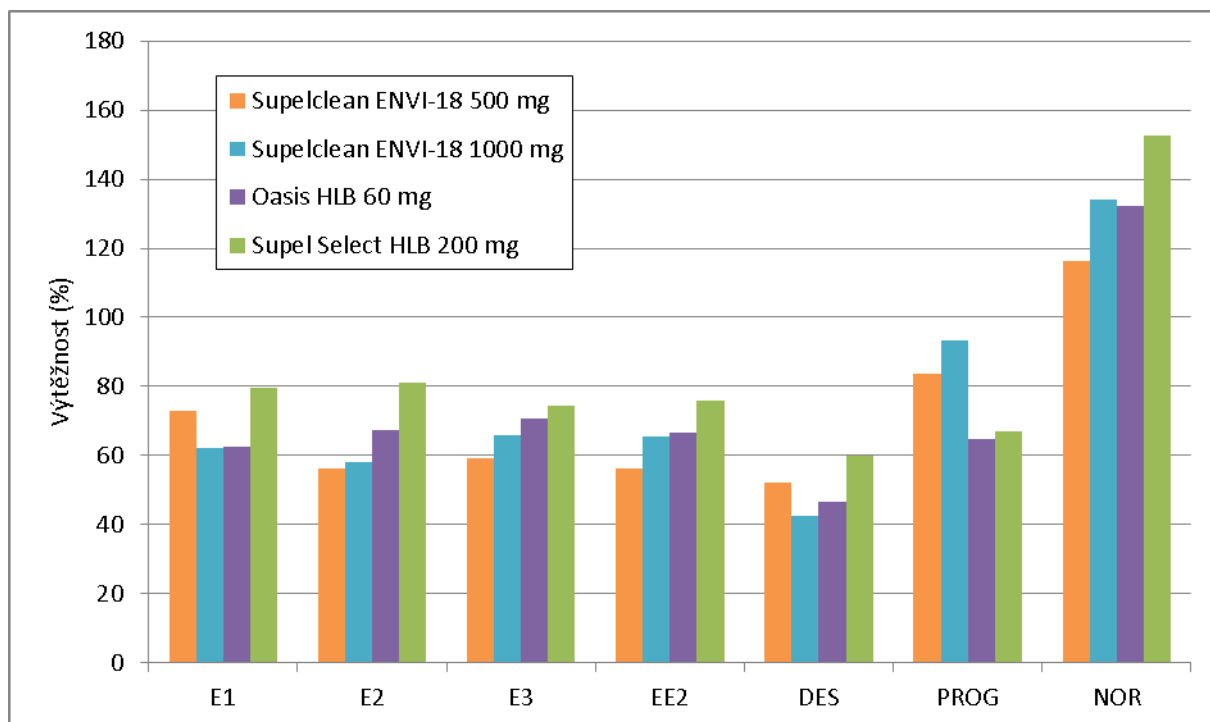
Tab. 47: Extrakce 1

Voda	demineralizovaná, uměle kontaminovaná
SPE kolonky	Supelclean™ ENVI-18 500 mg / Supelclean™ ENVI-18 1000 mg / Oasis® HLB 60 mg / Supel™ Select HLB 200 mg
Kondicionace	5 ml hexanu
	5 ml ethylacetátu
	5 ml methanolu
	10 ml MQ vody
Vzorek	300 ml přibližnou rychlostí 100 ml za 0,5 hod
Sušení	proudem vzduchem po dobu 20 min
Eluce	6 ml směsi ethylacetát:methanol, 5:1 (v:v)
Odpaření do sucha	pod dusíkem
Rozpuštění odparku	1 ml methanolu

Výsledky jsou graficky znázorněny na Obr. 60, z něhož je patrné, že nejvyšších hodnot výtěžnosti bylo u všech hormonů, s výjimkou progesteronu, dosaženo na kolonkách Supel™ Select HLB s 200 mg sorbentu. Výtěžnost extrakce na těchto kolonkách byla téměř pro všechny analyty uspokojivá (data jsou uvedena v Tab. 48), proto bylo dále pracováno pouze s těmito kolonkami.

Tab. 48: Výtěžnost extrakce 1 na kolonkách Supel™ Select HLB 200 mg

Analyt	E1	E2	E3	EE2	DES	PROG	NOR
Výtěžnost 1 (%)	80	80	72	74	57	68	149
Výtěžnost 2 (%)	80	79	78	78	61	67	156
Výtěžnost 3 (%)	79	83	73	76	61	66	152
Prům. výtěžnost (%)	79,7 ± 0,3	81 ± 2	75 ± 2	76 ± 1	60 ± 2	66,8 ± 0,9	153 ± 3



Obr. 60: Výtěžnost extrakce 1

S ohledem na uspokojivé výsledky extrakce 1 na demineralizované vodě, byl tento postup použit pro extrakci analytů z reálné odpadní vody (uměle kontaminované). Vodu bylo nutné zfiltrvat před započítáním extrakce, aby se předešlo ucpání kolonek, a po jejím skončení, aby se předešlo ucpání HPLC předkolony. Postup extrakce 2 je shrnut v Tab. 49.

Tab. 49: Extrakce 2

Voda	odpadní, přítok, uměle kontaminovaná
Filtrace	filtrační papír, 80 g·m ⁻²
	filtrační papír, 84 g·m ⁻²
	filtr ze skleněných vláken
SPE kolonky	Supel TM Select HLB 200 mg
Kondicionace	5 ml hexanu
	5 ml ethylacetátu
	5 ml methanolu
	10 ml MQ vody
Vzorek	300 ml přibližnou rychlostí 100 ml za 0,5 hod
Sušení	proudem vzduchu po dobu 20 min
Eluce	6 ml směsi ethylacetát:methanol, 5:1 (v:v)
Odpaření do sucha	pod dusíkem
Rozpuštění odparku	1 ml methanolu
Filtrace	stříkačkové filtry PTFE, 0,45 µm

V případě odpadní vody se významně projevil matriční efekt. EIC všech zájmových hormonů byly silně zašuměné a výtěžnost vyšla nulová nebo téměř nulová – viz data uvedená v Tab. 50.

Tab. 50: Výťažnosť extrakce 2

Analyt	E1	E2	E3	EE2	DES	PROG	NOR
Výtěžnost 1 (%)	0	0	16	0	0	0	0
Výtěžnost 2 (%)			0		0		
Výtěžnost 3 (%)			0		2		
Prům. výtěžnost (%)			5 ± 8		1 ± 1		

Za účelem zvýšení účinnosti extrakce analytů z odpadní vody bylo do postupu zpracování vzorků začleněno jejich okyselení na pH 3 a zařazeny dva promývací kroky. Postup byl v obou případech převzat z literatury [162] a pouze nepatrně upraven. Extrakce 3 je popsána v Tab. 51.

Tab. 51: Extrakce 3

Voda	odpadní, přítok, uměle kontaminovaná
Filtrace	filtrační papír, 80 g·m ⁻²
	filtrační papír, 84 g·m ⁻²
	filtr ze skleněných vláken
Úprava pH	na hodnotu 3 (kyselina octová)
SPE kolonky	Supel TM Select HLB 200 mg
Kondicionace	5 ml hexanu
	5 ml ethylacetátu
	5 ml methanolu
	10 ml MQ vody
Vzorek	300 ml přibližnou rychlostí 100 ml za 0,5 hod
Promývací krok 1	5 ml 40% (v:v) methanolu ve vodě
Re-ekvilibrace	5 ml MQ vody
Promývací krok 2	5 ml 10% (v:v) methanolu ve 2% (w:w) NH ₄ OH ve vodě
Sušení	proudem vzduchu po dobu 20 min
Eluce	6 ml směsi ethylacetát:methanol, 5:1 (v:v)
Odpaření do sucha	pod dusíkem
Rozpuštění odparku	1 ml methanolu
Filtrace	stříkačkové filtry PTFE, 0,45 μm

Výsledkem byla opět nulová výtěžnost všech zájmových hormonů. V reakci na tuto situaci bylo zintenzivněno promývání kolonky a zařazena extrakce z pevného podílu zachyceného na filtračním materiálu. Podmínky extrakce z pevného podílu byly převzaty z literatury [161, 162]. Celý postup extrakce 4 je shrnut v Tab. 52.

Tentokrát se již podařilo získat nenulové hodnoty výtěžnosti (s výjimkou estriolu) – viz Tab. 53, tyto však byly značně nedostačující.

Tab. 52: Extrakce 4

Voda	odpadní, přítok, uměle kontaminovaná
Filtrace	filtrační papír, 80 g·m ⁻²
	filtrační papír, 84 g·m ⁻²
	filtr ze skleněných vláken
Extrakce z pevného podílu	Filtr byl zalit methanolem (15 ml na 1 l vzorku) a vložen do ultrazvukové lázně na dobu 15 min. Methanol byl následně přidán ke vzorku. Ultrazvuková extrakce z filtru byla zopakována ještě jednou.
Úprava pH	na hodnotu 3 (kyselina octová)
SPE kolonky	Supel TM Select HLB 200 mg
Kondicionace	5 ml hexanu
	5 ml ethylacetátu
	5 ml methanolu
	10 ml MQ vody
Vzorek	300 ml přibližnou rychlostí 100 ml za 0,5 hod
Promývací krok 1	5 ml 40% (v:v) methanolu ve vodě
Re-ekvilibrace	5 ml MQ vody
Promývací krok 2	2krát 5 ml 10% (v:v) methanolu ve 2% (w:w) NH ₄ OH ve vodě
Sušení	proudem vzduchu po dobu 20 min
Eluce	6 ml směsi ethylacetát:methanol, 5:1 (v:v)
Odpaření do sucha	pod dusíkem
Rozpuštění odparku	1 ml methanolu
Filtrace	stříkačkové filtry PTFE, 0,45 µm

Tab. 53: Výťažnost extrakce 4

Analyt	E1	E2	E3	EE2	DES	PROG	NOR
Výtěžnost 1 (%)	27	21	0	24	15	5	24
Výtěžnost 2 (%)	26	17	0	21	16	5	24
Výtěžnost 3 (%)	26	16	0	25	14	6	26
Prům. výtěžnost (%)	26,3 ± 0,5	18 ± 2	0	23 ± 1	15 ± 1	5 ± 1	25 ± 1

S ohledem na silný matriční efekt odpadní vody, který se nepodařilo uspokojivě minimalizovat, a s přihlédnutím k velmi obtížné filtraci větších objemů této vody, bylo dále pracováno s povrchovou vodou, u níž byl předpoklad nižšího obsahu interferujících látek a snadnější filtrace.

Postup uvedený v Tab. 52 byl použit pro extrakci zájmových hormonů z reálné povrchové vody (uměle kontaminované). Menší zastoupení mechanických nečistot umožnilo přímou filtraci vzorku přes skleněná vlákna (bez předfiltrace přes materiál s většími póry). Celý postup je shrnut v Tab. 54.

Tab. 54: Extrakce 5

Voda	povrchová, uměle kontaminovaná
Filtrace	filtr ze skleněných vláken
Extrakce z pevného podílu	Filtr byl zalit methanolem (15 ml na 1 l vzorku) a vložen do ultrazvukové lázně na dobu 15 min. Methanol byl následně přidán ke vzorku. Ultrazvuková extrakce z filtru byla zopakována ještě jednou.
Úprava pH	na hodnotu 3 (kyselina octová)
SPE kolonky	Supel TM Select HLB 200 mg
Kondicionace	5 ml hexanu
	5 ml ethylacetátu
	5 ml methanolu
	10 ml MQ vody
Vzorek	300 ml přibližnou rychlostí 100 ml za 0,5 hod
Promývací krok 1	5 ml 40% (v:v) methanolu ve vodě
Re-ekvilibrace	5 ml MQ vody
Promývací krok 2	2krát 5 ml 10% (v:v) methanolu ve 2% (w:w) NH ₄ OH ve vodě
Sušení	proudem vzduchu po dobu 20 min
Eluce	6 ml směsi ethylacetát:methanol, 5:1 (v:v)
Odpaření do sucha	pod dusíkem
Rozpuštění odparku	1 ml methanolu
Filtrace	stříkačkové filtry PTFE, 0,45 µm

Aplikací téhož postupu extrakce na povrchovou vodu byly ve srovnání s vodou odpadní zjištěny vyšší výtěžnosti všech analytů (Tab. 55). Stále se však nejednalo o uspokojivé hodnoty.

Tab. 55: Výtěžnost extrakce 5

Analyt	E1	E2	E3	EE2	DES	PROG	NOR
Výtěžnost 1 (%)	64	49	33	70	49	124	61
Výtěžnost 2 (%)	70	52	30	73	52	128	61
Výtěžnost 3 (%)	64	47	31	68	54	–	66
Prům. výtěžnost (%)	66 ± 3	50 ± 2	31 ± 1	70 ± 2	51 ± 2	126 ± 2	62 ± 2

Za účelem ještě intenzivnějšího potlačení matričního efektu bylo přistoupeno k přečištění extraktu (získaného postupem uvedeným v Tab. 54) na florisilových kolonkách. Postup přečištění byl převzat z literatury [162] a aplikován na kolonky SupelcleanTM ENVI-Florisil[®]. Celý postup (viz Tab. 56) byl použit na dva různé počáteční objemy vzorku – 300 a 1000 ml. Ve druhém případě byla extrakce provedena pouze ve dvou opakováních s ohledem na množství vzorku. Výsledky obou experimentů jsou shrnuty v Tab. 57 a Tab. 58.

Přečištění extraktu zvýšilo výtěžnost na již uspokojivé hodnoty. Pouze u diethylstilbestrolu došlo naopak k výraznému zhoršení. Co se týče množství vzorku, ukázalo se jako výhodnější pracovat s 300 ml.

Tab. 56: Extrakce 6

Voda	povrchová, uměle kontaminovaná
Filtrace	filtr ze skleněných vláken
Extrakce z pevného podílu	Filtr byl zalit methanolem (15 ml na 1 l vzorku) a vložen do ultrazvukové lázně na dobu 15 min. Methanol byl následně přidán ke vzorku. Ultrazvuková extrakce z filtru byla zopakována ještě jednou.
Úprava pH	na hodnotu 3 (kyselina octová)
SPE kolonky	Supel TM Select HLB 200 mg
Kondicionace	5 ml hexanu
	5 ml ethylacetátu
	5 ml methanolu
	10 ml MQ vody
Vzorek (extrakce 6_I)	300 ml přibližnou rychlostí 100 ml za 0,5 hod
Vzorek (extrakce 6_II)	1 l přibližnou rychlostí 100 ml za 10 min
Promývací krok 1	5 ml 40% (v:v) methanolu ve vodě
Re-ekvilibrace	5 ml MQ vody
Promývací krok 2	2krát 5 ml 10% (v:v) methanolu ve 2% (w:w) NH ₄ OH ve vodě
Sušení	proudem vzduchu po dobu 20 min
Eluce	6 ml směsi ethylacetát:methanol, 5:1 (v:v)
Odpaření do sucha	pod dusíkem
Rozpuštění odparku	1 ml směsi dichlormethan:hexan, 1:1 (v:v)
SPE kolonky	Supelclean TM ENVI-Florisil [®]
Kondicionace	5 ml směsi aceton:hexan, 3:1 (v:v)
	5 ml směsi dichlormethan:hexan, 1:1 (v:v)
Vzorek	1 ml extraktu
Promývací krok	10 ml směsi dichlormethan:hexan, 1:1. (v:v)
Eluce	8 ml směsi aceton:hexan, 3:1 (v:v)
Odpaření do sucha	pod dusíkem
Rozpuštění odparku	1 ml methanolu

Tab. 57: Výtěžnost extrakce 6_I

Analyt	E1	E2	E3	EE2	DES	PROG	NOR
Výtěžnost 1 (%)	96	91	60	91	2	68	97
Výtěžnost 2 (%)	90	89	–	88	2	72	100
Výtěžnost 3 (%)	91	88	55	87	3	–	93
Prům. výtěžnost (%)	92 ± 3	89 ± 1	57 ± 2	89 ± 2	2,4 ± 0,5	70 ± 2	97 ± 2

Tab. 58: Výtěžnost extrakce 6_II

Analyt	E1	E2	E3	EE2	DES	PROG	NOR
Výtěžnost 1 (%)	86	69	56	79	3	54	58
Výtěžnost 2 (%)	86	70	57	80	4	48	64
Prům. výtěžnost (%)	86,1 ± 0,1	69 ± 1	56,5 ± 0,1	79,6 ± 0,4	3,2 ± 0,5	51 ± 3	61 ± 3

4.4.2 Kontaminace řek Svitava a Svratka ženskými pohlavními hormony

Zjištěné koncentrace ženských pohlavních hormonů ve dvou brněnských řekách, Svitavě a Svratce, jsou shrnuty v Tab. 59 a Tab. 60. V tabulkách jsou uvedeny výsledky jednotlivých měření (každý vzorek byl zpracován třikrát) a jejich průměrná hodnota včetně směrodatné odchylky (funkce SMODCH v Excelu). Pro účely výpočtu parametrů uvedených v předchozí větě byly koncentrace pod mezí detekce (ND) a pod mezí stanovitelnosti (< LOQ) nahrazeny referenčními hodnotami odpovídajícími středům intervalů (0, LOD) a (LOD, LOQ). Příslušné hodnoty LOD a LOQ jsou zobrazeny v Tab. 61.

Ve Svitavě se koncentrace ženských pohlavních hormonů ve sledovaném období, tj. ve druhé polovině června 2015, pohybovaly většinou pod mezí detekce, případně pod mezí stanovitelnosti. Kvantifikovatelná průměrná hodnota byla zjištěna třikrát, dvakrát u progesteronu (12 a 22 ng·l⁻¹) a jednou u norethindronu (26 ng·l⁻¹).

Obdobné výsledky byly zjištěny pro Svratku. Ve většině případů byla koncentrace ženských pohlavních hormonů pod mezí detekce, případně pod mezí stanovitelnosti. Kvantifikovatelná průměrná hodnota byla zjištěna pětkrát, jednou u estronu (25 ng·l⁻¹) dvakrát u progesteronu (12 a 21 ng·l⁻¹) a dvakrát u norethindronu (31 a 34 ng·l⁻¹).

Tab. 59: Koncentrace ženských pohlavních hormonů v řece Svitavě

Datum odběru	pH	c (ng·l ⁻¹)	Analyt						
			E1	E2	E3	EE2	DES	PROG	NOR
15. 6. 2015	8,1	c ₁	< LOQ	ND	ND	ND	ND	18	ND
		c ₂	< LOQ	ND	ND	ND	ND	15	ND
		c ₃	37	ND	ND	36	ND	< LOQ	ND
		$\bar{c}$	< LOQ	ND	ND	< LOQ	ND	12 ± 6	ND
17. 6. 2015	8,2	c ₁	< LOQ	ND	ND	< LOQ	ND	ND	ND
		c ₂	< LOQ	ND	ND	< LOQ	ND	11	ND
		c ₃	25	ND	ND	38	ND	ND	ND
		$\bar{c}$	< LOQ	ND	ND	< LOQ	ND	< LOQ	ND
19. 6. 2015	8,2	c ₁	< LOQ	ND	ND	ND	ND	21	31
		c ₂	< LOQ	ND	ND	< LOQ	ND	28	21
		c ₃	31	ND	ND	< LOQ	ND	17	25
		$\bar{c}$	< LOQ	ND	ND	ND	ND	22 ± 4	26 ± 4
23. 6. 2015	8,2	c ₁	< LOQ	ND	ND	< LOQ	< LOQ	ND	ND
		c ₂	< LOQ	ND	ND	ND	ND	22	ND
		c ₃	< LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		$\bar{c}$	< LOQ	ND	ND	ND	ND	< LOQ	ND
25. 6. 2015	8,2	c ₁	< LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		c ₂	27	< LOQ	ND	< LOQ	ND	ND	ND
		c ₃	< LOQ	ND	ND	ND	ND	12	ND
		$\bar{c}$	< LOQ	ND	ND	ND	ND	< LOQ	ND

Tab. 60: Koncentrace ženských pohlavních hormonů v řece Svatce

Datum odběru	pH	c (ng·l ⁻¹)	Analyt						
			E1	E2	E3	EE2	DES	PROG	NOR
15. 6. 2015	7,7	c ₁	33	< LOQ	ND	< LOQ	ND	ND	ND
		c ₂	< LOQ	ND	ND	< LOQ	ND	ND	ND
		c ₃	< LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		$\bar{c}$	< LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
17. 6. 2015	7,8	c ₁	< LOQ	ND	ND	ND	ND	16	37
		c ₂	28	< LOQ	ND	30	ND	17	19
		c ₃	< LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	37
		$\bar{c}$	< LOQ	ND	ND	< LOQ	ND	12 ± 7	31 ± 9
19. 6. 2015	7,8	c ₁	< LOQ	ND	ND	ND	ND	23	35
		c ₂	< LOQ	ND	ND	ND	ND	14	43
		c ₃	28	ND	ND	< LOQ	ND	26	25
		$\bar{c}$	< LOQ	ND	ND	ND	ND	21 ± 5	34 ± 8
23. 6. 2015	7,8	c ₁	30	< LOQ	ND	< LOQ	ND	ND	ND
		c ₂	38	< LOQ	ND	30	ND	ND	ND
		c ₃	< LOQ	ND	ND	< LOQ	ND	14	ND
		$\bar{c}$	25 ± 13	< LOQ	ND	< LOQ	ND	< LOQ	ND
25. 6. 2015	7,9	c ₁	24	< LOQ	ND	< LOQ	ND	16	ND
		c ₂	< LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	21
		c ₃	ND	ND	ND	ND	ND	< LOQ	ND
		$\bar{c}$	< LOQ	ND	ND	ND	ND	< LOQ	< LOQ

Tab. 61: LOD a LOQ ze dne, kdy byly měřeny reálné vzorky

Analyt	Instrumentální		Reálná	
	LOD (ng·ml ⁻¹)	LOQ (ng·ml ⁻¹)	LOD (ng·l ⁻¹)	LOQ (ng·l ⁻¹)
E1	2	6	6	20
E2	2	7	7	24
E3	2	7	12	42
EE2	2	8	9	30
DES	0,3	1	47	156
PROG	1	2	3	9
NOR	1	3	3	9

5 ZÁVĚR

Předložená dizertační práce se zabývá problematikou výskytu ženských pohlavních hormonů ve vodních ekosystémech, s důrazem na možnosti odstranění těchto látek fotokatalytickou oxidací. Práce byla rozdělena do dvou tematických okruhů.

První tematický okruh byl zaměřen na studium fotokatalyzovaného rozkladu zájmových látek. Experimenty probíhaly v reaktoru vybaveném energeticky úspornými LED diodami, které si vyžádaly pečlivý výběr vhodného fotokatalyzátoru. Za tímto účelem byla ověřena fotokatalytická aktivita pěti TiO_2 materiálů imobilizovaných na skleněném nosiči, jež byly poskytnuty Ústavem fyzikální a spotřební chemie VUT v Brně. Na základě výsledků byl jako nejvhodnější fotokatalyzátor zvolen pětivrstvý film oxidu titaničitého s pracovním označením E37-A6A.

Kinetika fotokatalytického rozkladu zájmových látek byla studována s využitím modelových vzorků vody (uměle kontaminovaná MQ voda obsahující vždy pouze jednu látku o koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), která musela být s ohledem na nízkou rozpustnost hormonů ve vodě připravena z příslušných zásobních roztoků. V daném systému vykazaly všechny sledované hormony s výjimkou estriolu velmi výrazný sklon k adsorpci, která znemožnila určení formálních rychlostních konstant příslušných fotokatalytických rozkladných reakcí. U E1, DES, PROG a NOR byla adsorpce dominantním procesem, který zapříčinil pokles koncentrace během experimentů. U E2 a EE2 byl vliv fotokatalytické oxidace na snížení koncentrace již znatelný, avšak vliv adsorpce zůstal výrazný, navíc s dlouhou dobou ustavování adsorpční rovnováhy.

Ze sledovaných látek pouze estriol nepodléhal adsorpci. Pravděpodobným vysvětlením je vyšší rozpustnost estriolu ve vodě ve srovnání s ostatními zájmovými sloučeninami. Tato skutečnost umožnila určení formální rychlostní konstanty fotokatalytického rozkladu, jejíž hodnota byla $0,5527 \text{ hod}^{-1}$ pro počáteční koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a $0,1929 \text{ hod}^{-1}$ pro počáteční koncentraci $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Porovnáním hodnot formální rychlostní konstanty pro různé počáteční koncentrace bylo zjištěno, že se zvyšující se koncentrací degradované látky probíhá rozklad pomaleji (při 5násobném zvětšení počáteční koncentrace poklesla hodnota formální rychlostní konstanty téměř na třetinu).

Zvýšením počáteční koncentrace estriolu na $25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a vhodnou úpravou podmínek analýzy se podařilo zaznamenat celkem 9 počátečních degradačních meziproductů jeho fotokatalytické oxidace a na základě hmotnostních spekter navrhnout jejich strukturu. Zjištěné meziproducty byly porovnány s literaturou.

Druhý tematický okruh práce byl zaměřen na vývoj analytické metody pro stanovení ženských pohlavních hormonů v reálných vzorcích vody. Pro zakoncentrování analytů a minimalizaci matričního efektu byla zvolena extrakce do tuhé fáze metodou SPE, pro finální analytickou metodu vysokoúčinná kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí. V této části práce byla pozornost věnována zejména optimalizaci extrakční metody, a to s ohledem na silný matriční efekt, který vykazovaly reálné vzorky vody. Výsledný proces zpracování vzorků byl poměrně obsáhlý a kromě extrakce na kolonkách SupelTM Select HLB s 200 mg sorbentu (včetně dvou promývacích kroků) zahrnoval odstranění mechanických nečistot, extrakci hormonů z pevného podílu zachyceného na filtračním materiálu, okyselení vzorku a přečištění extraktu na florisilových kolonkách SupelcleanTM ENVI-Florisil[®]. Výtěžnost metody se pro všechny hormony s výjimkou DES pohybovala v rozmezí 57–97 % (u DES byla výtěžnost téměř nulová).

Optimalizovaná metoda byla použita pro stanovení koncentrace ženských pohlavních hormonů v povrchové vodě odebrané ve dvou brněnských řekách, Svitavě a Svratce. Ve většině případů byla koncentrace pod mezí detekce, případně pod mezí stanovitelnosti.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HAMPL, F., S. RÁDL a J. PALEČEK. *Farmakochemie*. 2. rozš. vyd. Praha: VŠCHT, 2007, 450 s. ISBN 978-80-7080-639-5.
- [2] *Rodinná encyklopedie zdraví*. 1. vyd. Překlad J. Hořejší. Praha: Gemini, 1993, 1184 s. ISBN 80-716-1057-7.
- [3] JANEX-HABIBI, M.-L., A. HUYARD, M. ESPERANZA a A. BRUCHET. Reduction of endocrine disruptor emissions in the environment: The benefit of wastewater treatment. *Water Research*. 2009, vol. 43, issue 6, s. 1565-1576. DOI: 10.1016/j.watres.2008.12.051.
- [4] SIM, W.-J., J.-W. LEE, S.-K. SHIN, K.-B. SONG a J.-E. OH. Assessment of fates of estrogens in wastewater and sludge from various types of wastewater treatment plants. *Chemosphere*. 2011, vol. 82, issue 10, s. 1448-1453. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.045.
- [5] CHANG, H., Y. WAN, S. WU, Z. FAN a J. HU. Occurrence of androgens and progestogens in wastewater treatment plants and receiving river waters: Comparison to estrogens. *Water Research*. 2011, vol. 45, issue 2, s. 732-740. DOI: 10.1016/j.watres.2010.08.046.
- [6] YING, G.-G., R. S. KOOKANA, A. KUMAR a M. MORTIMER. Occurrence and implications of estrogens and xenoestrogens in sewage effluents and receiving waters from South East Queensland. *Science of The Total Environment*. 2009, vol. 407, issue 18, s. 5147-5155. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.06.002.Ying
- [7] CAN, Z. S., M. FIRLAK, A. KERÇ a S. EVCIMEN. Evaluation of different wastewater treatment techniques in three WWTPs in Istanbul for the removal of selected EDCs in liquid phase. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2014, vol. 186, issue 1, s. 525-539. DOI: 10.1007/s10661-013-3397-7.
- [8] SOUSA, A., R. SCHÖNENBERGER, N. JONKERS, M. J.-F. SUTER, S. TANABE a C. M. BARROSO. Chemical and Biological Characterization of Estrogenicity in Effluents from WWTPs in Ria de Aveiro (NW Portugal). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2010, vol. 58, issue 1, s. 1-8. DOI: 10.1007/s00244-009-9324-9.
- [9] LIU, S., G.-G. YING, J.-L. ZHAO, F. CHEN, B. YANG, L.-J. ZHOU a H.-j. LAI. Trace analysis of 28 steroids in surface water, wastewater and sludge samples by rapid resolution liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2011, vol. 1218, issue 10, s. 1367-1378. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.01.014.
- [10] ATKINSON, S. K., V. L. MARLATT, L. E. KIMPE, D. R. S. LEAN, V. L. TRUDEAU a J. M. BLAIS. The occurrence of steroidal estrogens in south-eastern Ontario wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment*. 2012, vol. 430, s. 119-125. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.069.
- [11] HEDGESPEETH, M. L., Y. SAPOZHNIKOVA, P. PENNINGTON, A. CLUM, A. FAIREY a E. WIRTH. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in treated wastewater discharges into Charleston Harbor, South Carolina. *Science of The Total Environment*. 2012, vol. 437, s. 1-9. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.07.076.
- [12] MISPAHEL, C., G. ALLINSON, M. ALLINSON, F. SHIRAISHI, M. NISHIKAWA a M. R. MOORE. Observations on the Estrogenic Activity and Concentration of 17β-

- Estradiol in the Discharges of 12 Wastewater Treatment Plants in Southern Australia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2009, vol. 56, issue 4, s. 631-637. DOI: 10.1007/s00244-008-9261-z.
- [13] CAMACHO-MUÑOZ, D., J. MARTÍN, J. L. SANTOS, I. APARICIO a E. ALONSO. Effectiveness of conventional and low-cost wastewater treatments in the removal of pharmaceutically active compounds. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2012, vol. 223, issue 5, s. 2611-2621. DOI: 10.1007/s11270-011-1053-9.
- [14] MARTÍN, J., D. CAMACHO-MUÑOZ, J. L. SANTOS, I. APARICIO a E. ALONSO. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, vol. 239-240, s. 40-47. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.068.
- [15] ZHANG, H.-C., X.-j. YU, W.-c. YANG, J.-f. PENG, T. XU, D.-Q. YIN a X.-l. HU. MCX based solid phase extraction combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry for the simultaneous determination of 31 endocrine-disrupting compounds in surface water of Shanghai. *Journal of Chromatography B*. 2011, vol. 879, issue 28, s. 2998-3004. DOI: 10.1016/j.jchromb.2011.08.036.
- [16] CIOFI, L., D. FIBBI, U. CHIUMINATTO, E. COPPINI, L. CHECCHINI a M. DEL BUBBA. Fully-automated on-line solid phase extraction coupled to high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometric analysis at sub-ng/L levels of selected estrogens in surface water and wastewater. *Journal of Chromatography A*. 2013, vol. 1283, s. 53-61. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.01.084.
- [17] GORGA, M., M. PETROVIC a D. BARCELÓ. Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2013, vol. 1295, s. 57-66. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.04.028.
- [18] ROCHA, S., V. F. DOMINGUES, C. PINHO, V. C. FERNANDES, C. DELERUE-MATOS, P. GAMEIRO a C. MANSILHA. Occurrence of Bisphenol A, Estrone, 17 β -Estradiol and 17 α -Ethinylestradiol in Portuguese Rivers. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2013, vol. 90, issue 1, s. 73-78. DOI: 10.1007/s00128-012-0887-1.
- [19] JEFFRIES, K. M., L. J. JACKSON, M. G. IKONOMOU a H. R. HABIBI. Presence of natural and anthropogenic organic contaminants and potential fish health impacts along two river gradients. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2010, vol. 29, issue 10, s. 2379-2387. DOI: 10.1002/etc.265.
- [20] CHEN, W.-L., G.-S. WANG, J.-C. GWO a C.-Y. CHEN. Ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry determination of feminizing chemicals in river water, sediment and tissue pretreated using disk-type solid-phase extraction and matrix solid-phase dispersion. *Talanta*. 2012, vol. 89, s. 237-245. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.12.020.
- [21] CHEN, T.-S., T.-C. CHEN, K.-J. C. YEH, H.-R. CHAO, E.-T. LIAW, C.-Y. HSIEH, K.-C. CHEN, L.-T. HSIEH a Y.-L. YEH. High estrogen concentrations in receiving river discharge from a concentrated livestock feedlot. *Science of The Total Environment*. 2010, vol. 408, issue 16, s. 3223-3230. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.03.054.

- [22] LIU, S., G.-G. YING, R.-Q. ZHANG, L.-J. ZHOU, H.-J. LAI a Z.-F. CHEN. Fate and occurrence of steroids in swine and dairy cattle farms with different farming scales and wastes disposal systems. *Environmental Pollution*. 2012, vol. 170, s. 190-201. DOI: 10.1016/j.envpol.2012.07.016.
- [23] KUSTER, M., D. A. AZEVEDO, M. J. LÓPEZ DE ALDA, F. R. AQUINO NETO a D. BARCELÓ. Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental waters from Rio de Janeiro (Brazil). *Environment International*. 2009, vol. 35, issue 7, s. 997-1003. DOI: 10.1016/j.envint.2009.04.006.
- [24] MIGOWSKA, N., M. CABAN, P. STEPNOWSKI a J. KUMIRSKA. Simultaneous analysis of non-steroidal anti-inflammatory drugs and estrogenic hormones in water and wastewater samples using gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography with electron capture detection. *Science of The Total Environment*. 2012, vol. 441, s. 77-88. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.09.043.
- [25] KARNJANAPIBOONWONG, A., J. G. SUSKI, A. A. SHAH, Q. CAI, A. N. MORSE a T. A. ANDERSON. Occurrence of PPCPs at a Wastewater Treatment Plant and in Soil and Groundwater at a Land Application Site. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2011, vol. 216, issue 1-4, s. 257-273. DOI: 10.1007/s11270-010-0532-8.
- [26] BARTELT-HUNT, S., D. D. SNOW, T. DAMON-POWELL a D. MIESBACH. Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2011, vol. 123, issue 3-4, s. 94-103. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2010.12.010.
- [27] VULLIET, E. a C. CREN-OLIVÉ. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*. 2011, vol. 159, issue 10, s. 2929-2934. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.04.033.
- [28] MANSILHA, C., A. MELO, I. M. P. L. V. O. FERREIRA, O. PINHO, V. DOMINGUES, C. PINHO a P. GAMEIRO. Groundwater from Infiltration Galleries Used for Small Public Water Supply Systems: Contamination with Pesticides and Endocrine Disruptors. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2011, vol. 87, issue 3, s. 312-318. DOI: 10.1007/s00128-011-0337-5.
- [29] VULLIET, E., C. CREN-OLIVÉ a M.-F. GRENIER-LOUSTALOT. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environmental Chemistry Letters*. 2011, vol. 9, issue 1, s. 103-114. DOI: 10.1007/s10311-009-0253-7.
- [30] SODRÉ, F. F., M. A. F. LOCATELLI a W. F. JARDIM. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2010, vol. 206, issue 1-4, s. 57-67. DOI: 10.1007/s11270-009-0086-9.
- [31] LEET, J. K., H. E. GALL a M. S. SEPÚLVEDA. A review of studies on androgen and estrogen exposure in fish early life stages: effects on gene and hormonal control of sexual differentiation. *Journal of Applied Toxicology*. 2011, vol. 31, issue 5, s. 379-398. DOI: 10.1002/jat.1682.
- [32] ORLANDO, E. F. a L. E. ELLESTAD. Sources, concentrations, and exposure effects of environmental gestagens on fish and other aquatic wildlife, with an emphasis on reproduction. *General and Comparative Endocrinology*. 2014. DOI: 10.1016/j.ygcen.2014.03.038.

- [33] *A Review of Human Carcinogens: Pharmaceuticals*. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 2012. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 100A.
- [34] ARCHER, D. F. a E. OGER. Estrogen and progestogen effect on venous thromboembolism in menopausal women. *Climacteric*. 2012, vol. 15, issue 3, s. 235-240. DOI: 10.3109/13697137.2012.664401.
- [35] POHANISH, R. P. E. *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*. Elsevier, 2012, s. 1143. DOI: 10.1016/B978-1-4377-7869-4.00005-9.
- [36] GÜLTEKIN, I. a N. H. INCE. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*. 2007, vol. 85, issue 4, s. 816-832. DOI: 10.1016/j.jenvman.2007.07.020.
- [37] CHONG, M. N., B. JIN a C. SAINT. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*. 2010, vol. 44, issue 10, s. 2997-3027. DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [38] SERPONE, N. a A. V. EMELINE. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *International Journal of Photoenergy*. 2002, vol. 4, s. 91-131.
- [39] FUJISHIMA, A., X. ZHANG a D. TRYK. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008, vol. 63, issue 12, s. 515-582. DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001.
- [40] CARP, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 2004, vol. 32, issue 1-2, s. 33-177. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- [41] *Velký lékařský slovník* [online]. © 2008- [cit. 2014-06-17]. Dostupné z: <http://lekarske.slovniky.cz/>
- [42] AFRICANDER, D., N. VERHOOG a J. P. HAPGOOD. Molecular mechanisms of steroid receptor-mediated actions by synthetic progestins used in HRT and contraception. *Steroids*. 2011, vol. 76, issue 7, s. 636-652. DOI: 10.1016/j.steroids.2011.03.001.
- [43] ELLMANN, S., H. STICHT, F. THIEL, M. W. BECKMANN, R. STRICK a P. L. STRISSEL. Estrogen and progesterone receptors: from molecular structures to clinical targets. *Cellular and Molecular Life Sciences*. 2009, vol. 66, issue 15, s. 2405-2426. DOI: 10.1007/s00018-009-0017-3.
- [44] KARLSON, P. *Základy biochemie*. Praha: Academia, 1981, 385 s.
- [45] TERNES, T. A. *Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management*. Seattle, WA: IWA Pub., 2006. ISBN 978-184-3390-930.
- [46] IKEHATA, K., N. JODEIRI NAGHASHKAR a M. GAMAL EL-DIN. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science*. 2006, vol. 28, issue 6, s. 353-414. DOI: 10.1080/01919510600985937.
- [47] BESSE, J.-P. a J. GARRIC. Progestagens for human use, exposure and hazard assessment for the aquatic environment. *Environmental Pollution*. 2009, vol. 157, issue 12, s. 3485-3494. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.06.012.
- [48] *Hazardous Substances Data Bank (HSDB)* [databáze online]. Dostupné z: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

- [49] *Technický naučný slovník E–I*. Vydání druhé, revidované a doplněné. Praha: SNTL, 1982.
- [50] *International Agency for Research on Cancer* [online]. © 2014 [cit. 2014-06-17]. Dostupné z: <http://www.iarc.fr/>
- [51] YUE, W., J. D. YAGER, J.-P. WANG, E. R. JUPE a R. J. SANTEN. Estrogen receptor-dependent and independent mechanisms of breast cancer carcinogenesis. *Steroids*. 2013, vol. 78, issue 2, s. 161-170. DOI: 10.1016/j.steroids.2012.11.001.
- [52] LAMBRINOUDAKI, I. Progestogens in postmenopausal hormone therapy and the risk of breast cancer. *Maturitas*. 2014, vol. 77, issue 4, s. 311-317. DOI: 10.1016/j.maturitas.2014.01.001.
- [53] CUNAT, S., P. HOFFMANN a P. PUJOL. Estrogens and epithelial ovarian cancer. *Gynecologic Oncology*. 2004, vol. 94, issue 1, s. 25-32. DOI: 10.1016/j.ygyno.2004.03.026.
- [54] ZAHID, M., C. L. BESELER, J. B. HALL, T. LEVAN, E. L. CAVALIERI a E. G. ROGAN. Unbalanced estrogen metabolism in ovarian cancer. *International Journal of Cancer*. 2014, vol. 134, issue 10, s. 2414-2423. DOI: 10.1002/ijc.28565.
- [55] ITO, K., H. UTSUNOMIYA, N. YAEHASHI a H. SASANO. Biological roles of estrogen and progesterone in human endometrial carcinoma – new developments in potential endocrine therapy for endometrial cancer. *Endocrine Journal*. 2007, vol. 54, issue 5, s. 667-679.
- [56] KREIZMAN-SHEFER, H., J. PRICOP, S. GOLDMAN, I. ELMALAH a E. SHALEV. Distribution of estrogen and progesterone receptors isoforms in endometrial cancer. *Diagnostic Pathology*. 2014, vol. 9, issue 77, s. 1-8.
- [57] DONG, M., F. GUO, J. YANG, S. LIU, Z. TAO, Y. FANG, C. ZHANG, J. LI a G. LI. Detrimental effects of endogenous oestrogens on primary acute myocardial infarction among postmenopausal women. *Netherlands Heart Journal*. 2013, vol. 21, issue 4, s. 175-180. DOI: 10.1007/s12471-012-0323-5.
- [58] BUSHNELL, C. D. Oestrogen and stroke in women: assessment of risk. *The Lancet Neurology*. 2005, vol. 4, s. 743-751.
- [59] HEDENMALM, K., E. SAMUELSSON a O. SPIGSET. Pulmonary embolism associated with combined oral contraceptives: reporting incidences and potential risk factors for a fatal outcome. *Acta Obstetrica et Gynecologica Scandinavica*. 2004, vol. 83, s. 576-585.
- [60] VLIEG, A. van H. a F. R. ROSENDAAL. Interaction between oral contraceptive use and coagulation factor levels in deep venous thrombosis. *Journal of Thrombosis and Haemostasis*. 2003, vol. 1, s. 2186-2190.
- [61] KIDD, K. A., P. J. BLANCHFIELD, K. H. MILLS, V. P. PALACE, R. E. EVANS, J. M. LAZORCHAK a R. W. FLICK. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *PNAS*. 2007, vol. 104, issue 21, s. 8897-8901. DOI: 10.1073/pnas.0609568104.
- [62] WISE, A., K. O'BRIEN a T. WOODRUFF. Are Oral Contraceptives a Significant Contributor to the Estrogenicity of Drinking Water? *Environmental Science*. 2011, vol. 45, issue 1, s. 51-60. DOI: 10.1021/es1014482.
- [63] SHORE, L. S. a M. SHEMESH. Naturally produced steroid hormones and their release into the environment. *Pure and Applied Chemistry*. 2003, vol. 75, issue 11-12, s. 1859-1871. DOI: 10.1351/pac200375111859.

- [64] LANGE, I. G, A. DAXENBERGER, B. SCHIFFER, H. WITTERS, D. IBARRETA a H. H. D. MEYER. Sex hormones originating from different livestock production systems: fate and potential disrupting activity in the environment. *Analytica Chimica Acta*. 2002, vol. 473, issue 1-2, s. 27-37. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00748-1.
- [65] LAWLEY, R., L. CURTIS a J. DAVIS. *The food safety hazard guidebook*. 2nd ed. Cambridge, UK: RSC Pub., c2012, xi, 533 s. ISBN 978-184-9733-816.
- [66] KHANAL, S. K., B. XIE, M. L. THOMPSON, S. SUNG, S.-K. ONG a J. (H.) VAN LEEUWEN. Fate, Transport, and Biodegradation of Natural Estrogens in the Environment and Engineered Systems. *Environmental Science*. 2006, vol. 40, issue 21, s. 6537-6546. DOI: 10.1021/es0607739.
- [67] NOVÁK, J. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008, s. 264-506. ISBN 978-80-7080-675-3.
- [68] RENZ, C. Photo-reactions of the oxides of titanium, cerium, and the earth-acids. *Helvetica Chimica Acta*. 1921, vol. 4, s. 961-968.
- [69] DOERFFLER, W. a K. HAUFFE. Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis*. 1964, vol. 3, issue 2, s. 156-170. DOI: 10.1016/0021-9517(64)90123-X.
- [70] DOERFFLER, W. a K. HUFFE. Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis*. 1964, vol. 3, issue 2, s. 171-178. DOI: 10.1016/0021-9517(64)90124-1.
- [71] HERRMANN, J.-M. Titania-based true heterogeneous photocatalysis. *Environmental Science and Pollution Research*. 2012, vol. 19, issue 9, s. 3655-3665. DOI: 10.1007/s11356-011-0697-8.
- [72] FUJISHIMA, A. a K. HONDA. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 1972, vol. 238, issue 5358, s. 37-38. DOI: 10.1038/238037a0.
- [73] OCHIAI, T. a A. FUJISHIMA. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012, vol. 13, issue 4, s. 247-262. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001.
- [74] FRANK, S. N. a A. J. BARD. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *Journal of the American Chemical Society*. 1977, vol. 99, issue 1, s. 303-304. DOI: 10.1021/ja00443a081.
- [75] FRANK, S. N. a A. J. BARD. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *The Journal of Physical Chemistry*. 1977, vol. 81, issue 15, s. 1484-1488. DOI: 10.1021/j100530a011.
- [76] FUJISHIMA, A., T. WATANABE a K. HASHIMOTO. *TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace*. 1. vyd. Praha: Silikátový svaz, 2002, 111 s. ISBN 80-903-1133-4.
- [77] NEGISHI, N., T. SANO, T. HIRAKAWA, F. KOIWA, C. CHAWENGKIJWANICH, N. PIMPHA a G.-R. M. ECHAVIA. Photocatalytic detoxification of aqueous organophosphorus by TiO₂ immobilized silica gel. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, vol. 128, s. 105-118. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.04.039.
- [78] JING, J., W. LI, A. BOYD, Y. ZHANG, V. L. COLVIN a W. W. YU. Photocatalytic degradation of quinoline in aqueous TiO₂ suspension. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, vol. 237-238, s. 247-255. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.037.

- [79] ANTONOPOULOU, M., V. PAPADOPOULOS a I. KONSTANTINOU. Photocatalytic oxidation of treated municipal wastewaters for the removal of phenolic compounds: optimization and modeling using response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANNs). *Journal of Chemical Technology*. 2012, vol. 87, issue 10, s. 1385-1395. DOI: 10.1002/jctb.3755.
- [80] BOURGEOIS, P.-A., E. PUZENAT, L. PERUCHON, F. SIMONET, D. CHEVALIER, E. DEFLIN, C. BROCHIER a C. GUILLARD. Characterization of a new photocatalytic textile for formaldehyde removal from indoor air. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, vol. 128, s. 171-178. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.03.033.
- [81] CÁRDENAS, C., J. I. TOBÓN, C. GARCÍA a J. VILA. Functionalized building materials: Photocatalytic abatement of NO_x by cement pastes blended with TiO₂ nanoparticles. *Construction and Building Materials*. 2012, vol. 36, s. 820-825. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.06.017.
- [82] KOLARIK, J. a J. TOFTUM. The impact of a photocatalytic paint on indoor air pollutants: Sensory assessments. *Building and Environment*. 2012, vol. 57, s. 396-402. DOI: 10.1016/j.buildenv.2012.06.010.
- [83] SHARMA, S. K., H. BHUNIA a P. K. BAJPAI. Photocatalytic Decolorization Kinetics and Mineralization of Reactive Black 5 Aqueous Solution by UV/TiO₂ Nanoparticles. *CLEAN - Soil, Air, Water*. 2012, vol. 40, issue 11, s. 1290-1296. DOI: 10.1002/clen.201100557.
- [84] PEREIRA, L., R. PEREIRA, C. S. OLIVEIRA, L. APOSTOL, M. GAVRILESCU, M.-N. PONS, O. ZAHRAA a M. MADALENA ALVES. UV/TiO₂ Photocatalytic Degradation of Xanthene Dyes. *Photochemistry and Photobiology*. 2013, vol. 89, issue 1, s. 33-39. DOI: 10.1111/j.1751-1097.2012.01208.x.
- [85] NAWI, M. A., S. SABAR a SHEILATINA. Photocatalytic decolourisation of Reactive Red 4 dye by an immobilised TiO₂/chitosan layer by layer system. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012, vol. 372, issue 1, s. 80-87. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.01.024.
- [86] WANG, Z., J. LIU, Y. DAI, W. DONG, S. ZHANG a J. CHEN. CFD modeling of a UV-LED photocatalytic odor abatement process in a continuous reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, vol. 215-216, s. 25-31. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.02.021.
- [87] LIU, T.-x., X.-z. LI a F.-b. LI. Development of a Photocatalytic Wet Scrubbing Process for Gaseous Odor Treatment. *Industrial*. 2010, vol. 49, issue 8, s. 3617-3622. DOI: 10.1021/ie1000295.
- [88] PORTELA, R., S. SUÁREZ, S. B. RASMUSSEN, N. ARCONADA, Y. CASTRO, A. DURÁN, P. ÁVILA, J. M. CORONADO a B. SÁNCHEZ. Photocatalytic-based strategies for H₂S elimination. *Catalysis Today*. 2010, vol. 151, issue 1-2, s. 64-70. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.03.056.
- [89] MAHMOOD, M. A., S. BARUAH, A. K. ANAL a J. DUTTA. Heterogeneous photocatalysis for removal of microbes from water. *Environmental Chemistry Letters*. 2012, vol. 10, issue 2, s. 145-151. DOI: 10.1007/s10311-011-0347-x.
- [90] ALROUSAN, D. M. A., M. I. POLO-LÓPEZ, P. S. M. DUNLOP, P. FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ a J. A. BYRNE. Solar photocatalytic disinfection of water with immobilised

- titanium dioxide in re-circulating flow CPC reactors. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, vol. 128, s. 126-134. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.07.038.
- [91] DALRYMPLE, O. K., E. STEFANAKOS, M. A. TROTZ a D. Y. GOSWAMI. A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010, vol. 98, issue 1-2, s. 27-38. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.001.
- [92] GUAN, K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. *Surface and Coatings Technology*. 2005, vol. 191, issue 2-3, s. 155-160. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.02.022.
- [93] OHDAIRA, T., H. NAGAI, S. KAYANO a H. KAZUHITO. Antifogging effects of a socket-type device with the superhydrophilic, titanium dioxide-coated glass for the laparoscope. *Surgical Endoscopy*. 2007, vol. 21, issue 2, s. 333-338. DOI: 10.1007/s00464-006-0795-8.
- [94] HASHIMOTO, K., H. IRIE a A. FUJISHIMA. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2005, vol. 44, issue 12, s. 8269-8285. DOI: 10.1143/JJAP.44.8269.
- [95] LITTER, M. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1999, vol. 23, issue 2-3, s. 89-114. DOI: 10.1016/S0926-3373(99)00069-7.
- [96] DI PAOLA, A., E. GARCÍA-LÓPEZ, G. MARCÌ a L. PALMISANO. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, vol. 211-212, s. 3-29. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.050.
- [97] TONG, H., S. OUYANG, Y. BI, N. UMEZAWA, M. OSHIKIRI a J. YE. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. *Advanced Materials*. 2012, vol. 24, issue 2, s. 229-251. DOI: 10.1002/adma.201102752.
- [98] WINKLER, J. *Titanium dioxide*. Hannover: Vincentz Verlag, c2003, 128 s. ISBN 38-787-0148-9.
- [99] GREENWOOD, N. a A. EARNSHAW. *Chemie prvku*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, s. 794-1635. ISBN 80-854-2738-9.
- [100] SIN, J.-C., S.-M. LAM, A. R. MOHAMED a K.-T. LEE. Degrading Endocrine Disrupting Chemicals from Wastewater by TiO₂ Photocatalysis: A Review. *International Journal of Photoenergy*. 2012, vol. 2012, s. 1-23. DOI: 10.1155/2012/185159.
- [101] HAN, C., M. PELAEZ, V. LIKODIMOS, A. G. KONTOS, P. FALARAS, K. O'SHEA a D. D. DIONYSIOU. Innovative visible light-activated sulfur doped TiO₂ films for water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011, vol. 107, issue 1-2, s. 77-87. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.06.039.
- [102] NAKATA, K. a A. FUJISHIMA. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012, vol. 13, issue 3, s. 169-189. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
- [103] LINSEBIGLER, A. L., G. LU a J. T. YATES. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*. 1995, vol. 95, issue 3, s. 735-758. DOI: 10.1021/cr00035a013.
- [104] RODRÍGUEZ, S. M. *Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water*. Madrid: CIEMAT, 1999. ISBN 84-783-4336-9.

- [105] DUŠEK, L. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické listy*. 2010, vol. 104, s. 846-854.
- [106] RAUF, M. A. a S. S. ASHRAF. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*. 2009, vol. 151, issue 1-3, s. 10-18. DOI: 10.1016/j.cej.2009.02.026.
- [107] HERRMANN, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010, vol. 99, issue 3-4, s. 461-468. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.012.
- [108] KAUR, P. a D. SUD. Photocatalytic degradation of quinalphos in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates by GC/MS. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2012, vol. 365, s. 32-38. DOI: 10.1016/j.molcata.2012.08.005.
- [109] WU, C.-H., K.-S. HUANG a J.-M. CHERN. Decomposition of Acid Dye by TiO₂ Thin Films Prepared by the Sol–Gel Method. *Industrial*. 2006, vol. 45, issue 6, s. 2040-2045. DOI: 10.1021/ie051068w.
- [110] MASCOLO, G., R. COMPARELLI, M. L. CURRI, G. LOVECCHIO, A. LOPEZ a A. AGOSTIANO. Photocatalytic degradation of methyl red by TiO₂: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, vol. 142, issue 1-2, s. 130-137. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.068.
- [111] RACHEL, A., M. SUBRAHMANYAM a P. BOULE. Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002, vol. 37, issue 4, s. 301-308. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00007-3.
- [112] LIU, G., C. HAN, M. PELAEZ, D. ZHU, S. LIAO, V. LIKODIMOS, N. IOANNIDIS, A. G. KONTOS, P. FALARAS, P. S. M. DUNLOP, J. A. BYRNE a D. D. DIONYSIOU. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of visible light activated C-doped TiO₂ nanoparticles. *Nanotechnology*. 2012, vol. 23, issue 29, s. 1-10. DOI: 10.1088/0957-4484/23/29/294003.
- [113] DONG, F., S. GUO, H. WANG, X. LI a Z. WU. Enhancement of the Visible Light Photocatalytic Activity of C-Doped TiO₂ Nanomaterials Prepared by a Green Synthetic Approach. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, vol. 115, issue 27, s. 13285-13292. DOI: 10.1021/jp111916q.
- [114] ANTONY, R. P., T. MATHEWS, P. K. AJIKUMAR, D. N. KRISHNA, S. DASH a A. K. TYAGI. Electrochemically synthesized visible light absorbing vertically aligned N-doped TiO₂ nanotube array films. *Materials Research Bulletin*. 2012, vol. 47, issue 12, s. 4491-4497. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.09.061.
- [115] YANG, G., Z. YAN a T. XIAO. Low-temperature solvothermal synthesis of visible-light-responsive S-doped TiO₂ nanocrystal. *Applied Surface Science*. 2012, vol. 258, issue 8, s. 4016-4022. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.12.092.
- [116] SZATMÁRY, L., S. BAKARDJEVA, J. ŠUBRT, P. BEZDIČKA, J. JIRKOVSKÝ, Z. BASTL, V. BREZOVÁ a M. KORENKO. Sulphur doped nanoparticles of TiO₂. *Catalysis Today*. 2011, vol. 161, issue 1, s. 23-28. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.11.082.
- [117] VERÉB, G., L. MANCZINGER, A. OSZKÓ, A. SIENKIEWICZ, L. FORRÓ, K. MOGYORÓSI, A. DOMBI a K. HERNÁDI. Highly efficient bacteria inactivation and

- phenol degradation by visible light irradiated iodine doped TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, vol. 129, s. 194-201. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.08.037.
- [118] YU, C., Q. FAN, Y. XIE, J. CHEN, Q. SHU a J. C. YU. Sonochemical fabrication of novel square-shaped F doped TiO₂ nanocrystals with enhanced performance in photocatalytic degradation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, vol. 237-238, s. 38-45. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.07.072.
- [119] HE, Z., T. HONG, J. CHEN a S. SONG. A magnetic TiO₂ photocatalyst doped with iodine for organic pollutant degradation. *Separation and Purification Technology*. 2012, vol. 96, s. 50-57. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.05.005.
- [120] SHAN, A. Y., T. I. M. GHAZI a S. A. RASHID. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*. 2010, vol. 389, issue 1-2, s. 1-8. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.08.053.
- [121] FRONTISTIS, Z., V. M. DASKALAKI, E. HAPESHI, C. DROSO, D. FATTA-KASSINOS, N. P. XEKOUKOULOTAKIS a D. MANTZAVINOS. Photocatalytic (UV-A/TiO₂) degradation of 17 α -ethynylestradiol in environmental matrices: Experimental studies and artificial neural network modeling. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2012, vol. 240, s. 33-41. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.05.007.
- [122] MAI, J., W. SUN, L. XIONG, Y. LIU a J. NI. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 17 β -estradiol in aqueous solution. *Chemosphere*. 2008, vol. 73, issue 4, s. 600-606. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.05.073.
- [123] ABELLÁN, M. N., J. GIMÉNEZ a S. ESPLUGAS. Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim. *Catalysis Today*. 2009, vol. 144, issue 1-2, s. 131-136. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.01.051.
- [124] SUN, W., S. LI, J. MAI a J. NI. Initial photocatalytic degradation intermediates/pathways of 17 α -ethynylestradiol: Effect of pH and methanol. *Chemosphere*. 2010, vol. 81, issue 1, s. 92-99. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.06.051.
- [125] BELGIORNO, V., V. NADDEO a L. RIZZO. *Water, wastewater and soil treatment by AOPs*. Fisciano (SA): SEED, Sanitary Environmental Engineering Division, 2011, 272 s. ISBN 978-144-6129-678.
- [126] WANG, H.-X., Y. ZHOU a Q.-W. JIANG. Simultaneous screening of estrogens, progestogens, and phenols and their metabolites in potable water and river water by ultra-performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Microchemical Journal*. 2012, vol. 100, s. 83-94. DOI: 10.1016/j.microc.2011.09.010.
- [127] SUN, L., W. YONG, X. CHU a J.-M. LIN. Simultaneous determination of 15 steroidal oral contraceptives in water using solid-phase disk extraction followed by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2009, vol. 1216, issue 28, s. 5416-5423. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.05.041.
- [128] PEDROUZO, M., F. BORRULL, E. POCURULL a R. M. MARCÉ. Estrogens and their conjugates: Determination in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Talanta*. 2009, vol. 78, issue 4-5, s. 1327-1331. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.02.005.

- [129] RAO, K., B. LEI, N. LI, M. MA a Z. WANG. Determination of estrogens and estrogenic activities in water from three rivers in Tianjin, China. *Journal of Environmental Sciences*. 2013, vol. 25, issue 6, s. 1164-1171. DOI: 10.1016/S1001-0742(12)60149-1.
- [130] JIANG, W., Y. YAN, M. MA, D. WANG, Q. LUO, Z. WANG a S. K. SATYANARAYANAN. Assessment of source water contamination by estrogenic disrupting compounds in China. *Journal of Environmental Sciences*. 2012, vol. 24, issue 2, s. 320-328. DOI: 10.1016/S1001-0742(11)60746-8.
- [131] GUEDES-ALONSO, R., Z. SOSA-FERRERA a J. J. SANTANA-RODRÍGUEZ. Simultaneous Determination of Hormonal Residues in Treated Waters Using Ultrahigh Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2013, vol. 2013, s. 1-8. DOI: 10.1155/2013/210653.
- [132] GUO, F., Q. LIU, G.-b. QU, S.-j. SONG, J.-t. SUN, J.-b. SHI a G.-b. JIANG. Simultaneous determination of five estrogens and four androgens in water samples by online solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2013, vol. 1281, s. 9-18. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.01.044.
- [133] SNOW, D. D., T. DAMON-POWELL, S. ONANONG a D. A. CASSADA. Sensitive and simplified analysis of natural and synthetic steroids in water and solids using on-line solid-phase extraction and microwave-assisted solvent extraction coupled to liquid chromatography tandem mass spectrometry atmospheric pressure photoionization. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2013, vol. 405, issue 5, s. 1759-1771. DOI: 10.1007/s00216-012-6572-8.
- [134] ZHANG, X., D. ZHANG, H. ZHANG, Z. LUO a C. YAN. Occurrence, distribution, and seasonal variation of estrogenic compounds and antibiotic residues in Jiulongjiang River, South China. *Environmental Science and Pollution Research*. 2012, vol. 19, issue 5, s. 1392-1404. DOI: 10.1007/s11356-012-0818-z.
- [135] KUSTER, M., A. DE LA CAL, E. ELJARRAT, M. J. LÓPEZ DE ALDA a D. BARCELÓ. Evaluation of two aquatic passive sampling configurations for their suitability in the analysis of estrogens in water. *Talanta*. 2010, vol. 83, issue 2, s. 493-499. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.09.033.
- [136] YAN, W., L. ZHAO, Q. FENG, Y. WEI a J.-M. LIN. Simultaneous Determination of Ten Estrogens and their Metabolites in Waters by Improved Two-Step SPE Followed by LC–MS. *Chromatographia*. 2009, vol. 69, issue 7-8, s. 621-628. DOI: 10.1365/s10337-009-0957-7.
- [137] CHEN, H.-C., H.-W. KUO a W.-H. DING. Determination of estrogenic compounds in wastewater using liquid chromatography–tandem mass spectrometry with electrospray and atmospheric pressure photoionization following desalting extraction. *Chemosphere*. 2009, vol. 74, issue 4, s. 508-514. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.09.089.
- [138] ZHOU, Y., J. ZHOU, Y. XU, J. ZHA, M. MA a Z. WANG. An alternative method for the determination of estrogens in surface water and wastewater treatment plant effluent using pre-column trimethylsilyl derivatization and gas chromatography/mass spectrometry. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2009, vol. 158, issue 1-4, s. 35-49. DOI: 10.1007/s10661-008-0563-4.

- [139] VO DUY, S., P. B. FAYAD, B. BARBEAU, M. PRÉVOST a S. SAUVÉ. Using a novel sol–gel stir bar sorptive extraction method for the analysis of steroid hormones in water by laser diode thermal desorption/atmospheric chemical ionization tandem mass spectrometry. *Talanta*. 2012, vol. 101, s. 337-345. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.09.036.
- [140] CHURÁČEK, J. *Nové trendy v teorii a instrumentaci vybraných analytických metod*. 1. vyd. Praha: Academia, 1993, 387 s. ISBN 80-200-0010-0.
- [141] LUCCI, P., O. NÚÑEZ a M. T. GALCERAN. Solid-phase extraction using molecularly imprinted polymer for selective extraction of natural and synthetic estrogens from aqueous samples. *Journal of Chromatography A*. 2011, vol. 1218, issue 30, s. 4828-4833. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.02.007.
- [142] ZHANG, X., Q. LI, G. LI, Z. WANG a C. YAN. Levels of estrogenic compounds in Xiamen Bay sediment, China. *Marine Pollution Bulletin*. 2009, vol. 58, issue 8, s. 1210-1216. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.03.011.
- [143] Silylating Agents: Derivatization Reagents, Protecting-Group Reagents, Organosilicon Compounds, Analytical Applications, Synthetic Applications. Buchs (Švýcarsko): Fluka Chemie AG, 1995.
- [144] Acetic Anhydride: Product Specification. St. Louis, Missouri (USA): Sigma-Aldrich Corporation, 1997.
- [145] KOSJEK, T. a E. HEATH. Applications of mass spectrometry to identifying pharmaceutical transformation products in water treatment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2008, vol. 27, issue 10, s. 807-820. DOI: 10.1016/j.trac.2008.08.014.
- [146] IRMAK, S., O. ERBATUR a A. AKGERMAN. Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, vol. 126, issue 1-3, s. 54-62. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.045.
- [147] ZHAO, Y., J. HU a W. JIN. Transformation of Oxidation Products and Reduction of Estrogenic Activity of 17 β -Estradiol by a Heterogeneous Photo-Fenton Reaction. *Environmental Science*. 2008, vol. 42, issue 14, s. 5277-5284. DOI: 10.1021/es703253q.
- [148] ZHOU, D., F. WU a N. DENG. Fe(III)–oxalate complexes induced photooxidation of diethylstilbestrol in water. *Chemosphere*. 2004, vol. 57, issue 4, s. 283-291. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.05.043.
- [149] HUBER, M. M., T. A. TERNES a U. VON GUNTEN. Removal of Estrogenic Activity and Formation of Oxidation Products during Ozonation of 17 α -Ethinylestradiol. *Environmental Science*. 2004, vol. 38, issue 19, s. 5177-5186. DOI: 10.1021/es035205x.
- [150] OHKO, Y., K.-i. IUCHI, C. NIWA, T. TATSUMA, T. NAKASHIMA, T. IGUCHI, Y. KUBOTA a A. FUJISHIMA. 17 β -Estradiol Degradation by TiO₂ Photocatalysis as a Means of Reducing Estrogenic Activity. *Environmental Science*. 2002, vol. 36, issue 19, s. 4175-4181. DOI: 10.1021/es011500a.
- [151] BILA, D., A. F. MONTALVÃO, D. de A. AZEVEDO a M. DEZOTTI. Estrogenic activity removal of 17 β -estradiol by ozonation and identification of by-products. *Chemosphere*. 2007, vol. 69, issue 5, s. 736-746. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.05.016.

- [152] MANIERO, M. G., D. M. BILA a M. DEZOTTI. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂. *Science of The Total Environment*. 2008, vol. 407, issue 1, s. 105-115. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.08.011.
- [153] DZIK, P., M. VESELÝ a J. CHOMOUTSKÁ. Thin Layers of Photocatalytic TiO₂ Prepared by Inkjet Printing of a Sol-gel Precursor. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 2010, vol. 13, issue 2, s. 172-183.
- [154] ČERNÁ, M., M. VESELÝ a P. DZIK. Physical and chemical properties of titanium dioxide printed layers. *Catalysis Today*. 2011, vol. 161, issue 1, s. 97-104. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.11.019.
- [155] KRALOVA, M., P. DZIK, M. VESELY a J. CIHLAR. Preparation and characterization of doped titanium dioxide printed layers. *Catalysis Today*. 2014, vol. 230, s. 188-196. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.09.018.
- [156] MOROZOVA, M., P. KLUSON, J. KRYSA, P. DZIK, M. VESELY a O. SOLCOVA. Thin TiO₂ films prepared by inkjet printing of the reverse micelles sol-gel composition. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011, vol. 160, issue 1, s. 371-378. DOI: 10.1016/j.snb.2011.07.063.
- [157] DZIK, P., M. MOROZOVÁ, P. KLUSON a M. VESELÝ. Photocatalytic and Self-cleaning Properties of Titania Coatings Prepared by Inkjet Direct Patterning of a Reverse Micelles Sol-gel Composition. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 2012, vol. 15, issue 1, s. 89-97.
- [158] SVOBODA, T. *Suspenze oxidu titaničitého pro materiálový tisk*. Brno, 2014. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie.
- [159] ČERNÁ, M., M. VESELÝ, P. DZIK, C. GUILLARD, E. PUZENAT a M. LEPIČOVÁ. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ layers prepared by inkjet printing of stabilized nanocrystalline suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, vol. 138-139, s. 84-94. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.02.035.
- [160] JURASOVÁ, L. *Stanovení vybraných hormonálních přípravků pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostním detektorem*. Brno, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí.
- [161] INGRAND, V., G. HERRY, J. BEAUSSE a M.-R. de ROUBIN. Analysis of steroid hormones in effluents of wastewater treatment plants by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2003, vol. 1020, issue 1, s. 99-104. DOI: 10.1016/S0021-9673(03)00770-2.
- [162] ČECHOVÁ, E. *Removal of estrogens in different treatment processes*. Brno, 2013. Rigorous thesis. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí.
- [163] REMEROVÁ, M. *Využití pasivního vzorkování při analýze hormonů v pitných vodách*. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí.
- [164] MATIĆ, I., S. GRUJIĆ, Z. JAUKOVIĆ a M. LAUŠEVIĆ. Trace analysis of selected hormones and sterols in river sediments by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2014, vol. 1364, s. 117-127. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.08.061.

- [165] ARDITSOGLOU, A. a D. VOUTSA. Occurrence and partitioning of endocrine-disrupting compounds in the marine environment of Thermaikos Gulf, Northern Aegean Sea, Greece. *Marine Pollution Bulletin*. 2012, vol. 64, issue 11, s. 2443-2452. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2012.07.048.
- [166] FURTULA, V., J. LIU, P. CHAMBERS, H. OSACHOFF, C. KENNEDY a J. HARKNESS. Sewage Treatment Plants Efficiencies in Removal of Sterols and Sterol Ratios as Indicators of Fecal Contamination Sources. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2011, vol. 223, issue 3, s. 1017-1031. DOI: 10.1007/s11270-011-0920-8.
- [167] POJANA, G., A. BONFÀ, F. BUSETTI, A. COLLARIN a A. MARCOMINI. Determination of natural and synthetic estrogenic compounds in coastal lagoon waters by HPLC-electrospray-mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2004, vol. 84, issue 10, s. 717-727. DOI: 10.1080/03067310410001729060.
- [168] DE ALDA, M. J. L. a D. BARCELÓ. Determination of steroid sex hormones and related synthetic compounds considered as endocrine disrupters in water by liquid chromatography–diode array detection–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2000, vol. 892, issue 1-2, s. 391-406.
- [169] HPLC.CZ [online]. © 1999-2013 [cit. 2015-08-04]. Dostupné z: <http://www.hplc.cz/>
- [170] JO, W.-K. a R. J. TAYADE. New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014, vol. 53, issue 6, s. 2073-2084. DOI: 10.1021/ie404176g.
- [171] LEVCHUK, I., J. J. RUEDA-MÁRQUEZ, S. SUIHKONEN, M. A. MANZANO a M. SILLANPÄÄ. Application of UVA-LED based photocatalysis for plywood mill wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. 2015, vol. 143, s. 1-5. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.01.007.
- [172] HANSELMAN, T. A., D. A. GRAETZ a A. C. WILKIE. Manure-Borne Estrogens as Potential Environmental Contaminants: A Review. *Environmental Science & Technology*. 2003, vol. 37, issue 24, s. 5471-5478. DOI: 10.1021/es034410+.
- [173] OLIVEIRA, H. G., L. H. FERREIRA, R. BERTAZZOLI a C. LONGO. Remediation of 17- α -ethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically-assisted photocatalysis using TiO₂ and TiO₂/WO₃ electrodes irradiated by a solar simulator. *Water Research*. 2015, vol. 72, s. 305-314. DOI: 10.1016/j.watres.2014.08.042.
- [174] COLEMAN, H. M., M. I. ABDULLAH, B. R. EGGINS a F. L. PALMER. Photocatalytic degradation of 17 β -oestradiol, oestriol and 17 α -ethynyloestradiol in water monitored using fluorescence spectroscopy. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005, vol. 55, issue 1, s. 23-30. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.07.004.
- [175] MALKHASIAN, A. Y. S., M. IZADIFARD, G. ACHARI a C. H. LANGFORD. Photocatalytic degradation of agricultural antibiotics using a UV-LED light source. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 2013, vol. 49, issue 1, s. 35-40. DOI: 10.1080/03601234.2013.836871.
- [176] ROKHINA, E. V. a R. P. S. SURI. Application of density functional theory (DFT) to study the properties and degradation of natural estrogen hormones with chemical oxidizers. *Science of The Total Environment*. 2012, vol. 417-418, s. 280-290. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.12.008.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	absorbance (–)
A_0	počáteční absorbance (–)
A_0/A	relativní absorbance (–)
c	koncentrace ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ nebo $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)
c_0	počáteční koncentrace ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ nebo $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)
c_0/c	relativní koncentrace (–)
e^-	elektron
e^-_{CB}	elektron nacházející se ve vodivostním pásu
E^0	standardní oxidačně-redukční potenciál (V)
E_g	energie zakázaného pásu (eV)
H	Henryho konstanta ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
h^+	fotoindukovaná kladně nabitá díra
h^+_{VB}	fotoindukovaná kladně nabitá díra nacházející se ve valenčním pásu
k	rychlostní konstanta
k'	formální rychlostní konstanta
K	Langmuierova adsorpční konstanta ($\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
K_a	kyselá disociační konstanta (–)
K_{OW}	rozdělovací koeficient oktanol-voda (–)
$\log K_{\text{OW}}$	dekadický logaritmus rozdělovacího koeficientu oktanol-voda (–)
M	molární hmotnost ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
N	velikost šumu
n	počet ČOV
ND	pod mezí detekce
p	tlak (Pa)
$\text{p}K_a$	záporný dekadický logaritmus kyselé disociační konstanty (–)
R^2	koeficient determinace
S	velikost signálu
S/N	poměr signál-šum
t	čas (s)
$t_{1/2}$	poločas rozpadu
t_R	retenční čas (min)
t_t	teplota tání ($^{\circ}\text{C}$)
θ	stupeň pokrytí fotokatalyzátoru
λ	vlnová délka (nm)
v	rychlost rozkladu
ACN	acetonitril
AOP	pokročilé oxidační procesy
APCI	chemická ionizace za atmosférického tlaku
APPI	fotoionizace za atmosférického tlaku
APPI^+	fotoionizace za atmosférického tlaku v pozitivním módu
BSTFA	<i>N,O</i> -bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid
C_{18}	silikagel s navázanými oktadecylovými řetězci
C_{18} EC	silikagel s navázanými oktadecylovými řetězci, endkapovaný

CB	vodivostní pás
CDV	depozice chemickým napařováním
ČOV	čistírna odpadních vod
ČR	Česká republika
DCIP	2,6-dichlorindofenol, CAS č. 620-45-1
DES	diethylstilbestrol
E1	estron
E2	estradiol (β -estradiol)
β -E2	estradiol (β -estradiol)
α -E2	α -estradiol
E3	estriol
EE2	ethinylestradiol
EI	elektronová ionizace
EIC	extrahovaný iontový chromatogram
ER α / β	estrogenový receptor α nebo β
ESI	elektrosprej
ESI ⁺	ionizace elektrosprejem v pozitivním módu
ESI ⁻	ionizace elektrosprejem v negativním módu
EU	Evropská unie
FR	Fentonova reakce
GC	plynová chromatografie
HLB	hydrofilně-lipofilně vyvážený sorbent
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
IT	iontová past
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny
LC	kapalinová chromatografie
LED	LED diody
L-H	Langmuir-Hinshelwoodův model
LOD	limit detekce
LOQ	limit kvantifikace
MeOH	methanol
MF	mobilní fáze
MIP	molekulárně vtištěné polymery
MQ	Milli-Q
MS	hmotnostní spektrometrie
MS ²	tandemová hmotnostní spektrometrie
MS ⁿ	tandemová hmotnostní spektrometrie
MSTFA	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)trifluoracetamid
MTBE	methyl- <i>tert</i> -butylether
NOR	norethindron (noretisteron)
PDMS	polydimethylsiloxan
PDV	depozice fyzikálním napařováním
PRA/B	progesteronový receptor A nebo B
PROG	progesteron
PTFE	polytetrafluorethylen
Q	kvadrupól

QQQ	trojitý kvadrupól
QTOF	kvadrupól-analyzátor doby letu
SBSE	extrakce s využitím magnetických míchadélek
SF	stacionární fáze
SPDE	extrakce s využitím extrakčních disků
SPE	extrakce tuhou fází
TMCS	trimethylchlorsilan
TMSI	<i>N</i> -trimethylsilylimidazol
TTIP	tetraisopropylester kyseliny tetrahydrogentitaničité
UHPLC	ultraúčinná kapalinová chromatografie
USA	Spojené státy americké
UV	ultrafialové záření
VB	valenční pás
VTG	vitelogenin
VUT	Vysoké učení technické

PROFIL AUTORA

Osobní údaje

Jméno: Ing. Zuzana Olejníčková
Datum narození: 8. 9. 1986
E-mail: xcolejnickova@fch.vutbr.cz

Dosažené vzdělání

Institute: **Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická**
Období: 2011–současnost
Typ studia: doktorské
Obor: Chemie životního prostředí
VŠKP: Studium degradace léčiv s využitím pokročilých oxidačních procesů

Institute: **Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická**
Období: 2009–2011
Typ studia: navazující magisterské (prospěla s vyznamenáním)
Obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
VŠKP: Odstraňování reziduí specifického antropogenního znečištění vody organickými látkami s hormonálními účinky při úpravě na vodu pitnou

Institute: **Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická**
Období: 2006–2009
Typ studia: bakalářské (prospěla s vyznamenáním)
Obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
VŠKP: Odstraňování reziduí specifického antropogenního znečištění vody organickými látkami při úpravě na vodu pitnou

Institute: **Gymnázium Kroměříž**
Období: 2002–2006
Typ studia: střední všeobecné (prospěla s vyznamenáním)

Ocenění

11/2011 1. místo v soutěži diplomových prací v oboru ochrany vod (Cena J. S. Čecha), pořadatel HYDROTECH s. r. o.
06/2011 Cena rektora za vynikající studijní výsledky během celého studia

Další vzdělání – letní školy

08/2014 24th Jyväskylä Summer School: Environmental Fate and Possible Effects of Nanoparticles: Background and Laboratory Exercises

Další vzdělání – vícedenní semináře

03/2015 Zajištění kvality analytických výsledků 2015, Žermanická přehrada (3 dny)
05/2013 Odběry vzorků, Valtice (3 dny)
03/2013 Zajištění kvality analytických výsledků, Žermanická přehrada (3 dny)

10/2012	Analýza látek v životním prostředí, Komorní Lhotka (3 dny)
09/2012	13. Škola hmotnostní spektrometrie, Srní (6 dnů)
04/2012	Škola GC MS, Praha (3 dny)
10/2011	Analýza organických látek, Valtice (4 dny)

Další vzdělání – jednodenní semináře

11/2013	seminář firmy Waters “VIZE 2013”, Brno
03/2013	seminář firmy Merck “LabWater Tour 2013”, Brno
02/2013	seminář firmy Sigma Aldrich ve spolupráci s Ústavem analýzy potravin a výživy VŠCHT Praha “Chemie v potravinách a životním prostředí: Jak nám chromatografie pomáhá v poznání?”, Praha
11/2012	seminář firmy Waters “VIZE 2012”, Brno
04/2012	seminář firmy Labicom “Nové trendy v oblasti přípravy vzorků a měřicí analytické techniky”, Brno
02/2012	seminář firmy Sigma Aldrich ve spolupráci s Ústavem chemie a analýzy potravin VŠCHT Praha “Čisté životní prostředí jako podmínka pro produkci zdravých potravin: Moderní postupy pro jejich kontrolu”, Praha
11/2011	seminář firmy Waters “VIZE 2011”, Brno

Konference

12/2014	The 15 th European Meeting on Environmental Chemistry, Brno
12/2013	studentská odborná konference Chemie je život 2013, Brno
09–10/2013	17 th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region, Istanbul (Turecko)
10/2012	7 th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment and 13 th Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides, Porto (Portugalsko)
05/2012	Konference Pitná voda 2012, Tábor
09/2011	5 th Meeting on Chemistry and Life, Brno

Projekty

FCH-S-15-2869	Posouzení vstupu nových kontaminantů do složek životního prostředí (specifický výzkum, standardní jednoletý projekt, člen týmu)
FCH/FSI-J-15-2896	Využití moderních statistických metod pro hodnocení úrovně kontaminace životního prostředí (specifický výzkum, juniorský jednoletý projekt, člen týmu)
FCH-S-14-2487	Hodnocení znečištění životního prostředí metodami environmentální analýzy a ekotoxikologie (specifický výzkum, standardní jednoletý projekt, člen týmu)
FCH/FSI-J-14-2439	Posouzení kontaminace životního prostředí vybranými polutanty a jejich zhodnocení moderními statistickými metodami (specifický výzkum, juniorský jednoletý projekt, člen týmu)
FCH-S-13-2087	Zatížení ekosystémů prioritními polutanty a možnosti jejich eliminace (specifický výzkum, standardní jednoletý projekt, člen týmu)

- FCH/FSI-J-13-2081 Aplikace moderních statistických metod pro hodnocení kontaminace životního prostředí (specifický výzkum, juniorský jednoletý projekt, navrhovatel)
- FCH-S-12-4 Posouzení úrovně kontaminace vodního a terestrického ekosystému (specifický výzkum, standardní jednoletý projekt, člen týmu)
- 2335/2012, G4 Zavedení nových úloh do Praktika z environmentální analýzy – Stanovení nových xenobiotik v biotické matici (FRVŠ, juniorský jednoletý projekt, navrhovatel)

Publikační činnost

OLEJNÍČKOVÁ, Zuzana, Milada VÁVROVÁ, Josef ČÁSLAVSKÝ, Jaroslav MEGA a Zdeněk ŠIMEK. Assessment of drinking water treatment technologies to remove estrogens. *Journal of Environmental Protection and Ecology*. 2015 (v recenzním řízení).

ŠKARKOVÁ, Pavlína, Helena ZLÁMALOVÁ GARGOŠOVÁ, Jan HOLEŠOVSKÝ, Milada VÁVROVÁ, Jaroslav MICHÁLEK a Zuzana OLEJNÍČKOVÁ. Application of statistical methods for ecotoxicological data evaluation. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2015, vol. 24, issue 5.

OLEJNÍČKOVÁ, Zuzana, Jan HOLEŠOVSKÝ, Milada VÁVROVÁ a Jaroslav MICHÁLEK. Zhodnocení kontaminace ryb z řeky Svratky methylrtutí. In: *Zajištění kvality analytických výsledků, sborník přednášek ze semináře, 24.-26.3. 2015 na Žermanické přehradě. Žermanická přehrada, 2015, s. 147-148. ISBN 978-80-86380-75-9.*

OLEJNÍČKOVÁ, Zuzana, Petr DZIK, Milada VÁVROVÁ a Michal VESELÝ. Photocatalytic oxidation of estriol. In: *Book of Abstracts, The 15th Meeting on Environmental Chemistry, Brno, Czech Republic, December 3-6, 2014. Brno, 2014, s. 72-72. ISBN: 978-80-214-5073-8.*

OLEJNÍČKOVÁ, Zuzana, Jan HOLEŠOVSKÝ, Milada VÁVROVÁ, Zuzana KRÁLOVÁ a Jaroslav MICHÁLEK. Methylmercury in tissues of fish from the Svratka River, the Czech Republic. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2014, vol. 23, issue 12b, s. 3319-3324.

OLEJNÍČKOVÁ, Zuzana, Milada VÁVROVÁ a Ludmila MRAVCOVÁ. Simultaneous Determination of Estrogens in Wastewater Using Liquid Chromatography with Mass Detection. In: *Studentská odborná konference Chemie je život 2013: Sborník příspěvků. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013, s. 323-325. ISBN 978-80-214-4823-0.*

OLEJNÍČKOVÁ, Zuzana, Milada VÁVROVÁ a Ludmila MRAVCOVÁ. Simultaneous Determination of Estrogens in Wastewater Using Liquid Chromatography with Mass Detection. In: *Studentská odborná konference Chemie je život 2013: Sborník abstraktů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013, s. 91-91. ISBN 978-80-214-4822-3.*

OLEJNÍČKOVÁ, Zuzana, Milada VÁVROVÁ a Zuzana KRÁLOVÁ. Determination of methylmercury in fish tissues. In: *17th International Symposium on Environmental Pollution*

and its Impact on Life in the Mediterranean Region: Abstract Book. Istanbul, 2013, s. 265-265.

ČÁSLAVSKÝ, Josef, Martina REMEROVÁ, Zuzana OLEJNÍČKOVÁ a Milada VÁVROVÁ. Hormones in drinking water. In: *17th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region: Abstract Book*. Istanbul, 2013, s. 264-264.

OLEJNÍČKOVÁ, Zuzana, Milada VÁVROVÁ, Ludmila MRAVCOVÁ a Lenka JURASOVÁ. Stanovení vybraných hormonálních látek v odpadní vodě kapalinovou chromatografií s hmotnostní detekcí. In: *Analýza organických látek v životním prostředí: Sborník přednášek ze semináře*. Komorní Lhotka, 2012, s. 426-432. ISBN: 978-80-86380-65-0.

OLEJNÍČKOVÁ, Zuzana, Milada VÁVROVÁ, Jaroslav MEGA, Josef ČÁSLAVSKÝ a Zdeněk ŠIMEK. Hormones in water: determination using liquid chromatography with mass detection and removal by water treatment technologies. In: *Book of Abstracts: 7th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment and 13th Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides*. Porto, 2012, s. 265-266. ISBN: 978-989-20-3263-4.

OLEJNÍČKOVÁ, Zuzana. Elimination of residues of estrogens during drinking water treatment. *SOVAK*. 2012, vol. 21, issue 1, s. 25–25.

OLEJNÍČKOVÁ, Zuzana, Jaroslav MEGA a Zdeněk ŠIMEK. Elimination of residues of estrogens during drinking water treatment. In: *Chemické listy: Proceedings of the 5th Meeting on Chemistry and Life*. 2011, vol. 105 (S), s. 977–977.