



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# ODSTRANĚNÍ VYBRANÝCH ORGANICKÝCH POLUTANTŮ Z VODY S VYUŽITÍM POKROČILÝCH OXIDAČNÍCH PROCESŮ

REMOVAL OF SELECTED ORGANIC POLLUTANTS FROM WATER USING ADVANCED OXIDATION  
PROCESSES

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

**Bc. Nikola Dalajková**

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

**Mgr. Martina Repková, Ph.D.**

**BRNO 2018**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1133/2017  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Bc. Nikola Dalajková**  
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace  
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace  
Vedoucí práce: **Mgr. Martina Repková, Ph.D.**  
Akademický rok: 2017/18

### Název diplomové práce:

Odstranění vybraných organických polutantů z vody s využitím pokročilých oxidačních procesů

### Zadání diplomové práce:

1. Zpracování podrobné literární rešerže se zaměřením na výběr vhodných organických polutantů včetně optimální separační metody.
2. Nastudování problematiky degradace daných látek s využitím pokročilých oxidačních procesů
3. Výběr a optimalizace separační metody na stanovení vybraných organických polutantů
4. Na základě získaných výsledků posouzení účinnosti vybraných pokročilých oxidačních procesů při odstranění daných organických látek v porovnání s běžnými konvenčními metodami.

### Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Nikola Dalajková  
student(ka)

-----  
Mgr. Martina Repková, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Cílem této diplomové práce je stanovení vybraných organických polutantů se zaměřením na náhradní sladidla v odpadní vodě z čistírny odpadních vod (ČOV) Modřice a následná degradace takto zjištěných koncentrací v modelové vodě pomocí pokročilých oxidačních procesů (AOP). Byla stanovována dvě sladidla (sukralóza, sacharin), která byla detekována v odpadní vodě. Syntetická náhradní sladidla nejsou v ČOV většinou dostatečně vyčištěna a tak pronikají do životního prostředí. Jako účinné procesy k odstranění organických látek, mezi které se řadí i náhradní sladidla, jsou považovány AOP procesy. Tyto procesy jsou založeny na reakcích vysoce reaktivního hydroxylového radikálu ( $\text{OH}\cdot$ ), který je produkován mnoha chemickými reakcemi. Nejčastěji se k jejich generaci používají ozon ( $\text{O}_3$ ) a peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Při samotném měření byly vzorky odpadní vody upraveny pomocí extrakce tuhou fází (SPE) a poté vyhodnoceny pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (HPLC/MS). Při sledování degradace vybraných sladidel bylo využito třech AOP metod:  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  a  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ . U každé z těchto metod byla zkoumána účinnost degradace sukralózy a sacharinu. Z vyhodnocených dat bylo zjištěno, že nejúčinnějším AOP procesem k odstranění náhradních sladidel z vody je metoda  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ .

## **ABSTRACT**

The aim of this diploma thesis is the determination of selected organic pollutants with a focus on artificial sweeteners in waste water from wastewater treatment plant (WWTP) Modřice and the subsequent degradation of the thus obtained concentrations in model water using advanced oxidation processes (AOP). Two sweeteners were determined, namely sucralose and saccharin found in waste water. Synthetic sweeteners are not sufficiently cleaned in the WWTP and penetrate the environment. Effective processes for removing organic substances, including alternative sweeteners, are AOP processes. These processes are based on reactions of highly reactive hydroxyl radical ( $\text{OH}\cdot$ ), which is produced by many chemical reactions. Generally, they use ozone ( $\text{O}_3$ ) and hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). On sampling, wastewater samples were treated with Solid Phase Extraction (SPE) and then evaluated by HPLC/MS (High Performance Liquid Chromatography). In observing the degradation of selected sweeteners, three AOP methods were used:  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  and  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ . For each of these methods, the efficiency of degradation of sucralose and saccharin was investigated. From the evaluated data it was found that the most efficient AOP process for removing artificial sweeteners from water is the  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  method.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Náhradní sladidla, sukralóza, sacharin, pokročilé oxidační procesy, ČOV, odpadní voda, vysokoúčinná kapalinová chromatografie

## **KEY WORDS**

Artificial sweeteners, sucralose, saccharin, advanced oxidation processes, WWTPs, waste water, high performance liquid chromatography

DALAJKOVÁ, N. *Odstranění vybraných organických polutantů z vody s využitím pokročilých oxidačních procesů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 80 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Martina Repková, Ph.D..

## PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

*Tímto děkuji vedoucí mé diplomové práce Mgr. Martině Repkové, Ph.D. za poskytnuté rady, ochotu a čas při zpracovávání celé práce.*

*Také bych chtěla poděkovat Ing. Libuši Vítkové za pomoc, cenné připomínky a čas, který se mnou strávila při zpracování analytické části. V neposlední řadě pak mé poděkování patří i Ing. Tomáši Macsekovi a Ing. Tereze Švestkové za pomoc a cenné informace při měření na AOP jednotce.*

## OBSAH

1. ÚVOD .....	8
2. TEORETICKÁ ČÁST .....	9
2.1 Znečištění vod .....	9
2.1.1 Oblasti znečištění vod.....	9
2.1.1.1 Průmyslová odvětví.....	9
2.1.1.2 Zemědělství.....	10
2.1.1.3 Důlní činnost.....	10
2.1.1.4 Městské aglomerace.....	10
2.1.1.5 Ostatní .....	10
2.1.2 Přehled kontaminantů .....	11
2.1.2.1 Organické polutanty.....	11
2.1.2.2 Anorganické látky.....	12
2.1.2.3 Těžké kovy.....	12
2.1.2.4 Další kontaminanty .....	13
2.1.3 Monitorování kvality vody .....	13
2.1.4 Limity znečištění povrchových a odpadních vod.....	15
2.1.5 Toxikologický efekt.....	16
2.2 Náhradní sladidla.....	17
2.2.1 Pozitiva a negativa umělých sladidel.....	18
2.2.1.1 Pozitiva.....	18
2.2.1.2 Negativa .....	18
2.2.2 Sukralóza .....	19
2.2.3 Sacharin .....	20
2.2.4 Acesulfam K.....	21
2.2.5 Aspartam.....	21
2.2.6 Cyklamát.....	22
2.3 Technologický proces čištění vody .....	23
2.3.1 Čištění odpadních vod .....	23
2.3.1.1 Kvartérní stupeň čištění .....	24
2.3 Pokročilé oxidační procesy (AOP).....	24

2.3.2	OH radikály .....	25
2.3.3	Využití AOP procesů.....	25
2.3.4	Přehled jednotlivých procesů AOP.....	26
2.3.4.1	Fentonova oxidace .....	26
2.3.4.2	Modifikovaná Fentonova oxidace.....	26
2.3.4.3	Foto-Fentonova oxidace.....	27
2.3.4.4	Fotokatalytická oxidace .....	27
2.3.4.5	Fotolýza.....	27
2.3.4.6	Procesy využívající ozon .....	28
2.4	Ozon .....	28
2.5	Peroxid vodíku .....	29
2.6	UV záření .....	30
2.7	Výhody a nevýhody AOP procesů .....	31
2.8	Metody stanovení .....	32
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	33
3.1	Přístroje a pomůcky.....	33
3.2	Použité chemikálie .....	33
3.3	Vzorkování .....	34
3.4	Výběr sladidel.....	34
3.5	Úprava vzorku .....	35
3.6	Optimalizace HPLC metody .....	39
3.7	ČOV - měření .....	43
3.8	AOP – měření.....	44
3.8.1	O <sub>3</sub> /UV .....	46
3.8.2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	47
3.8.3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> .....	48
4.	VÝSLEDKY A DISKUSE .....	50
4.1	Optimalizace separace .....	50
4.2	Analytické parametry .....	51
4.3	Naměřené výsledky pro ČOV Modřice.....	51
4.4	Naměřené výsledky pro AOP procesy .....	53
5.	ZÁVĚR .....	59

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....	60
7. SEZNAM ZKRATEK.....	68
8. SEZNAM PŘÍLOH.....	70
9. PŘÍLOHY .....	71

## 1. ÚVOD

Znečištění vod a metody jejího čištění jsou stále velice diskutovanými tématy. I přes terciální stupeň čištění, který by měla dnes obsahovat většina ČOV, jsou na výstupu z těchto ČOV detekovány látky, které se v přírodních povrchových vodách nevyskytují. Tato diplomová práce se zaměřuje na organické látky, speciálně na náhradní sladidla.

Použití náhradních sladidel se v posledních letech zvyšuje. Jejich kalorická hodnota je zanedbatelná až nulová a jejich sladivost je několikanásobně vyšší než při použití sacharózy. Je tedy samozřejmé, že jejich množství v potravinách a nápojích je mnohem menší. Z tohoto důvodu se náhradní sladidla používají v potravinářském průmyslu ve velkém. Další použití nacházejí náhradní sladidla především ve farmaceutických výrobcích nebo doplňcích stravy jako dochucovadla.

Nejběžněji vyskytovanými syntetickými náhradními sladidly jsou sukralóza, acesulfam K, aspartam, sacharin a cyklamát. Podle studií se ve vodách v nejvyšších koncentracích vyskytují právě sukralóza a acesulfam K. V této diplomové práci budou provedena měření ke zjištění výskytu těchto sladidel na vstupu a výstupu ČOV Modřice a vyhodnocení jejich koncentrací.

Bezpečnost náhradních sladidel byla předmětem mnoha studií. Byly zaznamenány informace o potenciálních rakovinotvorných účincích. Nicméně tyto informace byly pozdějšími studiemi zatím vyvráceny. Škodlivost náhradních sladidel však nesouvisí pouze s jejich možnými negativními vlastnostmi. Náhradní sladidlo aspartam je svou molekulární strukturou životu nebezpečný lidem s nemocí zvanou fenylketonurie. Pro lidské tělo nejsou syntetická náhradní sladidla přirozená, a proto jsou tělem vylučovány většinou v nezměněné formě a koncentraci. Následkem je znečišťování odpadních vod i vod povrchových, jelikož čistírenské procesy na ČOV nejsou schopny tyto sladidla 100% odstranit.

Pro účely odstranění organických látek z vod se v poslední době jako vhodné ukazují pokročilé oxidační procesy (AOP). Tyto procesy fungují na základě reakcí čištěných látek s vysoce reaktivním hydroxylovým radikálem ( $\text{OH}\cdot$ ). Tyto  $\text{OH}\cdot$  radikály mohou být generovány velkou spoustou reakcí, což je hlavní výhodou AOP procesů. Nejčastěji se k jejich generování používají ozon ( $\text{O}_3$ ) a peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). V porovnání s konvenčními metodami čištění na ČOV vykazují AOP procesy dobrých výsledků čištění i u látek, které ČOV nedokáže odstranit. Výhodou AOP procesů je jejich neselektivita. Jsou tedy vhodnou metodou pro odstranění širokého spektra látek.



## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Znečištění vod

Světová zdravotnická organizace (WHO) charakterizuje znečištění vod touto definicí: „Voda je znečištěna, je-li její složení změněno v důsledku přímé nebo nepřímé činnosti člověka tak, že je méně vhodná pro některé nebo všechny účely, pro které je voda vhodná v přirozeném stavu.“ [1]. Kvalita vody je ovlivněna přírodními jevy nebo činností člověka. Zhoršení kvality vody přírodními jevy můžeme ovlivnit jen zřídka. Znečištění vod člověkem je zvláště v posledních několika desetiletích vážným problémem. Se stále rostoucí průmyslovou výrobou se do vod dostávají různé formy znečištění [2]. Látky, které vnikají do vodních zdrojů odpadní vodou, jsou z velké části odstraněny v ČOV. Kvalita ČOV se z velké části odvíjí od množství financí. Z tohoto důvodu je kvalita ČOV v málo rozvinutých a chudších oblastech výrazně nižší [1]. V těchto málo rozvinutých zemích je průmysl soustředěn do hustě osídlených oblastí. Zde však není kvalita ČOV vysoká a do povrchových vod jsou tak vypouštěny jen částečně zpracované průmyslové a odpadní vody [3]. Vyčištěná voda z ČOV není jediným kontaminantem vodních toků. Značně velké problémy také způsobují havárie v zařízeních, které tyto nebezpečné látky vyrábějí či skladují. Často je řešena problematika potenciální kontaminace vodních zdrojů skládkami, vodními erozemi i atmosférickými srážkami ze znečištěného ovzduší [1]. Rozdělení a zařazení jednotlivých ukazatelů znečištění popisuje norma ČSN 75 7221, podle které se ukazatelé rozdělují do 6 skupin. Patří sem:

- *Ukazatele kyslíkového režimu*
- *Ukazatele základní chemické a fyzikální*
- *Doplňující chemické ukazatele*
- *Těžké kovy*
- *Biologické a mikrobiologické ukazatele*
- *Ukazatele radioaktivity [4]*

#### 2.1.1 Oblasti znečištění vod

Znečištění vod má mnoho příčin, obecně se dělí na přímé a nepřímé zdroje kontaminantů. Přímé zdroje znečištění zahrnují odtoky z rafinérií, továren, úpraven vod atd. a jsou vypouštěny přímo do vodních zdrojů. Nepřímé zdroje znečištění zahrnují látky, které se do vod dostávají z půd, podzemních vod a atmosféry [5]. Obecně má na znečištění vod největší podíl průmysl, zemědělství, důlní činnost a městské aglomerace.

##### 2.1.1.1 Průmyslová odvětví

Průmyslové znečištění vod způsobují hlavně chemické odpady z různých továren, papíren, potravinového, textilního aj. průmyslu. I veterinární a farmaceutický průmysl je v současnosti velkým původcem znečištění, ve formě chemických odpadů z výroby, látek obsažených v léčivech, které projdou metabolismem a vylučovací soustavou v nezměněném stavu či jako sekundární metabolity [6]. V rozvinutých zemích jsou chemické odpady čištěny na speciálních ČOV nebo uskladňovány. Obě tato řešení jsou velmi nákladná. Uskladňování

patří mezi nejčastější původce znečištění vod. Ne vždy je 100% zajištěna nepropustnost skladovacích prostor, odpady prosakují do podzemních vod nebo unikají přímo do vodních toků.

Většina mikropolutantů z průmyslových odpadních vod je v ČOV špatně odstraněna. Tyto látky jsou vypouštěny do povrchových toků a tím se stává ČOV jedním z hlavních kontaminantů vodního prostředí [6]. Vypouštění průmyslových odpadních vod do kanalizace by měla vždy předcházet předúprava. Toto předběžné zpracování průmyslových odpadních vod by zajistilo podlimitní obsah znečištění. Následné čištění v ČOV by pak nebylo tak složité a nákladné [7].

V málo rozvinutých zemích je tento problém mnohdy ještě větší. Odpady jsou zde většinou vypouštěny přímo do vodních toků [2].

#### **2.1.1.2 Zemědělství**

Vzhledem k velké potřebě zemědělských plodin pro člověka i pro zvířata se ve velkém množství používají pesticidy, herbicidy, postřiky aj. Tyto látky se používají k ochraně rostlin a ke zvýšení produktivity. Zemědělská činnost má za následek hromadění mikropolutantů v půdě. Následně dochází k průsakům do podzemních vod a prostřednictvím dešťových srážek ke splachování přímo do vodních toků. Velkým dílem přispívají ke znečištění i výkaly zvířat, obzvláště pokud jsou chovány ve velkém množství na jednom místě [2, 6].

#### **2.1.1.3 Důlní činnost**

Hlavním původcem znečištění jsou uhelné doly. Velmi nebezpečné jsou i uranové doly, doly na měď, olovo a další suroviny. Po celém světě jsou kontaminovány tisíce řek, jelikož doly leží často v jejich blízkosti [2].

#### **2.1.1.4 Městské aglomerace**

Znečištění měst ve formě skládek a špinavých ulic je velkým problémem. Skládky jsou většinou špatně zajištěny proti propustnosti, do podzemních vod se z nich dostávají nebezpečné látky. Znečištěné komunikace jsou podobným problémem jako skládky. Při dešti se znečištění z ulic dostane do odpadních nebo podzemních vod. K eliminaci tohoto znečištění jsou ve městech zřízeny odpadní sítě, které odvádějí většinu těchto odpadů do ČOV, a tím minimalizují dopad městských odpadů na životní prostředí [2].

#### **2.1.1.5 Ostatní**

Do této kategorie můžeme zařadit například septiky či jedince, kteří neberou dostatečný ohled na životní prostředí. Špatně postavený septik může do okolí propouštět nebezpečné látky, které se následně dostanou do podzemních vod. Jednotlivci, kteří do přírody vyhazují či vypouštějí různé chemikálie, jsou v dnešní době také velkým problémem [2]. Dalším členem této skupiny může být i turismus. Turismus zvyšuje poptávku po vodě a výrazně zatěžuje životní prostředí i dalšími odpady [8].

## 2.1.2 Přehled kontaminantů

Znečištění vod a změna jejich složení je způsobena organickými a anorganickými nečistotami, inertními a toxickými látkami a organismy, které způsobují změnu organoleptických vlastností. Znečištění může být způsobeno i mikroorganismy, které přenášejí nemoci, či parazity, mutagenními a karcinogenními látkami a radionuklidy [1].

### 2.1.2.1 Organické polutanty

Organické látky jsou běžným druhem znečištění ve vodách. Jejich původ může být přírodní nebo antropogenní. Mezi přírodní organické látky se řadí výluhy z půd a sedimentů, produkty rostlinných a živočišných organismů a bakterií. Tyto látky bývají biogenního původu - jedná se hlavně o huminové látky. Dále se dělí na extracelulární (EOM) a intracelulární organické látky (IOM). EOM jsou nízkomolekulární a vysokomolekulární látky produkované mikroby, řasami a sinicemi. Tyto látky jsou na bázi sacharidů, peptidů, aminokyselin, uronových kyselin, polyfenolů, hydroxamových kyselin atd. IOM jsou organické látky, které se do vody dostávají prostřednictvím odumírání a rozpadu organismů. Někdy je uváděna i třetí skupina: AOM (algal organic matter). Spadají sem organické látky, které vznikají metabolickou činností sinic a řas.

Mezi antropogenní látky se řadí uhlovodíky, fenoly, tenzidy, organické halogenderiváty, komplexotvorné látky, léčiva atd. Tyto látky pochází z odpadních vod průmyslových i splaškových, ze zemědělství, skládek a vznikají i při úpravě vody chlorací [9].

Ke zjišťování kvality vody u organických látek je zapotřebí znát míru jejich biochemického rozkladu. Podle rozkladu se dělí na látky podléhající biochemickému rozkladu a látky rezistentní. Rezistentní látky představují velké riziko. Velice těžce se odstraňují, a proto se mohou dostat až do pitných vod [4].

Pro snadnou detekci organických látek ve vodách se používají komplexní ukazatele, které udávají celkovou koncentraci organických látek ve vodních tocích. Řadí se sem biochemická spotřeba kyslíku (BSK), chemická spotřeba kyslíku (CHSK) a obsah celkového organického uhlíku (TOC) [4].

Hlavním zdrojem znečištění pro BSK jsou splaškové a průmyslové odpadní vody a odpady ze zemědělské a živočišné výroby, potravinářského průmyslu [9]. Pro stanovení organických látek v odpadních vodách se využívá chemická spotřeba kyslíku – dichromanová (CHSK<sub>Cr</sub>) [10]. Pro stanovení v pitných vodách se používá chemická spotřeba kyslíku pomocí manganistanu draselného (CHSK<sub>Mn</sub>). Hlavní zdroje znečištění jsou průmyslové a splaškové odpadní vody [4]. Na rozdíl od BSK a CHSK vyjadřuje TOC velké množství látek. Vysoké hodnoty tohoto ukazatele vyjadřují silné znečištění. To má za následek snížení obsahu rozpuštěného kyslíku ve vodě [4]. Využití TOC je široké, často se také porovnávají hodnoty CHSK s hodnotami TOC. TOC se používá k posouzení organického znečištění pitných, užitkových i průmyslových odpadních vod. Samostatné použití těchto ukazatelů má své velké využití. Pro neoptimálnější zhodnocení organického znečištění se využívá stavování všech tří výše uvedených ukazatelů [9].

Organické znečištění vod je v současné době sledováno, zkoumáno a monitorováno. V EU bylo za poslední roky provedeno několik studií kontrolujících organické znečištění povrchových vod. Tyto studie byly zaměřeny na koncentrační zastoupení organického

znečištění, na metody odstranění a odběry vzorků. Prioritně nebezpečné látky a jejich koncentrace v povrchových vodách jsou uvedeny ve směrnících 2013/39/EU a 2015/495/EU [6].

### 2.1.2.2 Anorganické látky

Anorganické látky se do vodních toků dostávají přírodními a antropogenními procesy. Tato skupina látek je nejpočetnější a může být dělena z několika hledisek. Pro základní látkovou bilanci a základní posouzení vlastností vody postačuje rozdělení na kationty, anionty a neiontové formy. Pro bližší analýzu se však používá podrobnější rozdělení látek:

- *Kovy a polokovy*

Vody obsahují kovy a polokovy minimálně ve stopovém množství. Toto množství je ovlivněno geologickými podmínkami. Stykem vody s okolními horninami a půdou dochází k navýšení koncentrací jednotlivých prvků. Dochází i k obohacení vody o toxické kovy. Malé koncentrace jsou pro člověka prospěšné a napomáhají normální funkci organismu. Zvýšené koncentrace kovů a zejména toxických kovů mohou způsobit zdravotní problémy u lidí i zvířat a to prostřednictvím bioakumulace v potravinových řetězcích [9, 11, 12]. Znečištění může být přírodního nebo antropogenního původu. Hlavními zdroji antropogenního znečištění jsou odpadní vody z těžeb, zpracování rud, povrchové úpravy kovů, agrochemikálie atd. Účinnost odstranění těchto látek na ČOV se pohybuje mezi 20-90%. Tyto kovy se vyskytují v rozpuštěné a nerozpuštěné formě (železo, mangan, zinek, měď, olovo, selen, arzen aj.) [9].

- *Nekovy*

Nejvíce sledované nekovy ve vodách jsou dusík, fosfor, síra, chlor, fluor a jejich sloučeniny [9]. Globální výroba a aplikace hnojiv jsou pro lidské zdraví a přírodní prostředí velmi nebezpečné. Množství dusíku, které se tímto způsobem dostalo do povrchových a podzemních vod se za posledních několik desítek let zdvojnásobilo. Nejvíce se tyto látky vyskytují ve formě anorganické dusíku či amoniových ( $\text{NH}_4^+$ ), dusičnanových ( $\text{NO}_3^-$ ) a dusitanových ( $\text{NO}_2^-$ ) sloučenin [13]. Síra se vyskytuje v organické i anorganické formě a její koloběh je založen na jejích biochemických přeměnách. Mezi anorganické formy patří elementární síra, sulfan, thiokyanatany, siřičitany, sírany aj. Mezi organické sloučeniny síry řadíme některé bílkoviny, aminokyseliny aj [9].

- *Radioaktivní látky*

Původ radioaktivních látek ve vodách pochází z přírodních i antropogenních zdrojů. Vyskytují se ve třech základních formách: iontové, neiontové a koloidní. Řadíme sem radionuklidy uranové řady, tritium a radionuklidy stroncia, yttria, jódu, cesia aj. [9].

### 2.1.2.3 Těžké kovy

Těžkými kovy jsou označovány kovy s hustotou vyšší než  $5 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$ . Ve stopovém množství jsou přítomny ve všech organismech, vyšší dávky mohou být pro organismy toxické. Vyskytují se ve sloučeninách, zřídka jako jednotlivé prvky. Výskyt je téměř vždy antropogenního

původu, hlavními zdroji znečištění jsou průmyslové těžby, zpracování rud, úprava kovů, textilní a kožedělný průmysl [4, 11].

#### **2.1.2.4 Další kontaminanty**

Mezi další látky, které mohou znečišťovat vodu, patří např. pesticidy či ropná znečištění. Ropná znečištění jsou okem rozpoznatelná. Na povrchu vody se vytvoří olejovitý film, který vodu zakonzervuje a nepropustí do vody kyslík, světlo ani teplo. Následkem dochází k úhynu organismů, jelikož se jim dýchací otvory zanesou ropou a následně se udusí. Ropné skvrny na vodních plochách jsou nebezpečné i pro ptactvo, které povrchovým znečištěním peří od ropy nedokáže vzlétnout [14].

#### **2.1.3 Monitorování kvality vody**

Monitoring kvality vody je v literatuře definován jako: „Proces měření vlastností jakosti vody, obvykle v pravidelných intervalech po dlouhou dobu na stejném místě“ [15]. Aby bylo monitorování vody co nejpřesnější a podávalo ucelené informace, měl by být vytvořen plán monitorování kvality vody [16]. Pro účely soustavného sledování kvality povrchové vody je v ČR provozována síť profilů jakosti vody. Sledují se zde jednotlivé ukazatele znečištění uváděné normou ČSN 75 7221. Zemědělské a průmyslové zatížení je kontrolováno prostřednictvím chemických ukazatelů. Řadíme sem znečištění ve formě dusíku, fosforu, obsah veškerých rozpuštěných a nerozpuštěných látek, pH aj. Biologické a komunální znečištění je kontrolováno ukazateli kyslíkového režimu. Pro oblasti postižené průmyslovou výrobou s velkým vlivem na životní prostředí jsou sledovány ukazatele těžkých kovů, specifického organického zatížení a radioaktivity. Hygienické parametry se pak stanovují pomocí biologických a mikrobiologických ukazatelů [4].

Počátky monitoringu v ČR sahají do 60. let 20. století. Svou rozsáhlou sítí se řadí mezi jednu z nejlepších monitorovacích sítí v Evropě a to z hlediska délky monitorování, tak i z hlediska hustoty monitorovacích sítí. V současné době je komplexní monitoring ekologického stavu povrchových a podzemních vod definován rámcovou směrnicí 2000/60/ES. Od roku 2002 obsahuje síť 257 profilů, na kterých jsou odebírány vzorky 12× až 24× ročně a jejich počet se stále zvyšuje [4]. Co se týče znečištění vod a jejího rozdělení, je normou ČSN 75 7221 stanoveno 5 tříd znečištění vod. Toto rozdělení je zobrazeno v tabulce 2.1 [14], ze které vyplývá, že klasifikace vody se odvíjí od jejího použití, s tím souvisí i kvalita vody. Každé jednotlivé použití vody má jiné požadavky na fyzikální, chemické nebo biologické vlastnosti vody – limity koncentrací toxických látek, omezení teplot, rozsah pH aj. Kvalita vody je ovlivněna velkou škálou přírodních a lidských vlivů. Nejvýznamnější jsou vlivy geologické, hydrologické a klimatické, jelikož ovlivňují množství a kvalitu vody [17].

**Tabulka 2.1** Klasifikace vody (upraveno z UNEP [14]).

<b>Třída</b>	<b>Charakteristika</b>	<b>Typické využití</b>
<b>I. třída</b>	<i>Velmi čistá voda</i>	Voda je obvykle vhodná pro všechna užití, mj pro <ul style="list-style-type: none"><li>• vodárenské účely</li><li>• potravinářský průmysl</li><li>• koupaní</li><li>• chov lososovitých ryb.</li></ul> Voda má velkou krajínotvornou hodnotu.
<b>II. třída</b>	<i>Čistá voda</i>	Voda je obvykle vhodná pro většinu užití, mj pro <ul style="list-style-type: none"><li>• vodárenské účely</li><li>• chov ryb</li><li>• vodní sporty</li><li>• zásobování</li></ul> průmyslovou vodou. Voda má krajínotvornou hodnotu.
<b>III. třída</b>	<i>Znečištěná voda</i>	Voda obvykle vhodná jen pro zásobování průmyslovou vodou. Pro vodárenské účely je voda použitelná jen podmíněčně, pokud není k dispozici zdroj lepší jakosti, při víceúrovňové úpravě. Voda má malou krajínotvornou hodnotu.
<b>IV. třída</b>	<i>Silně znečištěná voda</i>	Voda je obvykle vhodná jen pro omezené účely.
<b>V. třída</b>	<i>Velmi silně znečištěná voda</i>	Voda se obvykle nehodí pro žádný účel.

## 2.1.4 Limity znečištění povrchových a odpadních vod

Limity znečištění vody jsou definovány nařízením vlády č. 401/2015, které informuje o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod. Přípustné hodnoty znečištění odpadních vod jsou zobrazeny v tabulce 2.2. Limitní hodnoty pro jednotlivé ukazatele pro povrchové vody jsou uvedeny v tabulce 2.3 [18].

**Tabulka 2.2** Emisní standardy ukazatelů znečištění vypouštěných odpadních vod v  $\text{mg.l}^{-1}$  [18]

Kategorie ČOV (EO) nebo velikost aglomerace	CHSK <sub>Cr</sub>		BSK <sub>5</sub>		NL		N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		N <sub>celk</sub>		P <sub>celk</sub>	
	p	m	p	m	p	m	prům.	m	prům.	m	prům.	m
< 500	150	220	40	80	50	80	–	–	–	–	–	–
500 – 2000	125	180	30	60	40	70	20	40	–	–	–	–
2001 – 10000	120	170	25	50	30	60	15	30	–	–	3	8
10001 – 100000	90	130	20	40	25	50	–	–	15	30	2	6
> 100000	75	125	15	30	20	40	–	–	10	20	1	3

*p – přípustné koncentrace; m – maximální koncentrace; prům. – průměry koncentrací za rok*

Kvalita povrchových vod v ČR se postupem času zlepšuje. Organické znečištění bylo od 90. let sníženo o více jak 90 %. To mělo za následek snížení podílu biologicky rozložitelných látek ve vodách, jak ukazují hodnoty BSK a CHSK. Zdrojů znečištění organickými látkami je velké množství. Největším zdrojem biologicky rozložitelných organických látek jsou městské odpadní vody. Dále jsou organické látky zastoupeny i v některých odvětvích zpracovatelského průmyslu a zemědělství. Naproti tomu rezistentní organické látky jsou nejvíce zastoupeny v průmyslových vodách. Obrázek 2.1 zobrazuje vývoj vypouštěného znečištění od roku 2000–2006 [19].

**Tabulka 2.3** Ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod [18]

Ukazatel	Značka nebo zkratka	Jednotka	Přípustné znečištění (roční průměr)
reakce vody	pH	–	5,900
nasyčení vody kyslíkem	O <sub>2</sub>	mg·l <sup>-1</sup>	> 9,000
biochemická spotřeba kyslíku	BSK <sub>5</sub>	mg·l <sup>-1</sup>	3,810
chemická spotřeba kyslíku Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-2</sup>	CHSK <sub>Cr</sub>	mg·l <sup>-1</sup>	26,000
celkový organický uhlík	TOC	mg·l <sup>-1</sup>	10,000
celkový fosfor	P <sub>celk.</sub>	mg·l <sup>-1</sup>	0,151
celkový dusík	N <sub>celk.</sub>	mg·l <sup>-1</sup>	6,000
dusičnanový dusík	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg·l <sup>-1</sup>	5,410
dušitanový dusík	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg·l <sup>-1</sup>	–
amoniakální dusík	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg·l <sup>-1</sup>	0,231
rozpuštěné látky sušené	RL <sub>105</sub>	mg·l <sup>-1</sup>	750,000
rozpuštěné látky žíhané	RL <sub>550</sub>	mg·l <sup>-1</sup>	470,000
nerozpuštěné látky	NL <sub>105</sub>	mg·l <sup>-1</sup>	20,000
chloridy	Cr <sup>-</sup>	mg·l <sup>-1</sup>	150,000

### 2.1.5 Toxikologický efekt

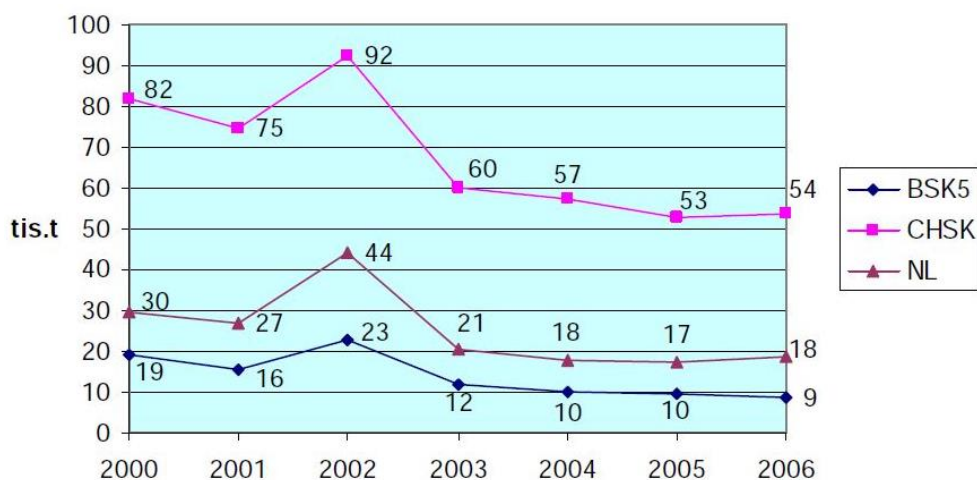
Vypouštění stále většího množství organického znečištění do vodního prostředí má za následek rostoucí ohrožení životního prostředí. Mnoho zemí má zavedené normy kvality vody, které kontrolují velké množství látek. I přesto se však některé látky dostanou do přírodních vod [20].

Toxicita ve vodách může být přírodního charakteru, nebo způsobena lidskou činností. Přírodní toxicita vzniká působením meziproductů při rozkladu těl organismů. Patří sem amoniak, methan, oxid uhličitý, sulfan aj. Toxikologický účinek znečišťujících látek může inhibovat životní pochody organismů [21].

Dlouhodobé vystavení toxickým látkám má za následek trvalé poškození tělesných tkání, chronické nemoci, zrychlené stárnutí organismu, bolesti, únavu aj. Mezi toxické látky



ohrožující lidské zdraví se řadí těžké kovy jako je rtuť, olovo, nikl atd., radioaktivní látky typu stroncium, uran, aj., dále chemické látky, léky, kosmetické přípravky aj [22].



**Obrázek 2.1** Vývoj vypouštěného znečištění v letech 2000-2006 [19]

## 2.2 Náhradní sladidla

Vody obsahují velké množství rozpuštěných a nerozpuštěných látek. Tyto látky zhoršují kvalitu vody z hlediska zdravotního, organoleptického, fyzikálního, chemického či z hlediska životního prostředí. Výčet nejhojněji se vyskytujících látek je vypsán v kapitole 2.1.2. Pro účely této diplomové práce byla vybrána ke stanovení náhradní sladidla (NS).

Náhradní sladidla jsou potravinářské látky, používané jako náhražka cukru. Dělí se na přírodní a umělé. Mezi přírodní sladidla (vyskytující se v přírodě) můžeme zařadit uhlovodíková sladidla jako je xylitol, steviosid, sorbitol nebo thaumatin. Mezi umělá sladidla (připravená organickou syntézou) se řadí sukralóza, aspartam, acesulfam K, cyklamáty a sacharin [23, 24].

V důsledku nahrazování cukerných složek náhradními sladidly je umožněno výrazné snížení kalorické hodnoty potravin, což má u člověka za následek snížení tělesné hmotnosti. Z tohoto důvodu je používání těchto sladidel tak populární a neustále se zvyšuje [25, 26].

Všechna náhradní sladidla indukují vnímání sladkosti. Avšak jejich absorpční profily, metabolismus a cesty vylučování jsou u každého sladidla jiné. Tyto informace jsou pak rozhodující při jejich analýze a stanovení vlivu na životní prostředí atd. [27].

Tato sladidla však není ČOV schopna 100% odstranit a tyto látky jsou pak zpětně vypouštěny do povrchových vod. Situace není oproti koncentracím např. léčiv v povrchových vodách tak akutní, avšak jedná se zde o kompletní vliv na životní prostředí dlouhodobým působením nízkých koncentrací těchto látek [25]. Náhradní sladidla byla společně s dalšími látkami uznána jako nová třída kontaminantů vody. Bylo tak stanoveno hlavně díky prokázaným nebo potenciálně nepříznivým účinkům na lidské zdraví a vodní ekosystémy. Během procesu čištění ČOV lze z velké části odbourat jen sacharin a cyklamát. Oproti tomu například sukralóza či acesulfam K jsou pravidelně zjišťovány na odtoku z ČOV ve stejných koncentracích jako na přítoku do ČOV. Z dostupné literatury není mnoho informací o toxicitě umělých sladidel [28]. Tabulka 2.4 uvádí základní údaje vybraných náhradních sladidel, které platí v ČR a EU.

**Tabulka 2.4** Sladivost, výživová hodnota, organoleptická detekce, kód potravinářských přídatných látek pro ČR a EU některých NS [29].

NS	ACS-K	SCL	ASP	SAC	CYC
Sladivost	200×	600×	160-220×	300×	30×
Organoleptická detekce, mg·l <sup>-1</sup>	9	–	–	3	58
Výživová hodnota, kJ·g <sup>-1</sup>	0,0	0,0	16,7	0,0	0,0
Kód potravinářské přídatné látky	E 950	E 955	E 951	E 954	E 952

ACS-K – acesulfam K; SCL – sukralóza; ASP – aspartam; SAC – sacharin; CYC – cyklamát

Další porovnání sladidel z hlediska struktury, sladivosti a porovnání se sacharózou je zobrazeno v příloze 1 [27].

## 2.2.1 Pozitiva a negativa umělých sladidel

### 2.2.1.1 Pozitiva

Sladidla s nízkým či žádným obsahem kalorií jsou více jako sto let prostředkem ke snižování kalorií prostřednictvím náhradních sladidel. Také pomáhají regulovat hladinu krevního cukru u diabetiků. Sladivost oproti sacharóze je u náhradních sladidel mnohonásobně vyšší. Není tedy zapotřebí vysokých dávek těchto sladidel k dosažení požadované sladkosti jako u sacharózy. Toto má také kladný vliv na množství absorbovaných, metabolizovaných a vylučovaných metabolitů. Jejich množství je oproti kalorickým sladidlům výrazně menší [27]. Sladivost v porovnání s velmi malým množstvím kalorií je i velkým pomocníkem při dietách. Slazení pomocí náhradních sladidel je velmi nápomocna při odvykání konzumace sacharózy [30].

### 2.2.1.2 Negativa

Náhradní sladidla vykazovala po dlouhou dobu pouze pozitivní reference. Bohužel s rostoucím používáním byly pomocí různých studií zjištěny i negativní vlivy těchto sladidel. Pro lidské tělo nejsou náhradní sladidla potřebná, jsou považovány za cizí látky a toxiny. Z tohoto důvodu nejsou roznášeny do jednotlivých buněk v těle, ale cestují přímo do jater. Játra se pak snaží tyto látky odstranit, což je velmi složité a může to být pro tělo i velmi nebezpečné.

V této chvíli jsou sladidla uznána jako bezpečná. Nicméně existuje množství studií, které spojují náhradní sladidla s různými nemocemi. Není tedy vyloučeno, že další studie přinesou nové informace o propojení různých nemocí s užíváním náhradních sladidel.

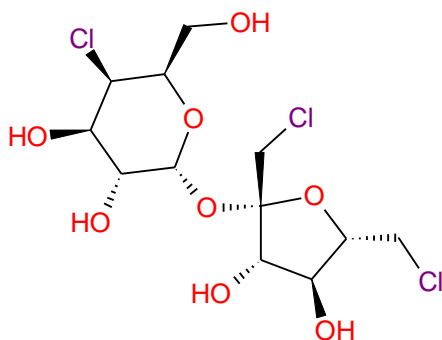
Sladivost v porovnání s malým množstvím kalorií může být pozitivní, jak je popsáno výše. Může to však vést i k přejídání v důsledku neuspokojení chutí. Sekundárně mohou být nástrojem k nabírání hmotnosti [30, 31].

Náhradní sladidla nejsou v lidském těle plně metabolizována a ani ČOV nejsou schopny tyto látky plně odstranit. Z tohoto důvodu se náhradní sladidla dostávají do životního prostředí, které je není schopno samo odstranit. Nejvíce ohroženy jsou vodní organismy, speciálně vodní řasy a blechy. U těchto organismů bylo zjištěno poškození v důsledku vystavení umělým sladidlům. Tyto organismy jsou konzumovány rybami a dosud nebyly provedeny dlouhodobé testy toxicity zkoumající tento problém. Potvrzena však byla skutečnost, že obsah umělých sladidel v odpadních vodách roste [31]. Proto byla umělá sladidla přidána do seznamu „objevujících se znečišťujících látek“. Tento seznam obsahuje látky, které prozatím nebyly dostatečně rozsáhle studovány a hodnoceny ve svém vlivu na životní prostředí a toxicitu nebo jsou pokryty stávajícími celosvětovými předpisy [32].

### 2.2.2 Sukralóza

Sukralóza byla náhodně objevena roku 1976. V roce 1988 byla schválena organizací FDA (Food and Drug Administration = Úřad pro kontrolu potravin a léčiv) pro použití v 15 kategoriích potravin, včetně stolního sladidla. O rok později, v roce 1999 rozšířila FDA toto povolení na všechny kategorie potravin [33].

<i>Molekulární vzorec:</i>	$C_{12}H_{19}Cl_3O_8$
<i>Systematický název:</i>	1,6-dichlor-1,6-dideoxy-beta-D-fruktofuranosyl-4-chlor-4-deoxy-alfa-D-galaktopyranosid
<i>Průměrná hmotnost:</i>	397,634 Da



**Obrázek 2.2** *Strukturní vzorec sukralózy*

Toto moderní umělé sladidlo se vyrábí tzv. chlorováním sacharózy (řepný cukr). Výsledkem syntetického procesu je sloučenina, která je složena ze tří atomů chlóru a sacharózy. Chlor je zde vázán ve sloučenině pro živiny nestandardní tzv. kovalentní vazbou. Toto kovalentní napojení chlóru má pak za následek velmi pevnou glykosidickou vazbu. Tato výsledná vazba je mnohem odolnější vůči kyselé a enzymatické hydrolýze. Z tohoto důvodu naše tělo není schopné danou sloučeninu rozložit, protože enzymy v organismu jsou schopny štěpit pouze vazbu vodíkovou, která je charakteristická pro obvyklou potravu. Pokud sukralózu konzumujeme, zhruba 85 % projde zažívacím traktem ven, zbylých 15 % se vstřebá a vyjde močí [34, 35].

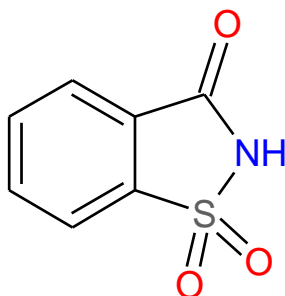
Sukralóza má příjemnou sladkou chuť podobnou sacharóze a nemá nepříjemnou nahořklou pachut'. Po fyzikálně-chemické stránce je sukralóza bílý, krystalický, nehygroskopický, sypký prášek. Je výborně rozpustná ve vodě, methanolu, ethanolu a její pH v roztoku je zanedbatelné [35].

Sukralóza se nejčastěji vyskytuje jako stolní sladidlo, je 600× sladší než cukr a používá se při vaření a pečení. Běžně se také přidává do nápojů, pečiva, dezertů, mléčných výrobků, konzervovaného ovoce, koření nebo sirupů. Její použití je zcela bezpečné, bylo prokázáno, že i u lidí, kteří konzumují sukralózu v limitním množství není škodlivá [36]. Toto tvrzení se opírá o jeden z nejdůkladnějších testovacích programů, které byly kdy provedeny. Bylo provedeno a zhodnoceno velké množství studií zahrnujících zhodnocení toxicity, biologický osud sukralózy aj. Například v roce 2013 vyšel článek potvrzující mutagenní účinky sukralózy u potkanů. O tři roky později, roku 2016 však byla zpracována rozsáhlá studie o nekarcinogenních účincích sukralózy [35, 37, 38]. SCF (Scientific Committee on Food) stanovil ADI (acceptable daily intake) sukralózy na 15 mg·kg<sup>-1</sup> tělesné hmotnosti [39].

### 2.2.3 Sacharin

Sacharin je nejstarším sladidlem. Byl náhodně objeven v Baltimoru v USA roku 1878. V 19. století byl patentován postup jeho výroby a započaly komplexní testy z hlediska zdravotní nezávadnosti. Sacharin začal být ve 20. století využíván jako náhradní sladidlo, přesněji roku 1970 získal schválení FDA [26, 33, 40].

<i>Molekulární vzorec:</i>	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> S
<i>Systematický název:</i>	1,2-benzothiazol-3(2H)-on1,1-dioxid
<i>Průměrná hmotnost:</i>	183,184 Da



**Obrázek 2.3** *Strukturní vzorec sacharinu*

Sacharin a jeho soli jsou používány jako náhradní sladidlo buď samostatně, častěji pak v kombinaci s aspartamem. Sacharin můžeme najít pod spoustou jiných systematických názvů, jedním z nejpoužívanějších je sulfimid kyseliny benzoové. Výroba sacharinu se provádí synteticky z toluenu. Komerčně je sacharin dostupný ve čtyřech formách: kyselý sacharin, sacharin sodný, sacharin draselný a sacharin vápenatý. Nejčastěji se používá sacharin sodný, díky vysoké rozpustnosti, stabilitě a nízkým nárokům na výrobu. Vizualně je sacharin bílý prášek, který je však 400–700× sladší než cukr. Doporučená denní dávka je maximálně 0–5 mg·kg<sup>-1</sup> tělesné váhy [24, 40, 41].

Sacharin se pro svou mírně nahořklou pachut' ve vyšších koncentracích často míchá s jinými sladidly. Směs sacharinu s cyklamátem sodným v poměru 1:10 vykazuje velmi podobné chuťové vlastnosti jako sacharóza. Dále se sacharin používá ve směsích s aspartamem, sukralózou a acesulfamem K. Směs sacharinu s aspartamem 30:70 vedla ke snížení nákladů na výrobu až na 1/3 oproti nákladům na výrobu samotnému aspartamu [35].

Některé studie poukazují na to, že sacharin může být nebezpečný a nevhodný zejména pro děti [41]. Na základě faktu, že sacharin sodný byl karcinogenní u laboratorních potkanů, byl

v 70. letech v Kanadě zakázán jako přísada do potravin. Další země nezařadily sacharin do seznamu zakázaných látek, zejména kvůli nízkým dávkám použití. V současné době je ve většině zemí jako Austrálie, USA a EU použití sacharinu jako sladidla schváleno [24].

Sacharin není v těle po požití metabolizován ani absorbován a je vylučován v nezměněné formě močí. Z tohoto důvodu byl sacharin stanoven organizací FDA jako bezpečný [33].

Použití sacharinu je všestranné, je obsažen v zubních pastách, žvýkačkách, nealkoholických nápojích nebo třeba v nakládaných okurkách. Používá se také ke slazení kávy nebo čaje [40].

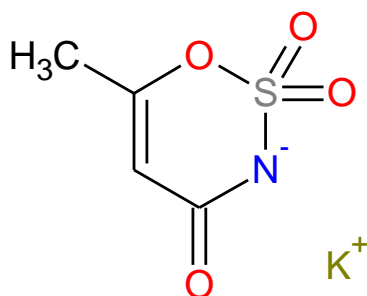
#### 2.2.4 Acesulfam K

Acesulfam K byl náhodně objeven chemikem Karlem Claussem při práci v laboratoři. FDA schválila použití acesulfamu K nejprve v některých jídlech a jako stolní sladidlo v roce 1988. Roku 1998 bylo schváleno jeho použití i v nápojích a roku 2003 FDA schválila jeho použití ve všech jídlech kromě masa a drůbeže [33, 42].

*Molekulární vzorec:*  $C_4H_4KNO_4S$

*Systematický název:* draselná sůl 6-methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3H)-on-2,2-dioxidu

*Průměrná hmotnost:* 201,242 Da



**Obrázek 2.4** *Strukturní vzorec acesulfamu K*

Acesulfam K je náhradní neenergetické sladidlo zvýrazňující chuť ostatních sladidel. Vyrábí se synteticky methylací oxathiazinu uhelnatého, následuje krystalizace a smísení s hydroxidem draselným [43]. Acesulfam K je bílý krystalický prášek a jeho životnost se zdá být neomezená. I při pokojové teplotě se snadno rozpouští ve vodě, s rostoucí teplotou se jeho rozpustnost ještě zvyšuje. V alkoholech je jeho rozpustnost menší [35].

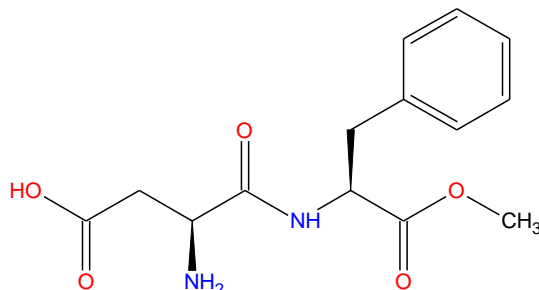
Acesulfam K můžeme najít kromě proteinových nápojů v nejrůznějších potravinách, jako jsou např. žvýkačky, konzervované výrobky, jogurty, pekařské výrobky, alkoholické a nealkoholické nápoje atd. Toto sladidlo není vstřebáváno v lidském těle a je následně vyloučeno v moči. Studie tohoto sladidla jsou diskutabilní, studie organizace FDA nenašla žádné přesvědčivé důkazy o toxicitě této látky. Některé studie však uvádějí zvýšený výskyt nádorů u krys krmených acesulfamem. ADI pro acesulfam K je stanoveno na 0–15 mg·kg<sup>-1</sup> tělesné hmotnosti [35, 43].

#### 2.2.5 Aspartam

Aspartam byl náhodně objeven v roce 1965, o 9 let později v roce 1974 už byl schválen organizací FDA a na trh byl uveden v roce 1981. Hned po jeho uvedení na trh byl v 80. letech

povolen v Evropě k použití v potravinách a jako stolní sladidlo. Aspartam je jedním z nejpoužívanějších sladidel už několik desítek let [24].

*Molekulární vzorec:*  $C_{14}H_{18}N_2O_5$   
*Systematický název:* methyl ester L- $\alpha$ -aspartyl-L-fenylalaninu  
*Průměrná hmotnost:* 294,303 Da



**Obrázek 2.5** *Strukturní vzorec aspartamu*

Jedná se o syntetickou kombinaci látek, molekula aspartamu je složená ze tří složek – dvou aminokyselin (kyselina aspargová – 50 % a fenylalanin – 40 %) a jedné methylové skupiny. Tato methylová skupina se snadno uvolňuje za vzniku methanolu. Právě vznik methanolu, který se dostává do různých částí těla a následně je metabolizován na formaldehyd, který vstupuje do buněk a váže se na proteiny a genetický materiál, je jedním z hlavních příčin nebezpečnosti aspartamu [44, 45].

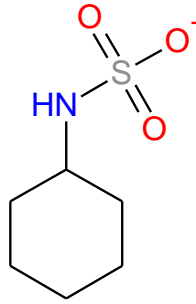
Aspartam je snadno rozpustný ve vodě i v alkoholech, méně pak v olejích a tucích. Rozpustnost je zde závislá na teplotě i pH roztoku. Sladivost aspartamu je 160–220× vyšší než sladivost sacharózy. Aspartam je vysoce používaným stolním sladidlem, protože svojí chutí se téměř neliší od sacharózy [35].

Nebezpečnost aspartamu je známa hlavně prostřednictvím genetické poruchy fenylketonurie (PKU). Tato porucha je způsobena nedostatkem enzymu fenylalanin-hydroxylázy, který metabolizuje fenylalanin. Vyplavení fenylalaninu do krve pak může způsobit toxicitu mozku. Doporučenou denní dávku aspartamu stanovila JECFA na 40 mg·kg<sup>-1</sup> tělesné váhy v EU. V USA je tato hodnota trochu vyšší, přesně 50 mg·kg<sup>-1</sup> tělesné váhy [24, 33].

### 2.2.6 Cyklamát

Cyklamát byl poprvé syntetizován roku 1937 panem Michaelem Svedou, který objevil jeho sladkou chuť náhodně. V roce 1950 se však patent na cyklamát stal majetkem společnosti Abott Laboratories. Nejprve byl cyklamát uveden na trh pouze jako stolní sladidlo pro diabetiky. Roku 1958 byl sacharin oficiálně uznán organizací FDA jako bezpečné sladidlo a byl zařazen do GRAS (Generally Recognized as Safe) [35].

*Molekulární vzorec:*  $C_6H_{12}NO_3S$   
*Systematický název:* cyklohexylsulfamát  
*Průměrná hmotnost:* 178,230 Da



**Obrázek 2.6** *Strukturní vzorec cyklamátu*

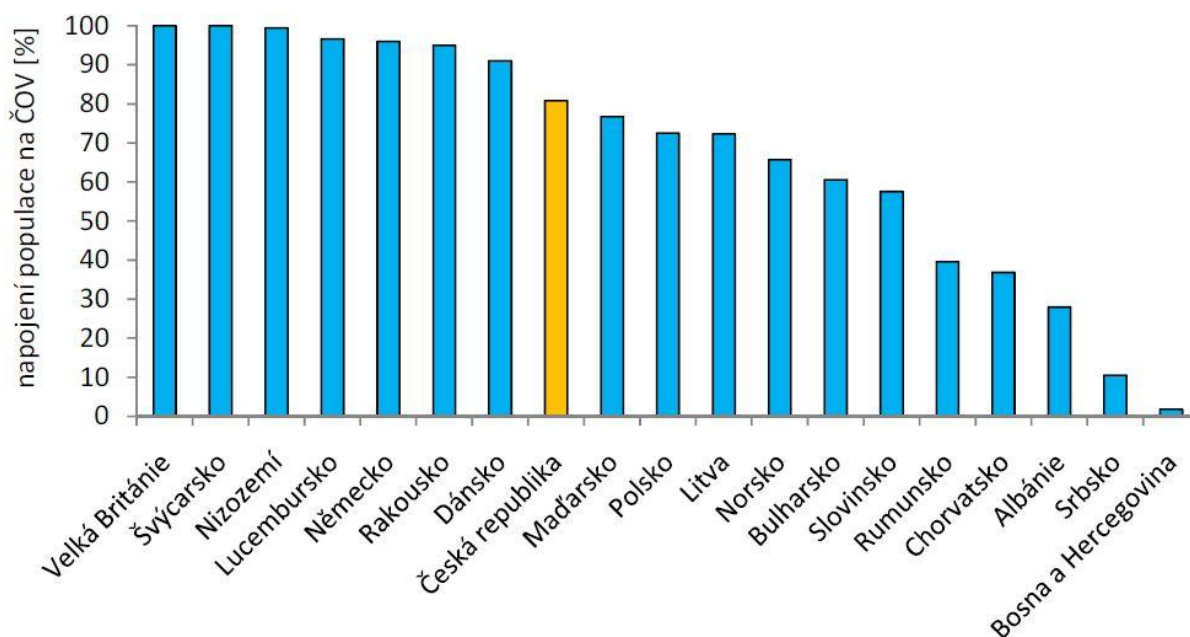
Sladidlo neobsahující žádnou energetickou hodnotu ani hořkou pachut'. Cyklamát se nejčastěji vyskytuje ve formě solí a to sodné, draselné, hořečnaté nebo vápenaté. Cyklamát sodný je nejpoužívanějším sladidlem. Je vyráběn synteticky přidavkem hydroxidu sodného nebo vápenatého do cyklohexylaminu, ten se používá např. proti hmyzu, korozi a výrobě plastů [46].

Cyklamát je obecně asi 30× sladší než sacharóza. Tato hodnota se však mění v závislosti na koncentraci sacharózy. Například pokud srovnáme 2% roztok sacharózy s cyklamátem, je cyklamát 40× sladší než tento roztok, avšak při 20% roztoku sacharózy je sladivost cyklamátu jen 24× větší. Nejčastěji se cyklamát kombinuje se sacharinem v poměru 10:1. Tento poměr při hmotnosti 55 mg vykazuje sladivost jako 125 mg cyklamátu nebo 12,5 mg sacharinu [35]. V těle se cyklamáty přeměňují na cyklohexylamin, který může způsobit záněty močového měchýře. Pokud však člověk trpí nemocí diabetes mellitus, měl by být při užívání cyklamátu velmi opatrný, mohou nastat zdravotní komplikace. Při studiích tohoto umělého sladidla bylo zjištěno, že může způsobit rakovinu močového měchýře, vrozené vady, poškození varlat a mutace. Podle některých studií cyklamáty zvyšují účinky karcinogenních látek. Při použití cyklamátu se sacharinem byl zjištěn vyšší výskyt rakoviny močového měchýře. Ve Spojených státech, Norsku a Velké Británii je tato látka zakázána. V EU je nadále povolena, přičemž byla až do roku 2002 zakázána i v ČR. Také byl odstraněn ze seznamu GRAS [29, 35, 49].

## 2.3 Technologický proces čištění vody

### 2.3.1 Čištění odpadních vod

Odpadní vody jsou čištěny prostřednictvím ČOV. Čistírny odpadních vod mají zpravidla tři hlavní stupně čištění a to primární – mechanické, sekundární – biologické a terciární. Tyto stupně však zpravidla nejsou schopny zadržet a odstranit z odpadní vody spoustu ve vodě rozpustěných látek. Tyto látky mohou mít negativní dopad na rostliny a živočichy a to nejen ve vodě ale i na souši. Z tohoto důvodu je zapotřebí čtvrtý – kvartérní stupeň čištění odpadní vody. Na obrázku 2.7 je zobrazeno procento obyvatel napojených na ČOV v různých zemích.



**Obrázek 2.7** Napojení populace na čistírny odpadních vod s minimálně sekundárním čištěním v roce 2015 [47]

### 2.3.1.1 Kvartérní stupeň čištění

Pomocí kvartérního stupně čištění založeného na chemické oxidaci a redukci těchto polutantů by bylo možné předejít vypouštění takto odolných chemických látek do přírody. Toto je však možné pouze pokud produkty těchto oxidačně-redukčních procesů budou  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a další anorganické sloučeniny, které se v čisté vodě vyskytují běžně a umíme je odstranit [48]. Nutnost použití kvartérního stupně čištění vyplývá z narůstající toxicity a perzistentnosti organických polutantů, které jsou schopny odolat až deaktivovat biologický stupeň čištění.

## 2.3 Pokročilé oxidační procesy (AOP)

Pokročilé oxidační procesy jsou skupinou oxidačních metod, které se významně podílejí na úpravě vody při odstraňování škodlivých a toxických kontaminantů. Jako AOP procesy se označují všechny fotochemické procesy. Jejich základem jsou oxidační reakce, které jsou v podstatě imitací přírodních fotoinicovaných procesů na sluncem ozářených povrchových vodách či v zemské atmosféře. [49]. Základním znakem těchto procesů je hydroxylový radikál  $\text{OH}\cdot$  používaný jako reakční činidlo. Tyto  $\text{OH}\cdot$  jsou používány pro své výborné vlastnosti jako je rychlý útok na organický substrát ( $10^6 - 10^9 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ), nízká selektivita  $\text{OH}\cdot$ , možnost generování  $\text{OH}\cdot$  různými chemickými reakcemi a fakt, že AOP procesy mohou takto probíhat za normálního tlaku a teploty [48]. Celkově jsou AOP procesy navrženy tak, aby podporovaly vznik  $\text{OH}\cdot$  a poté k podpoře následných oxidací díky těmto  $\text{OH}\cdot$  [50].

Používání těchto procesů k čištění odpadních vod se zatím komerčně nepoužívá, hlavně z ekonomických důvodů. Není však vyloučeno, že po světě se již nachází funkční testovací jednotky. Co se týče variability AOP procesů, je možné tyto procesy použít na velkou škálu látek. Nicméně tyto procesy jsou díky potřebě činidel pro tvorbu radikálů  $\text{OH}\cdot$  ekonomicky nevýhodné. Jako činidla pro tvorbu radikálů se nejčastěji používají ozon ( $\text{O}_3$ ) a peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), avšak ekonomicky výhodné se jejich použití jeví až při hodnotě CHSK větší



než  $5\,000\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  [29]. Využití AOP procesů v ČOV je však zajímavé i z hlediska úpravy a ukládání kalů. Vývoj a potenciální použití těchto procesů na ČOV by mohlo mít za následek snížení nákladů na zpracování kalů a celkově na zjednodušení celého procesu čištění vod [51]. Po světě jsou realizovány projekty, které používají jeden či více AOP procesů k čištění většinou odpadních vod, příkladem může být projekt aquaNES. Tento projekt je zaměřen na demonstraci různě kombinovaných přírodních inženýrských systémů (cNES) v procesu čištění vody. Mezi tyto systémy je zařazeno i čištění vody ozonizací [52]. Z projektů prováděných přímo v ČR právě probíhá projekt LIFE2Water. Tento projekt se zabývá ověřením a vyhodnocením technologií pro terciární dočištění komunálních odpadních vod. V rámci tohoto projektu jsou postaveny pilotní jednotky využívající sonolýzu ozonu, ultrafiltraci a mikrofiltraci s UV zářením. Na jedné z těchto jednotek umístěné v budově AdMasu, které budou pravděpodobně již od června roku 2018 umístěny na ČOV Modřice, bylo provedeno měření použité v této diplomové práci. Cílem tohoto projektu je uplatnění inovativních technologií na dočištění komunálních odpadních vod a jejich poloprovozní ověření tak, aby se přispělo k dosažení dobrého ekologického stavu vodních ekosystémů [53].

### 2.3.2 OH radikály

Hydroxylový radikál je tří-elektronový redukční produkt molekulárního kyslíku a je jeho nejreaktivnější formou [54]. AOP procesy spoléhají hlavně na tvorbu kyslíkových meziproductů jako jsou právě  $\text{OH}\cdot$  a jejich vysokou reaktivitu. Hydroxylové radikály jsou silnými oxidačními činidly, která působí krátkodobě, ale neselektivně s vysokou reaktivitou. I jejich výroba je snadná, což dělá z  $\text{OH}\cdot$  nejlepší možnou volbu. Hydroxylový radikál je nejúčinnějším oxidačním činidlem používaným k úpravě vody. Jeho oxidační potenciál  $2,80\text{ V}$  je vyšší než u ozonu, oxidu chloričitého či chloru a jeho nepárový elektron reaguje s dalšími látkami velmi rychle [50]. Hydroxylové radikály jsou v přírodě všudypřítomné a jsou důležitým činidlem v procesu stárnutí. Jsou tedy nedílnou součástí přírody, jejich používáním při procesech AOP tedy nedochází ke kontaminaci životního prostředí žádnou cizorodou látkou [49].

Hydroxylové radikály jsou generovány širokou škálou reakcí. Přehled těchto reakcí, které jsou využívány při AOP procesech, je znázorněn v příloze 2.

### 2.3.3 Využití AOP procesů

Použití technologií založených na AOP procesech je poměrně rozšířené. zejména při úpravě vod, obsahujících různorodé organické látky, například: [50, 55].

- *Polyaromatické sloučeniny*
- *Chlorované uhlovodíky*
- *Pesticidy a herbicidy*
- *Toxiny řas*
- *Těkavé organické látky*
- *Zbytky léčiv a prostředků osobní péče*

- *Pach a chuť*
- *Sloučeniny narušující endokrinní systém*

### 2.3.4 Přehled jednotlivých procesů AOP

Procesů AOP je hned několik a jako oxidační činidla se mimo  $O_3$  a  $H_2O_2$  používají i další látky, jejichž reakční rovnice jsou uvedeny v příloze 3. Pro každý okruh látek se používá jiný typ AOP procesů. Vhodné typy AOP procesů pro odstranění organického znečištění z odpadních vod jsou zobrazeny v příloze 4 [56]. Jednotlivé procesy AOP jsou:

- *Fentonova oxidace*
- *Modifikovaná Fentonova oxidace*
- *Foto-Fentonova oxidace*
- *Fotokatalytická oxidace*
- *Fotolýza*
- *Procesy využívající ozon.*

#### 2.3.4.1 Fentonova oxidace

Odborná literatura charakterizuje Fentonovu reakci jako oxidaci  $\alpha$ -hydroxykyselin s  $H_2O_2$  a Fe solemi (Fentonova činidla) na 2-oxo kyseliny [57]. Fentonova oxidace byla objevena roku 1894 H. J. H. Fentonem a je jedním z nejstarších AOP procesů vůbec. Základem této reakce je rozklad  $H_2O_2$  za katalýzy  $Fe^{2+}$  za vzniku  $OH^\cdot$  [48]. Rozlišujeme dvě formy Fentonovy oxidace a to konvenční (CF) a elektrochemickou (EF). Rozdíl mezi těmito dvěma reakcemi spočívá v tom, že u CF jsou  $H_2O_2$  i  $Fe^{2+}$  aplikovány externě, zatímco u EF mohou být na místě generovány samostatně i současně [58].

Použití je široké, jelikož železa je všude dostatek a je netoxické a peroxid vodíku se snadno zpracovává a je šetrný k životnímu prostředí. Nejvyšší účinnosti dosahuje tato metoda v rozsahu pH 2–5, což ji nasměrovalo k jejímu hlavnímu využití při procesu úpravy průmyslových odpadních vod. Její použití je však daleko rozsáhlejší, používá se k oxidačnímu odbourávání alkoholů, etherů, fenolů, aldehydů, ketonů aj., dále při odbarvování odpadních vod z textilního průmyslu atd. [48, 50, 59].

#### 2.3.4.2 Modifikovaná Fentonova oxidace

Rozsah použití Fentonovy reakce je velký. S přibývajícím možností jejího použití, bylo zaznamenáno i několik podobných reakcí. Oproti Fentonově reakci využívá modifikovaná Fentonova oxidace železo v jiném oxidačním stupni. Nejčastěji se využívá  $Fe^{3+}$  a  $Fe^0$ . Například při reakci  $Fe^{3+}$  s  $H_2O_2$  vzniká kromě  $OH^\cdot$  i perhydroxylový radikál ( $HO_2^\cdot$ ), anion superoxidového radikálu ( $O_2^{\cdot-}$ ) a hydroperoxidový anion ( $HO_2^-$ ). Jsou známy i s jiným kovem než s Fe, například s Cu, Ti, Cr a Co nebo s jiným zdrojem radikálů, například s HOCl (kyselina chlorná) [48, 60].

#### 2.3.4.3 Foto-Fentonova oxidace

Urychlení reakce pomocí UV záření se nazývá Foto-Fentonova oxidace. Rozlišujeme 3 druhy UV záření: UV-A (320–380 nm), UV-B (280 nm) a UV-C (190 nm) [48]. Urychlení reakce spočívá v efektivnější tvorbě  $\text{OH}^\cdot$ , což umožňuje urychlení degradace organických látek [61]. Hydroxylové radikály se zde mohou tvořit třemi způsoby: fotolýzou  $\text{H}_2\text{O}_2$ , redoxní reakcí mezi  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{Fe}^{3+}$  a fotokatalytickou redukcí  $\text{Fe}^{3+}$  [50]. Foto-Fentonova reakce má stejné využití jako Fentonova reakce. Používá se převážně k čištění odpadních vod z výroby barviv a chemikálií, bělení buničiny a zpracování zemědělských produktů [62].

#### 2.3.4.4 Fotokatalytická oxidace

Heterogenní fotokatalytické procesy používají oxidy kovů, které při absorpci UV záření mohou na povrchu částic snadno vytvořit hydroxylové radikály. Bylo testováno mnoho látek, ale nejčastěji se používá oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) ve formě anatasu. Oxid titaničitý je fotostabilní, netoxický a komerčně dostupný. V anatasové formě má energii 3,2 eV, která je ekvivalentní vlnové délce 400 nm. Z tohoto důvodu se nejvíce používají reakce  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  a  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  [49, 59]. Heterogenní fotokatalýza za použití  $\text{TiO}_2$  je účinnou pokročilou metodou oxidace v procesu zpracování průmyslových odpadních vod a také při odstraňování organického znečištění [62]. Oxid titaničitý je nepoužívanějším oxidem kovu při těchto reakcích, není však jediným. Například pro odstranění látek z mléčné odpadní vody se používá oxid zinečnatý ( $\text{ZnO}$ ) [63].

#### 2.3.4.5 Fotolýza

Fotolýza využívající  $\text{H}_2\text{O}_2$  je vysoce účinný AOP proces. Musí však splňovat několik podmínek:

- *organické polutanty musí být rozpustné ve vodě*
- *koncentrace  $\text{H}_2\text{O}_2$  musí být větší než 0,1%*
- *zdroj UV záření má vlnovou délku  $\lambda < 280 \text{ nm}$  [48]*

Nejčastějším zdrojem UV záření jsou rtuťové výbojky emitující záření o vlnových délkách 185; 253,7 nebo 365 nm. Tyto vlnové délky však nejsou optimální pro rozklad znečišťujících látek. Z toho důvodu se do degradačního procesu přidávají oxidační látky jako  $\text{O}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Přidáním oxidačních látek se však zvýší složitost celého procesu. Z tohoto důvodu je velmi důležité použít efektivní a všestranný zdroj, který rozloží látky v odpadních vodách. Nejlepší variantou by byl zdroj o vlnové délce UV 206 nm, jelikož většina organických sloučenin, vykazuje při vlnové délce 200 nm silnou absorpci [64]. Kombinace  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  vykazuje dobré výsledky při odstraňování organických sloučenin [65].

### 2.3.4.6 *Procesy využívající ozon*

Procesy využívající k tvorbě  $\text{OH}^\cdot$  ozon byly objeveny až v roce 1970, kdy výzkumníci spojily  $\text{O}_3$  s  $\text{H}_2\text{O}_2$  nebo UV. Tyto AOP procesy byly vyvinuty jako jedny z hlavních metod používaných v procesu čištění komunálních a odpadních vod. Ozon se jako silné oxidační činidlo a dezinfekční prostředek používá při úpravách vod již více než 100 let. Avšak samotný  $\text{O}_3$  je vysoce selektivní při reakcích s organickými a anorganickými sloučeninami, a právě z tohoto důvodu bylo objevení kombinace  $\text{O}_3$  s  $\text{H}_2\text{O}_2$  nebo VIS velice důležité. Tyto kombinace vykazují zvýšenou oxidaci organických a anorganických sloučenin oproti použití samotného  $\text{O}_3$  či jiných oxidačních činidel. UV zvyšuje tvorbu  $\text{OH}^\cdot$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  rekombinací elektronů ( $\text{H}_2\text{O}_2$  reaguje s  $\text{O}_3$  ve vodném roztoku velmi pomalu, ale jeho konjugovaná báze  $\text{HO}_2^-$  rychle reaguje s molekulárním  $\text{O}_3$  a tím vyvolá tvorbu  $\text{OH}^\cdot$ ), což vede k účinné degradaci [50, 59].

Nejčastěji studované AOP procesy jsou procesy využívající samotný  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Ozón a  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  vykazují dobré výsledky při odstraňování farmaceutických látek [65].

## 2.4 Ozon

*Molekulární vzorec:*  $\text{O}_3$

*Systematický název:* 2-trioxid-2-ium-1-on

*Průměrná hmotnost:* 47.998 Da

Ozon je modrý nestabilní toxický plyn s pronikavým zápachem a silnými oxidačními vlastnostmi. Vyrábí se z kyslíku ( $\text{O}_2$ ) pomocí elektrického výboje nebo UV světla. V podmínkách, ve kterých je normálně produkován, se však jeví jako bezbarvý plyn. Při  $-112^\circ\text{C}$   $\text{O}_3$  kondenzuje na tmavě modrou tekutinu [66, 67]. Ozon je poměrně nestabilní, rychle se vrací do formy  $\text{O}_2$ . Rychlost rozkladu se drasticky zvyšuje za přítomnosti katalyzátorů, zvýšenou teplotou nebo pomocí UV-B/UV-C ozáření. To samé platí i ve vodě, nejvíce pak v znečištěné vodě. Delší poločas rozpadu vykazuje  $\text{O}_3$  v plynné formě [49, 67].

Vzhledem k vysoké nestabilitě není možné  $\text{O}_3$  dodávat ani skladovat v plynových nádržích. Vyrábí se tedy vždy na místě potřeby z  $\text{O}_2$  pomocí zvláštních nevyrovnaných výbojů elektrického plynu. Tyto výboje se označují jako dielektrické bariérové výboje (DBD). Dielektrické bariérové výboje jsou elektrické výboje mezi dvěma elektrodami oddělenými izolační dielektrickou bariérou [49, 68].

Ozon se nejčastěji používá jako oxidační a desinfekční činidlo díky svému velkému oxidačně - redukčnímu potenciálu. Hodnoty potenciálů oxidačních činidel jsou zobrazeny v příloze 3. Reakční mechanismus  $\text{O}_3$  je velmi složitý. Reaguje buď jako molekula  $\text{O}_3$  nebo ve formě radikálů  $\text{OH}^\cdot$  a  $\text{HO}_2^\cdot$ . Tyto radikály, hlavně  $\text{OH}^\cdot$  radikály mají velkou roli při oxidaci organických látek, kdy pravděpodobně pomocí elektrofilní substituce tyto látky rozkládají [9]. Ozonace je široce používána v organické syntéze, dezinfekci pitné vody, při čištění odpadních vod aj. [49].

Výhody použití  $O_3$ :

- *bez zápachu či chuti*
- *po dezinfekci dodává do vody  $O_2$*
- *oxiduje Fe a Mn*
- *odstraňuje řasy*
- *reaguje s veškerou organickou hmotou a odstraňuje ji*
- *ve vodě se rychle rozkládá bez dalších reziduálních účinku*
- *odstraňuje barvu, chuť a vůni, aj.*

Nevýhody použití  $O_3$ :

- *jedovatý (úměrné koncentraci a času expozice)*
- *vysoké náklady ve srovnání s chlorací*
- *je zapotřebí destruktor  $O_3$  pro zbytková množství  $O_3$*
- *reakci s určitými organickými látkami může vytvořit nežádoucí aldehydy a ketony*
- *mnohem menší rozpustnost než u Cl aj [69]*

## 2.5 Peroxid vodíku

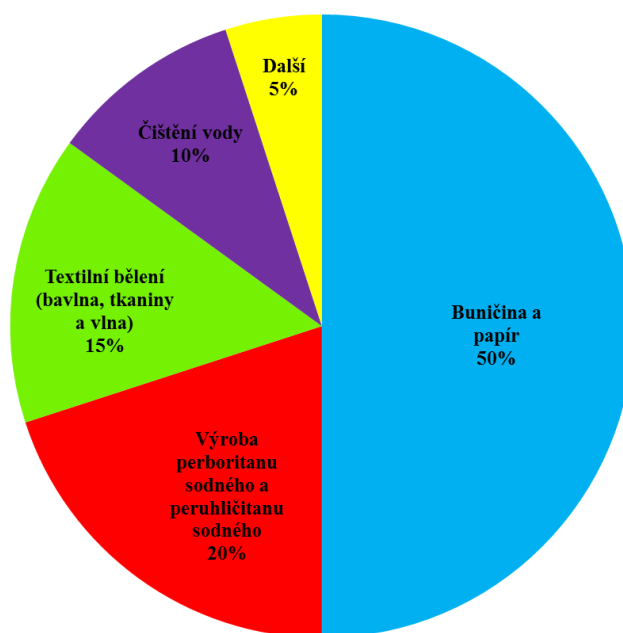
*Molekulární vzorec:*  $H_2O_2$

*Systematický název:* peroxid vodíku

*Průměrná hmotnost:* 34.015 Da

Peroxid vodíku je ve své podstatě světle modrá tekutina, ve zředěném stavu bezbarvá. Je to slabá kyselina s velmi silnými oxidačními účinky. Používá se k bělení papíru, jako dezinfekční prostředek, jako oxidační činidlo, při procesech AOP k úpravám vody, k čištění pitné vody odstraněním iontů Fe a Mn. Peroxid vodíku je všudypřítomná sloučenina, která se vyskytuje ve vodě, ve vzduchu, v aerobních živých buňkách i ve vesmíru na povrchu planet [49, 70]. Na obrázku 2.3 je zobrazeno celkové procentuální využití  $H_2O_2$  [71].

Výroba  $H_2O_2$  se řídí tzv. antrachinonovým procesem (AO), neboli antrachinonovou oxidací. Dále se pak čistí a společně s přidanými stabilizátory se dostává na trh ve vodných roztocích o koncentracích obvykle 30–70 %. Peroxid vodíku je mnohem účinnější oxidační činidlo než např. kyselina dusičná. Při správném zacházení je to stabilní sloučenina, rozpustná ve vodě a mnoha organických rozpouštědlech. Pro životní prostředí není nebezpečný, jelikož se rozkládá na  $O_2$  a vodu. Peroxid vodíku se používá v AOP procesech jako zdroj  $OH^\cdot$ , jelikož po fluoru je druhým nejsilnějším oxidačním činidlem [72].



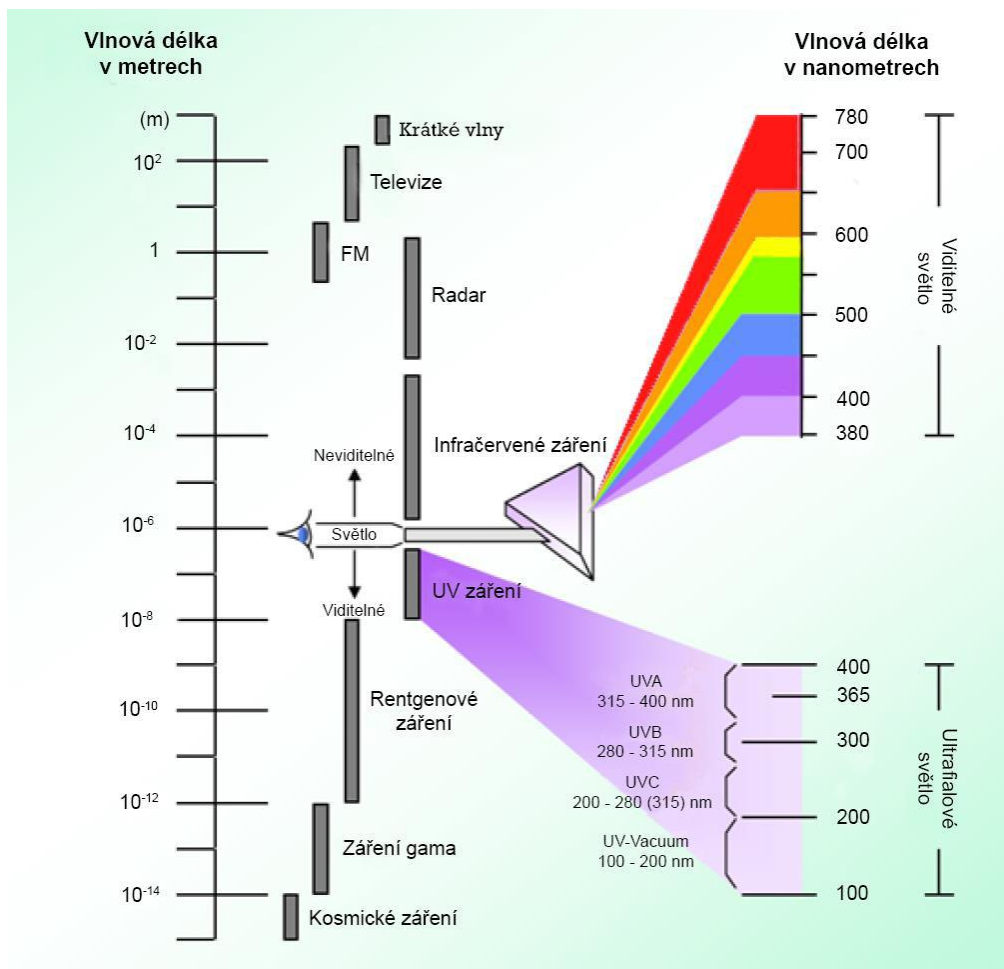
Obrázek 2.8 *Využití H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [71]*

## 2.6 UV záření

Ultrafialové světlo je forma elektromagnetického záření v rozmezí 100–400 nm. Tvoří tedy jen malou část celého spektra. Elektromagnetické spektrum je dále tvořeno viditelným zářením (VIS), rentgenovým zářením, radiovými vlnami, mikrovlnami aj [73].

Jak je zobrazeno na obrázku 2.4 je UV světlo rozděleno do čtyř skupin na: UV-A, UV-B, UV-C a VUV (Vakuové UV). UV-A neboli blízké UV záření má rozsah 400 – 315 nm, UV-B 315 – 280 nm, UV-C 280 – 190 nm a VUV <190 nm [74].

UV záření se v AOP procesech používá ve spojení s oxidačními činidly H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a O<sub>3</sub> k dosažení vyššího účinku zpracování látek [75].



Obrázek 2.9 Zařazení UV záření ve spektru vlnových délek [76]

## 2.7 Výhody a nevýhody AOP procesů

Výhody AOP procesů [51, 55, 56]:

- ✓ *Kompletní oxidace - možnost odstranění širokého spektra organických látek*
- ✓ *Rychlý průběh reakce s minimálními požadavky na dobu zdržení*
- ✓ *Automatický vedlejší produkt - dezinfekce*
- ✓ *Nevzniká žádný odpad, organické látky jsou destruovány, nikoliv separovány*
- ✓ *Neselektivní charakter oxidace*
- ✓ *Variabilita generování OH<sup>·</sup>*
- ✓ *Proces čištění probíhá v dávkách nebo je spojitý a je přizpůsobený automatizaci*

Nevýhody AOP procesů [55, 77]:

- ✗ *Potenciální vznik nežádoucích vedlejších produktů*
- ✗ *Omezená předpověď účinnosti odstranění znečištění v důsledku rozdílné kvality vody*

- ✘ *Nutná destrukce zbytkového  $H_2O_2$  a  $O_3$*
- ✘ *Vysoké pořizovací a provozní náklady*
- ✘ *V současné době omezené praktické zkušenosti, je zapotřebí další výzkum*

## **2.8 Metody stanovení**

Při stanovení náhradních sladidel ve vodě, je nutné vědět, z jakého typu vody budou tyto látky stanovovány. Pro stanovení náhradních sladidel z odpadní vody je nejprve nutné odebrat 24 hodinový vzorek přítoku a odtoku z ČOV. Tyto vzorky jsou následně zfiltrovány přes filtrační papír. Dalším krokem je extrakce vzorků na SPE kolonkách, pročištění kolonek a následné odpaření vzorku do sucha pod proudem  $N_2$  při určité teplotě. Takto připravené vzorky se rozpustí a následně přefiltrují do čistých vialek. Vzorky jsou společně s roztoky standardů vloženy do HPLC/MS.

Avšak některá, hlavně syntetická náhradní sladidla, nejsou v procesu čištění odpadní vody zcela odstraněna. Z tohoto důvodu se pro odstranění náhradních sladidel z vody nově začínají používat AOP procesy. Znečištěná voda projde jednotkou a je čištěna na základě různého nastavení množství používaných chemikálií a činidel. Pro odstranění náhradních sladidel se dle literatury využívají vesměs všechny AOP procesy a jejich kombinace. Pro účely této diplomové práce však byly s ohledem na použitou AOP jednotku vybrány 2 procesy: fotolýza a procesy využívající ozon.



### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tématem mé diplomové práce bylo zjištění koncentrací umělých sladidel ve vodách a možnost jejich případného odstranění pomocí AOP procesů. Nejprve byly stanoveny koncentrace sladidel v odpadní vodě na přítoku a odtoku z ČOV Modřice. Následně byly tyto hodnoty koncentrací použity pro měření na AOP jednotce.

#### 3.1 Přístroje a pomůcky

- Kapalinový chromatograf Agilent 1100 Series (Agilent Technologies, USA)
- Hmotnostní spektrometr Agilent Technologies 6320 Series Ion Trap LC/MS (Agilent Technologies, USA)
- Generátor dusíku N418LA, Peak Scientific
- Kolona Ascentis Express C18, HPLC column 15 cm x 2,1 mm, velikost částic 2,7  $\mu\text{m}$ , s předkolumnou
- Zařízení pro SPE – Supelco Visiprep<sup>TM</sup> SPE Vacuum Manifold, Sigma-Aldrich
- SPE kolonky: STRATA-X 33  $\mu$  Polymeric Reversed Phase 200 mg/3 ml, (Chromservis, s.r.o., Praha)

SELECT HLB SPE 200 mg/6 ml, (Supelco, USA)

- Přístroj pro odpařování pod dusíkem EVATERM (Labicon s.r.o., ČR)
- Mikrofiltry: PTFE 4 mm, 0,2  $\mu\text{m}$  Dk blue, pk/100, (SMI-LabHut Ltd., Spojené království Velké Británie)
- Zařízení pro čištění vody Millipore Academic
- Testovací aparatura AOP, typ O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV, 2015 (DISA s.r.o., Brno)
- Standardní laboratorní vybavení

#### 3.2 Použité chemikálie

- Milli-Q voda
- Kyselina chlorovodíková 35%, CAS: 7647-01-0 (Penta, Chrudim, Česká republika)
- Methanol HPLC Gradient Grade, Baker HPLC analyzed, CAS: 67-56-1, (J. T. Baker, Nizozemsko)
- Kyselina octová, čistota  $\geq 98 \%$ , CAS: 64-9-7, (Sigma-Aldrich, Německo)
- Aceton SupraSolv, CAS: 67-64-1, (Merck KGaA, Německo)
- Dostupná sladidla ve formě potravinových doplňků s obsahem sukralózy, aspartamu, acesulfamu K a sacharinu sodného
- Dusík 4,7, SIAD Czech spol. s.r.o.
- Sukralóza – čistota  $> 98,0 \%$ , CAS: 56038-13-2, Sigma-Aldrich, Čín
- Sacharin – čistota  $> 99 \%$ , CAS: 81-07-2, Sigma-Aldrich, Jižní Korea

- Peroxid vodíku 3% COO, lékárenská kvalita
- Ozon
- Pitná voda

### 3.3 Vzorkování

Pro účely stanovení a odstranění náhradních sladidel byly nejprve použity vzorky odpadní vody z ČOV Modřice. Byly odebrány 24 hodinové vzorky na odtoku a přítoku z ČOV. Vzorky byly odebrány z ČOV Modřice do 1000 ml tmavých skleněných lahví a až do převozu uchovávány v lednici. Vzorky byly zpracovány do 24 hodin po odběru.

Po stanovení koncentrací vybraných náhradních sladidel v odpadní vodě byly tyto hodnoty použity k dalšímu měření v modelové vodě. Do této vody bylo přidáno přesně vypočítané množství roztoků náhradních sladidel tak, aby výsledná koncentrace odpovídala koncentraci náhradních sladidel v odpadní vodě na přítoku z ČOV.

### 3.4 Výběr sladidel

Výběr sladidel pro tuto diplomovou práci vychází z odborných článků, zaměřujících se na odstranění sladidel čištěním různých typů vod. Po důkladné rešerši bylo zjištěno, že nejvíce jsou indikována sladidla acesulfam K, aspartam, sacharin, sukralóza, cyklamát a neotam. Podle většiny těchto článků byly v nejvyšších koncentracích detekovány hlavně acesulfam K a sukralóza. Dále pak sacharin s cyklamátem a aspartam. Acesulfam K a sacharin nejsou v těle vůbec metabolizovány. Víceméně to samé tvrzení platí i pro sukralózu, která je v těle metabolizována velmi málo. Acesulfam K a sukralóza zase prochází ČOV v koncentracích ne o moc nižších než při vstupu do ČOV [29, 78].

Nejprve byly tedy i s ohledem na dostupnost čistých standardů a procentuálního zastoupení sladidel v komerčních přípravcích vybrány aspartam a cyklamát. Po zhodnocení dvou sérií měření bylo zjištěno, že tyto sladidla se v ČR, nebo minimálně v Brně a jeho okolí, které spadá pod ČOV Modřice, vyskytují v tak malém množství, že na odtoku z ČOV nejsou prakticky vůbec detekována.

Dále byly tedy vybrány acesulfam K a sukralóza, které se podle dostupné literatury vyskytují na odtoku z ČOV většinou v největších koncentracích. Acesulfam K však nebyl ve vzorcích detekován. Sukralóza naproti tomu vykazovala dobré odezvy. Byla tedy vybrána ke stanovení v diplomové práci. Posledním odzkoušeným sladidlem byl sacharin, který navzdory celkem malým koncentracím výskytu v literárních zdrojích, byl stanoven Ing. Veronikou Kerberovou v její diplomové práci roku 2017 řádově v podobných koncentracích jako sukralóza [81]. Po proměření sacharinu ve vzorcích odpadní vody sice nebyly zjištěny tak vysoké koncentrace, přesto byly hodnoty detekovatelné. Z těchto důvodů byla pro stanovení v této diplomové práci vybrána sladidla sukralóza a sacharin.

### 3.5 Úprava vzorku

Proces úpravy byl zahájen filtrací vzorků vody. Přes filtr bylo přefiltrováno vždy 100 ml vody, které byly následně upraveny na pH 4 pomocí HCl. Pro další postup byla připravena Mili-Q voda o pH 4 okyselená pomocí HCl, roztok MeOH:Mili-Q (pH 4) v poměru 25:75 a roztok Mili-Q vody o pH 2,5 okyselené pomocí CH<sub>3</sub>COOH, který byl použit jako mobilní fáze při měření v HPLC/MS.

Následně byla provedena extrakce tuhou fází (SPE), která se člení do 4. fází [81, 82]:

#### 1) Kondicionace kolonky

Kondicionace kolonky neboli její promytí vhodným rozpouštědlem je velmi důležitým krokem při SPE. Dojde zde k aktivaci pevné fáze pro následnou interakci se vzorkem. Pro účely této práce byly zvoleny kolonky STRATA X, které vykazovaly lepší zakoncentrování náhradních sladidel než kolonky SELECT HLB. V tomto případě byly kolonky nejprve promyty 9 ml MeOH a následně 9 ml připravené okyselené Mili-Q vody o pH 4.

#### 2) Aplikace vzorku

Následně byly takto promytými kolonkami prokapány vzorky vody (odpadní a modelová voda). Každou kolonkou bylo prokapáno přesně 100 ml vzorku, ze kterého se na kolonku nasorbovaly sledované sloučeniny.

#### 3) Promytí sorbentu

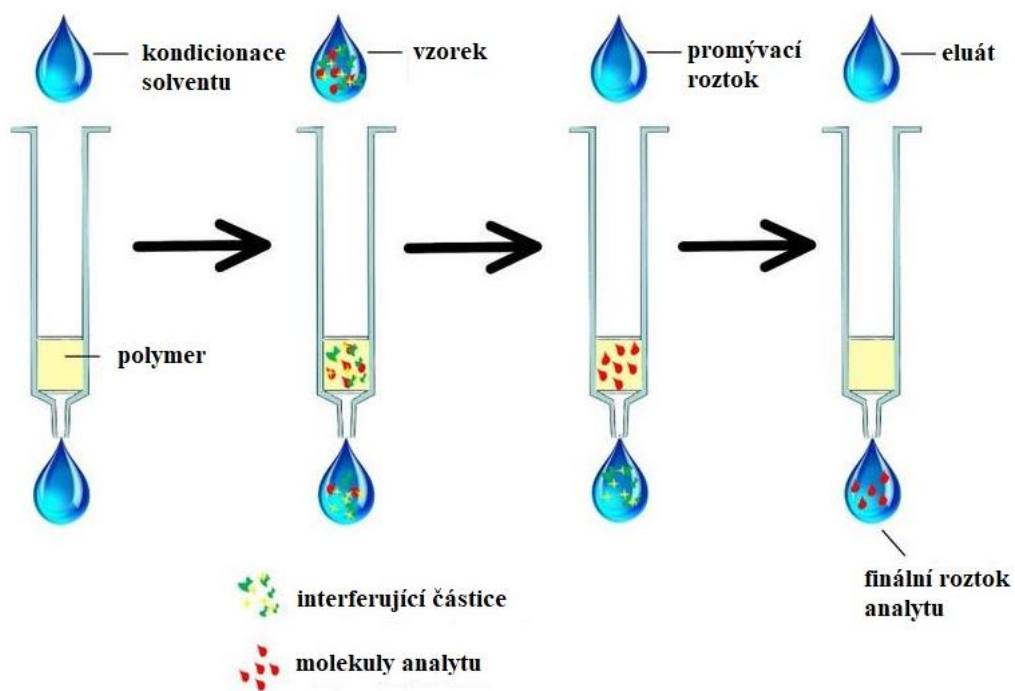
Poté byla každá kolonka promyta 3 ml okyselené Mili-Q vody o pH 4, aby se odstranily méně zadržované sloučeniny. Poté byly kolonky sušeny pod vývěvou po dobu 30 minut.

#### 4) Eluce analytu

Posledním krokem SPE je samotná eluce analytu vhodným rozpouštědlem. V tomto případě byly vzorky eluovány 9 ml MeOH do připravených vialek.

Celý postup SPE je znázorněn na obrázku 3.1. Na obrázcích 3.2 a 3.3. jsou zobrazeny fotografie z průběhu SPE.

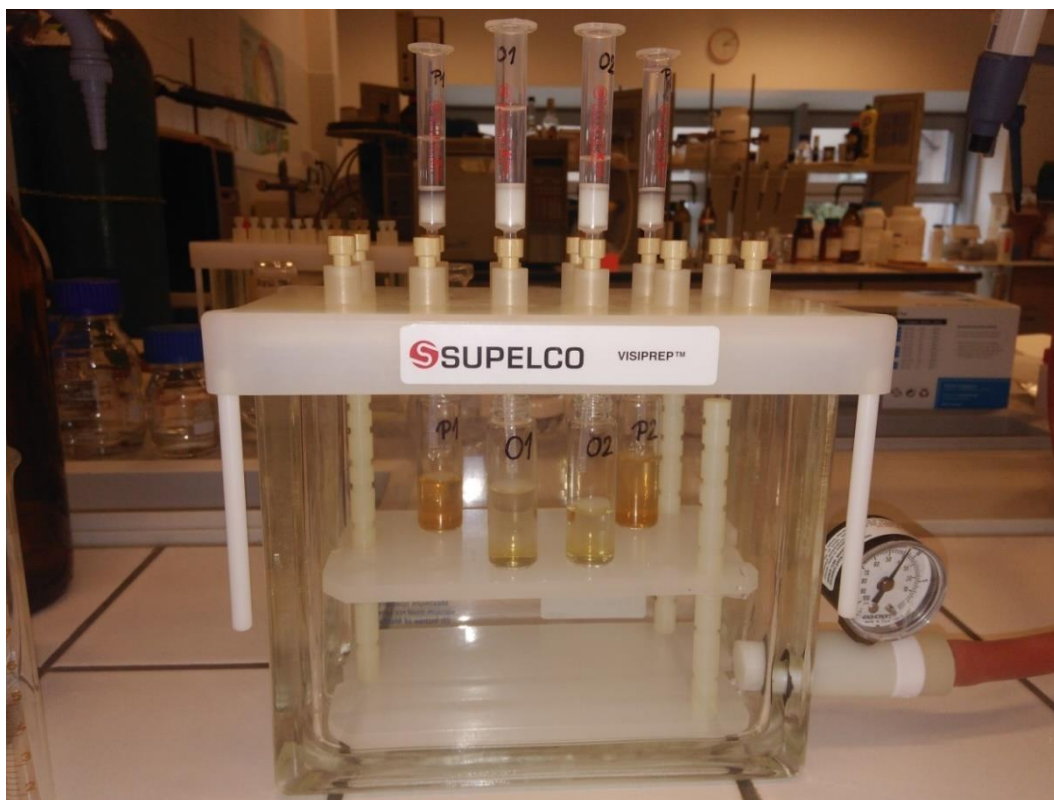
**1. Kondicionace      2. Aplikace vzorku      3. Promytí sorbentu      4. Eluce**



**Obrázek 3.1** Postup extrakce tuhou fází, upraveno z [83]



**Obrázek 3.2** Aplikace vzorku



**Obrázek 3.3** Eluce výsledného analytu

Finální roztoky analytů ve vialkách byly následně sušeny pod proudem  $N_2$  při cca 40 °C jak je zobrazeno na obrázku 3.4. Vzorky odpadní vody z přítoku do ČOV byly následně rozpuštěny v 1 ml připraveného roztoku MeOH:Mili-Q (25:75). Vzorky z odtoku z ČOV byly rozpuštěny v 200  $\mu$ l stejné směsi. Vzorky z měření na AOP jednotce byly taktéž rozpuštěny v 1 ml směsi MeOH:Mili-Q (25:75), protože pro stanovení na AOP jednotce byly připraveny koncentrace sladidel v modelové vodě odpovídající koncentracím sladidel na přítoku do ČOV. Takto připravené vzorky byly pomocí stříkačky a mikrofiltru přeneseny do vialek, kdy u vzorků z ČOV byly do vialek vloženy inserty.

Výsledná SPE metoda a její parametry byly optimalizovány v diplomové práci Ing. Veroniky Kerberové [81]. Pro ověření správnosti údajů byla metoda úpravy vzorků vyzkoušena. Pro úplnost byly také ověřeny výtěžnosti dvou typů kolonek: STRATA X a SELECT HLB. Bylo potvrzeno, že výtěžnost u kolonek typu STRATA X je opravdu lepší než u kolonek typu SELECT HLB. Tyto skutečnosti jsou demonstrovány v tabulce 3.1. Dle těchto údajů bylo rozhodnuto, že pro stanovení náhradních sladidel se lépe hodí kolonky STRATA X.



Obrázek 3.4 Sušení vzorků pod  $N_2$

Tabulka 3.1 Porovnání kolonek

Sladidla			
Kolonka	Sukralóza	Cyklamát	Sacharin
<b>STRATA X</b>	Hodnoty koncentrací cca stejné	Hodnoty koncentrací jednotkově podobné DP V. Kerberové [81]	Hodnoty koncentrací jednotkově podobné DP V. Kerberové [81]
<b>SELECT HLB</b>	Hodnoty koncentrací cca stejné	Výrazně nižší hodnoty koncentrací než u kolonek STRATA X (až 6x menší hodnoty)	Výrazně nižší hodnoty koncentrací než u kolonek STRATA X (až 100x menší hodnoty)
<b>STRATA X (zamražené vzorky)</b>	Hodnoty koncentrací cca stejné	Nulové hodnoty koncentrací	Hodnoty koncentrací velmi nízké oproti nezmraženým vzorkům
<b>SELECT HLB (zamražené vzorky)</b>	Hodnoty koncentrací cca stejné	Nulové hodnoty koncentrací	Hodnoty koncentrací velmi nízké oproti nezmraženým vzorkům

### 3.6 Optimalizace HPLC metody

Stejně jako u přípravy vzorků, byla i použita metoda měření Sweet 39 na HPLC/MS převzata z diplomové práce Ing. Veroniky Kerberové [81]. Na rozdíl od metody přípravy vzorků však byla metoda měření na HPLC/MS pro účely této práce optimalizována. V tabulce 3.2 jsou uvedena stanovovaná sladidla a jejich poměry m/z.

**Tabulka 3.2** Poměry m/z u stanovovaných sladidel

Sladidlo	Poměr m/z
Sukralóza	433
Sacharin	182
Acesulfam K	162
Aspartam	293
Cyklamát	178

Všechna měření probíhala na HPLC/MS od firmy Agilent, detektorem je zde iontová past. Po čas celého měření byla používána kolona Ascentis Express C18 o rozměrech 15 cm×2.1 mm. Používaný HPLC i s detektorem je zobrazen na obrázku 3.6



**Obrázek 3.5** HPLC/MS

Při zkušebním měření byla metoda Sweet 39 upravena. V tabulce 3.3 jsou zobrazeny původní podmínky separace metody Sweet 39.

**Tabulka 3.3** Původní podmínky metody Sweet 39, upraveno z [81]

<b>Nástřik</b>	2 $\mu$ l		
<b>Teplota kolony</b>	35 °C		
<b>Průtok MF</b>	0,250 ml·min <sup>-1</sup>		
<b>Gradient</b>	<b>Čas [min]</b>	<b>A [%]</b>	<b>B [%]</b>
	0	10	90
	10	70	30
	11	70	30
	12	10	90

Metoda Sweet 39 byla přejmenována na Sweet N. 1 Touto metodou detekce, byly měřeny původně vybraná sladidla aspartam a cyklamát. Jejich standardy o koncentracích 2,5; 5 a 10  $\mu$ g·ml<sup>-1</sup> byly připraveny z komerčních přípravků. Po vyhodnocení měření nebyla však tato sladidla na přítoku ani odtoku z ČOV detekována. Pro další měření tedy byly připraveny standardy aspartamu a cyklamátu znovu. Nově však byly připraveny i standardy sladidel acesulfamu K a sukralózy. Kvůli zatížení výsledků detekce velkým šumem a malými hodnotami detekce, byl upraven gradient. Takto upravená metoda byla pojmenována Sweet N. 2 a je zobrazena v tabulce 3.4

**Tabulka 3.4** Metoda Sweet N. 2

<b>Nástřik</b>	2 $\mu$ l		
<b>Teplota kolony</b>	35 °C		
<b>Průtok MF</b>	0,250 ml·min <sup>-1</sup>		
<b>Gradient</b>	<b>Čas [min]</b>	<b>A [%]</b>	<b>B [%]</b>
	0	10	90
	10	70	30
	11	70	30
	23	10	90

Po vyhodnocení dat byly hodnoty aspartamu a cyklamátu stále velice nízké až nulové a zatížené velkým šumem. Stejný problém nastal i při vyhodnocení dat u acesulfamu K.



Vyhodnocení sukralózy však odpovídalo koncentracím standardů. Z tohoto důvodu byla sukralóza zvolena pro další měření. Ze zpracované rešerše byl po neúspěšné detekci aspartamu, acesulfamu K a cyklamátu vybrán sacharin.

Bylo provedeno další upravení gradientu, kdy se prodloužil čas eluce při poměru A:B 70:30, jelikož se nedařilo snížit šum a intenzita také potřebovala zvýšit. Takto upravená metoda byla nazvána Sweet N. 3 a její upravené parametry jsou uvedeny v tabulce 3.5.

**Tabulka 3.5 Metoda Sweet N. 3**

<b>Nástřik</b>	2 $\mu$ l		
<b>Teplota kolony</b>	35 °C		
<b>Průtok MF</b>	0,250 ml·min <sup>-1</sup>		
<b>Gradient</b>	<b>Čas [min]</b>	<b>A [%]</b>	<b>B [%]</b>
	0	10	90
	10	70	30
	15	70	30
	23	10	90

Po vyhodnocení metody Sweet N. 3 bylo zjištěno, že pro eluci sukralózy a sacharinu je celkový čas zbytečně dlouhý. Sacharin se eluuje cca ve 3 minutě a sukralóza cca v 8 minutě. Byl tedy zkrácen celkový čas celé metody. Metoda byla nazvána Sweet N. 4 a je uvedena v tabulce 3.6.

**Tabulka 3.6 Metoda Sweet N. 4**

<b>Nástřík</b>	2 $\mu$ l		
<b>Teplota kolony</b>	35 °C		
<b>Průtok MF</b>	0,250 ml·min <sup>-1</sup>		
<b>Gradient</b>	<b>Čas [min]</b>	<b>A [%]</b>	<b>B [%]</b>
	0	10	90
	10	70	30
	15	70	30
	20	10	90

Po vyhodnocení dat byl šum snížen, intenzita však byla vyšší při metodě Sweet N. 2 a Sweet N. 3. Tato metoda vykazovala lepší ostrost píku. Bylo tedy vyzkoušeno ještě jedno snížení času, zda bude mít nějaký vliv na ostrost a intenzitu. Tato metoda byla nazvána Sweet N. 5 a je zobrazena v tabulce 3.7.

**Tabulka 3.7 Metoda Sweet N. 5**

<b>Nástřík</b>	2 $\mu$ l		
<b>Teplota kolony</b>	35 °C		
<b>Průtok MF</b>	0,250 ml·min <sup>-1</sup>		
<b>Gradient</b>	<b>Čas [min]</b>	<b>A [%]</b>	<b>B [%]</b>
	0	10	90
	10	70	30
	15	70	30
	16	10	90

Po vyhodnocení dat bylo zjištěno, že metoda Sweet N. 5 vykazuje dosud nejlepší výšku intenzity, nejlepší ostrost píku i nejmenší míru šumu. Abychom si byli jisti, zda je tato metoda optimální a nemůžeme ji ještě nějakým způsobem vylepšit, bylo přistoupeno k metodě Sweet N. 6, která byla upravena snížením času, kdy jsou mobilní fáze A:B v poměru 70:30 na 13 minut. Celkový čas průběhu metody byl snížen na 14 minut. Tato metoda je zobrazena v tabulce 3.8.

**Tabulka 3.8** *Metoda Sweet N. 6*

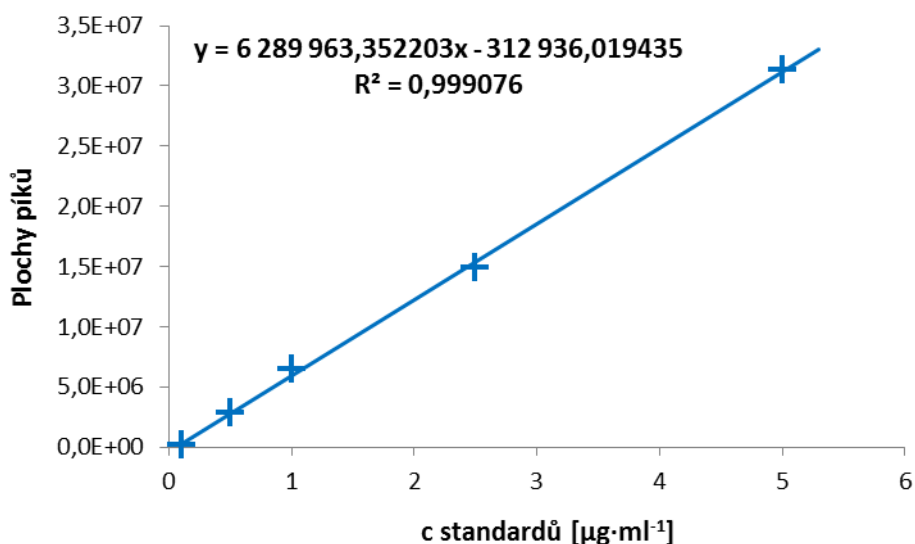
<b>Nástřík</b>	2 $\mu$ l		
<b>Teplota kolony</b>	35 °C		
<b>Průtok MF</b>	0,250 ml·min <sup>-1</sup>		
<b>Gradient</b>	<b>Čas [min]</b>	<b>A [%]</b>	<b>B [%]</b>
	0	10	90
	10	70	30
	13	70	30
	14	10	90

Po vyhodnocení vzorků metodou Sweet N. 6 byla detekována nižší intenzita, ostrost píků byla o trochu slabší oproti předchozí metodě a začal opět narůstat šum. Bylo tedy rozhodnuto, že optimální metodou pro vyhodnocení vzorků je metoda Sweet N. 5.

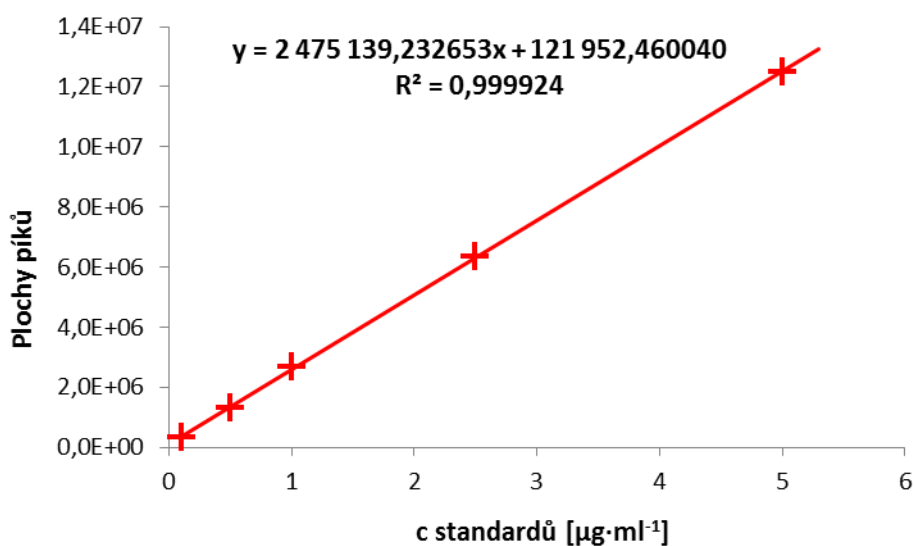
### 3.7 ČOV - měření

Po optimalizaci metody, byly provedeny 3 po sobě jdoucí měření odpadní vody z ČOV Modřice a to ve dnech 14.3.–16.3.2018. Byly odebrány 24hodinové směsné vzorky odpadní vody na přítoku a odtoku z ČOV. Také byly připraveny vzorky roztoků čistých analytických standardů sacharinu a sukralózy. Tyto roztoky byly připraveny v koncentracích 0.1; 0.5; 1.0; 2.5 a 5.0  $\mu$ g·ml<sup>-1</sup>. Kalibrační křivky těchto standardů jsou zobrazeny na obrázcích 3.7 a 3.8.

Samotná příprava vzorků na měření a jejich následné měření byly vykonány ve dvou dnech a to 15.3. a 16.3.2018. 15.3.2018 byly připraveny a změřeny vzorky ze 14.3. a 15.3.2018. Toto měření bylo takto nastaveno záměrně, aby bylo možné porovnat, zda sladidla během 24 hodin v odpadní vodě degradují, jak se nám jevílo v průběhu optimalizace metody.



Obrázek 3.6 Kalibrační křivka pro sacharin



Obrázek 3.7 Kalibrační křivka pro sukralózu

### 3.8 AOP – měření

Měření vzorků pomocí AOP procesů proběhlo 18.4.2018 na poloprovozní AOP jednotce ve vědeckém centru AdMas. Tato jednotka je vybavena generátorem a destruktozem ozonu, dvěma UV lampami a dávkovacím čerpadlem, kterou se mohou do procesu čištění přidávat různé další chemikálie, v našem případě to byl H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Používaná jednotka je zobrazena na obrázku 3.8. Obrázky jednotlivých částí AOP jednotky i s popisky jsou zobrazeny v příloze 5 na obrázcích 9.1–9.4.



**Obrázek 3.8** Poloprovozní AOP jednotka ve vědeckém centru AdMas

Měření na AOP jednotce předcházela příprava roztoků sacharinu a sukralózy o koncentracích odpovídajících průměrným změřeným hodnotám těchto sladidel na přítoku do ČOV. Hodnoty těchto koncentrací byly vztaženy na 1 000 litrovou nádrž AOP jednotky a jsou uvedeny v tabulce 3.9.

**Tabulka 3.9** Hodnoty koncentrací standardů sladidel pro AOP měření

	Den	c přítok 1 [ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	c přítok 2 [ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	průměr [ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	celk. pr. [ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	celk. pr. [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	celk. pr. [ $\text{g}\cdot 1\,000\ \text{l}^{-1}$ ]
	14.3.2018	2,263	2,367	2,315			
<b>Sukralóza</b>	15.3.2018	2,547	2,492	2,519	2,492	24,923	<b>0,025</b>
	16.3.2018	2,623	2,661	2,642			
	14.3.2018	0,772	0,755	0,763			
<b>Sacharin</b>	15.3.2018	0,757	0,765	0,761	0,722	7,217	<b>0,007</b>
	16.3.2018	0,585	0,697	0,641			

Jak již bylo zmíněno výše, byly s ohledem na dispozice použité AOP jednotky vybrány 2 AOP procesy: fotolýza a procesy využívající ozon. K degradaci sladidel byly tedy použity procesy  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  a  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ . Prozkoumáním literárních zdrojů byly zjištěny přibližné koncentrace  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{O}_3$ , při kterých dojde k úplnému odstranění sladidel z vody. Pro měření s  $\text{H}_2\text{O}_2$  byly použity koncentrace v rozmezí 0–20  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Pro měření s  $\text{O}_3$  byly použity koncentrace v rozmezí 0–5  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Pro měření při kombinaci  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  se množství  $\text{H}_2\text{O}_2$  dopočítalo ze stanoveného množství  $\text{O}_3$ . Nastavení množství  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{O}_3$  při jejich společném

použití se odvíjí od poměru jejich stechiometrických koeficientů v jejich reakční rovnici, která je zobrazena v rovnici (3.1).



Celkem byly tedy provedeny 3 sady měření, přičemž každá sada obsahovala 6 odebraných vzorků o objemu 1 litr. První odebraný vzorek byl odebrán na vstupu, tedy po promíchání roztoků připravených standardů o koncentracích, které jsou uvedeny v tabulce 3.9 s vodou v 1000 l nádrži. Dále bylo postupně odebráno pokaždé 5 vzorků o koncentracích  $\text{H}_2\text{O}_2$  nebo  $\text{O}_3$ , které byly předem stanoveny podle literárních zdrojů. Přesné hodnoty nastavení jednotlivých reagensů jsou uvedeny v podkapitolách 3.8.1–3.8.3. Pro výpočty nastavení jednotlivých hodnot reagensů bylo zapotřebí znát přesné hodnoty chodu všech částí AOP jednotky. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.10.

**Tabulka 3.10** Hodnoty AOP jednotky potřebné k dalším výpočtům

<b>Průtok Q [<math>\text{m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}</math>]</b>	3,024
<b>Mr <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> [<math>\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}</math>]</b>	34,000
<b>Mr <math>\text{O}_3</math> [<math>\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}</math>]</b>	48,000
<b>Objem plynu [<math>\text{m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}</math>]</b>	0,300
<b>Počet molů v 1 ml 0,08 % <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> [mmol]</b>	0,024
<b>Počet molů v 1 ml 1 % <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> [mmol]</b>	0,295

### 3.8.1 $\text{O}_3/\text{UV}$

Pro měření metodou  $\text{O}_3/\text{UV}$  nebylo nutné připravovat žádné roztoky. Ozon byl generován generátorem  $\text{O}_3$  z bomby  $\text{O}_2$ . Nastavení přesných hodnot  $\text{O}_3$  nebylo jednoduché. Nejprve bylo nutné spočítat ideální nastavení výkonu generátoru  $\text{O}_3$  pro námi stanovené koncentrace  $\text{O}_3$ : 1-5  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.11.

Po nastavení ideální hodnoty výkonu generátoru  $\text{O}_3$  byla z generátoru vždy odečtena hodnota koncentrace  $\text{O}_3$  v  $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . Tyto odečtené hodnoty daly po vynásobení hodnoty množství průtoku  $\text{O}_3$ , hodnotu pro nastavení potřebného dávkovacího množství  $\text{O}_3$ . Z tohoto množství byla dále vypočítána přesná hodnota koncentrace použitého  $\text{O}_3$  při jednotlivých odběrech. Přesné nastavení generátoru  $\text{O}_3$  s přesnými hodnotami koncentrací  $\text{O}_3$  při odběrech jsou uvedeny v tabulce 3.12.

**Tabulka 3.11** Výpočet ideálního nastavení výkonu generátoru O<sub>3</sub>

Průtok Q [m <sup>3</sup> ·hod <sup>-1</sup> ]	3,024				
Mr O <sub>3</sub> [g·mol <sup>-1</sup> ]	48				
Koncentrace [mg·l <sup>-1</sup> ]	1	2	3	4	5
Koncentrace [mmol·l <sup>-1</sup> ]	0,021	0,042	0,063	0,083	0,104
Objem plynu [m <sup>3</sup> ·hod <sup>-1</sup> ]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Výkon generátoru [g·hod <sup>-1</sup> ]	3,0	6,0	9,1	12,1	15,1
Nastavení výkonu [%]	<b>13</b>	<b>22</b>	<b>30</b>	<b>38</b>	<b>46</b>

**Tabulka 3.12** Výpočet použitých koncentrací O<sub>3</sub> pro proces O<sub>3</sub>/UV

Průtok Q [m <sup>3</sup> ·hod <sup>-1</sup> ]	3,024				
Mr O <sub>3</sub> [g·mol <sup>-1</sup> ]	48				
Nastavení výkonu [%]	13	22	30	38	46
Koncentrace O <sub>3</sub> [g·m <sup>-3</sup> ]	13,9	20,6	32,2	44,4	55,0
Množství plynu [m <sup>3</sup> ·hod <sup>-1</sup> ]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Nastavení [g·hod <sup>-1</sup> ]	4,2	6,2	9,7	13,3	16,5
Přesná koncentrace O <sub>3</sub> [mg·l <sup>-1</sup> ]	<b>1,38</b>	<b>2,04</b>	<b>3,19</b>	<b>4,40</b>	<b>5,46</b>

Nastavení generátoru ozonu při jednotlivých odběrech trvalo déle než nastavení dávkovacího čerpadla v případě H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Z tohoto důvodu se před každým odběrem nechalo protéct cca 100 l vzorkované vody, aby byla zajištěna správná koncentrace O<sub>3</sub> v každém vzorku. UV lampy jsou stejně jako v předchozím případě umístěny až za generátorem ozonu. Bylo tedy prosvíceno veškeré prošlé množství vzorkované vody.

### 3.8.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Pro tento druh měření bylo zapotřebí připravit si 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, který byl připraven ředěním z 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Byly připraveny cca 2 litry tohoto roztoku. Koncentrační rozmezí pro degradaci pomocí H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bylo podle literatury nastaveno od 0–20 mg·l<sup>-1</sup>. Odebíralo se celkem 6 vzorků, kdy každý vzorek obsahoval o 4 mg·l<sup>-1</sup> více H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> než vzorek předchozí. První vzorek sloužil jako vstupní kontrola pro reálnou koncentraci rozpuštěných sladidel bez přídavku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Na začátku měření byla naplněna nádrž o objemu 1 000 l vodou z vodovodu a byly přidány předem připravené roztoky sukralózy a sacharinu o koncentracích znázorněných v tabulce 3.9.

Po promíchání nádrže byl odebrán vstupní vzorek a poté byly zapnuty obě UV lampy. Po dostatečném nahřátí zdrojů záření započal experiment. Pomocí čerpadla bylo do vody dávkováno přesné množství  $H_2O_2$ . Výpočet tohoto množství je znázorněn v tabulce 3.13.

**Tabulka 3.13** Výpočet potřebného množství  $H_2O_2$  pro proces  $H_2O_2/UV$

<b>Průtok Q [<math>m^3 \cdot hod^{-1}</math>]</b>	3,024				
<b>Mr <math>H_2O_2</math> [<math>g \cdot mol^{-1}</math>]</b>	34				
<b>1 ml 1% <math>H_2O_2</math> [mmol]</b>	0,295				
<b>Dávka <math>H_2O_2</math> [<math>mg \cdot l^{-1}</math>]</b>	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0
<b>Dávka <math>H_2O_2</math> [<math>mmol \cdot l^{-1}</math>]</b>	0,118	0,235	0,353	0,471	0,588
<b>Hodnota dávkovače [<math>ml \cdot hod^{-1}</math>]</b>	<b>1206</b>	<b>2412</b>	<b>3618</b>	<b>4824</b>	<b>6030</b>

Po přidání přesného množství  $H_2O_2$  se nechalo protéct cca 70 litrů vody, aby bylo zajištěno co nejpřesnější promíchání vzorkované vody s  $H_2O_2$ . Jelikož jsou UV lampy umístěny až za dávkovacím čerpadlem, bylo veškeré množství vody UV lampami prosvíceno. Poté byl odebrán vzorek vody na odběrovém místě, které ústí z reakčního tanku. Po každém odběru byla nastavena další hodnota na dávkovacím čerpadle a po protečení cca 70 litrů vody byl odebrán další vzorek. Tento proces se opakoval celkem 4x až do nastavení poslední hodnoty dávkovače zobrazené v tabulce 3.13.

### 3.8.3 $H_2O_2/O_3$

Nastavení a výpočty pro toto měření byly nejrozsáhlejší. Také bylo zapotřebí připravit cca 2 litry 0,08% roztoku  $H_2O_2$ , který byl stejně jako v prvním případě, připraven ze 3% roztoku  $H_2O_2$ . Pro přesné nastavení přístrojů bylo zapotřebí stejných výpočtů jako při prvním a druhém měření. Bylo důležité zahrnout do výpočtů stechiometrický poměr  $H_2O_2:O_3$  (1:2), aby nedošlo k nežádoucím reakcím mezi těmito dvěma reagensy.

Nejprve bylo spočítáno potřebné nastavení generátoru ozonu, ze kterého se posléze vypočítalo potřebné nastavení dávkovacího čerpadla  $H_2O_2$ . Podle hodnot ideálního nastavení generátoru ozonu, zobrazených tabulkou 3.11, byly dopočítány přesné hodnoty pro nastavení generátoru i hodnoty použitých koncentrací  $O_3$ . Tyto hodnoty jsou zobrazeny v tabulce 3.14.

Přesné hodnoty nastavení dávkovacího čerpadla byly stejně jako při přesném nastavení generátoru ozonu, dopočítány z hodnot ideálního nastavení generátoru ozonu. Tyto hodnoty jsou zobrazeny v tabulce 3.15.



**Tabulka 3.14** Výpočet přesných koncentrací  $O_3$  pro proces  $H_2O_2/O_3$ 

<b>Průtok Q [m<sup>3</sup>·hod<sup>-1</sup>]</b>	3,024				
<b>Mr O<sub>3</sub> [g·mol<sup>-1</sup>]</b>	48				
<b>Nastavení výkonu [%]</b>	13	22	30	38	46
<b>Koncentrace O<sub>3</sub> [g·m<sup>-3</sup>]</b>	13,3	20,9	33,0	44,4	54,2
<b>Množství plynu [m<sup>3</sup>·hod<sup>-1</sup>]</b>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>Nastavení [g·hod<sup>-1</sup>]</b>	4,0	6,3	9,9	13,3	16,3
<b>Přesná koncentrace O<sub>3</sub> [mg·l<sup>-1</sup>]</b>	<b>1,32</b>	<b>2,07</b>	<b>3,27</b>	<b>4,40</b>	<b>5,38</b>

**Tabulka 3.15** Výpočet potřebného množství  $H_2O_2$  pro proces  $H_2O_2/O_3$ 

<b>Průtok Q [m<sup>3</sup>·hod<sup>-1</sup>]</b>	3,024				
<b>Mr H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [g·mol<sup>-1</sup>]</b>	34				
<b>1 ml 0,08% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [mmol]</b>	0,024				
<b>Dávka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [mmol·l<sup>-1</sup>]</b>	0,010	0,021	0,031	0,042	0,052
<b>Dávka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [mg·l<sup>-1</sup>]</b>	0,354	0,708	1,063	1,417	1,771
<b>Hodnota dávkovače [ml·hod<sup>-1</sup>]</b>	<b>1312,5</b>	<b>2625,0</b>	<b>3937,5</b>	<b>5250,0</b>	<b>6562,5</b>

Stejně jako v případě procesu  $O_3/UV$  se nechalo, po každém zadání příslušných hodnot generátoru ozonu a dávkovacího čerpadla, protéct cca 100 l vzorkovací vody, aby byla zajištěna co nejpřesnější koncentrace  $H_2O_2$  i  $O_3$  v každém odebraném vzorku. UV lampy nebyly v tomto případě využity.

## 4. VÝSLEDKY A DISKUSE

Pro stanovení koncentrace náhradních sladidel a jejich následné odstranění z vody byla vybrána sukralóza a sacharin sodný. Tato sladidla se vyskytovala na odtoku z ČOV ve všech stanovovaných vzorcích v detekovatelném množství. Dle literatury by na odtoku z ČOV měly figurovat i acesulfam K a aspartam, avšak tyto sladidla nebyly detekovány ve všech vzorcích a pokud ano, jejich koncentrace byly v řádech desetin a méně. Tuto skutečnost jsme přisoudily faktu, že v ČR nejsou sladidla s obsahem těchto látek doposud tak hojně používána, aby je ČOV nedokázala odstranit.

### 4.1 Optimalizace separace

Po několika optimalizačních krocích, byla nakonec pro stanovení vybrána metoda Sweet N. 5. Celkové parametry této metody jsou uvedeny v tabulce 4.1.

**Tabulka 4.1** Optimalizovaná metoda pro HPLC/MS

<b>Kapalinový chromatograf</b>			
<b>Mobilní fáze</b>	<b>Složka A</b>	CH <sub>3</sub> OH	
	<b>Složka B</b>	Milli-Q voda; pH 2,5; okyseleno CH <sub>3</sub> COOH	
<b>Nástřik</b>	2 µl		
<b>Teplota kolony</b>	35 °C		
<b>Průtok MF</b>	0,250 ml·min <sup>-1</sup>		
<b>Gradient</b>	<b>Čas [min]</b>	<b>A [%]</b>	<b>B [%]</b>
	0	10	90
	10	70	30
	15	70	30
	16	10	90
<b>Hmotnostní spektrometr</b>			
<b>Tlak zmlžovacího plynu</b>	25 psi		
<b>Průtok sušícího plynu</b>	10,0 ml·min <sup>-1</sup>		
<b>Teplota sušícího plynu</b>	350 °C		
<b>Rozsah skenovaných hmot</b>	50-600 m/z		
<b>Množství iontů v pasti</b>	20 000		
<b>Mód</b>	Negativní		

## 4.2 Analytické parametry

Hodnoty mezí detekce a stanovitelnosti byly stanoveny z nejmenší koncentrace standardů, které vykazovaly signál odpovídající měřené koncentraci. V tomto případě byly pro tato stanovení vybrány standardy o koncentraci  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . LOD bylo vyhodnoceno jako trojnásobek šumu a LOQ jako desetinásobek šumu. Výsledky jednotlivých mezí jsou uvedeny v tabulce 4.2.

Tabulka 4.2 Hodnoty meze detekce a meze stanovitelnosti

Sladidlo	LOD [ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	LOQ [ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]
SUC	0,174	0,580
SAC	0,066	0,222

## 4.3 Naměřené výsledky pro ČOV Modřice

Pro měření odpadní vody byly odebrány tři 24hodinové vzorky přítoku a odtoku ČOV Modřice ve dnech 14.3.–16.3.2018. Na základě zkušebních měření byly pro vyhodnocení připraveny koncentrační řady sladidel sukralózy a sacharinu v následujících koncentracích:

- $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ;  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ;  $1 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ;  $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a  $5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

Výsledné koncentrace jednotlivých sladidel jsou uvedeny v tabulkách 4.3 a 4.4. V příloze 6 na obrázku 9.5 je zobrazen chromatogram o koncentraci standardů sladidel  $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

Tabulka 4.3 Koncentrace sladidel na přítoku ČOV Modřice

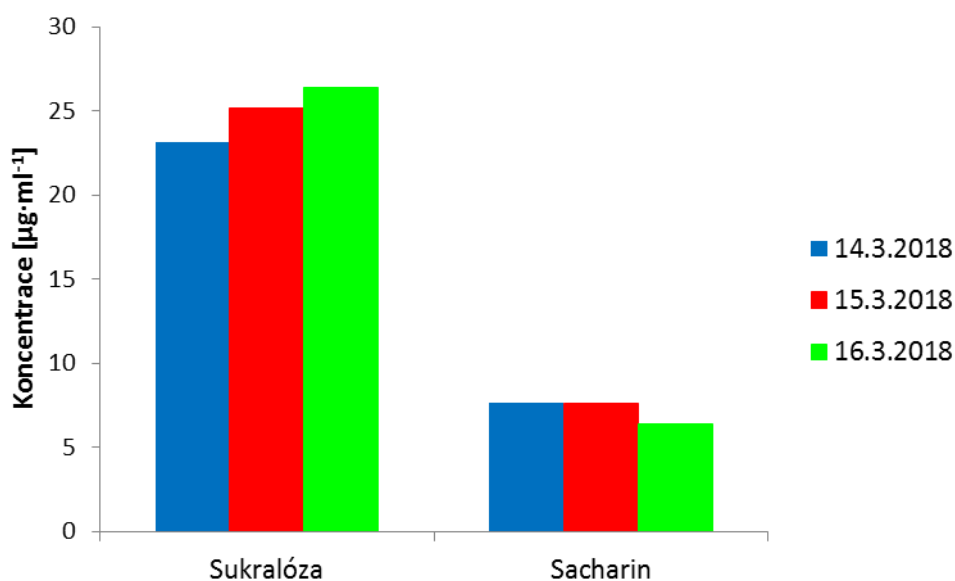
Sladidla	Den	c přítok 1 [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	c přítok 2 [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	průměr [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	celk. pr. [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
Sukralóza	14.3.2018	22,633	23,674	23,153	
	15.3.2018	25,470	24,922	25,196	<b>24,923</b>
	16.3.2018	26,232	26,609	26,420	
Sacharin	14.3.2018	7,717	7,547	7,632	
	15.3.2018	7,574	7,658	7,613	<b>7,217</b>
	16.3.2018	5,848	6,966	6,407	

**Tabulka 4.4** *Koncentrace sladidel na odtoku ČOV Modřice*

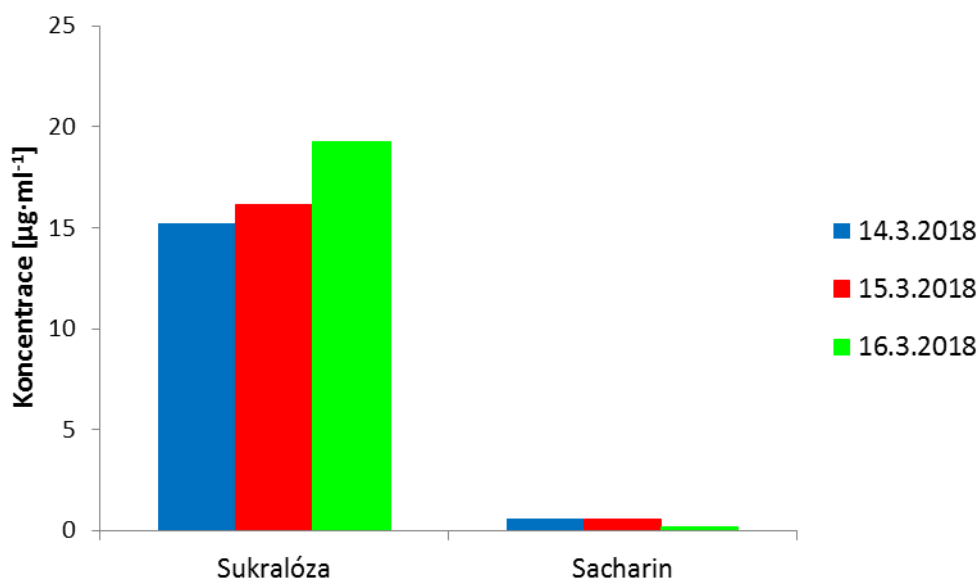
Sladidla	Den	c odtok 1 [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	c odtok 2 [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	průměr [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	celk. pr. [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
Sukralóza	14.3.2018	14,573	15,851	15,212	<b>16,879</b>
	15.3.2018	16,774	15,551	16,163	
	16.3.2018	20,088	18,434	19,261	
Sacharin	14.3.2018	0,742	0,484	0,613	<b>0,444</b>
	15.3.2018	0,703	0,370	0,536	
	16.3.2018	0,217	0,151	0,184	

Z výsledků je patrné, že ČOV Modřice nedokáže odstranit veškeré množství sukralózy a sacharinu, které je na ní přiváděno. U sacharinu bylo čistícími procesy odstraněno cca 94 % znečištění, u sukralózy je však toto procento daleko nižší: cca 32 %.

Lepší posouzení koncentrací sladidel v jednotlivých dnech poskytují obrázky 4.1 a 4.2.



**Obrázek 4.1** *Porovnání koncentrací sladidel na přítoku do ČOV v jednotlivých dnech*



**Obrázek 4.2** Porovnání koncentrací sladidel na odtoku z ČOV v jednotlivých dnech

Z koncentrací sladidel je zřejmé, že se sukralóza dostává na ČOV Modřice ve více jak 3× větší koncentraci než sacharin. I její odstranění je daleko menší než v případě sacharinu. Podle literárních zdrojů by se na přítoku do ČOV a odtoku z ČOV měl vyskytovat i acesulfam K. Toto sladidlo však nebylo ve zkušebních vzorcích detekováno. Stejně tomu bylo i v případě aspartamu a cyklamátu.

Odstranění sladidel se víceméně shoduje s literárními zdroji, které uvádí, že sacharin je ČOV schopna odstranit minimálně z 90 %. Odstranění sacharinu v našem případě bylo 94%. Oproti tomu odstranění sukralózy na ČOV nebývá tak účinné. Tyto informace potvrzují výsledky mého měření, kdy byla sukralóza odstraněna z 32 %.

Vzorky odebrané 14.3.2018 byly před analýzou uskladněny 24 hodin v lednici při teplotě 4 °C. Bylo zjištěno, že výsledky z prvního odběru se téměř shodují s analýzou vzorků odebraných následující den. Tímto bylo potvrzeno, že koncentrace sladidel ve vzorcích se působením času nemění. Při optimalizaci metody byly zaznamenány razantní úbytky koncentrací sladidel ze vzorků odpadní vody při měření dříve odebraných vzorků, které byly zamrazeny v kolonkách po úpravě technikou SPE. Z těchto informací usuzují, že zamražením kolonek byla narušena afinita nasorbovaných sladidel k elučnímu činidlu, tudíž nebyly analyty desorbovány.

Odstraněním organických látek z vod se zabývalo mnoho studií. Podrobným zkoumáním bylo dosaženo zjištění, že pro odstranění těchto látek z vod se ukazují být nejlepším možným řešením AOP procesy. Z tohoto důvodu byly zjištěné koncentrace sladidel na přítoku do AOP Modřice podrobeny AOP procesům. Výsledky těchto měření jsou diskutovány v další kapitole.

#### 4.4 Naměřené výsledky pro AOP procesy

Měření možnosti degradace sladidel v modelové vodě pomocí AOP procesů bylo realizováno ve vědeckém centru AdMas na poloprovozní AOP jednotce. Tato jednotka je vybavena generátorem ozonu, dávkovacím čerpadlem pro další chemikálie (v našem případě byl dávkován H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a dvěma UV lampami. Celkem bylo odebráno 18 vzorků modelové vody

vždy po 6 vzorcích na daný proces. Vzorky byly měřeny při působení 3 procesů: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>. Na začátku každé série měření byl odebrán vstupní vzorek bez jakéhokoliv procesu čištění. Tento vstupní vzorek byl odebrán pro kontrolu reálné koncentrace sladidel rozpuštěných v modelové vodě. Po odebrání všech 18 vzorků byly vzorky zpracovány stejným způsobem jako vzorky odpadní vody z ČOV Modřice. Koncentrace sladidel, přidávaných do modelové vody, odpovídaly průměrným koncentracím sladidel na vstupu do ČOV Modřice. Následující tabulky 4.5.–4.7. zobrazují pokles koncentrací sladidel při jednotlivých procesech.

**Tabulka 4.5** Pokles koncentrací sladidel při procesu O<sub>3</sub>/UV

Konc. Sladidel	O <sub>3</sub> /UV VSTUP	O <sub>3</sub> /UV 1	O <sub>3</sub> /UV 2	O <sub>3</sub> /UV 3	O <sub>3</sub> /UV 4	O <sub>3</sub> /UV 5
Konc. SUC [µg/ml]	3,110	2,082	2,048	1,323	0,834	0,436
Konc. SAC [µg/ml]	0,441	0,282	0,181	0,088	0,049	0,000

**Tabulka 4.6** Pokles koncentrací sladidel při procesu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

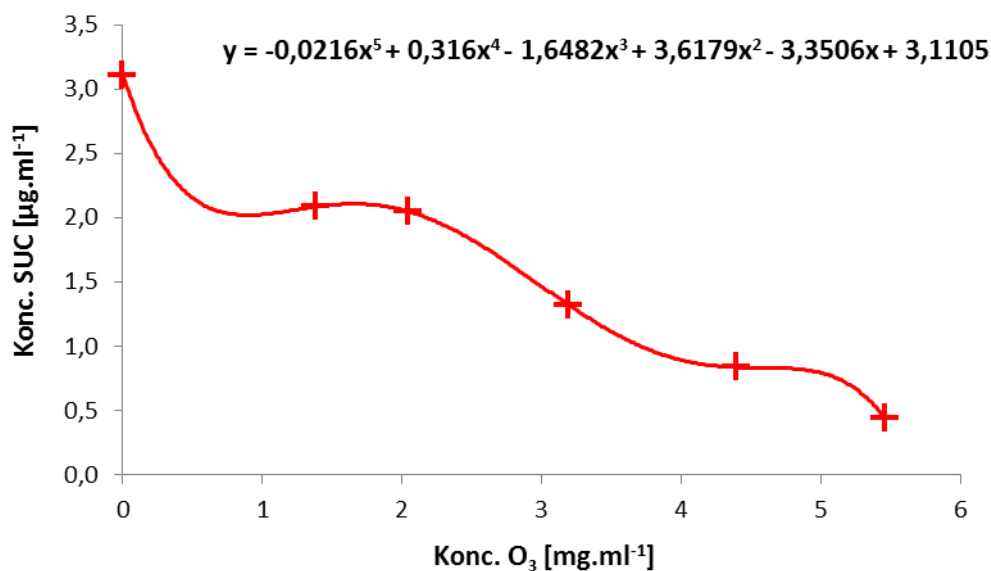
Konc. sladidel	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV VSTUP	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV 1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV 2
Konc. SUC [µg/ml]	3,707	1,696*	2,508
Konc. SAC [µg/ml]	0,386	0,181*	0,351
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV 3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV 4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV 5
Konc. SUC [µg/ml]	2,486	2,358	1,987
Konc. SAC [µg/ml]	0,216	0,215	0,179

\* hodnoty nebyly zahrnuty do výpočtů ani grafů, kvůli vylité části vzorku

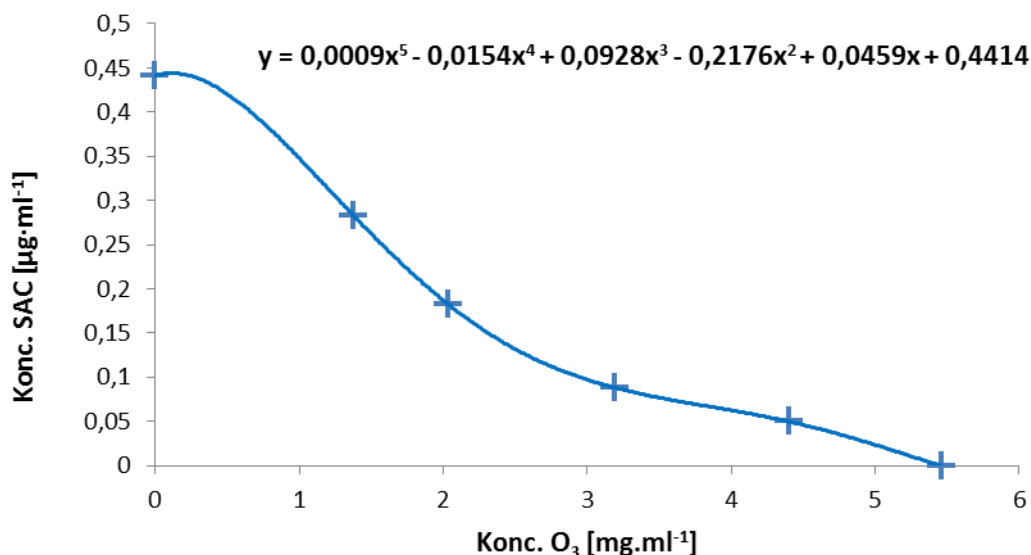
Tabulka 4.7 Pokles koncentrací sladidel při procesu  $H_2O_2/O_3$

Konc. sladidel	$O_3/H_2O_2$ VSTUP	$O_3/H_2O_2$ 1	$O_3/H_2O_2$ 2
Konc. SUC [ $\mu\text{g/ml}$ ]	2,861	2,126	0,521
Konc. SAC [ $\mu\text{g/ml}$ ]	0,388	0,321	0,190
	$O_3/H_2O_2$ 3	$O_3/H_2O_2$ 4	$O_3/H_2O_2$ 5
Konc. SUC [ $\mu\text{g/ml}$ ]	0,309	0,042	0,017
Konc. SAC [ $\mu\text{g/ml}$ ]	0,008	0,005	0,000

Data ze všech tří procesů měření ukazují, že došlo k degradaci sladidel v modelové vodě. Kvůli nehodě v laboratoři musel být vzorek 1. z procesu měření  $H_2O_2/UV$  vyřazen. Ostatní vzorky však vykazovaly postupné snižování koncentrací. Postupy snižování koncentrací jednotlivých sladidel jsou lépe viditelné na obrázcích 4.3 a 4.4.

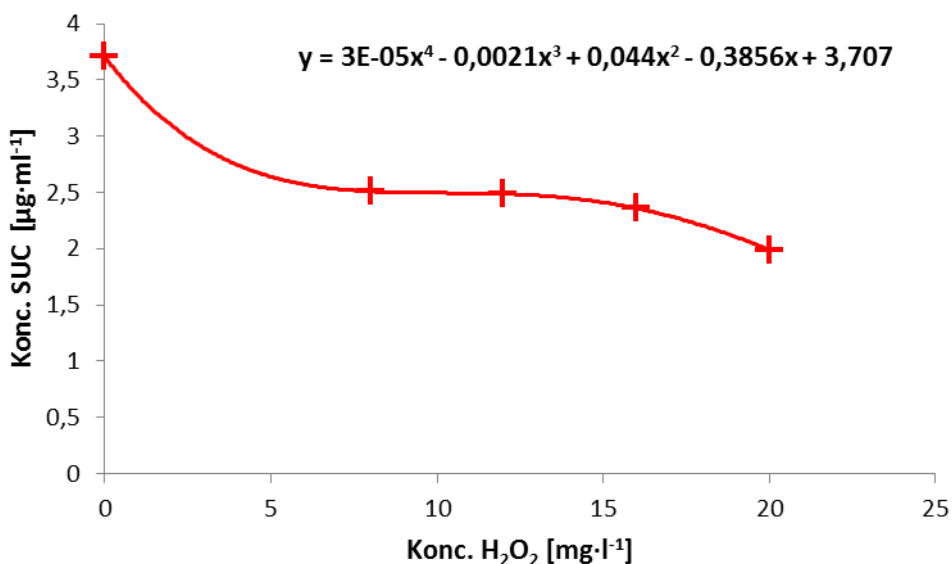


Obrázek 4.3 Zobrazení degradace SUC v procesu  $O_3/UV$



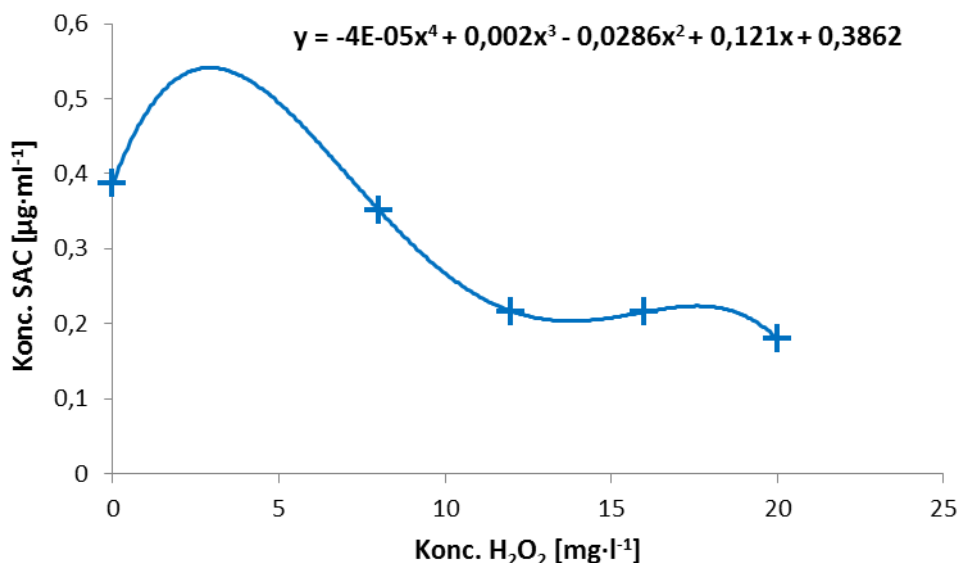
**Obrázek 4.4** Zobrazení degradace SAC v procesu O<sub>3</sub>/UV

Posouzením obrázků 4.3 a 4.4 můžeme s jistotou říci, že tato metoda se ukázala jako vhodná při odstraňování testovaných sladidel sukralózy a sacharinu. V případě sacharinu bylo odstranění 100%. Můžeme tedy konstatovat, že pro koncentrace, ve kterých se sacharin vyskytuje na přítoku do ČOV Modřice je AOP metoda odstranění pomocí O<sub>3</sub>/UV vhodná. V případě odstranění sukralózy, nebyl proces čištění 100%, odstraněno bylo cca 85%. Nicméně podle trendu čištění, který je znázorněn obrázkem 4.3 se dá předpokládat, že při zvýšení koncentrace O<sub>3</sub> na cca 7 mg.l<sup>-1</sup> by byla sukralóza zcela odstraněna, stejně jako v případě sacharinu. V příloze 6 na obrázku 9.6 je zobrazen chromatogram pro vstupní měření, který se cca shoduje s chromatogramy pro vstupní měření u všech metod AOP.



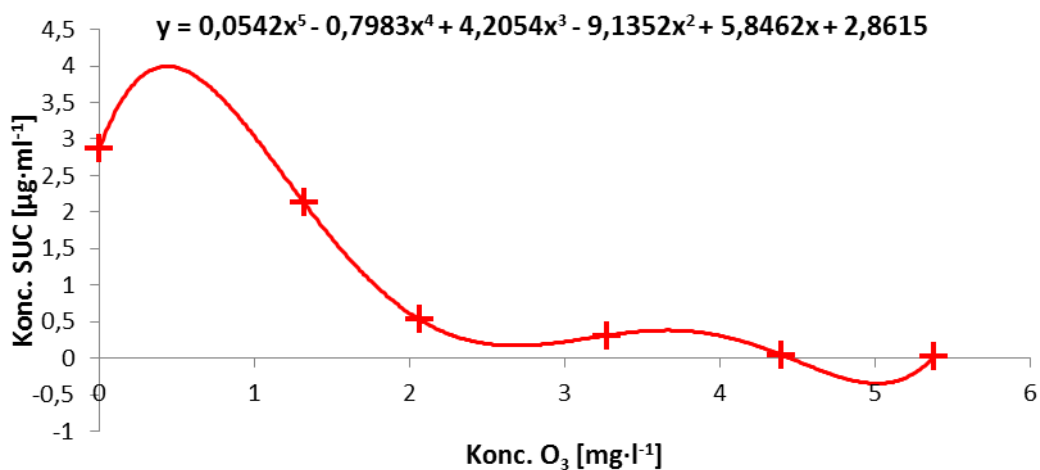
**Obrázek 4.5** Zobrazení degradace SUC v procesu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV



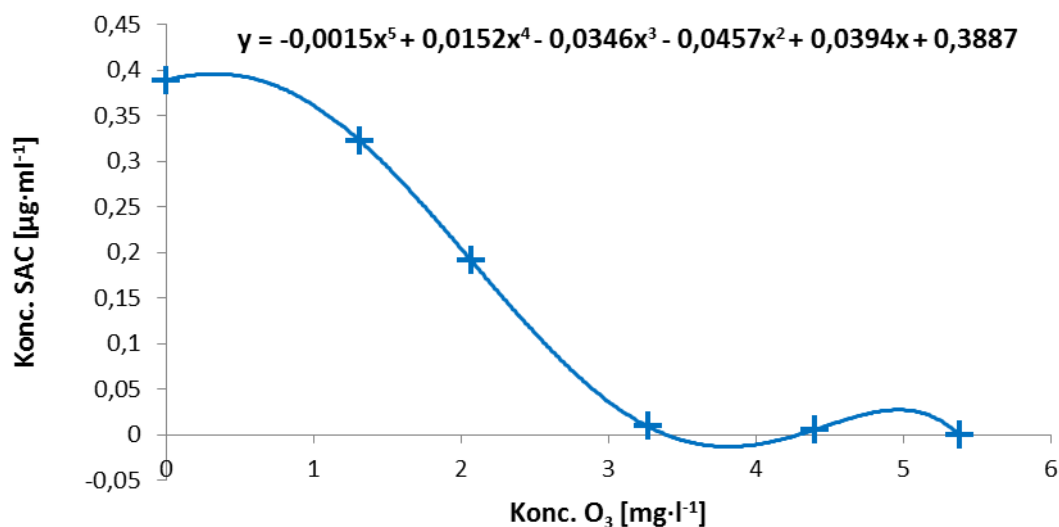


**Obrázek 4.6** Zobrazení degradace SAC v procesu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Proces čištění prostřednictvím H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV byl ze všech tří vyzkoušených procesů čištění nejméně účinný. Tato skutečnost je velmi dobře viditelná na obrázcích 4.5 a 4.6, kdy se ani u jednoho testovaného sladidla nepodařilo úplné odstranění. Data na těchto obrázcích však také vykazují stále rostoucí trend čištění. Je tedy možné, že zvýšením dávky H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by bylo dosaženo plného odstranění. Další možností pro zlepšení čistícího procesu, je použití roztoku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o vyšší koncentraci než bylo použito. Zvýšení koncentrace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> však nebylo na této jednotce možné z důvodu kapacity čerpání čerpadla, která je omezena na cca 6,5 l·hod<sup>-1</sup>. Čerpání při nejvyšší nastavené koncentraci H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosahovalo 6 030 ml·hod<sup>-1</sup> jak je zobrazeno v tabulce 3.13. V příloze 6 na obrázku 9.7 je pro ukázkou zobrazen chromatogram pro vzorek 5.



**Obrázek 4.7** Zobrazení degradace SUC v procesu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>



**Obrázek 4.8** Zobrazení degradace SAC v procesu  $H_2O_2/O_3$

Metoda odstranění pomocí  $O_3/H_2O_2$  se ukázala být nejefektivnější, jak je zobrazeno na obrázcích 4.7 a 4.8. Nastavení koncentrací bylo dostačující pro odstranění veškerého množství sladidel ve vzorkované vodě. Odstranění sacharinu bylo 100%, u sukralózy byla konečná koncentrace stanovena na  $0,017 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

Z výsledků je patrné, že pro odstranění sladidel, zvláště sukralózy a sacharinu, se jako nejlepší proces čištění pomocí zkoumaných AOP procesů, jeví metoda  $O_3/H_2O_2$ . U předchozích metod nebylo odstranění 100% buď u jednoho, nebo obou sladidel. Tyto informace mohou být předpokladem pro další měření. Používaná AOP jednotka bude v létě roku 2018 umístěna na ČOV Modřice.

## 5. ZÁVĚR

Cílem mé diplomové práce bylo stanovení vybraných organických polutantů ve vodě a jejich odstranění pomocí vybraných metod AOP. Takto získané informace měly být následně porovnány s informacemi z dostupné literatury a použity při umístění AOP jednotky na ČOV Modřice v létě roku 2018.

Ze skupiny organických polutantů byla vybrána náhradní sladidla, která jsou v současné době velmi diskutovaným tématem, z důvodu jejich stále rostoucího využívání. Jelikož většina syntetických náhradních sladidel projde tělem beze změny a ve stejné koncentraci, je na místě jejich sledování a případné odstranění. Společně s močí se tato sladidla dostávají do odpadních vod a ČOV nejsou vždy schopny celé toto množství odstranit. Dle zpracovaných výsledků z ČOV Modřice, jsou problémovými sladidly sukralóza a sacharin, které se vyskytují i na odtoku z ČOV. Bylo provedeno testování i jiných náhradních sladidel. Konkrétně acesulfamu K, aspartamu a cyklamátu. Tato sladidla se na přítoku a odtoku z ČOV Modřice vyskytovala ve velmi malých koncentracích, řádově kolem setin až tisícín  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

Proces úpravy vzorků a metoda detekce byly převzaty z diplomové práce Ing. Veroniky Kerberové. Metoda úpravy vzorků byla převzata bez jakýchkoliv úprav, metoda detekce na HPLC/MS byla upravena pomocí úpravy gradientu. Ke konečnému stanovení byla vybrána metoda Sweet N. 5. Měření bylo provedeno ve dnech 14.3.–16.3.2018.

Dle naměřených výsledků bylo zjištěno, že se na přítoku do ČOV Modřice vyskytuje sukralóza v koncentraci cca  $25 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , sacharin pak v koncentraci cca  $7 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Sukralóza na výstupu z ČOV vykazovala pouze 32% odstranění, sacharin pak 94% odstranění. Tyto výsledky potvrzují fakt, že čistící procesy na ČOV Modřice nejsou 100%.

Z literárních zdrojů bylo zjištěno, že v posledních letech vykazují dobré výsledky v technologii čištění vod tzv. AOP procesy. Tyto procesy fungují na principu reakce vysoce reaktivních  $\text{OH}^\cdot$  radikálů se znečišťujícími látkami. Dělení AOP procesů je široké, pro účely této práce byly s ohledem na používanou AOP jednotku vybrány 3 procesy:  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  a  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Pro měření sukralózy a sacharinu, byla využita AOP jednotka ve vědeckém centru AdMas. Pro každou metodu byly podle literatury navrženy potřebné koncentrace  $\text{O}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  pro jejich odstranění. Proces odstranění pomocí  $\text{O}_3/\text{UV}$  vykazuje 100% vyčištění sacharinu. U sukralózy nebylo odstranění kompletní. Podle trendu čištění je možné říci, že zvýšením koncentrace  $\text{O}_3$  by mohlo být zbytkové množství sukralózy odstraněno. Metodou  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  nebyla sladidla odstraněna. Bylo tedy usouzeno, že použití metody není pro odstranění sladidel vhodné pro čištění pomocí procesu  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  bylo důležité nastavit objemy jednotlivých reagensů podle stechiometrického poměru jejich vzájemné reakce, tedy 2:1 ( $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ ). Vyhodnocení tohoto procesu ukázalo, že bylo odstraněno 100% množství sacharinu. Odstranění sukralózy nebylo absolutní, avšak zbytková koncentrace činila pouhých  $0,17 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Pro odstraňování sacharinu a sukralózy se proces čištění pomocí  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  jeví jako nejefektivnější.

Tyto výsledky mohou být nápomocny při umístění testované AOP jednotky do reálného provozu na ČOV Modřice, kam bude umístěna v létě roku 2018. Dále pak celkově k vytvoření čtvrtého stupně čištění odpadních vod pomocí AOP procesů.

## 6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Znečišťování vody. *Odmaturuj.cz: referáty, slohové práce a jiné studijní materiály* [online]. 2007 [cit. 2018-02-28]. Dostupné z: <https://www.odmaturuj.cz/ekologie/zneclistovani-vody/>
- [2] Znečištění vody. *Ekologie, příroda* [online]. b.r. [cit. 2018-02-28]. Dostupné z: <http://www.prirodapavel.estranky.cz/clanky/ekologie/voda.html>
- [3] DSIKOWITZKY, Larissa, Lukas HAGEMANN, DWIYITNO, Farida ARIYANI, Hari IRIANTO a Jan SCHWARZBAUER. Complex organic pollutant mixtures originating from industrial and municipal emissions in surface waters of the megacity Jakarta—an example of a water pollution problem in emerging economies. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2017, **24**(35), 27539-27552 [cit. 2018-03-31]. DOI: 10.1007/s11356-017-0164-2. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-017-0164-2>
- [4] LANGHAMMER, Jakub. *Kvalita povrchových vod a jejich ochrana*. KFGG PřF UK, Praha, 2009.
- [5] Sources of Water Pollution. *THE GLOBAL DEVELOPMENT RESEARCH CENTER* [online]. b.r. [cit. 2018-03-13]. Dostupné z: <https://www.gdrc.org/uem/water/water-pollution.html>
- [6] SOUSA, João, Ana RIBEIRO, Marta BARBOSA, M. PEREIRA a Adrián SILVA. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of Hazardous Materials*. 2018, **344**, 146-162. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.09.058. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389417307483>
- [7] TURSUN, Yeter a Bulent KESKINLER. DETERMINING THE EFFECTS OF INDUSTRIAL DISCHARGES ON URBAN WASTEWATER CHARACTERISTICS AND THE PLANT OPERATION, INSPECTION OF INDUSTRIAL DISCHARGES. *FRESENIUS ENVIRONMENTAL BULLETIN* [online]. 2015, , 3524-3531 [cit. 2018-03-13]. ISSN 1018-4619. Dostupné z: [https://apps.webofknowledge.com/full\\_record.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=F3Fw7xEQFnmNCn1cLBS&page=1&doc=1](https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=F3Fw7xEQFnmNCn1cLBS&page=1&doc=1)
- [8] DANIELOPOL, Dan, Christian GRIEBLER, Amara GUNATILAKA a Jos NOTENBOOM. Present state and future prospects for groundwater ecosystems. *Environmental Conservation*. b.r., **30**(2), 104-130. DOI: 10.1017/S0376892903000109. ISSN 03768929. Dostupné také z: [http://www.journals.cambridge.org/abstract\\_S0376892903000109](http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0376892903000109)
- [9] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.

- [10] DALAJKOVÁ, Nikola. *SLEDOVÁNÍ VYBRANÝCH PARAMETRŮ PŘI PROCESU ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD V RŮZNÝCH ČOV*. Brno, 2016. Bakalářská práce. VUT Brno.
- [11] VETRIMURUGAN, E., K. BRINDHA, L. ELANGO a Osman NDWANDWE. Human exposure risk to heavy metals through groundwater used for drinking in an intensively irrigated river delta. *Applied Water Science*. 2017, 7(6), 3267-3280. DOI: 10.1007/s13201-016-0472-6. ISSN 2190-5487. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s13201-016-0472-6>
- [12] KOBIELSKA, Paulina, Ashlee HOWARTH, Omar FARHA a Sanjit NAYAK. Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018, 358, 92-107. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.12.010. ISSN 00108545. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854517305131>
- [13] WANG, Weize, Jinxi SONG, Guotao ZHANG, Qi LIU, Weiqiang GUO, Bin TANG, Dandong CHENG a Yan ZHANG. The influence of hyporheic upwelling fluxes on inorganic nitrogen concentrations in the pore water of the Weihe River. *Ecological Engineering*. 2018, 112, 105-115. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2017.12.012. ISSN 09258574. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925857417306456>
- [14] HLAVÁČEK, Jan a Šimon PEPŘÍK. *UNEP Znečištění vody* [online]. Praha, 2013 [cit. 2018-02-28]. Dostupné z: <https://www.amo.cz/wp-content/uploads/2016/01/PSS-Zne%C4%8Di%C5%A1t%C4%9Bn%C3%AD-vody-UNEP.pdf>. Projekt Asociace pro mezinárodní otázky. Pražský studentský summit.
- [15] MCTIGUE, Nancy a James SYMONS. *The water dictionary: a comprehensive reference of water terminology*. 2nd ed. Denver, Colo.: American Water Works Association, 2010. ISBN 978-1-58321-741-2.
- [16] DELPHOS, Paul. *Microfiltration and ultrafiltration membranes for drinking water*. Second edition. Denver, CO: American Water Works Association, 2016. ISBN 978-1-58321-971-3.
- [17] BARTRAM, Jamie. a Richard. BALLANCE. *Water quality monitoring: a practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes*. 1st ed. New York, 1996. ISBN 04-192-2320-7.
- [18] *Nářízení vlády č. 401/2015 Sb.: Nářízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech*. In: . Praha, 2016, ročník 2015, 401/2015 Sb. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401/zneni-20160101#p1>
- [19] MERTL, Jan. Vývoj znečištění povrchových vod v České republice. *CENIA* [online]. Copyright, 2012 [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: [http://cenia.cz/web/www/cenia-akt-tema.nsf/\\$pid/MZPMSFLXL7BO](http://cenia.cz/web/www/cenia-akt-tema.nsf/$pid/MZPMSFLXL7BO)

- [20] SHI, Peng, Sicong ZHOU, Hongxia XIAO, Jingfan QIU, Aimin LI, Qing ZHOU, Yang PAN a Henner HOLLERT. Toxicological and chemical insights into representative source and drinking water in eastern China. *Environmental Pollution* [online]. 2018, **233**, 35-44 [cit. 2018-04-03]. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.10.033. ISSN 02697491. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749117308692>
- [21] ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, Jana. *Aplikovaná a technická hydrobiologie*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 80-708-0521-8.
- [22] Jaké toxiny ohrožují naše tělo?. *Naše info* [online]. b.r. [cit. 2018-04-03]. Dostupné z: <http://www.naseinfo.cz/jake-toxiny-ohrozuj-nase-telo>
- [23] *Dictionary of food science and technology*. 2nd ed. IFIS: Wiley-Blackwell, 2009. ISBN 978-1-4051-8740-4.
- [24] MOTARJEMI, Yasmine, Gerald MOY a E. TODD. *Encyclopedia of food safety*. First edition. Boston: Elsevier, Academic Press, 2014. ISBN 978-0-12-378612-8.
- [25] Proč se umělá sladidla nedají odstranit v čistírnách odpadních vod, a dostávají se tak do řek?. *PŘÍRODOVĚDCI.CZ* [online]. Praha: Andweb s.r.o., 2013 [cit. 2018-01-20]. Dostupné z: <https://www.prirodovedci.cz/zeptejte-se-prirodovedcu/281>
- [26] Sladidla pomáhají snižovat a udržovat tělesnou hmotnost. *Diabetická asociace ČR* [online]. 2014 [cit. 2018-03-03]. Dostupné z: <http://www.diabetickaasociace.cz/radi/sladidla-pomahaji-snizovat-a-udrzovat-telesnou-hmotnost/>
- [27] MAGNUSON, Bernadene, Michael CARAKOSTAS, Nadia MOORE, Sylvia POULOS a Andrew RENWICK. Biological fate of low-calorie sweeteners. *Nutrition Reviews* [online]. 2016, **74**(11), 670-689 [cit. 2018-04-08]. DOI: 10.1093/nutrit/nuw032. ISSN 0029-6643. Dostupné z: <https://academic.oup.com/nutritionreviews/article-lookup/doi/10.1093/nutrit/nuw032>
- [28] TRAN, Ngoc, Martin REINHARD a Karina GIN. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research* [online]. 2018, **133**, 182-207 [cit. 2018-04-03]. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.029. ISSN 00431354. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135417310242>
- [29] Náhradní sladidla jako polutanty vody. *Chemické listy* [online]. 2014, **108**(-), 1125-1132 [cit. 2017-03-08]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014\\_12\\_1125-1132.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_12_1125-1132.pdf)
- [30] 7 Advantages and Disadvantages of Artificial Sweeteners. *ConnectUS: Global Issues Blog* [online]. Copyright, 2015 [cit. 2018-04-08]. Dostupné z: <https://connectusfund.org/7-advantages-and-disadvantages-of-artificial-sweeteners>
- [31] KATTEL, Eneliis. Artificial sweeteners: a growing environmental hazard. In: *Tallinn university of technology* [online]. b.r. [cit. 2018-04-08]. Dostupné z: <https://www.ttu.ee/artificial-sweeteners-a-growing-environmental-hazard>

- [32] KOKOTOU, Maroula, Alexandros ASIMAKOPOULOS a Nikolaos THOMAIDIS. Artificial sweeteners as emerging pollutants in the environment: analytical methodologies and environmental impact. *Analytical Methods* [online]. 2012, **4**(10), 3057- [cit. 2018-04-08]. DOI: 10.1039/c2ay05950a. ISSN 1759-9660. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ay05950a>
- [33] WHITEHOUSE, Christina, Joseph BOULLATA a Linda MCCAULEY. The potential toxicity of artificial sweeteners. *AAOHN JOURNAL* [online]. 2008, **56**(6), 251-259 [cit. 2018-04-05]. Dostupné z: <http://www.wealthandhealth.ltd.uk/articles/the%20potential%20toxicity%20of%20artificial%20sweeteners.pdf>
- [34] Sukralóza. *Informační centrum bezpečnosti potravin* [online]. Praha, 2012 [cit. 2018-01-20]. Dostupné z: <http://www.bezpecnostpotravin.cz/az/termin/92137.aspx>
- [35] NABORS, Lyn. *Alternative sweeteners* [online]. 3rd ed., rev. and expanded. New York: M. Dekker, 2001 [cit. 2018-04-05]. Food science and technology (Marcel Dekker, Inc.), 112. ISBN 08-247-0437-1. Dostupné z: [http://fars.itvhe.ac.ir/\\_fars/Documents/2001-19936.pdf](http://fars.itvhe.ac.ir/_fars/Documents/2001-19936.pdf)
- [36] Everything You Need to Know About Sucralose. *Food Insight: Your Nutrition and Food Safety Resource* [online]. 1991 [cit. 2018-03-03]. Dostupné z: <https://www.foodinsight.org/articles/everything-you-need-know-about-sucralose>
- [37] SCHIFFMAN, Susan a Kristina ROTHER. Sucralose, A Synthetic Organochlorine Sweetener: Overview Of Biological Issues. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B* [online]. 2013, **16**(7), 399-451 [cit. 2018-04-05]. DOI: 10.1080/10937404.2013.842523. ISSN 1093-7404. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10937404.2013.842523>
- [38] BERRY, Colin, David BRUSICK, Samuel COHEN, Jerry HARDISTY, V. GROTZ a Gary WILLIAMS. Sucralose Non-Carcinogenicity: A Review of the Scientific and Regulatory Rationale. *Nutrition and Cancer* [online]. 2016, **68**(8), 1247-1261 [cit. 2018-04-05]. DOI: 10.1080/01635581.2016.1224366. ISSN 0163-5581. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01635581.2016.1224366>
- [39] Opinion of the Scientific Committee on Food on sucralose. *European commission* [online]. b.r. [cit. 2018-04-05]. Dostupné z: [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/sci-com\\_scf\\_out68\\_en.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/sci-com_scf_out68_en.pdf)
- [40] Sacharin - klasické sladidlo. *Diabetická asociace ČR* [online]. 2014 [cit. 2018-03-02]. Dostupné z: <http://www.diabetickaasociace.cz/radi/sacharin-klasicke-sladidlo/>
- [41] E954 - Sacharin a jeho soli. *FÉR potravina* [online]. Copyright, 2007 [cit. 2018-03-02]. Dostupné z: <http://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E954>
- [42] Additional Information about High-Intensity Sweeteners Permitted for Use in Food in the United States. *U.S. FOOD & DRUG ADMINISTRATION* [online]. b.r. [cit. 2018-04-06]. Dostupné z:

<https://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/FoodAdditivesIngredients/ucm397725.htm>

- [43] E950 - Acesulfam K. *Fér potraviny* [online]. b.r. [cit. 2018-01-20]. Dostupné z: <http://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E950>
- [44] E951-Aspartam. *Fér potraviny* [online]. b.r. [cit. 2018-01-20]. Dostupné z: <http://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E951>
- [45] WELLS, S. Health Basics: What is Aspartame?. *Natural News: The world's top news source on natural health* [online]. b.r. [cit. 2018-03-08]. Dostupné z: [https://www.naturalnews.com/034320\\_aspartame\\_sweetener\\_side\\_effects.html#ixzz1VdXGbXw](https://www.naturalnews.com/034320_aspartame_sweetener_side_effects.html#ixzz1VdXGbXw)
- [46] E952-Cyklamáty. *Fér potraviny* [online]. b.r. [cit. 2018-01-20]. Dostupné z: <http://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E952>
- [47] ŠVESTKOVÁ, Tereza. *KONTAMINACE ČISTÍREN ODPADNÍCH VOD BIOLOGICKY AKTIVNÍMI LÁTKAMI*. VUT Brno, 2017. POJEDNÁNÍ K DISERTAČNÍ PRÁCI. Fakulta chemická, VUT Brno.
- [48] Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické listy* [online]. 2010, (104), 846-854 [cit. 2017-04-02]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010\\_09\\_846-854.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf)
- [49] OPPENLÄNDER, Thomas. *Photochemical purification of water and air*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. ISBN 35-273-0563-7.
- [50] Advanced Oxidation Processes. *White's handbook of chlorination and alternative disinfectants* [online]. 5th ed. Hoboken, N.J: Wiley, 2010, s. 976-994 [cit. 2018-01-31]. ISBN 9781615834754.
- [51] APPLICATION OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES (AOP) IN WATER TREATMENT [online]. Gold Coast, 2012, **37** [cit. 2018-04-22]. Dostupné z: [http://www.wioa.org.au/conference\\_papers/2012\\_qld/documents/Bill\\_Grote.pdf](http://www.wioa.org.au/conference_papers/2012_qld/documents/Bill_Grote.pdf)
- [52] *AquaNES* [online]. Switzerland: All Rights Reserved, 2016 [cit. 2018-04-24]. Dostupné z: <http://aquanes.eu/Default.aspx?t=1593>
- [53] *LIFE2Water: Ověření a vyhodnocení technologií pro terciární dočištění komunálních odpadních vod* [online]. EU: Copyright, 2014 [cit. 2018-04-24]. Dostupné z: <http://www.life2water.cz/>
- [54] ED. IN CHIEF: CHARLENE A. MCQUEEN., . *Comprehensive toxicology*. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2010. ISBN 978-008-0468-846.
- [55] BENEŠ, Jiří. POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY - AOP. *Nádrže jako zdroj pitné vody ...: sborník ... celostátní konference* [online]. České Budějovice: Dům techniky ČSVTS, 2008, s. 135-140 [cit. 2018-04-13]. ISBN 978-80-254-2034-8.
- [56] DENG, Yang a Renzun ZHAO. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports* [online]. 2015, 1(3), 167-176 [cit. 2018-04-10].



DOI: 10.1007/s40726-015-0015-z. ISSN 2198-6592. Dostupné z:  
<http://link.springer.com/10.1007/s40726-015-0015-z>

- [57] Fenton reaction. *Oxford dictionary of biochemistry and molecular biology* [online]. Rev. ed. Oxford: Oxford University Press, 2006, s. 238-239 [cit. 2018-01-31]. ISBN 9781613441138.
- [58] QIANG, Zhimin, Jih-Hsing CHANG a Chin-Pao HUANG. Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> in Fenton oxidation processes. *Water Research*. 2003, **37**(6), 1308-1319. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00461-X. ISSN 00431354. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004313540200461X>
- [59] MOHAPATRA, D.P., S.K. BRAR, R.D. TYAGI, P. PICARD a R.Y. SURAMPALLI. Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Science of The Total Environment* [online]. 2014, **470-471**, 58-75 [cit. 2018-04-10]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.09.034. ISSN 00489697. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969713010723>
- [60] KHETAN, Sushil. *Endocrine disruptors in the environment*. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2014. ISBN 978-1-118-85293-4.
- [61] RIBEIRO, Ana, Olga NUNES, Manuel PEREIRA a Adrián SILVA. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International* [online]. 2015, **75**, 33-51 [cit. 2018-04-10]. DOI: 10.1016/j.envint.2014.10.027. ISSN 01604120. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412014003213>
- [62] KRISHNAN, S, H RAWINDRAN, C SINNATHAMBI a J LIM. Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2017, **206**, 012089- [cit. 2018-04-10]. DOI: 10.1088/1757-899X/206/1/012089. ISSN 1757-8981. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1757-899X/206/i=1/a=012089?key=crossref.65a29cd92d27d693e1d7997f9bead5f5>
- [63] ABREU, Priscila, Erlon PEREIRA, Cláudio CAMPOS a Fabiano NAVES. Photocatalytic Oxidation Process (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO) in the treatment and sterilization of dairy wastewater. *Acta Scientiarum. Technology* [online]. 2013, **35**(1), - [cit. 2018-04-10]. DOI: 10.4025/actascitechnol.v35i1.11132. ISSN 1807-8664. Dostupné z: <http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/11132>
- [64] YE, Zhao, Chang CAO, Jin HE, Ren ZHANG a Hui HOU. Photolysis of organic pollutants in wastewater with 206nm UV irradiation. *Chinese Chemical Letters* [online]. 2009, **20**(6), 706-710 [cit. 2018-04-10]. DOI: 10.1016/j.ccllet.2008.12.033. ISSN 10018417. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001841708005573>
- [65] ROSARIO-ORTIZ, Fernando, Eric WERT a Shane SNYDER. Evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Research* [online].

- 2010, **44**(5), 1440-1448 [cit. 2018-04-10]. DOI: 10.1016/j.watres.2009.10.031. ISSN 00431354. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135409007040>
- [66] Ozone. *English Oxford Living Dictionaries* [online]. Oxford University Press, b.r. [cit. 2018-04-13]. Dostupné z: <https://en.oxforddictionaries.com/definition/ozone>
- [67] *Study of the ozone technology* [online]. In: . b.r. [cit. 2018-04-13]. Dostupné z: <http://www.ozonecip.net/pdf/Ozonetechnology.pdf>
- [68] BRANDENBURG, Ronny. Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 2017, **26**(5), 053001- [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1088/1361-6595/aa6426. ISSN 1361-6595. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0963-0252/26/i=5/a=053001?key=crossref.f87ae03ac97273ad527b1350b51838fc>
- [69] Ozone. *The National Environmental Services Center* [online]. Copyright, b.r. [cit. 2018-04-13]. Dostupné z: [http://www.nesc.wvu.edu/ndwc/pdf/OT/TB/TB12\\_ozone.pdf](http://www.nesc.wvu.edu/ndwc/pdf/OT/TB/TB12_ozone.pdf)
- [70] Hydrogen Peroxide. *Pubchem* [online]. b.r. [cit. 2018-04-13]. Dostupné z: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/hydrogen\\_peroxide#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/hydrogen_peroxide#section=Top)
- [71] Hydrogene peroxide. *The Essential Chemical Industry - online* [online]. Copyright, 2016 [cit. 2018-04-13]. Dostupné z: <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/hydrogen-peroxide.html>
- [72] CAMPOS-MARTIN, Jose, Gema BLANCO-BRIEVA a Jose FIERRO. Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2006, 45(42), 6962-6984 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1002/anie.200503779. ISSN 14337851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200503779>
- [73] Ultraviolet (UV) Disinfection in Drinking Water Treatment. In: *Army Public Health Center* [online]. b.r. [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <https://phc.amedd.army.mil/PHC%20Resource%20Library/UVDisinfectionWaterApr10.pdf>
- [74] LITTER, Marta. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Environmental Photochemistry Part II* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, , 325-366 [cit. 2018-04-14]. The Handbook of Environmental Chemistry. DOI: 10.1007/b138188. ISBN 3-540-00269-3. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/b138188>
- [75] DAY, Steven. Ultraviolet Advanced Oxidation Processes - Application Considerations. In: *New York Water Environment Association, Inc.* [online]. b.r. [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <https://nywea.org/clearwaters/uploads/81.pdf>
- [76] VENSKÁ, Petra. *ODSTRANĚNÍ ORGANICKÉHO ZNEČISTĚNÍ Z VODY S VYUŽITÍM UV ZÁŘENÍ* [online]. VUT BRNO, 2017 [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=145031](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=145031). DIPLOMOVÁ PRÁCE. VUT BRNO.

- [77] MARGOT, Jonas, Cornelia KIENLE, Anoÿs MAGNET et al. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?. *Science of The Total Environment* [online]. 2013, **461-462**, 480-498 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034. ISSN 00489697. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969713005779>
- [78] PERKOLA, Noora. *Fate of artificial sweeteners and perfluoroalkyl acids in aquatic environment*. Helsinki: Unigrafia, 2014. ISBN 978-951-51-0480-9. ISSN 1799-0580.
- [79] LESTER, Yaal, Imma FERRER, E. Michael THURMAN a Karl G. LINDEN. Demonstrating sucralose as a monitor of full-scale UV/AOP treatment of trace organic compounds. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2014, **280**, 104-110 [cit. 2018-04-24]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.07.009. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389414005706>
- [80] CALZA, P., V.A. SAKKAS, C. MEDANA, A.D. VLACHOU, F. DAL BELLO a T.A. ALBANIS. Chemometric assessment and investigation of mechanism involved in photo-Fenton and TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of the artificial sweetener sucralose in aqueous media. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2013, **129**, 71-79 [cit. 2018-04-24]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.08.043. ISSN 09263373. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092633731200402X>
- [81] KERBEROVÁ, Veronika. *UMĚLÁ SLADIDLA A JEJICH PŘÍPADNÝ VLIV NA EKOSYSTÉM*. VUT Brno, fakulta chemická, 2017. Diplomová práce. VUT Brno.
- [82] SIMPSON, Nigel. *Solid-phase extraction: principles, techniques, and applications* [online]. New York: Marcel Dekker, 2000 [cit. 2018-04-22]. ISBN 08-247-0021-X. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=olcohx9gDdkC&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false>
- [83] General steps for solid phase extraction (SPE). In: *Research Gate* [online]. 2008 [cit. 2018-04-22]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/General-steps-for-solid-phase-extraction-SPE\\_fig2\\_320024643](https://www.researchgate.net/figure/General-steps-for-solid-phase-extraction-SPE_fig2_320024643)

## 7. SEZNAM ZKRATEK

ADI	Přijatelný denní příjem ( <i>Acceptable Daily Intake</i> )
AdMas	Vědecké centrum pokročilých materiálů, struktur a technologií ( <i>Advanced Materials, Structures and Technologies</i> )
AO	Antrachinonový proces
AOM	Rostlinné organické látky ( <i>Algal Organic Matter</i> )
AOP	Pokročilé oxidační procesy ( <i>Advanced Oxidation Processes</i> )
BSK	Biochemická spotřeba kyslíku
CF	Konvenční fentonova oxidace
DBD	Dielektrický bariérový výboj ( <i>Dielectric-Barrier Discharge</i> )
cNES	Kombinované systémy zpracování z přírodního inženýrství ( <i>combined Natural-Engineered treatment Systems</i> )
ČOV	Čistírna odpadních vod
ČR	Česká republika
EF	Elektrochemická Fentonova oxidace
EO	Ekvivalentní obyvatelé
EOM	Extracelulární organické látky
EU	Evropská unie
FAO	Organizace pro výživu a zemědělství ( <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i> )
FDA	Úřad pro kontrolu potravin a léčiv ( <i>Food and Drug Administration</i> )
GRAS	Všeobecně bezpečné potraviny ( <i>Generally Recognized As Safe</i> )
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie ( <i>High-Performance Liquid Chromatography</i> )
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
IOM	Intracelulární organické látky
JECFA	Společný výbor expertů FAO/WHO pro potravinářská aditiva ( <i>The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives</i> )
LC/MS	Kapalinová chromatografie-hmotnostní spektrometrie ( <i>Liquid Chromatography-Mass Spectrometry</i> )
LOD	Mez detekce ( <i>Limit Of Detection</i> )
LOQ	Mez stanovitelnosti ( <i>Limit Of Quantification</i> )
MeOH	Methanol
MS	Hmotnostní spektrometr ( <i>Mass Spectrometry</i> )
NL	Nerozpuštěné látky
NS	Náhradní sladidla
OH·	Hydroxylový radikál
PKU	Fenylketonurie ( <i>Phenylketonuria</i> )
SCF	Vědecký výbor EU pro potraviny ( <i>EU Scientific Committee on Food</i> )
SPE	Extrakce tuhou fází ( <i>Solid Phase Extraction</i> )
TOC	Celkový organický uhlík
UNEP	Program Organizacespojených národů pro životní prostředí ( <i>United Nations Environment Programme</i> )

USA	Spojené státy americké ( <i>United States of America</i> )
UV	Ultrafialové světlo ( <i>Ultraviolet</i> )
VIS	Viditelné světlo ( <i>Visible</i> )
WHO	Světová zdravotnická organizace ( <i>World health organization</i> )

## 8. SEZNAM PŘÍLOH

**PŘÍLOHA 1** *Porovnání sladidel*

**PŘÍLOHA 2** *Přehled procesů AOP a vznik hydroxylových radikálů*

**PŘÍLOHA 3** *Přehled oxidačních činidel používaných pro úpravu vody a jejich standardních oxidačně-redukčních potenciálů  $E^\circ$  při teplotě 25 °C*

**PŘÍLOHA 4** *Hlavní mechanismy odstraňování organických látek během čištění odpadních vod různými AOP procesy*

**PŘÍLOHA 5** *Použitá zařízení*

**Obrázek 9.1** *Generátor ozonu zepředu a zezadu*

**Obrázek 9.2** *Dávkovací čerpadlo s kontejnerem na přídatné chemikálie; černá nádrž*

**Obrázek 9.3** *UV lampy*

**Obrázek 9.4** *Reakční kontejner s destruktorem ozonu a vzorkovacím místem*

**PŘÍLOHA 6** *Přehled chromatogramů*

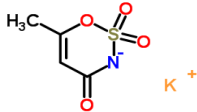
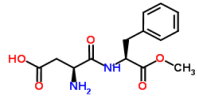

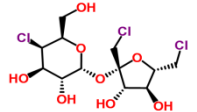
**Obrázek 9.5** *Chromatogram pro standardy sacharinu a sukralózy o koncentracích  $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$*

**Obrázek 9.6** *Chromatogram sacharinu a sukralózy pro metodu  $\text{O}_3/\text{UV}$  na vstupu*

**Obrázek 9.7** *Chromatogram sacharinu a sukralózy pro metodu  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  pro 5. vzorek*

## 9. PŘÍLOHY

### PŘÍLOHA 1 Porovnání sladidel [27]

Sladidlo (E číslo)	Klasifikace sloučeniny	Struktura	Intenzita sladkosti	Množství k nahrazení 25 g cukru
Acesulfam K (E 950)	Oxathiazinon dioxid		≈200	125 mg
Aspartam (E 951)	Methylovaný dipeptid		≈200	125 mg
Sacharin (E 954)	Sulfimid kyseliny benzoové		≈300	80 mg
Sukralóza (E 960)	Chlorinovaný disacharid		≈600	40 mg

**PŘÍLOHA 2** Přehled procesů AOP a vznik hydroxylových radikálů [48]

Proces	Reakční systém	Reakce
<b>Fentonova oxidace</b>	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$
<b>Modifikovaná Fentonova oxidace</b>	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$
<b>Fentonova oxidace</b>	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$	$\text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$
<b>Foto-Fentonova oxidace</b>	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$ $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\bullet$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$
	$\text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}/\text{UV}$	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + h\nu \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$ $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{CO}_2$ $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{CO}_2$
<b>Fotokatalytická oxidace</b>	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{e}^- + \text{TiO}_2(\text{h}^+)$ $\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$ $2\text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^\bullet + \text{OH}^- + \text{O}_2$ $\text{TiO}_2(\text{h}^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet$ $\text{TiO}_2(\text{h}^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet + \text{H}^+$
	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{e}^- + \text{TiO}_2(\text{h}^+)$ $\text{TiO}_2(\text{h}^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$
	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{e}^- + \text{TiO}_2(\text{h}^+)$ $\text{TiO}_2(\text{h}^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{\bullet-}$
<b>Fotolýza</b>	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}^\bullet$ $2\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$ $2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
<b>Procesy využívající ozon</b>	$\text{O}_3$	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$
	$\text{O}_3/\text{UV}$	$\text{O}_3 + h\nu(\lambda < 310\text{nm}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})^{11}$ $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^\bullet$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}^+$ $\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_3^{\bullet-}$ $\text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$ $\text{O}_2^{\bullet-} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^{\bullet-} + \text{O}_2$ $\text{O}_3^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_3^\bullet$ $\text{HO}_3^\bullet \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}_2$ $\text{OH}^\bullet + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$
	$\text{Mn}^{3+}/(\text{COOH})_2/\text{O}_3$	$\text{Mn}^{\text{III}}(\text{COO})_n^{2-} + \text{O}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}(\text{COO})_{(n-1)}^{2-} + 2\text{CO}_2 + \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$



**PŘÍLOHA 3** *Přehled oxidačních činidel používaných pro úpravu vody a jejich standardních oxidačně-redukčních potenciálů  $E^\circ$  při teplotě 25 °C*

<b>Činidlo</b>	<b>Reakce</b>	<b><math>E^\circ</math> [V]</b>
<b>Fluor</b>	$F_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2HF(aq)$	3,03
<b>Hydroxylový radikál</b>	$OH\cdot + H^+ + e^- \leftrightarrow H_2O$	2,8
<b>Singletový kyslík</b>	$O^1 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O$	2,42
<b>Ozon</b>	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O + O_2$	2,07
<b>Peroxydisíran sodný</b>	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
<b>Peroxid vodíku</b>	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1,78
<b>Hydroperoxylový radikál</b>	$2HOO\cdot + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O + O_2$	1,7
<b>Manganistan draselný</b>	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,68
<b>Oxid chloričitý</b>	$ClO_2 + 4H^+ + 5e^- \leftrightarrow Cl^- + 2H_2O$	1,57
<b>Dichroman draselný</b>	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,38
<b>Chlor</b>	$Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	1,36
<b>Kyslík rozpuštěný ve vodě</b>	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1,22
	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O_2$	0,68

**PŘÍLOHA 4** Hlavní mechanismy odstraňování organických látek během čištění odpadních vod různými AOP procesy [56]

Typ AOP	Oxidant pro pokročilou oxidaci	Jiné vyskytující se mechanismy
<b>O<sub>3</sub></b>	OH·	Přímá oxidace O <sub>3</sub>
<b>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	OH·	Přímá oxidace O <sub>3</sub> oxidace H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>O<sub>3</sub>/UV</b>	OH·	UV fotolýza
<b>UV/TiO<sub>2</sub></b>	OH·	UV fotolýza
<b>UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	OH·	UV fotolýza oxidace H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Fentonova reakce</b>	OH·	Koagulace železa Adsorpce způsobená kalem železa
<b>Foto-Fentonova reakce</b>	OH·	Koagulace železa Adsorpce způsobená kalem železa
<b>Ultrazvukové ozařování</b>	OH·	UV fotolýza Akustická kavitace vytváří přechodné vysoké teploty (>5000 K) a tlaky (>1000 atm) a kromě OH· produkují i H· a HO <sub>2</sub> ·
<b>Teplo/persulfát</b>	SO <sub>4</sub> · <sup>-</sup>	Oxidace persulfátu
<b>UV/persulfát</b>	SO <sub>4</sub> · <sup>-</sup>	Oxidace persulfátu UV fotolýza
<b>Fe(II)/persulfát</b>	SO <sub>4</sub> · <sup>-</sup>	Oxidace persulfátu Koagulace železa Adsorpce způsobená kalem železa
<b>OH<sup>-</sup>/persulfát</b>	SO <sub>4</sub> · <sup>-</sup> / OH·	Oxidace persulfátu

## PŘÍLOHA 5 Použitá zařízení



Obrázek 9.1 Generátor ozonu zepředu a zezadu



Obrázek 9.2 Dávkovací čerpadlo s kontejnerem na přídatné chemikálie; černá nádrž

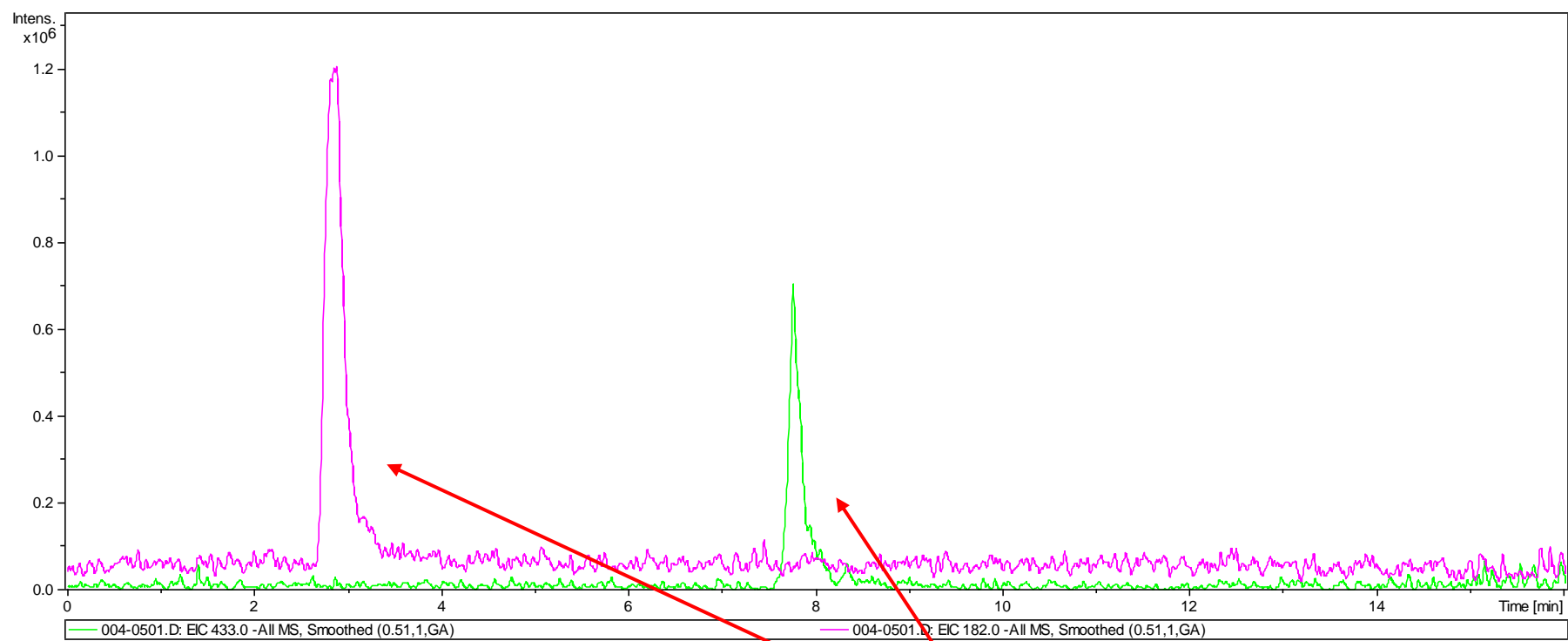


**Obrázek 9.3** *UV lampy*

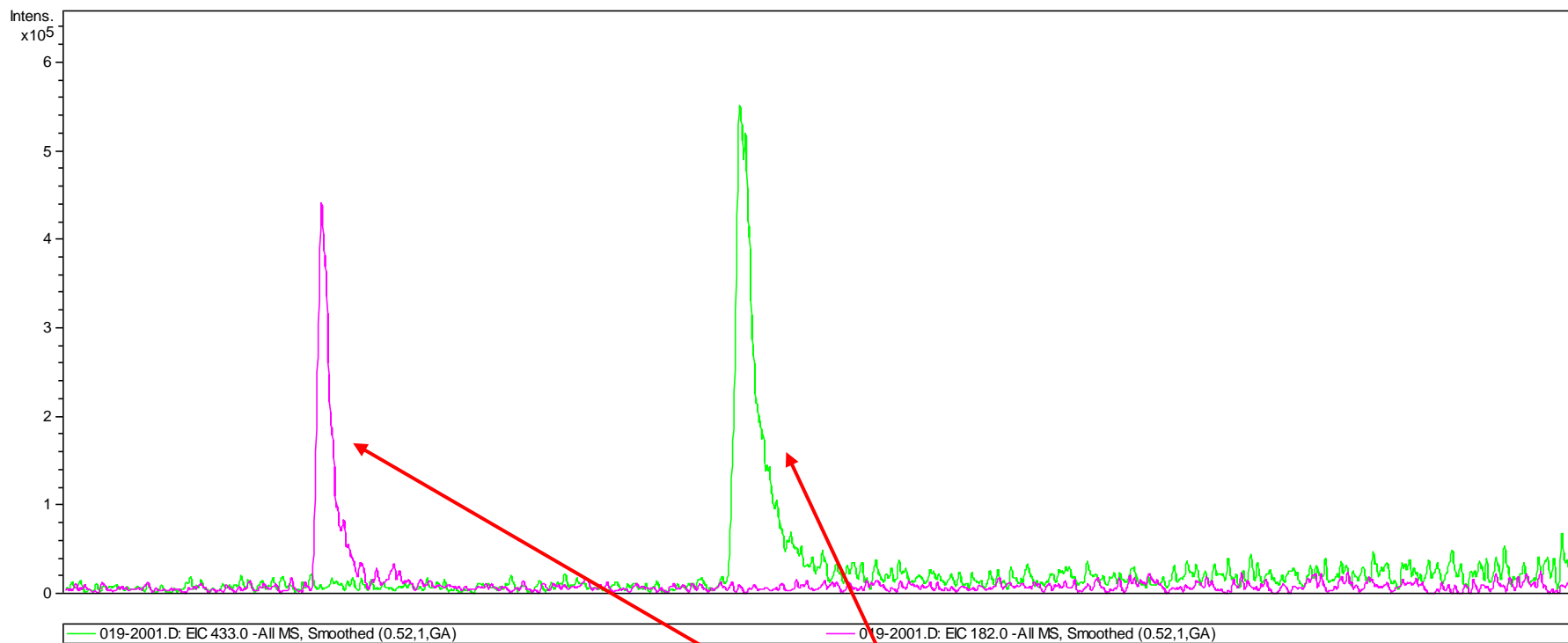


**Obrázek 9.4** *Reakční kontejner s destruktozem ozonu a vzorkovacím místem*

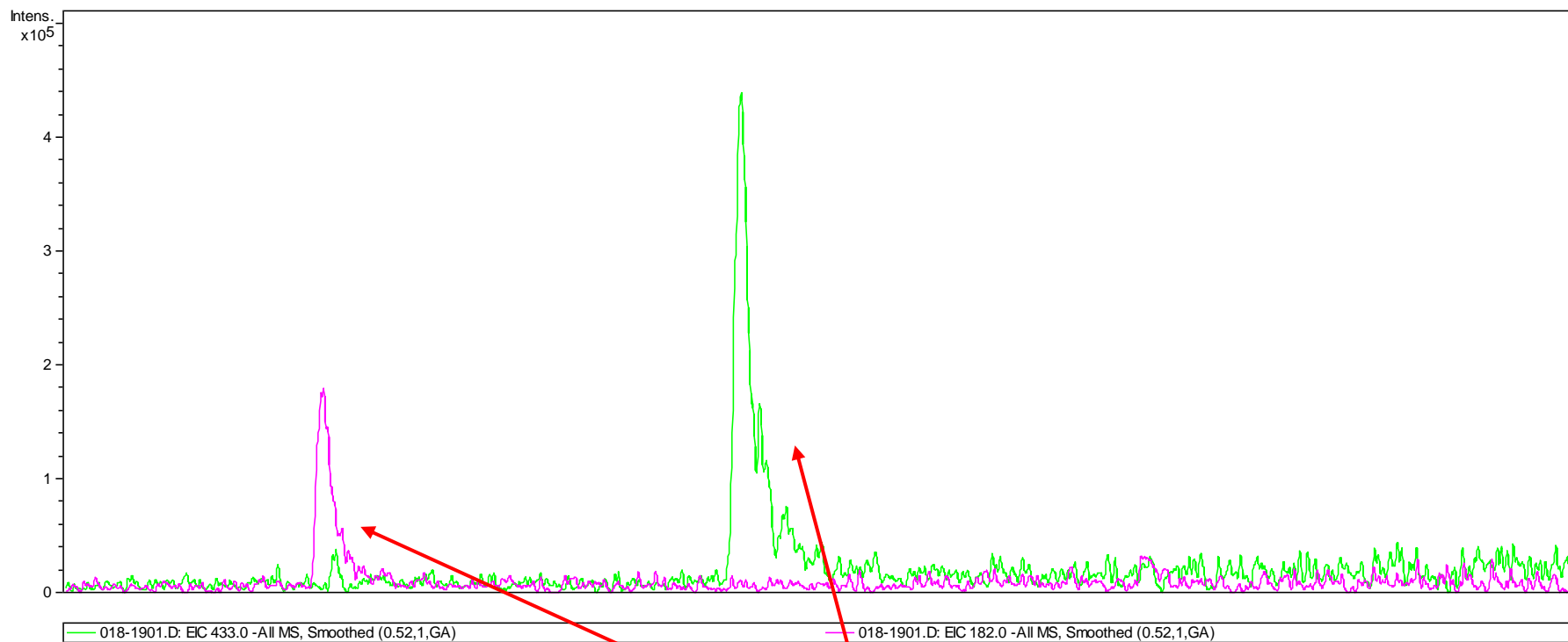
## PŘÍLOHA 6 Přehled chromatogramů



**Obrázek 9.5** Chromatogram pro standardy sacharinu a sukralózy o koncentracích  $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$



**Obrázek 9.6** Chromatogram sacharinu a sukralózy pro metodu O<sub>3</sub>/UV na vstupu



**Obrázek 9.7** Chromatogram sacharinu a sukralózy pro metodu  $H_2O_2/UV$  pro 5. vzorek