



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ OBCÍ

INSTITUTE OF MUNICIPAL WATER MANAGEMENT

MIKROPOLUTANTY VE ZDROJÍCH VOD A MOŽNOSTI JEJICH ODSTRANĚNÍ

MICROPOLLUTANTS IN WATER RESOURCES AND WAYS OF THEIR ELIMINATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Daniela Šíbllová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. RENATA BIELA, Ph.D.

BRNO 2018



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Daniela Šíbllová
Název	Mikropolutanty ve zdrojích vod a možnosti jejich odstranění
Vedoucí práce	Ing. Renata Biela, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2017
Datum odevzdání	12. 1. 2018

V Brně dne 31. 3. 2017

doc. Ing. Ladislav Tuhovčák, CSc.

Vedoucí ústavu

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA

Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

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

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Diplomová práce bude v úvodu pojednávat o možnostech přísunu mikropolutantů (především pesticidů a léčiv) do zdrojů pitné vody, bude uveden přehled nejpoužívanějších pesticidů i léčiv a uvedeny alternativy jejich odstranění v rámci technologického procesu úpravy vody. V druhé části práce bude proveden laboratorní experiment odstranění určitého mikropolutantu pomocí zvoleného vodárenského procesu a posouzena jeho účinnost.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

Ing. Renata Biela, Ph.D.

Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKTY A KLÍČOVÁ SLOVA

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá mikropolutanty ve zdrojích pitné vody a jejich následným odstraněním. Jsou zde popsány hlavně pesticidy a léčiva. Čtenář je nejdříve seznámen s nejčastějšími pesticidy vyskytujícími se ve vodě a jejich spotřebou. Léčiva jsou popsána v podobném kontextu. Dále jsou v práci uvedeny studie z praxe, týkající se výskytu, degradace a odstranění mikropolutantů z vody. V závěru je popsán laboratorní experiment, zabývající se odstraněním kyseliny salicylové z vody filtrací přes filtrační materiál Bayoxide E33 a aktivní uhlí. Je také uveden postup a výsledky experimentu.

Klíčová slova

zdroje pitné vody, pesticidy, léčiva, koncentrace, granulované aktivní uhlí, Bayoxide E33, kyselina salicylová, úprava pitné vody, vodárenské procesy

Abstract

The diploma thesis deals with micro-pollutants in drinking water sources and their subsequent removal. In the thesis mainly pesticides and pharmaceuticals are described. The reader is first introduced to the most common pesticides occurring in water and their consumption. Drugs are described in a similar context. In addition, there are practical studies on the occurrence, degradation and removal of micro-pollutants from water. The final thesis is a laboratory experiment dealing with the removal of salicylic acid from water by filtration through the filtration material Bayoxide E33 and activated carbon. The thesis describes the procedure and results of the experiment.

Keywords

drinking water sources, pesticides, pharmaceuticals, concentrates, granular activated carbon, Bayoxide E33, salicylic acid, potable water treatment, water treatment processes

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

ŠÍBLOVÁ, Daniela. *Mikropolutanty ve zdrojích vod a možnosti jejich odstranění*. Brno, 2017. 74 s., 3 s. příl. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce Ing. Renata Biela, PhD.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

12.1.2018

datum

.....

podpis autora

Bc. Daniela Šíblová

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí diplomové práce Ing. Renatě Biele, Ph.D. za její cenné rady, připomínky, aktivní přístup a za poskytnuté materiály při zpracování tohoto tématu. Dále bych chtěla poděkovat paní Ing. Taťáně Halešové za poskytnuté podklady a za ochotu při zpracování vzorků experimentu.

OBSAH

1	ÚVOD	3
2	MIKROPOLUTANTY A JEJICH PŘÍSUN DO ZDROJŮ PITNÉ VODY	4
3	PESTICIDY	6
3.1	Definice pesticidů	6
3.2	Pesticidy v legislativě	8
3.3	Dělení pesticidů	10
3.4	Přísun pesticidů do zdrojů vod	11
3.5	Nejznámější pesticidy	11
3.5.1	Insekticidy.....	11
3.5.2	Herbicidy	14
3.5.3	Fungicidy	15
3.5.4	Rodenticidy.....	17
3.6	Spotřeba pesticidů.....	18
4	LÉČIVA	19
4.1	Léčiva ve zdrojích pitné vody	19
4.2	Léčiva v legislativě	20
4.3	Nejznámější skupiny léčiv v pitné vodě.....	21
4.3.1	Antibiotika	21
4.3.2	Estrogeny	21
4.3.3	Psychoaktivní léky	22
4.3.4	Nesteroidní protizánětlivá léčiva	24
4.4	Spotřeba léčiv	27
4.4.1	Spotřeba antidepresiv.....	28
5	MOŽNOSTI ODSTRAŇOVÁNÍ MIKROPOLUTANTŮ PŘI ÚPRAVĚ VODY ..	29
5.1	Sorpce na aktivním uhlím	29
5.2	Membránové procesy.....	31
5.3	Oxidační procesy	32
5.3.1	Oxidační proces H ₂ O ₂ /UV	34
5.3.2	Oxidační proces TiO ₂ /UV	34
5.3.3	Oxidační proces UV.....	34
5.3.4	Oxidační proces VUV/TiO ₂ /UV	34

6	VÝSKYT A ODSTRANĚNÍ MIKROPOLUTANTŮ V PRAXI	35
6.1	Výskyt metabolitů pesticidních látek v surové vodě v oblasti Žďáru nad Sázavou	35
6.1.1	Vyhodnocení monitoringu	36
6.2	Srovnání výskytu pesticidních látek v ČR a SR	36
6.2.1	Porovnání výsledků.....	39
6.3	Odstraňování pesticidů, jejich metabolitů a léčiv na ÚV v Plzni.....	40
6.3.1	Vyhodnocení poloprovozních testů	41
6.4	Sledování fotodegradace farmak rozpuštěných v čisté upravené vodě	41
6.4.1	Materiály a metody	41
6.4.2	Výsledky a zhodnocení	42
6.5	Monitoring léčiv v kohoutkové vodě	43
7	LABORATORNÍ EXPERIMENT	44
7.1	Účel experimentu	44
7.2	Způsob adsorpce	44
7.3	Adsorpční materiály	45
7.3.1	Filtrisorb F100.....	45
7.3.2	Bayoxide E33.....	46
7.4	Postup filtrace	47
7.5	Vyhodnocení experimentu.....	49
7.6	Fotodokumentace experimentu.....	53
8	ZÁVĚR.....	56
9	POUŽITÁ LITERATURA.....	57
	SEZNAM TABULEK	62
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	63
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	65
	SEZNAM PŘÍLOH.....	67
	SUMMARY.....	68

1 ÚVOD

Mezi důležité podmínky pro život na Zemi patří především voda. Vzhledem k tomu, že lidské tělo tvoří přibližně sedmdesát pět procent vody, je pro nás pravidelný příjem vody nezbytný. Abychom přijímali kvalitní pitnou vodu, musíme ji nejdříve upravit na požadovanou kvalitu, která je dána různými vyhláškami a nařízeními.

Během posledních let se ve vodě začaly zkoumat různé škodlivé látky, které se nazývají polutanty. Protože se objevují v relativně nízkých koncentracích, nazýváme je mikropolutanty. I přestože se tyto látky vyskytují v nižších koncentracích, mohou životnímu prostředí velice uškodit, např. rybám a dalším vodním živočichům. Na člověka zatím takové koncentrace nemají tak velký vliv, ale do budoucna by bylo vhodné tohle téma řešit. Je jen na nás, jestli chceme pít vodu, která nám může uškodit nebo zda chceme najít řešení pro konzumaci lepší vody.

V diplomové práci se budu zabývat pesticidy a léčivy. Pesticidy se do vody mohou dostat zemědělskou činností. Do povrchové vody především splachy půdy a do podzemních vod průsakem. Z výsledků studií, kterých poslední dobou přibývá, je jasné, že není znečištěná jen voda, ale i půda, na které je zemědělství provozováno. Tento problém vede k řešení sanace půdy. Nejúčinnějším opatřením je ale zákaz používání určitých pesticidních výrobků. I přestože jsou taková opatření už provedena, ne všichni se jimi řídí. Proto jsou pesticidy stále aktuálním tématem. Podobný problém nastává při výskytu léčiv ve vodách. Léky nám pomáhají, ale zároveň škodí. Škodlivé jsou především v tom, že některá léčiva jsou vyloučena z těla v nezměněné formě. Degradace léčiv není zrovna krátkodobá, a proto se vyskytují určité koncentrace léčiv jak v životním prostředí, tak ve zdrojích pitné vody. Snahou je tedy snížit produkci farmaceutického průmyslu. I když to vypadá, že farmaceutický průmysl tak činí a produkce léků je nižší, není tomu úplně tak, jak se zdá. Je sice vyrobeno méně balení, ale za to jsou zvýšeny účinné dávky léčiv. Abychom se ubránili mikropolutantům ve vodách, musíme navrhovat účinnější vodárenské procesy a zpřísnit požadavky na pitnou vodu. Pokud bude vyhláška pro kvalitu pitné vody stále tolerovat škodlivé látky, mikropolutantů se nejspíše nezbavíme.

Proto se na čistírnách odpadních vod, i na úpravnách vod budují třetí stupně úpravy, které slouží pro tzv. doúpravu vody, tedy odstraňování mikropolutantů. Třetí úpravárenský stupeň zahrnuje např. sorpci na aktivním uhlí, ozonizaci nebo nějaký membránový proces. Vybudování dalšího úpravárenského stupně se projevuje i na ceně vody. Záleží tedy i na tom, jaký proces je navržen. Důležité je, aby voda byla zbavená škodlivých látek a my konzumovali kvalitní pitnou vodu.

Cílem této práce je seznámit čtenáře s problémy ohledně pesticidů a léčiv ve zdrojích pitné vody, zejména jejich odstraňováním. Součástí práce je provedení laboratorního experimentu, který zahrnuje odstranění kyseliny salicylové filtrací přes zvolené filtrační materiály.

2 MIKROPOLUTANTY A JEJICH PŘÍSN DO ZDROJŮ PITNÉ VODY

Polutanty jsou škodlivé látky, které mají nežádoucí účinek na určitou složku životního prostředí. Polutant může vznikat v přírodě přirozeným způsobem, ale také antropogenní (lidskou) činností, kterou se do určité složky životního prostředí může dostávat v nežádoucím množství. Pokud se jedná o látky cizorodé, nevznikajících přírodní činností, ale pouze činností člověka, nazývají se **xenobiotika**. [1]

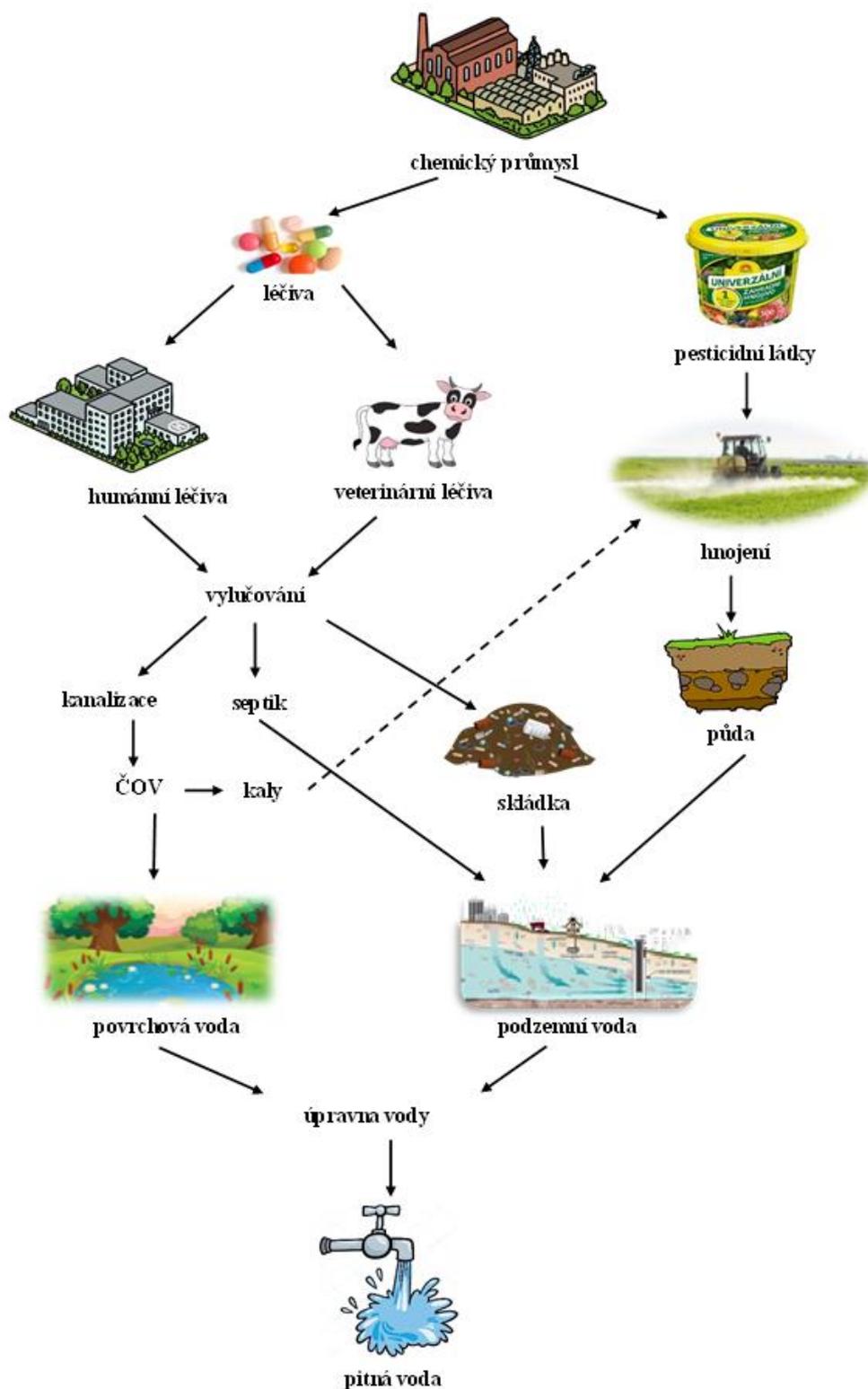
Mezi prioritní polutanty patří:

- kovy,
- azbest,
- kyanidy,
- nitrosaminy a další dusíkaté sloučeniny,
- monocyklické aromatické uhlovodíky,
- fenoly a kresoly,
- halogenové alifatické uhlovodíky,
- polycyklické aromatické uhlovodíky,
- pesticidy a produkty jejich rozkladu,
- ethery,
- estery kyseliny ftalové,
- léčiva a produkty denní péče.

V návaznosti na bakalářskou práci se v diplomové práci budu zabývat především mikropolutanty jako jsou léčiva a pesticidy.

Mikropolutanty se do zdrojů pitné vody mohou dostávat více způsoby. Povrchové vody mohou léčiva obsahovat především z čistíren odpadních vod, které mikropolutant nevyčistí nebo z veterinárních přípravků, které jsou živočichy vylučovány. Pesticidy se do vod dostávají především zemědělskou činností. K obsahu mikropolutantů ve vodách přispívají také průsaky ze špatně zabezpečených skládek.

Na níže uvedeném schématu je znázorněno, jak se léčiva a pesticidy dostávají do povrchových a podzemních vod, které jsou zdrojem pro vodu pitnou.



Obr. 2. 1 Schéma výskytu mikropolutantů ve zdrojích pitné vody [autor]

3 PESTICIDY

3.1 DEFINICE PESTICIDŮ

Pesticidy jsou dle FAO (Food and Agriculture Organization) definovány jako „*sloučeniny nebo směsi sloučenin určené pro prevenci, ničení a potlačení, odpuzení či kontrolu škodlivých činitelů, to znamená nežádoucích mikroorganismů, rostlin a živočichů během produkce, skladování, transportu, distribuce a zpracování potravin, zemědělských komodit a krmiv*“. [1]

Pesticidy se používají ve formě postřiků, poprašků nebo aerosolů. Nejvýznamnější je splach pesticidů z polí, polních plodin a transport větrem při leteckém postřiku. Dalším zdrojem jsou průmyslové odpadní vody z jejich výroby, vody z mytí a vyplachování strojního rozstřikovacího zařízení a přímá aplikace ve vodním hospodářství (např. při chovu ryb). Většina pesticidů je aplikována sezónně. [2]

Hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu, četnost a rozsah kontroly pitné vody stanoví vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 83/2014 Sb., která s platností od 29. května 2014 novelizuje vyhlášku 252/2004 Sb. Ve vyhlášce jsou definovány pesticidy jako organické insekticidy, herbicidy, fungicidy, nematocidy, akaricidy, algicidy, rodenticidy, slimicidy, příbuzné produkty (např. regulátory růstu) a jejich relevantní metabolity rozkladné nebo reakční produkty. Stanovují se pouze pesticidy s pravděpodobným výskytem v daném zdroji, nestanovení pesticidních látek se zdůvodní. [3]

Metabolit se považuje za významný, v anglickém znění nařízení je použit termín „relevantní“, existuje-li důvod předpokládat, že jeho přirozené vlastnosti jsou srovnatelné s vlastnostmi mateřské látky, pokud jde o účinek na biologický cíl, nebo představuje pro organismy vyšší riziko než mateřská látka nebo riziko srovnatelné anebo že má určité toxikologické vlastnosti, jež jsou považovány za nepřijatelné. [3]

Hodnocení zdravotních rizik nálezů pesticidních látek a jejich metabolitů v pitné vodě provádí:

- pro **nerelevantní metabolity** – SZÚ – Oddělení hygieny vody – všeobecně platný limit pro pitnou vodu,
- pro **relevantní metabolity** – SZÚ – Oddělení hygieny vody a osoby autorizované v hodnocení zdravotních rizik expozice chemickým látkám v prostředí – hodnota platná pro konkrétní vodovod.

K posouzení relevantnosti metabolitů pesticidů se používá metodika Evropské komise Guidance document on the assessment of the relevance of metabolites in groundwater of substances regulated under Council directive 91/414/EEC. Seznam nerelevantních metabolitů pesticidů včetně jejich doporučených limitních hodnot v pitné vodě je uveden v následující tabulce. [3]

Tab. 1 Seznam nerelevantních metabolitů pesticidů [3]

Název pesticidní látky	Název nerelevantního metabolitu	Doporuč. limitní hodnota met.	Datum stanovení	Poznámka
Chloridazon (CAS 1698-60-8)	Chloridazon-desphenyl (CAS6339-19-1) a Chloridazon-desphenyl-methyl (CAS17254-80-7)	6 µg/l* (platí pro sumu obou látek)	11.7.2014	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky chloridazon bude méně než 0,1 µg/l
S-Metolachlor (**) (CAS 87392-12-9)	Metolachlor sulfonic acid (ESA) (CAS 171118-09-5)	6 µg/l*	24.3.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky metolachlor (S-Metolachlor) bude méně než 0,1 µg/l
S-Metolachlor (**) (CAS 87392-12-9)	Metolachlor oxanilic acid (OA) (CAS 152019-73-3)	6 µg/l*	29.7.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky metolachlor (S-Metolachlor) bude méně než 0,1 µg/l
Metazachlor (CAS 67129-08-2)	Metazachlor sulfonic acid (ESA) (CAS 172960-62-2)	5 µg/l*	22.5.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky metazachlor bude méně než 0,1 µg/l
Metazachlor (CAS 67129-08-2)	Metazachlor oxanilic acid (OA) (CAS 1231244-60-2)	5 µg/l*	29.7.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky metazachlor bude méně než 0,1 µg/l
Alachlor (CAS 15972-60-8)	Alachlor ethanesulfonic acid (ESA) (CAS 142363-53-9)	1 µg/l*	22.5.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky alachlor bude méně než 0,1 µg/l

Název pesticidní látky	Název nerelevantního metabolitu	Doporuč. limitní hodnota met.	Datum stanovení	Poznámka
Alachlor (CAS 15972-60-8)	Alachlor oxanilic acid (OA) (CAS 171262-17-2)	1 µg/l*)	23.11.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky alachlor bude méně než 0,1 µg/
Atrazin (CAS1912-24-9)	Atrazin-2-hydroxy (CAS 2163-68-0)	2 µg/l*)	23.11. 2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky (atrazin) bude v rámci stanoveného limitu, čili méně než 0,1 µg/l. Nerelevantnost atrazinu-2-hydroxy stanovilo Centrum hygieny práce a pracovního lékařství SZÚ v roce 2015. Zároveň stanovilo, že metabolity atrazinu desethylatrazin a atrazin-desisopropyl jsou relevantní.

3.2 PESTICIDY V LEGISLATIVĚ

Užívání pesticidů je v ČR řízeno směrnicí rady a EP 2009/128/ES, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství za účelem dosažení udržitelného používání pesticidů. Spolu s ní byly přijaty dva další předpisy Společenství, které jsou klíčové pro povolování přípravků na ochranu rostlin a pro jejich uvádění na trh – nařízení EP a Rady (ES) č. 1107/2009 a nařízení EP a Rady (ES) č. 1185/2009 o statistice pesticidů. [4]

Dalším zákonem pro regulaci pesticidů v ČR je zákon č. 326/2004 Sb., o rostlinolékařské péči, ve znění zákona č. 626/2004 Sb., zákona č. 444/2005 Sb., zákona č. 131/2006 Sb. a zákona č. 249/2008 Sb. a směrnicí ES č. 91/414/EEC. Jako prostředky pro ochranu rostlin smí být v ČR použity jen ty přípravky, které jsou uvedeny v Seznamu registrovaných prostředků na ochranu rostlin. [4]

Český Národní akční plán ke snížení používání pesticidů (NAP) vychází z ustanovení § 48a zákona č. 326/2004 Sb., o rostlinářské péči a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů. [4]

Předmětem NAP jsou oblasti, které jsou nebo mohou být dotčeny negativními dopady používáním přípravků na ochranu rostlin. NAP se týká tří oblastí:

- 1) ochrany zdraví lidí, prevence akutních a chronických otrav v důsledku nehod a neopatrného používání přípravků a zdravotních rizik v důsledku konzumace

- potravin s nadlimitním obsahem reziduí a sledování potravin s obsahem reziduí, jejichž konzumace by mohla přinášet zdravotní rizika,
- 2) ochrany podzemních a povrchových vod, zejména vodních zdrojů a zdrojů pitné vody,
 - 3) ochrany necílových živých organismů přímo i nepřímo (prostřednictvím potravinového řetězce) ohrožených používáním přípravků v zemědělských a lesních ekosystémech. [4]

Tab. 2 Povolené limity pesticidů v pitné vodě [5]

Ukazatel	Symbol	Jednotka	Limit	Typ limitu	Vysvětlivky
pesticidní látky	PL	µg/l	0,10	NMH	27,28
pesticidní látky celkem	PLC	µg/l	0,50	NMH	27,29

Vysvětlivky:

27. Pesticidy se rozumí organické insekticidy, herbicidy, fungicidy, nematocidy, akaricidy, algicidy, rodenticidy, slimicidy, příbuzné produkty (např. regulátory růstu) a jejich relevantní metabolity, rozkladné nebo reakční produkty. Stanovují se pouze pesticidy s pravděpodobným výskytem v daném zdroji, nestanovení pesticidních látek se zdůvodní. [5]

28. Limitní hodnota platí pro každý jednotlivý pesticid s výjimkou aldrinu, dieldrinu, heptachloru a heptachlorepoxydu, kde platí limitní hodnota 0,03 µg/l. [5]

29. Limitní hodnota se vztahuje na součet jednotlivých stanovení a kvantitativně zjištěných pesticidních látek. Není-li látka zjištěna kvalitativně, k součtu se přidá nula. [5]

3.3 DĚLENÍ PESTICIDŮ

Pesticidy rozlišujeme většinou dle toho, na které organismy jsou zaměřeny. Nejdůležitějšími skupinami jsou insekticidy, herbicidy a fungicidy. Rozdělení je uvedeno v tabulce č. 3. [6]

Tab. 3 Dělení pesticidů [6]

Skupina pesticidů	Cílový škodlivý činitel
Insekticidy	hmyz
Herbicidy	plevelné rostliny
Fungicidy	plísně, cizopasně houby
Akaricidy	roztoči
Moluskocidy	měkkýši
Rodenticidy	hlodavci

Pojem **zoocidy** se používá jako souhrnný název pro prostředky proti živočišným škůdcům (insekticidy, akaricidy a další). Další rozdělení je uvedeno v tabulce č. 4. [6]

Tab. 4 Podrobnější dělení pesticidů [6]

Skupina pesticidů	Cílový škodlivý činitel
Algicidy	řasy
Arboricidy	stromy a keře
Avicidy	ptáci
Pisciidy	ryby
Nematocidy	hád'átka parazitující na kořenech rostlin

Uvádí se, že bez pesticidů by byla zemědělská produkce o 20-50% nižší. Klasickým příkladem je pesticid DDT, který zachránil před smrtí nebo onemocněním malárií, či jinými chorobami miliony lidí. Na druhé straně však působí toxicky. Více bude pesticid přiblížen v další části diplomové práce. [6]

Nejčastěji používané pesticidy jsou na bázi:

- chlorovaných uhlovodíků,
- organofosfátů,
- karbamátů,
- derivátů triazinů,
- fenoxiderivátů karboxylových kyselin,
- syntetických pyrethroidů. [6]

3.4 PŘÍSLUN PESTICIDŮ DO ZDROJŮ VOD

Ve vodách se pesticidy vyskytují jako rozpuštěné nebo nerozpuštěné. Ze značné části mohou být sorbovány na nerozpuštěných látkách minerální i organické povahy. Proto jejich stanovení jenom v kapalně fázi není pro odpovědné hodnocení celkového znečištění vodního útvaru postačující a je nezbytná i analýza sedimentů, kalů a půdy. [2]

Vzhledem ke své nebezpečnosti vyžadují pesticidy cílené sledování, i když jejich stanovení ve vodách je náročné. Do podzemních vod pronikají pesticidy jen částečně, protože silně sorbují v půdě. Prokazatelné jsou v podzemní vodě tehdy, když je sorpční kapacita půdy nedostatečná – proto se pesticidy vyskytují především v povrchových vodách, které mohou být zdrojem pitné vody. [2]

Vzhledem k velmi rozdílné struktuře pesticidů a nejednotnému složení se údaje o jejich rozpustnosti značně mění. Nejméně rozpustné jsou organochlorové látky a naproti tomu nejvíce rozpustné jsou organofosforové pesticidy, kde jejich rozpustnost dosahuje až 1 000 mg/l. Ve vodách mohou pesticidy podléhat chemickému, fotochemickému nebo biologickému rozkladu. Z chemických procesů zde probíhá zejména hydrolyza, a to u organofosforových sloučenin. Zmenšení koncentrace pesticidů ve vodě může být kromě jejich rozkladu způsobeno i pouhou sorpcí na nerozpuštěných látkách, sedimentech a kumulací v biomase. Především málo polární organochlorové pesticidy mají velké hodnoty kumulačních koeficientů, což se projevuje především u ryb. Proto stanovení těchto pesticidů v kapalně fázi neposkytuje dostatečný obraz o skutečné kontaminaci daného prostředí. [2]

3.5 NEJZNÁMĚJŠÍ PESTICIDY

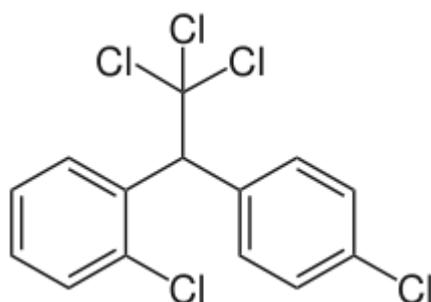
3.5.1 Insekticidy

Chlorované insekticidy většinou vytvářejí rezidua, která mají kumulativní účinek. Jejich používání v zemědělství již bylo omezeno nebo zastaveno. Mezi nejznámější insekticid patří **DDT**, který byl během druhé světové války použit proti přenašečům různých infekčních

nemocí. Po válce byl užíván ve velké míře a švýcarskému chemikovi Paulu Müllerovi za něj byla udělena v roce 1948 Nobelova cena. [7]

Pesticid DDT se velmi špatně vylučuje z organismu, důsledkem byl tedy zákaz používání. Působí jako nervový jed, jehož hlavní účinek je zaměřen na dýchací systém živočichů. Postupem času se proti němu stala většina hmyzu rezistentní, proto bylo potřeba postřiky používat častěji a ve větší míře. To vedlo k „zamořování“ celé civilizace, hlavně potravinového řetězce. [7]

Limity pesticidu DDT ve vodách jsou uvedeny níže v tabulce č. 5.



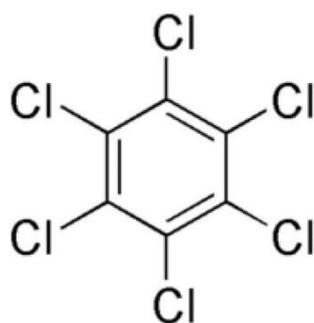
1,1- bis(4-chlorfenyl)-2,2,2-trichlorethan)

Obr. 3. 1 Strukturální vzorec DDT [8]

Tab. 5 Limity pesticidu DDT

DDT	Hodnota	Jednotka	Zdroj	
Pitná voda	0,1	µg/l	NMH pro pesticidní látku	vyhl. č. 252/2004 Sb.
	0,5	µg /l	NMH pro součet všech pesticidních látek	vyhl. č. 252/2004 Sb.
Balená voda	0,025	µg /l	platí pro jednotlivé pesticidní látky	vyhl. č. 275/2004 Sb.
Povrchová voda	NEK-RP: 0,025 NEK-NPK: nepoužije se	µg /l	Normy environmentální kvality pro útvary povrchových vod (nařízení vlády 401/2015).	
Podzemní voda	0,2	µg /l	Hodnota indikátoru znečištění dle Věstníku MŽP ročník XIV - leden 2014 - část 1.	

Dalším zástupcem insekticidů je **HCH**, který působí podobně jako DDT. Byl považován za vhodnou náhražku, když začal být hmyz rezistentní vůči DDT. Je toxický pro ryby a včely. Použití výše uvedených pesticidů je povoleno pouze v některých zemích Asie a Afriky, a to obvykle v omezené míře. [7]



1,2,4,5,6-hexachlorocyclohexan

Obr. 3. 2 Strukturální vzorec HCH [8]

Tab. 6 Limity pesticidu HCH

HCH	Hodnota	Jednotka	Zdroj
Pitná voda	0,1	µg /l	NMH pro pesticidní látku vyhl. MZD ČR č. 376/2000 Sb.
Povrchová voda	NEK-RP: 0,02 NEK-NPK: 0,04	µg /l	Normy environmentální kvality pro útvary povrchových vod (nařízení vlády 401/2015).
Podzemní voda	alfa-HCH: 0,0062	µg /l	Hodnota indikátoru znečištění dle Věstníku MŽP ročník XIV - leden 2014 - část 1.
	beta-HCH: 0,022	µg /l	
	gama-HCH: 0,036	µg /l	

Vysvětlivky:

NEK-RP: norma environmentální kvality vyjádřená jako celoroční průměrná hodnota. Není-li uvedeno jinak, použije se na celkovou koncentraci všech izomerů. Pro každý daný útvar povrchových vod se použitím NEK-RP rozumí, že aritmetický průměr koncentrací naměřených v různých časech průběhu roku v žádném reprezentativním monitorovacím místě ve vodním útvaru nepřekračuje dotýčnou normu.

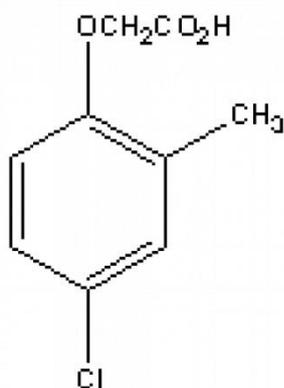
NEK-NPK: norma environmentální kvality vyjádřená jako nejvyšší přípustná hodnota je nepřekročitelná. Není-li NEK-NPK stanovena nejvyšší přípustné hodnoty se nepoužijí.

3.5.2 Herbicidy

Herbicidy jsou nejužívanější skupinou pesticidů. Většina z nich má selektivní účinky, škodí plevelům a neškodí kulturním rostlinám. Určitý herbicid je použitelný pro ochranu rostliny nebo na konkrétní typy plevelů. Neselektivní (totální) herbicidy ničí veškerou vegetaci a užívají se na nezemědělských půdách. [7]

Mezi zástupce herbicidů patří fenoxysteriváty alifatických karboxylových kyselin, které se vyrábějí v největších množstvích. Mají systémový účinek přes listy a užívají se hlavně k ošetření obilovin. Představitelem je pesticid MCPA. [7]

Dalším známým herbicidem je Acetochlor, který z důvodu průměrné až vysoké koncentrace v půdě byl omezen pro užívání v ochranných pásmech vodních zdrojů. Limity ve vodách pesticidu MCPA jsou uvedeny v tabulce č. 7. [9]



Obr. 3. 4 Strukturální vzorec 4-chlor-2-methylfenoxyoctové kyseliny [8]



Obr. 3. 3 Přípravek, ve kterém je MCPA obsažen [10]

Tab. 7 Limity pesticidu MCPA

MCPA	Hodnota	Jednotka	Zdroj
Pitná voda	0,1	µg /l	NMH pro pesticidní látku vyhl. č. 252/2004 Sb.
	0,5	µg /l	NMH pro součet všech pesticidních látek vyhl. č. 252/2004 Sb.
Podzemní voda	5,7	µg /l	Hodnota indikátoru znečištění dle Věstníku MŽP ročník XIV - leden 2014 - část 1.

3.5.3 Fungicidy

Pro zneškodnění hub způsobujících choroby kulturních rostlin (vinice, ovocné sady apod.) se používají fungicidy. Působí kontaktně (měďnaté a sírné fungicidy) a mají jen fungistatický účinek – zabráňují působení škůdce. Modernější systémové prostředky mají schopnost škůdce zničit – účinkují fungicidně. Aplikace fungicidů je obvykle preventivní. [7]

Dělení fungicidů:

- postřikové fungicidy (ochrana rostlin),
- mořidla (preventivní ochrana osiva),
- průmyslové fungicidy (ochrana dřeva, textilu, papíru...). [7]

Postřikové fungicidy

Měďnaté fungicidy jsou většinou anorganické sloučeniny. Nejužívanější je Kuprikol. Dále se ve vinařství hojně používá na postřik vinné révy skalice modrá (síran měďnatý). [7]

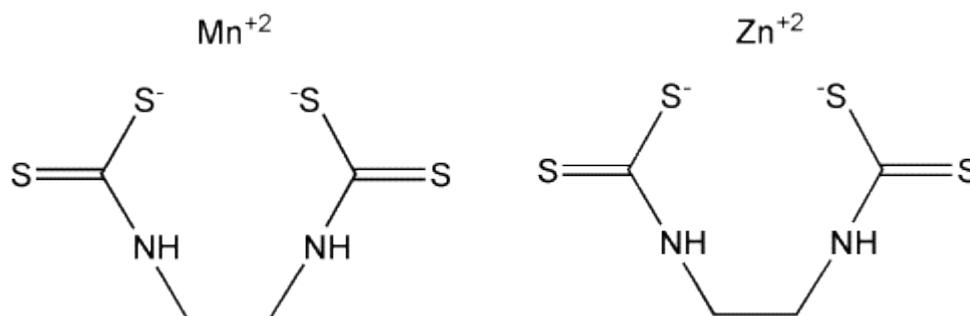


Obr. 3. 5 Výrobek obsahující Kuprikol [11]



Obr. 3. 6 Skalice modrá [12]

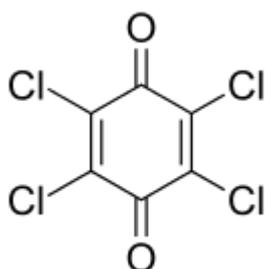
Sírné fungicidy jsou anorganické látky. Mezi nejznámější patří elementární síra Sulikol a polysulfidy vápníku a barya. Mezi nejpoužívanější přípravky patří Mancozeb. [7]



Obr. 3. 7 Strukturální vzorec Mancozebu [13]

Mořidla

Před půdními parazitickými houbami (sněťmi) chrání půdu mořidla. Dnes se provádí suché moření práškovými přípravky. Klasická mořidla jsou především rtuťnaté přípravky. Mezi zástupce mořidel patří Famosept, Thiram, Chloranil a další. Chloranil se používá jako mořidlo pro semena bavlny, hrachu, fazole i zrna ječmene proti prašné sněti. [7]



2,3,5,6-tetrachloro-p-benzochinon

Obr. 3. 8 Strukturální vzorec Chloranilu [14]



Obr. 3. 10 Výrobek obsahující Chloranil [15]

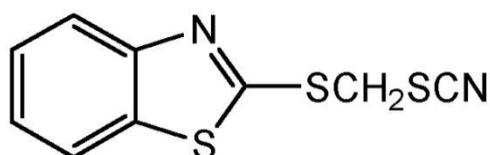


Obr. 3. 9 Výrobek obsahující Thiram [16]

Prostředky na ochranu dřeva

Dříve se na ochranu dřeva používalo karbolineum. Byla to frakce dehtu jako dehtový olej s obsahem fenolů a kresolů. Kromě fungicidního účinku měl přípravek i výbornou impregnační schopnost. Z důvodu zápachu a obsahu sloučenin je dnes přípravek zakázaný. Výjimkou je používání pro impregnaci dřevěných železničních pražců a telegrafních sloupů.

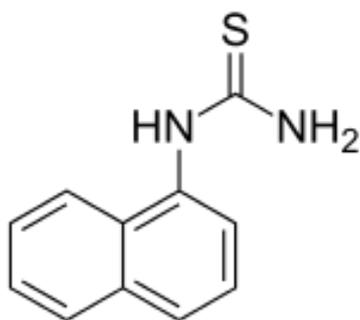
Mezi nejužívanější pesticidy na ochranu dřeva patří thiazoly a triazoly. Z derivátů thiazolu našel největší uplatnění v ochraně dřeva TCMTB. Používá se jako přísada do laků a nátěrů. [7]



Obr. 3. 11 TCMTB - 2-thiokyanomethyl-thiobenzthiazol [17]

3.5.4 Rodenticidy

Původní rodenticidy, tzv. požerové, založené na anorganických kovových sloučeninách se používají pouze omezeně a tento stav je možno přirovnat k situaci DDT a HCH. Nejpoužívanějším rodenticidem v praxi je derivát močoviny ANTU. Je účinný proti hrabošům, potkanům a krysám. [7]



Obr. 3. 13 ANTU - (1-naftyl)thiomocovina [18]



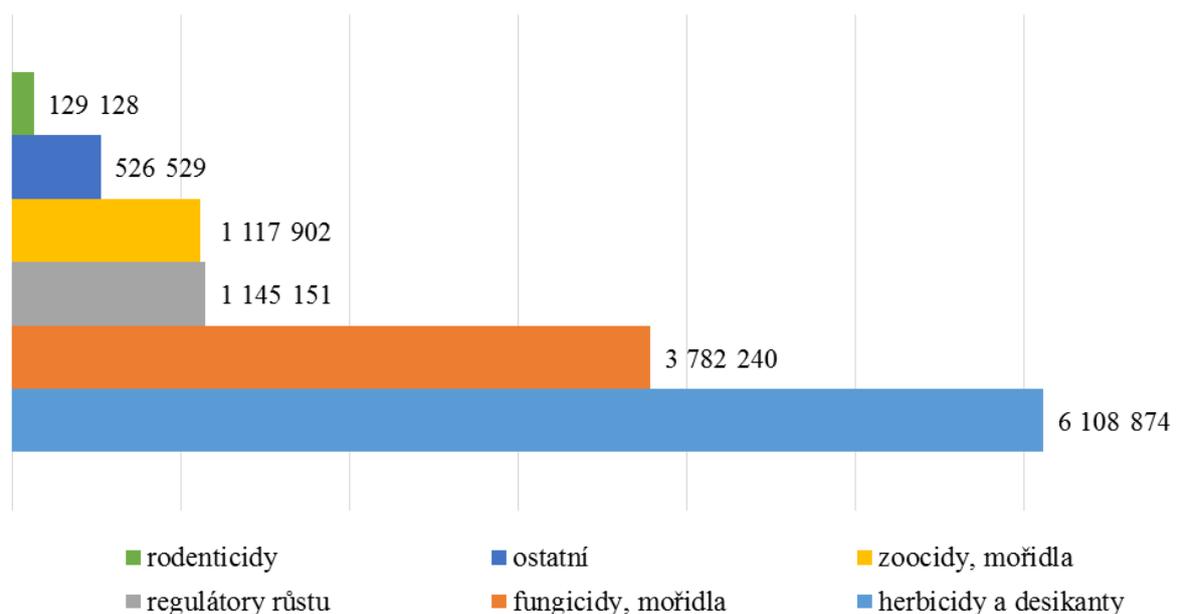
Obr. 3. 12 Výrobek obsahující rodenticidy [19]

3.6 SPOTŘEBA PESTICIDŮ

Spotřeba pesticidů v České republice se v poslední době zvyšuje. Od roku 2010 je výběr subjektů za účelem sběru a zpracování údajů o spotřebě účinných látek obsažených v přípravcích na ochranu rostlin realizován ve spolupráci s Českým statistickým úřadem v návaznosti na Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1185/2009 ze dne 25. listopadu 2009 o statistice pesticidů, v platném znění. [20]

Data o spotřebě účinných látek obsažených v přípravcích na ochranu rostlin jsou poskytována pro potřeby Ministerstva zemědělství, Ministerstva životního prostředí, správců vodních zdrojů a ČHMÚ. [20]

Na níže uvedeném grafu je vyobrazena spotřeba pesticidů v roce 2016. Hodnoty jsou uvedeny v kilogramech a litrech. Nejvíce se používají herbicidy a desikanty, fungicidy, srovnatelnou hodnotou regulátory růstu a zoocidy. Rodenticidy se používají nejméně. Mezi ostatní pesticidy jsou zařazeny pomocné prostředky na ochranu rostlin, repelenty a minerální oleje.



Obr. 3. 14 Spotřeba pesticidů v roce 2016 v kg a l [20]

4 LÉČIVA

Mezi relativně nové polutanty ve vodním hospodářství patří také léčiva a látky používané pro osobní péči (PPCPs = Pharmaceuticals and Personal Care Products), např. léky, doplňky stravy, antikoncepční prostředky, kosmetické přípravky a další. Tyto chemikálie jsou obsažené ve zdrojích pitné vody a většina z nich je natolik stabilní, že prochází biologickým stupněm ČOV v podstatě beze změn, nebo přechází na rezistentní metabolity. [6]

Léčiva se používají jak v humánní, tak i veterinární medicíně a mohou se hromadit v prostředí v závislosti na jejich biodegradabilitě. Zejména se jedná o antibiotika, analgetika, hormony, cytostatika, kancerostatika, antipyretika apod. [6]

Intenzivní využívání a zvyšující se spotřeba léčiv na celém světě, která je spojena s neustálým stárnutím populace, lepším přístupem zdravotní péče a životnímu prostředí, způsobila, že léky jsou rozhodujícím a nepostradatelným prvkem moderní společnosti. Tato situace je obzvláště důležitá v zemích s vysokými příjmy kvůli rostoucímu počtu obézních a starších lidí s chronickými zdravotními problémy. [21]

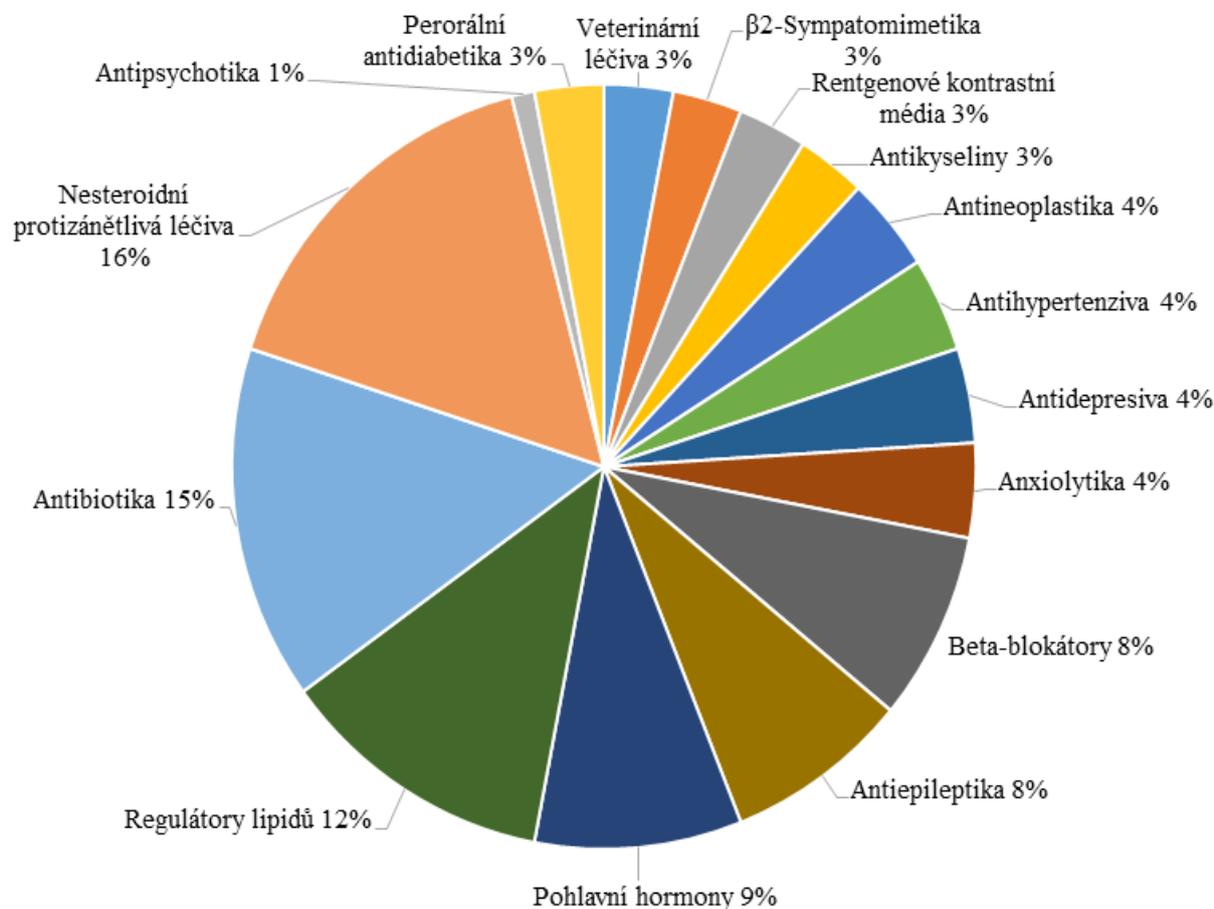
4.1 LÉČIVA VE ZDROJÍCH PITNÉ VODY

Léčiva používaná v humánní medicíně přecházejí do splaškových vod s močí a tuhými fekáliemi. Jejich chování na čistírnách odpadních vod závisí na jejich biologické rozložitelnosti a lipofilitě ovlivňující jejich sorpční schopnost na čistírenském kalu, jehož prostřednictvím pak mohou kontaminovat půdu, jež se následně může dostat do povrchové vody, a ta může být zdrojem vody pitné. Kromě původní molekuly léčiva je nutné brát v úvahu i její metabolity, které mohou být rovněž škodlivé. Pokud se týká zemědělství, pak zdrojem léčiv a látek podporujících produkci je chlévská mrvá a posléze hnůj z ní vyrobený na hnojišti u stáje nebo na polním hnojišti. [6]

Osud PPCPs v životním prostředí je závislý na spotřebě, schopnosti metabolizace v úpravárenských procesech, dále na jejich degradabilitě, sorpčních vlastnostech na složky vodního a půdního prostředí a dalších faktorech jako je např. pH a klimatické podmínky. [22]

Biologická rozložitelnost léčiv za aerobních i anaerobních podmínek je klíčová, což platí i pro ostatní organické látky, aby nedošlo k její kumulaci v prostředí. Mezi snadno rozložitelná léčiva patří např. Aspirin, do určité míry i Ibuprofen a také Penicilin. Naopak mezi biologicky těžko rozložitelná léčiva patří např. Meprobamat, Tetracyklin, Erythromycin, Chloramfenikol aj. Biologická odstranitelnost velmi závisí na stáří aktivovaného kalu. Čím je kal starší, tím je také účinnost biologického čištění větší. [2]

Níže uvedený graf znázorňuje procentuální zastoupení skupin léků, u kterých byl zjištěn výskyt v životním prostředí ve světě (údaje z roku 2010).



Obr. 4. 1 Výskyt léčiv v životním prostředí [21]

4.2 LÉČIVA V LEGISLATIVĚ

V posledních letech bylo usilováno o zařazení léčiv do seznamu prioritních látek Směrnice evropského parlamentu a rady 2000/60/ES pro limity vypouštění odpadních vod. V roce 2012 byly do seznamu navrženy látky, jako jsou Diklofenak a Estradiol. Následně byl seznam 46 prioritních látek vydán jako příloha 6 do NV č. 401/2015, avšak bez léčiv a hormonů. V české legislativě dosud tedy nejsou uvedeny limitní koncentrace léčiv. [23]

4.3 NEJZNÁMĚJŠÍ SKUPINY LÉČIV V PITNÉ VODĚ

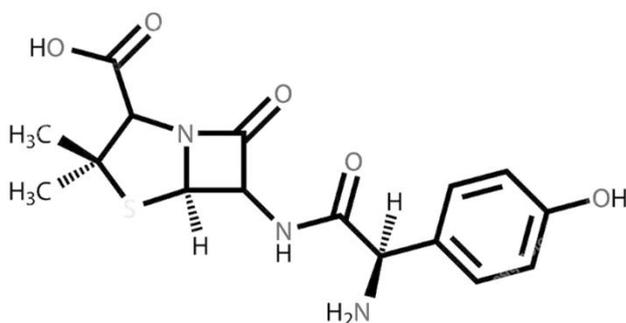
4.3.1 Antibiotika

Antibiotika jsou látky, které usmrcují mikroorganismy nebo brání jejich růstu. Působí především proti bakteriím, některá jsou však účinná také proti houbám a parazitickým prvokům. [24]

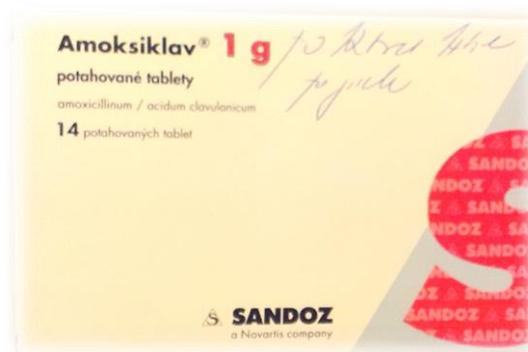
V poslední době je zvláštní pozornost věnována antibiotikům, protože jsou vylučována močí převážně v nezměněné formě. Proto jsou antibiotika prokazována především ve splaškových odpadních vodách a také v povrchových vodách, protože jsou většinou biologicky stabilní. V podzemních vodách jsou nálezy ojedinělé, což svědčí o tom, že aplikace ve veterinářství není z environmentálního hlediska tak významná. [2]

V současnosti je známo přes 6000 látek s antibiotickým účinkem, ale jen asi 70 z nich našlo uplatnění v humánní a veterinární medicíně, ostatní mají příliš výrazné nežádoucí účinky nebo jsou pro pacienta toxické. [24]

Mezi zástupce antibiotik patří např. Amoxicilin, což je širokospektrý penicilin podobný amplicilinu, který se podává v osmi hodinových intervalech. Užívá se např. k léčbě bakteriálních infekcí dýchacích cest. [25]



Obr. 4. 2 Strukturní vzorec Amoxicilinu [26]



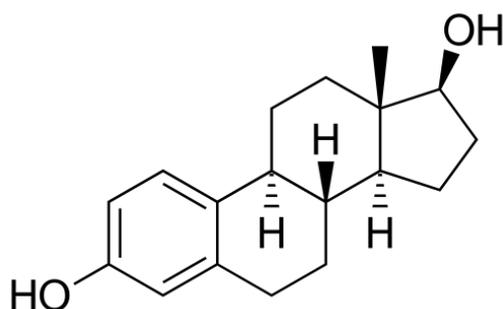
Obr. 4. 3 Lék obsahující Amoxicilin [autor]

4.3.2 Estrogeny

Další významnou skupinou jsou chemikálie s estrogení aktivitou (estrogeny). V těle živočichů jsou syntetizovány přírodní estrogeny. Ostatní látky, které vykazují estrogení aktivitu, se označují jako environmentální estrogeny. Tyto látky podněcují vznik ženských pohlavních znaků u samčích jedinců, jak již bylo prokázáno na rybách. Mezi estrogeny patří řada organických sloučenin, např. synteticky vyrobené steroidní hormony obsažené v antikoncepčních pilulkách, tenzidy a jejich degradační produkty, dioxiny, furany, ftaláty

a další. Hlavní podíl estrogenních látek v městských odpadních vodách pochází z moči, pracích a čistících prostředků a kosmetických přípravků. Zdrojem steroidních estrogenů jsou také odpady z chovu hospodářských zvířat. Koncentrace steroidních hormonů se ve vodách pohybuje asi od 1 ng/l do 100 ng/l. [2]

Hlavním přirozeným estrogenem je estradiol (E2 – číslo označuje počet OH skupin), dalšími jsou estron (E1, převažuje po menopauze) a estriol (E3, převažuje v těhotenství). Estradiol je ze všech tří neúčinnější. [27]



Obr. 4. 4 Strukturní vzorec Estradiolu [26]



Obr. 4. 5 Výrobek obsahující Estradiol
[autor]

4.3.3 Psychoaktivní léky

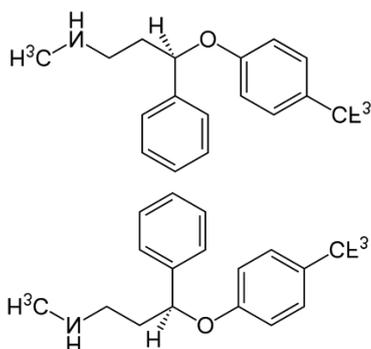
Psychiatrické léky lze klasifikovat podle jejich chemických struktur, farmakologických účinků na specifické biologické procesy nebo jejich terapeutických účinků. Podle jejich terapeutického použití jsou čtyři hlavní třídy nejvíce předepisovaných psychoaktivních léků: antidepresiva, anxiolytika, sedativa a hypnotika, antipsychotika a stabilizátory nálady. Vybrané skupiny psychoaktivních látek jsou vypsány níže. [28]

Antidepresiva

Základními medikamenty pro léčbu vážnějších depresivních poruch jsou všem dobře známá antidepresiva. První antidepresivum bylo syntetizováno roku 1956 ve Švýcarsku. Jejich užití je neobyčejně široké – kromě depresivních stavů účinkují i na panickou úzkost a další úzkostné poruchy, posttraumatickou stresovou poruchu, na poruchy spánku a třeba i na enurézu nebo bolesti. [28]

Účinek antidepresiv není okamžitý, nástup trvá většinou zhruba 2 až 6 týdnů. To znamená, že občasné užití jedné tabletky na překonání akutních potíží se mívá účinkem. Proto se antidepresiva užívají dlouhodobě a vzhledem ke své nezměnné formě po vyloučení do odpadní vody, se vyskytují i ve zdrojích pro pitnou vodu. [28]

Mezi nejznámější antidepresivum patří Fluoxetin. Patří do skupiny SSRI (selektivní inhibitory zpětného vychytávání serotoninu). Fluoxetin je u nás i ve světě znám pod obchodní značkou Prozac, pod kterou ji uvedla na trh americká firma Eli Lilly v roce 1988. V České republice se tento lék prodává také pod názvy Magrilan, Deprex, Defluox, Fluzak, Apo-Fluoxetine, Fluoxetin Ratiopharm a Fluoxetine Vitabalans. [29]



Obr. 4. 6 Strukturální vzorec Fluoxetinu [26]

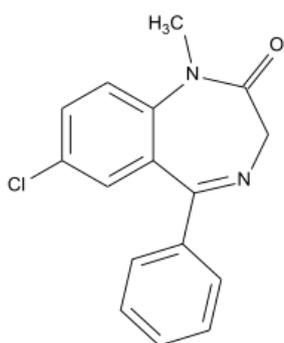


Obr. 4. 7 Výrobek obsahující Fluoxetin [30]

Sedativa a hypnotika

Tato třída sloučenin působí na centrální nervový systém. Je určena hlavně k léčbě symptomů úzkosti a vyvolání sedativní účinky. Je také účinný jako antikonvulziva. Jedná se o nejčastěji předepsanou třídu psychotropních léků zahrnující benzodiazepiny. [21]

Mezi nejznámější sedativum patří Diazepam. Používá se ke zklidnění, při úzkosti, k uvolnění svalových křečí, před celkovou anestézií a při léčbě epileptických záchvatů. [31]



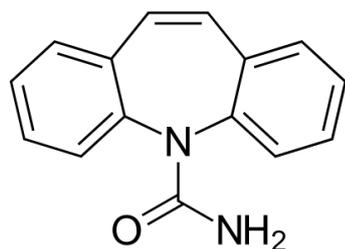
Obr. 4. 2 Strukturální vzorec Dizepamu [26]



Obr. 4. 3 Výrobek obsahující Diazepam [32]

Stabilizátory nálady

Tato léčiva se používají při léčbě akutní fáze mánie a depresivní fáze bipolární poruchy. Mezi léky, které jsou běžně klasifikovány jako stabilizátory nálady, patří Karbamazepin, Oxcarbamazepin, Valproát a Lithium. Přes vysokou objemovou produkci a spotřebu psychoaktivních léků na celém světě je poměrně málo známo o jejich výskytu v matricích životního prostředí ve srovnání s jinými znečišťujícími látkami. Proto se výskyt takových druhů drog v životním prostředí a jejich potenciální škodlivé účinky na lidské zdraví a životní prostředí staly velkou obavou. [21]



Obr. 4. 5 Strukturní vzorec
Karbamazepinu [26]



Obr. 4. 4 Výrobek obsahující
Karbamazepin [33]

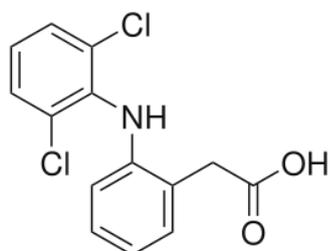
4.3.4 Nesteroidní protizánětlivá léčiva

Nesteroidní protizánětlivé léky jsou jedny z nejvíce předepisovaných a nejužívanějších léčiv. Ačkoliv je zánětlivá reakce pro naše tělo přirozená, vnímáme ji nepříjemně a chceme její projevy tlumit. Právě k tomu jsou nesteroidní protizánětlivá léčiva určena. Sama o sobě nic neléčí, pouze nám tlumí nepříjemné projevy některých chorob. V konkrétních účincích se jednotlivé preparáty poněkud liší, ale v zásadě můžeme říci, že dokáží tlumit bolest, působí protizánětlivě, snižují zvýšenou teplotu. Vzhledem k nežádoucím účinkům nesteroidních protizánětlivých léčiv, mezi které patří bolesti hlavy, alergické reakce a žaludeční záněty, je nutné si uvědomit, že tato léčiva by měla být využívána v co nejmenší míře, ideálně dle doporučení lékaře. [34]

Mezi nejznámější protizánětlivá léčiva patří Diklofenak, Ibuprofen, kyselina acetylsalicylová a kyselina salicylová.

Diklofenak

Diklofenak se používá zejména k léčbě bolesti, především bolesti ortopedické jako jsou záněty šlach, bolesti kloubů, bolesti zad, revmatoidní artritida, stavy po úrazech, apod. [34]



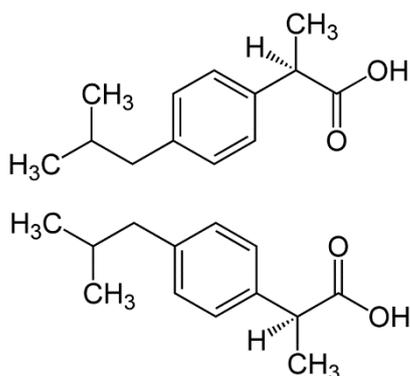
Obr. 4. 7 Strukturní vzorec
Diklofenaku [26]



Obr. 4. 6 Výrobek obsahující
Diklofenak [autor]

Ibuprofen

Ibuprofen využíváme u ortopedických bolestí, jako jsou záněty šlach a kloubů, bolesti zad, revmatoidní artritida, bolesti hlavy, při migrénách, bolestivé menstruaci a bolestí zubů. [34]



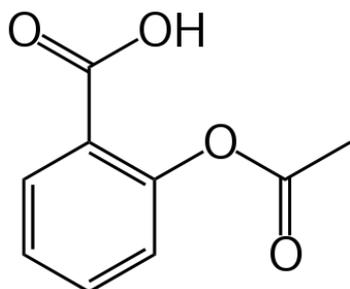
Obr. 4. 9 Strukturní vzorec Brufenu [26]



Obr. 4. 8 Výrobek obsahující Brufen [35]

Kyselina acetylsalicylová

Kyselina acetylsalicylová je obsažena ve výrobcích, které slouží pro tlumení bolesti a snížení horečky. Nejznámější výrobek je Aspirin, který se běžně užívá u stavů, kdy chceme zabránit tvorbě krevních sraženin. [36]



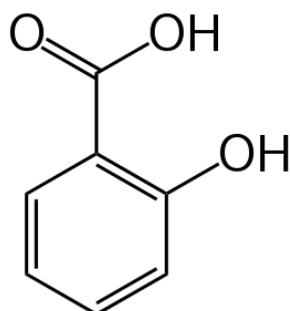
Obr. 4. 10 Strukturní vzorec Aspirinu [26]



Obr. 4. 11 Výrobek obsahující Aspirin [26]

Kyselina salicylová

Kyselina salicylová je bezbarvá organická kyselina, která má velký význam v oboru kožního lékařství a představuje osvědčený prostředek na různé dermatologické problémy včetně akné. Má protizánětlivé účinky a může vyvolávat alergické reakce. Jedná se lék, který se získává z kůry vrby bílé. [37]



Obr. 4. 12 Strukturní vzorec kyseliny salicylové [26]



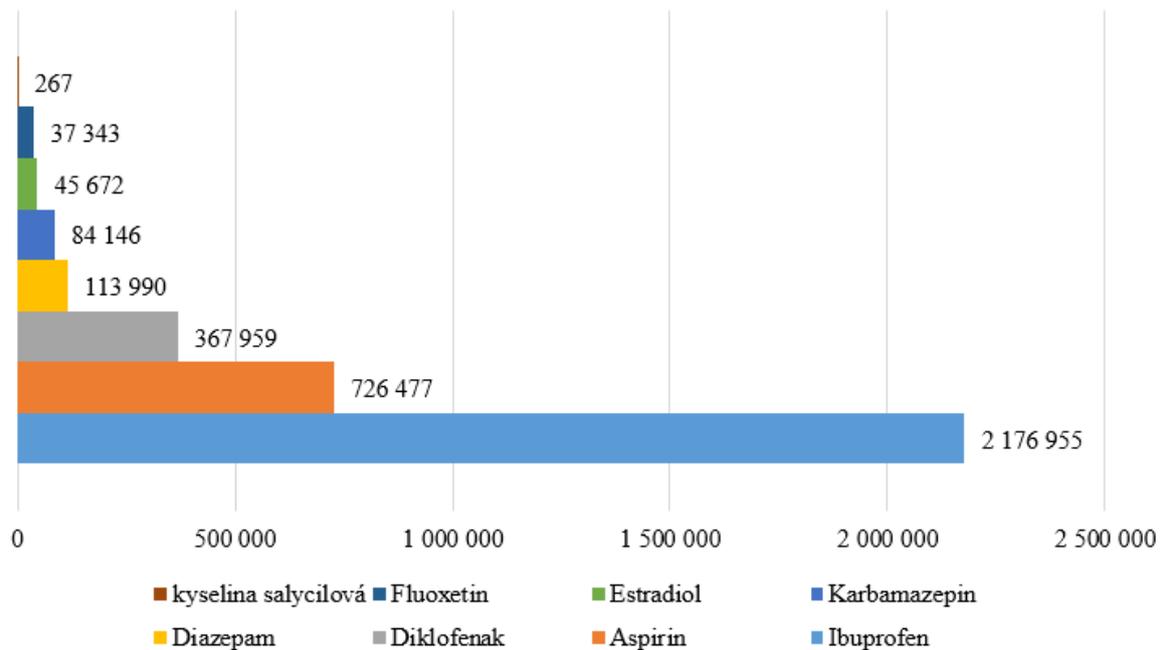
Obr. 4. 13 Výrobek obsahující 30% kyselinu salicylovou [autor]

4.4 SPOTŘEBA LÉČIV

V následující tabulce je uvedena spotřeba výše uvedených léčiv za rok 2016. Denní doporučená dávka je hodnota uvedená v příbalovém letáku léčiva, protože každé léčivo má doporučenou dávku rozdílnou. Dále je uvedena spotřeba jednotlivých balení léčiv. Dle hodnot v tabulce je jasné, že nejvíce používaným léčivem je Ibuprofen.

Tab. 8 Spotřeba léčiv v ČR za rok 2016 [38]

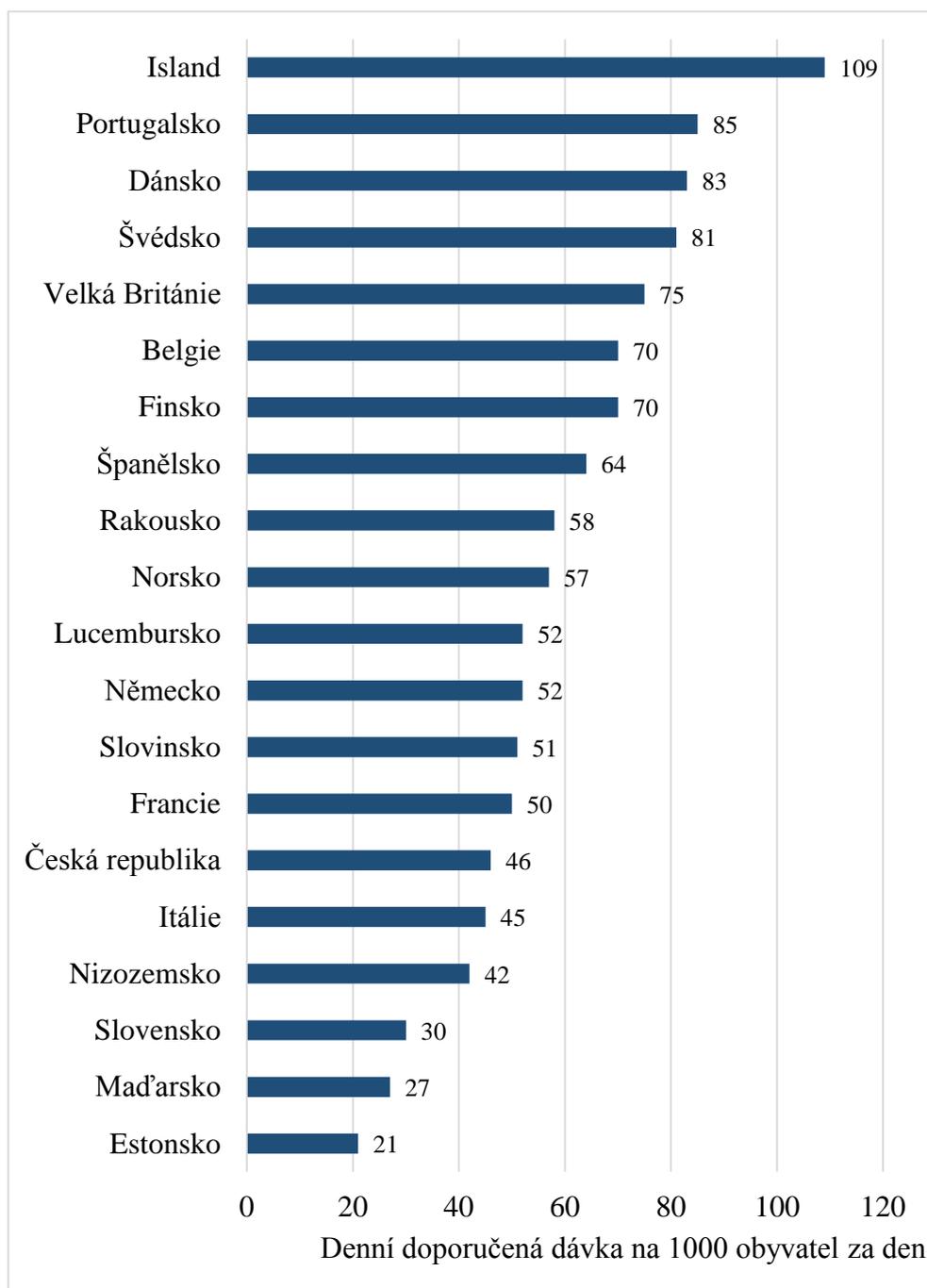
Léčivo	Počet balení	DDD/1000 obyv. za den	Způsob podání
Estradiol	45 672	1,2016	perorální podání
Fluoxetin	37 343	1,1721	perorální podání
Diazepam	113 990	1,8161	perorální podání
Karbamazepin	84 146	1,1454	perorální podání
Diklofenak	367 959	8,0900	perorální podání
Ibuprofen	2 176 955	34,5457	perorální podání
Aspirin	726 477	57,9050	perorální podání
Kyselina salycilová	267	0	oční podání



Obr. 4. 14 Spotřeba balení jednotlivých léčiv v roce 2016

4.4.1 Spotřeba antidepressiv

Níže uvedený graf popisuje spotřebu antidepressiv v Evropě v roce 2012. Hodnoty jsou uvedeny v doporučené denní dávce na 1000 obyvatel za den. Nejvíce antidepressiv bylo používáno na Islandu, potom v Portugalsku a Dánsku, nejméně v Estonsku. Česká republika byla ve spotřebě antidepressiv na patnáctém místě, což je šestá nejnižší spotřeba v Evropě.



Obr. 4. 15 Spotřeba antidepressiv v Evropě v roce 2012 [39]

5 MOŽNOSTI ODSTRAŇOVÁNÍ MIKROPOLUTANTŮ PŘI ÚPRAVĚ VODY

Mezi nepoužívanější technologie odstraňování pesticidních látek a léčiv ze zdrojů pitných vod patří tyto metody a technologie:

- Fyzikální metody – sorpce a membránové procesy,
- chemické metody – oxidace,
- fotochemické metody – rozklad UV zářením.

Volba aktivní technologie resp. metody úpravy závisí na kvalitativním složení identifikovaných pesticidů či metabolitů pesticidních látek a léčiv a na jejich kvantitativním zatížení daného zdroje hromadného zásobování pitou vodou. [4]

5.1 SORPCE NA AKTIVNÍM UHLÍM

Sorpce na aktivním uhlí se využívá zejména pro vody znečištěné pesticidy, jako jsou Atrazin, Cyanazin, Metribuzin, Alachlor, Metolachlor, Pendimethalin a další. [4]

Účinnost odstraňování pesticidů přes aktivní uhlí se pohybuje od 50-90%. Jednoznačně se prokazuje růst účinnosti se zvyšujícím se poměrem množství sorbentu a vody.

Sorpční procesy jsou dlouhodobě používaným a ověřeným technologickým postupem odstranění pesticidů z pitné vody v průmyslovém měřítku. V současné době jsou nejúčinnější a zřejmě nejuniverzálnější metodou úpravy. Ve specifických případech jsou doplněny předřazenou oxidací vod ozonem, případně ozonem a UV zářením (viz. Obrázek). [4]

Dle kvalitativního a kvantitativního zatížení vod pesticidy, ale i dalšími mikropolutanty se volí jedna z následujících variant:

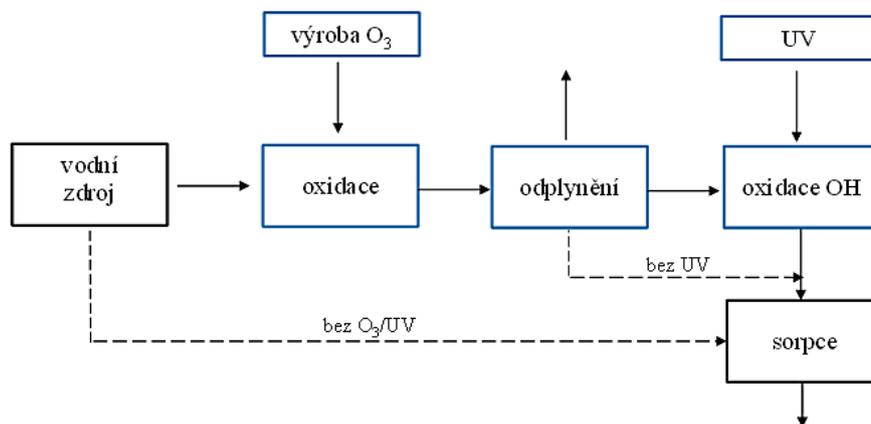
- sorpce pesticidů na aktivní uhlí,
- oxidace vody ozonem, sorpce zbytkových pesticidů a produktů jejich rozkladu na aktivním uhlí,
- oxidace vody ozonem za přítomnosti UV záření, sorpce zbytkových pesticidů a produktů jejich rozkladu na aktivním uhlí.

Účinnost uvedených variant z hlediska pesticidů roste v uvedeném pořadí, ale současně také roste jejich ekonomická náročnost. [4]

Funkční skupiny aktivního uhlí, které se vyskytují na povrchu, jsou složené především z kyslíku a vodíku, přispívají k vlastnostem acidobazického povrchu, který má vliv na konkrétní interakce s adsorbovanými rozpuštěnými látkami. Kapacita odstranění léčiv má tendenci se snižovat ve vodě s vysokou úrovní kontaminace, protože škodlivé látky

přítomné ve vodě soutěží o adsorpční místa na aktivním uhlí. Aktivní uhlí se vyrábí v práškové (PAU) nebo granulované formě (GAU). [21]

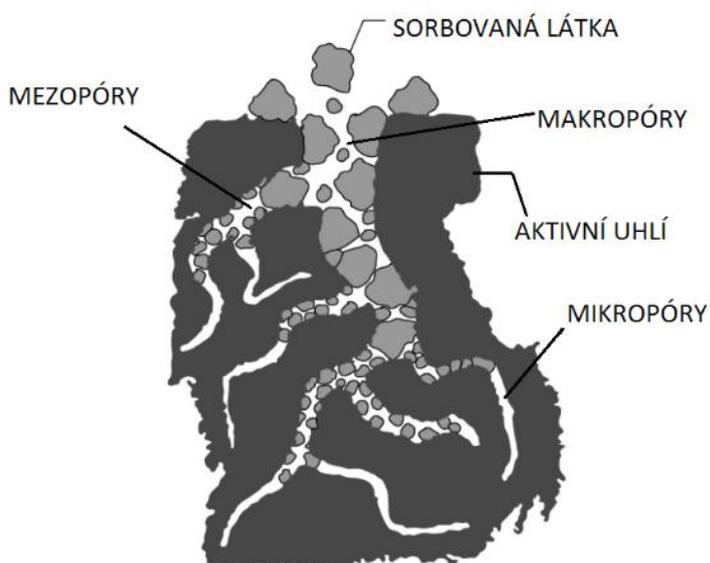
Na níže uvedeném obrázku je uveden příklad technologie úpravy vodního zdroje na vodu pitnou pomocí sorpce na aktivním uhlí.



Obr. 5. 1 Aktivní technologie úpravy vodního zdroje od pesticidních látek [4]

Náklady na PAU jsou nižší ve srovnání s granulovanou formou. PAU může být regenerováno zahříváním nebo v páře, což je úspora více než 60% z počátečních nákladů. Na druhou stranu regenerace PAU je ekonomicky nevýhodná. Požadavky na ukládání vyhořelého PAU nebo GAU po sobě jdoucích regeneračních cyklech jsou další nevýhodou tohoto procesu, protože zahrnují důležité provozní náklady. [21]

Aktivní uhlí může být vyrobeno z různých biologických materiálů, jako jsou dřevo, uhlí, lignin nebo skořápky kokosových ořechů.



Obr. 5. 2 Idealizované zobrazení aktivního uhlí [40]

5.2 MEMBRÁNOVÉ PROCESY

V membránových procesech působí membrána jako selektivní bariéra omezující průchod nečistot jako jsou organické sloučeniny, částice v suspenzi, ionty kovů, živin a mikroorganismů, což umožňuje průchod upravené vody přes membránu. (Bruna Silva)

Reverzní osmózou lze z vody odstraňovat pesticidy, mezi které patří Triaziny, Acetanilidy, chlorované organické látky, organofosfáty, močovina a karbamáty. Vzhledem k velikosti molekuly většiny pesticidů je dosahováno vysoké účinnosti, ovšem společně s dalšími rozpuštěnými látkami. Účinnost dekontaminace se pohybuje od 85-100%, v závislosti na charakteru membrány. [4]

Různé běžně používané membránové procesy mohou být rozděleny do čtyř hlavních kategorií: mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. V tabulce č. 9 jsou uvedeny velikost pórů, aplikované tlaky a některé z aplikací těchto typů membrán. [21]

Tab. 9 Dělení membránových procesů [21]

Membrána	Velikost pórů	Provozní tlak	Použití
Mikrofiltrace	50-10 ⁴ nm	5-500 kPa	odstranění menších částic a mikroorganismů farmaceutický průmysl úprava vody
Ultrafiltrace	5-100 nm	<1 MPa	úprava znečištěné vody sterilní filtrace vody zotavování produktů
Nanofiltrace	1-10 nm	<4 MPa	odsolování vody odstranění mikropolutantů separace znečištění
Reverzní osmóza	Bez pórů	>5-10 MPa	výroba pitné vody obecní ČOV odsolování mořské vody

Mikrofiltrace se týká membrán s největší velikostí pórů. Může být použita pro filtrování částic v suspenzi, velké koloidy, bakterie a organické sloučeniny. Hlavní separační mechanismus membránových systémů mikrofiltrace je fyzické prosévání rozpuštěných látek větších než velikost pórů membrány. Tento typ membrán se také používá jako předúprava pro nanofiltraci a reverzní osmózu. [21]

Ultrafiltrační membrány umožňují separaci koloidů až $0,1\mu\text{m}$. Ultrafiltrace je také běžně používána jako předúprava pro nanofiltraci a reverzní osmózu. Mikrofiltrační a ultrafiltrační systémy jsou doporučovány, když existují omezení na prostor, nebo když má napájecí voda proměnlivou kvalitu. [21]

Nanofiltrace je tlaková třída membrán s velikostí pórů mezi ultrafiltrací a reverzní osmózou. Umožňují odmítnutí molekul s velikostí v řádu už od 1 nm. Nanofiltrační membrány se obvykle používají ke změkčování vody, oddělování produktů a odsolování. [21]

Reverzní osmóza byl první membránový proces, který měl být využíván komerčně ve velkém měřítku. Reverzní osmóza se vyznačuje vysokým provozním tlakem, je široce používána v separaci rozpuštěných solí a iontů s nízkou molekulovou hmotností ($<200\text{g/mol}$). Membránové systémy reverzní osmózy se aplikují v rozmezí od odsolování mořské vody pro pitné účely až po výrobu velmi čisté vody. [21]

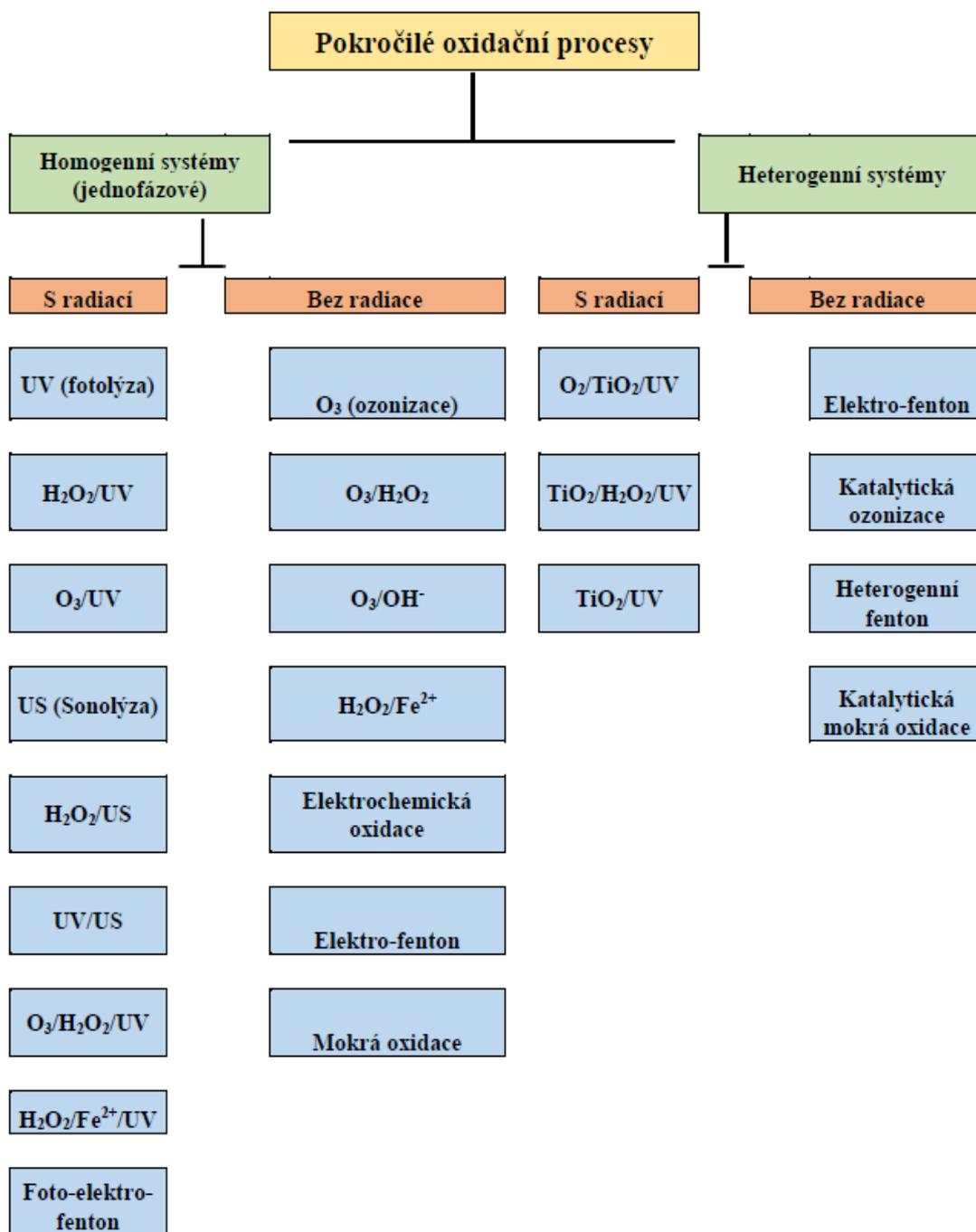
5.3 OXIDAČNÍ PROCESY

Pokročilé oxidační procesy (AOP-advanced oxidation processes) jsou považovány za čisté procesy určené pro oxidaci širokého spektra organických polutantů přítomných ve vodách. Oxidační procesy jsou souborem procesů zahrnujících výrobu vysoce reaktivních hydroxylových radikálů (OH), které jsou druhou nejsilnější oxidační skupinou. Když úplné mineralizace není dosaženo, je obvykle vyžadována následnou úpravou, což vede ke zlepšení účinnosti odstranění mikropolutantů. V oxidačním procesu jsou vedlejší produkty reakce biologicky odbouratelné a méně toxické než původní sloučeniny. [21]

Oxidační procesy jsou velmi slibné, výkonné a ekologicky šetrné způsoby odstranění několika organických nečistot, jako jsou aromatické uhlovodíky, pesticidy, barviva, těžkých organických sloučenin, jakož i farmaceutických přípravků. [21]

V závislosti na specifických vlastnostech upravované vody a úrovně požadované kvality mohou být použity odlišné oxidační procesy. Tyto procesy mohou být realizovány pomocí ultrafialového záření (UV), kyslíku (O_2), ozonu (O_3), peroxidu vodíku (H_2O_2), nebo dokonce kombinací některých z nich. V souladu s postupem použitým pro vytvoření hydroxylových radikálů lze oxidační procesy rozdělit na chemické, fotochemické, elektrochemické, sonochemické a termochemické. Procesy mohou být rovněž klasifikovány jako homogenní (jednofázové) nebo heterogenní (vícefázové), pokud využívají pevných katalyzátorů, jako jsou například TiO_2 nebo podporovaných kovových katalyzátorů. [21]

Na obrázku č. 5.3 je znázorněno rozdělení oxidačních procesů.



Obr. 5. 3 Rozdělení oxidačních procesů [21]

5.3.1 Oxidační proces $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Aplikace UV / H_2O_2 v procesech úpravy pitné vody se datuje od počátku 90. let. Nedávno se výzkum zaměřil na účinnost UV/ H_2O_2 na odstranění specifických látek, jako jsou mikropolutanty. Oxidační proces UV/ H_2O_2 je jedním z nejvíce studovaných AOP. Tento proces zahrnuje injektáž H_2O_2 do vody a ozařování UV světlem (200 až 280 nm). Během tohoto procesu se ultrafialové záření používá k odštěpení O-O v peroxidu vodíku a vytvářejí se hydroxylové zbytky. [41]

5.3.2 Oxidační proces TiO_2/UV

Fotokatalýza s polovodičem je další oxidační proces, který prokázal velký potenciál pro odstranění znečišťujících látek. Fotokatalýza s polovodičem je proces, kdy je polovodič katalyzátoru aktivován UV zářením. Jeden z nejvíce studovaných fotokatalyzátorů při dekontaminaci životního prostředí je oxid titaničitý, TiO_2 . Používá se k degradaci velkého množství organických látek, které mohou být zcela degradovány a mineralizovány na CO_2 , H_2O a neškodné anorganické anionty. [41]

5.3.3 Oxidační proces UV

Vakuové UV záření je oxidačním procesem, o kterém bylo také zjištěno, že je vysoce účinným procesem degradace mikropolutantů. Jedná se o oxidační proces na bázi ultrafialového záření bez oxidantů, který se spoléhá na tvorbu reaktivních látek, jako jsou OH, H, O_2 a dále na fotolýzu vody ozařováním VUV (fotony menší než 200 nm). VUV fotony mohou být generovány několika zdroji, nejvíce používané jsou excimerové lampy a nízkotlaké Hg lampy generující ozón. [41]

5.3.4 Oxidační proces VUV/ TiO_2/UV

Oxidačním procesem pro odstraňování mikropolutantů může být i kombinace UV záření, TiO_2 a VUV vydávající 10% záření při 185 nm a 90% při 254 nm, existuje možnost kombinovat proces VUV s fotokatalýzou. Radiace při 254 nm lze použít buď pro účely dezinfekce vody, nebo pro aktivaci fotokatalyzátoru, zatímco jeden fotokatalyzátor při 185 nm může fotolyzovat molekuly vody pro tvorbu OH. Tento přístup by mohl zlepšit celkovou účinnost a mohly by se použít všechny fotony emitované lampami. [41]

6 VÝSKYT A ODSTRANĚNÍ MIKROPOLUTANTŮ V PRAXI

6.1 VÝSKYT METABOLITŮ PESTICIDNÍCH LÁTEK V SUROVÉ VODĚ V OBLASTI ŽĎÁRU NAD SÁZAVOU

Monitoringem podzemních vod je na některých lokalitách nadále analyzován relevantní metabolit účinné látky Acetochlor – Acetochlor ESA (t-sulfonic acid). Používání účinné látky Acetochlor nebylo schváleno v roce 2011 a její použití bylo povoleno do roku 2013. I přes zákaz užívání se stále ve zdrojích vody metabolit vyskytuje. [9]

Zvýšené koncentrace Acetochloru ve vodě se týkají lokality okresu Žďáru nad Sázavou, kde se nachází tři prameniště – Bohdanov, Chroustov a Rudolec. V zájmové oblasti, kde byly potvrzeny zvýšené koncentrace metabolitů pesticidních látek, byly provedeny analýzy v roce 2016. Bylo potvrzeno překročení limitu Acetochloru. Následně byl proveden rozbor podzemní vody i z jednotlivých jímacích objektů, kde byla zjištěna kontaminace vody na většině tohoto území. Za pravděpodobný zdroj kontaminace podzemní vody relevantním metabolitem Acetochlor ESA byla považována zemědělská činnost. Pesticid byl používán na dvou půdních blocích, kde byla pěstovaná kukuřice. [9]

Odbor přípravků na ochranu rostlin provedl výpočet koncentrace účinné látky Acetochloru a jeho metabolitu v podzemní vodě, a to že zadržení bylo 0%. Pro výpočet byly použity dvě metody – Hamburg a Krensmünster. Tyto metody nejvíce odpovídají klimatickým podmínkám v ČR. [9]

Tab. 10 Výsledné hodnoty koncentrace v podzemní vodě pro účinnou látku Acetochlor a její metabolity. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v µg/l. [9]

Aplikační dávka	Metoda	Acetochlor	Acetochlor ESA (t-sulfonic acid)	Acetochlor OA (t-sulfinylacetate acid)	Acetochlor SAA (t-sulfinylacetate acid)	s sulfonic acid
Kukuřice - aplikace 16.5.2007						
1873,2 g/ha	Hamburg	0,0014	24,9599	23,8127	9,7654	11,4809
	Krensmünster	0,0007	13,3478	12,0586	5,7662	5,9899
Kukuřice - aplikace 13.5.2008						
1747,5 g/ha	Hamburg	0,0013	23,3482	22,2596	9,0245	10,6759
	Krensmünster	0,0006	12,5929	11,3132	5,3555	5,6023

Z výsledných hodnot vyplývá, že při úvaze nulového množství zadržené aplikační dávky na rostlinách při uvedených aplikačních dávkách na hektar není zjištěno riziko vyplavení účinné látky Acetochloru do vod podzemních nad limit stanovený vyhláškou č. 252/2004 Sb., pro pitnou vodu. Metabolity, které jsou hodnoceny jako relevantní, se mohly

vyplavovat do podzemních vod nad stanovenou koncentrací 0,1 µg/l. Maximální vypočtená koncentrace metabolitu Acetochloru ESA, po aplikaci přípravku na ochranu rostlin, byla stanovena na 24,9599 µg/l, u metabolitu Acetochlor OA 23,8127 µg/l. Na přelomu let 2016/2017 byly v podzemní vodě jímacích objektů stanoveny nadlimitní hodnoty metabolitu Acetochlor ESA, metabolitu Acetochloru OA byly pod mezí detekce. [9]

6.1.1 Vyhodnocení monitoringu

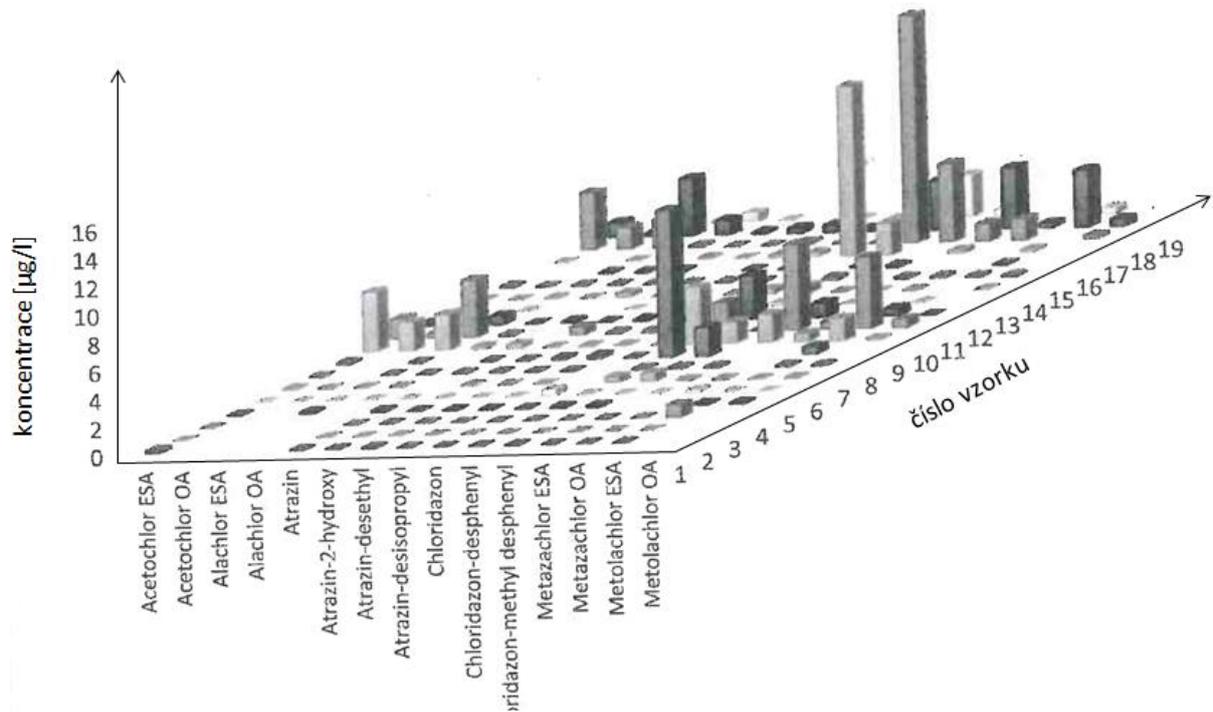
Ze závěrů ÚKZÚZ vyplynulo, že výskyt pesticidních látek na daném území je způsoben dřívějším používáním přípravku Acetochlor a zatížením půdy. Aby bylo prokázáno, že nejde o novou aplikaci přípravku na ochranu rostlin, bylo doporučeno daný metabolit sledovat ve stejných odběrných místech. [9]

Ve výše uvedených prameništích nelze provést výraznou optimalizaci v jímání množství vody s různou kvalitou metabolitu, protože zdroje mají menší vydatnost. Pro tyto vodovody je na základě zdravotních rizik vystavena dočasná výjimka z jakosti vody pro nevyhovující Acetochlor ESA, dle zákona č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví. [9]

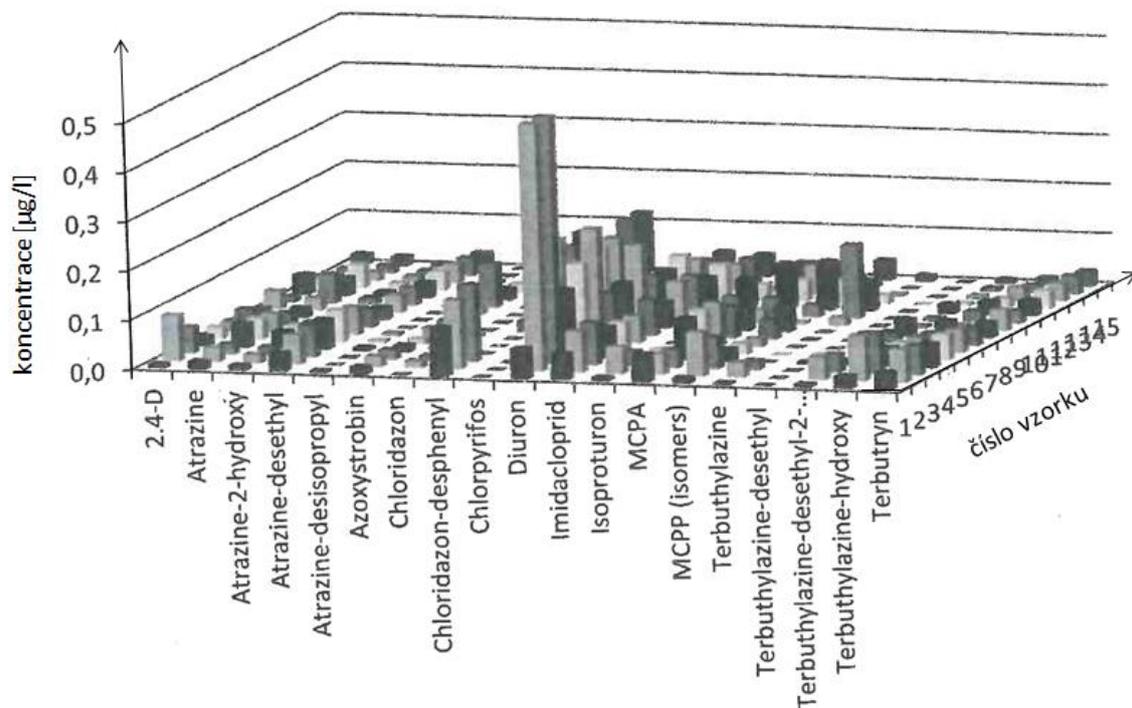
6.2 SROVNÁNÍ VÝSKYTU PESTICIDNÍCH LÁTEK V ČR A SR

V rámci monitoringu pesticidních látek na území České a Slovenské republiky bylo sledováno přibližně 350 pesticidních látek včetně vybraných metabolitů. Na základě analýzy rizik výskytu pesticidních látek na území ČR byl stanoven rozsah sledovaných látek a byly také zohledněny fyzikálně chemické vlastnosti látek. Koncentrace ve vzorcích jsou velmi nízké v rozmezí ng/l až µg/l, proto byly použity nejmodernější multireziduální techniky UPLC-MS (tandemový hmotnostní spektrometr typu trojitý kvadrupól). [42]

V níže uvedených grafech jsou příklady výskytu pesticidních látek v životním prostředí na různých místech ČR. Bylo analyzováno 30 vzorků podzemních vod, u 26 vzorků se vyskytl jeden parametr nad limitem měřitelnosti 0,01 µg/l. V podzemní vodě bylo odebráno celkem 15 vzorků a ve všech byly potvrzeny koncentrace pesticidních látek nad limitem měřitelnosti 0,01 µg/l. [42]

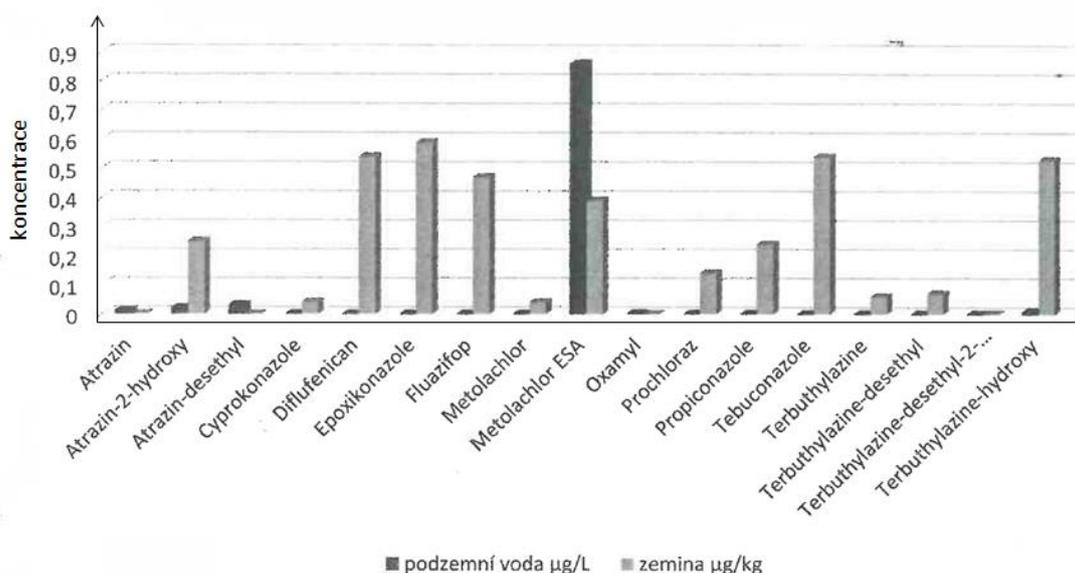


Obr. 6.1 Výsledky monitoringu pesticidů ve vzorcích podzemní vody odebraných na území ČR [42]

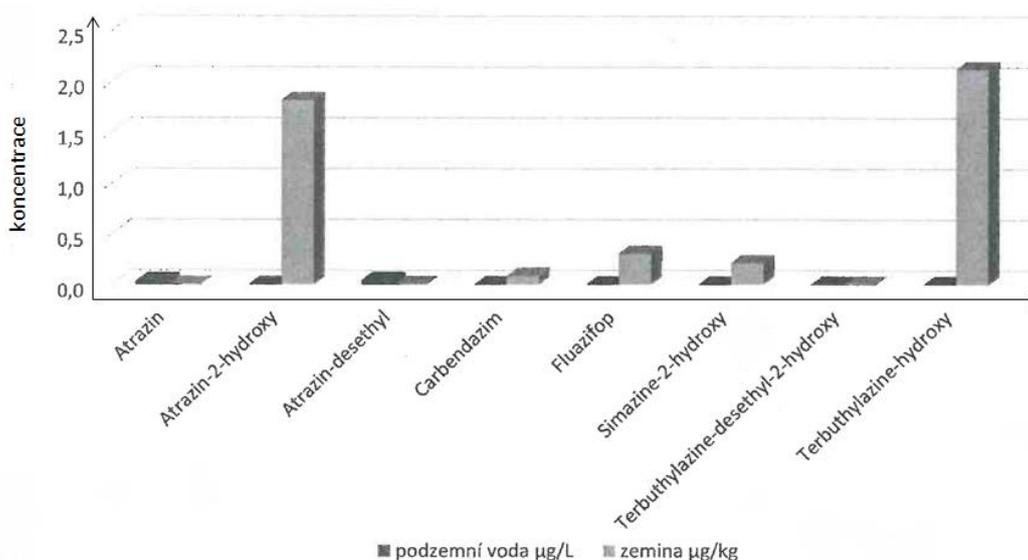


Obr. 6.2 Výsledky monitoringu pesticidů ve vzorcích povrchové vody na území Jižní Moravy [42]

Z pohledu chování pesticidů v životním prostředí se mohou vyskytovat i na místech, kde by se to nepředpokládalo. Příkladem je výskyt v CHKO Moravský kras území Ostrovské plošiny – Amatérská jeskyně. Část jeskyně, kde byl výskyt pesticidních látek potvrzen, se nachází ve III. zóně CHKO Moravský kras. Právě v této oblasti dochází k intenzivnímu hospodaření včetně aplikace průmyslových hnojiv a pesticidů. Díky přístupnosti jeskyně je možné sledovat transport pesticidních látek z povrchu do podzemní vody. V grafech níže jsou uvedeny nálezy pesticidních látek v obhospodařované orné oblasti a trvale zatravněné oblasti. [42]



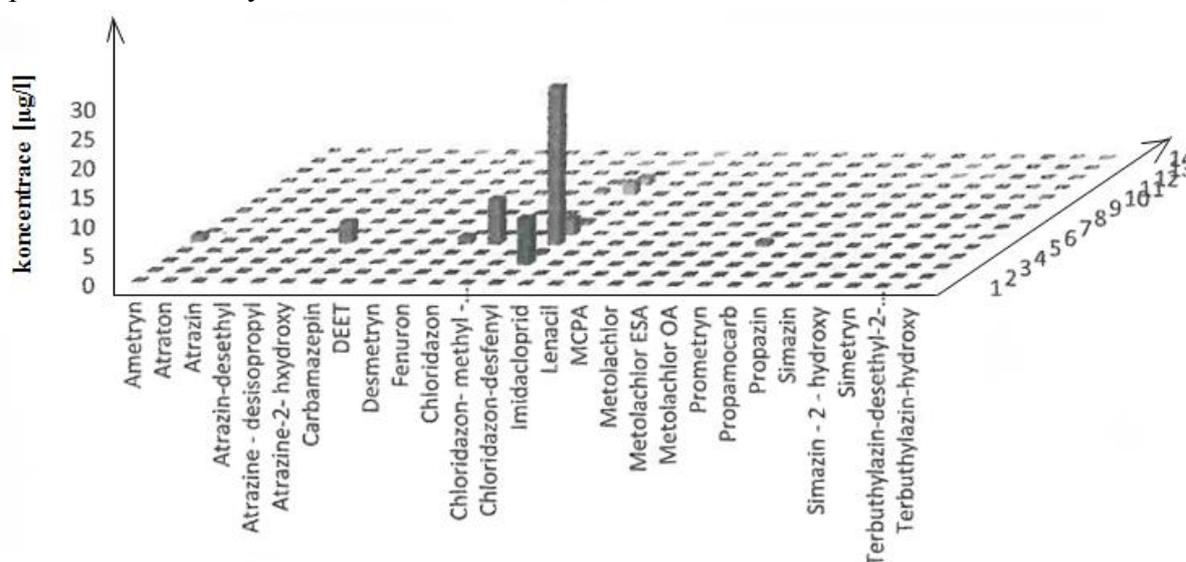
Obr. 6. 3 Výskyt pesticidních látek v zemině a podzemní vodě – zemědělsky využívaná oblast [42]



Obr. 6. 4 Výskyt pesticidních látek v zemině a podzemní vodě – zemědělsky nevyužívaná zatravněná oblast [42]

Z grafů vyplývá, že v zatravněné oblasti jsou koncentrace pesticidů vyšší než v zemědělské oblasti. V případě této oblasti je tomu proto, že orná oblast se většinou vyskytuje na vyšších místech oproti místům zatravněným, které v těchto případech byly, dá se říct, spíše v údolích a oblast CHKO je vápencového původu, což samo o sobě napomáhá vyšší mobilitě látek v daném prostředí. Problematický je především Atrazin-2-hydroxy, který je zakázán, právě z důvodu, že je perzistentní, a proto se v prostředí postupně hromadí. Kumulaci pesticidu v oblasti napomohl i charakter prostředí, tudíž stékání látek z okolních polí do nižších poloh. [43]

Na území Slovenské republiky, pro srovnání výskytu pesticidních látek, byl proveden testovací monitoring pitných vod odebraných nahodile na různých místech. Celkem bylo odebráno 22 vzorků, z toho u 14 vzorků se vyskytl minimálně jeden parametr nad limitem reportování 0,01 µg/l. V následujícím grafu jsou uvedeny pozitivní nálezy pesticidních látek v pitné vodě na různých místech Slovenska. [42]



Obr. 6. 5 Výskyt pesticidních látek v pitné vodě na území SR [42]

6.2.1 Porovnání výsledků

Monitoring pesticidních látek na území Slovenska ukázal, že nejčastěji se v pitné vodě vyskytuje metabolit Chloridazonu (Chloridazon-desfenyl a Chloridazon-methyl-dysfenyl). V České republice jsou oba tyto metabolity Chloridazonu posouzeny jako bezvýznamné a pro jejich výskyt ve vodě byl zvýšený limit v sumě 6 µg/l. Podle výsledků na území Slovenska by byl tento limit ve dvou případech překročen. Koncentrace Chloridazonu u vzorků se pohybovala od 7,95 µg/l do 27,53 µg/l. Porovnáním pozitivních nálezů pesticidních látek lze konstatovat, že na území České republiky i na území Slovenska jde především o rezidua Chloridazonu, chloracetinilidových pesticidů a triazinových pesticidů a lze předpokládat obdobný výskyt na obou územích. [42]

6.3 ODSTRAŇOVÁNÍ PESTICIDŮ, JEJICH METABOLITŮ A LÉČIV NA ÚV V PLZNI

Úpravna vody v Plzni byla postavena v 80. letech 20. století. Koncipována byla podobně jako většina úpraven vybudovaných v tomto období. Navrhovala se ozonizace za pískovou filtrací. Účelem bylo zajistit kvalitnější desinfekci a zlepšit organoleptické vlastnosti vody. Provozní zkušenosti a probíhající průzkumy ukázaly, že ozonizace je sice dobrým desinfekčním prostředkem, ale současně působí jako silný oxidant. Tento oxidant štěpí řadu mikropolutantů na další jednoduché látky, které mohou následně způsobit řadu kvalitativních problémů ve vodovodní síti. [44]

Vzhledem k výše uvedeným důvodům byl před rekonstrukcí realizován poměrně rozsáhlý modelový a poloprovozní průzkum zaměřený na ověření možností snížení obsahu pesticidů a léčiv v průběhu technologie úpravny vody. [44]

Z poloprovozních testů vyplynuly následující závěry:

- výskyt některých pesticidů v surové vodě (Acetochlor, Atrazin, Hexazion, Metazachlor...) v koncentracích významných z hlediska kvality pitné vody a několik léčiv,
- úprava vody koagulací, sedimentací a pískovou filtrací má určitou separační účinnost na odstranění sledovaných mikropolutantů,
- ozonizací nejsou snižovány koncentrace pesticidů, ale koncentrace zbytkových léčiv ano,
- v provedených testech nebylo zjišťováno jaké produkty odstraněním pesticidů a léčiv ozonizací mohou vznikat,
- filtrace přes aktivní uhlí je velmi účinná pro odstranění zbytkových koncentrací pesticidů i léčiv, včetně produktů, které vznikají oxidací ozonem. [44]



Obr. 6. 6 Model filtrů s GAU [44]

6.3.1 Vyhodnocení poloprovozních testů

Výsledky testů byly použity jako podklad pro projektovou dokumentaci úpravní vody v Plzni. Rekonstrukce úpravní vody byla dokončena v roce 2015. Technologická linka, která byla doplněna o filtraci přes granulované aktivní uhlí, plní veškeré parametry z hlediska snížení pesticidů v upravené vodě. Z výsledků poloprovozních zkoušek na úpravně vody v Plzni byly zjištěny zajímavé poznatky, které byly využity i při koncipování technologie dalších úpraven vod, např. úpravna vody Mostiště a Želivka. [44]

6.4 SLEDOVÁNÍ FOTODEGRADACE FARMAK ROZPUŠTĚNÝCH V ČISTÉ UPRAVENÉ VODĚ

Experimenty pro sledování fotodegradace léčiv byly prováděny v rámci disertační práce studentky Oksany Golokovo na Jihočeské univerzitě v Českých Budějovicích na Fakultě rybářství a ochrany vod během let 2012 až 2014. [22]

Fotodegradace léčiv je při jejich odstraňování z povrchové vody velice důležitá, proto se tímto tématem zabývalo již několik studií. Stanovení fotolýzy a fotochemických poločasů rozpadu léků může zlepšit naše chápání jejich environmentálního rozkladu a usnadnit modelování osudu léčiv ve vodním systému. [22]

Cílem této práce bylo vyšetřit fotodegradaci 88 léčiv pod umělou ultrafialovou a přirozenou sluneční expozicí. Léčivé přípravky zařazené do studie byly vybrány na základě spotřeby a významu pro životní prostředí. Experimenty byly realizovány jak v laboratorních podmínkách s využitím umělého zdroje UV záření, tak v reálných podmínkách s využitím slunečního záření. [22]

Mezi sledovaná léčiva byla zařazena antibiotika, antidepresiva, analgetika, psycholeptika a další skupiny. Mezi jednotlivými zástupci byly uvedeny např. Karbamazepin, Fluoxetin a Paracetamol.

6.4.1 Materiály a metody

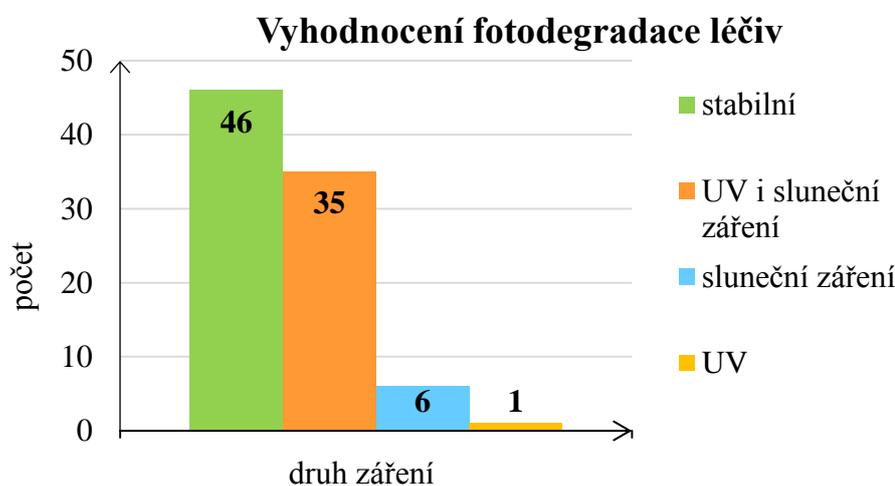
Pracovní roztoky (včetně kalibračních standardů) léčiv byly zředěny vodou Milli-Q. Pufrovaná voda Milli-Q (pH = 7) se připraví jako roztok octanu amonného a hydroxidu amonného v Milli-Q-vodě v určitém poměru. Roztoky vybraných léčiv byly namíchány do 1 l láhve pufrované vody Milli-Q, aby se dosáhlo koncentrace 1 µg/l. Po smíchání byly odebrány 10 ml vzorky z jednolitrové lahve a přeneseny do zkumavek s objemem 12 ml. [22]

Laboratorní světelný zdroj sestával ze čtyř rtuťových UV lamp vybavených filtrem, aby spektra byla co nejbližší slunečnímu světlu v rozsahu UV-A (300-400nm). Experimenty s expozicí slunečního světla byly provedeny v červnu 2012 ve Švédsku během stejného období jako laboratorní experimenty. Všechny zkumavky byly vystaveny slunečnímu světlu mezi 8 a 16 hodinou na střeše budovy v areálu univerzity. [22]

6.4.2 Výsledky a zhodnocení

Je důležité zmínit, že u 50 léčiv z celkového počtu léčivých přípravků nebyla dříve popsána fotodegradace pod slunečními simulacemi nebo vystavením slunečnímu světlu. Z celkového počtu bylo 46 léčivých přípravků stabilních a nebylo degradováno po dobu 8 hodin expozice na některém ze zdrojů záření. Celkem 35 léčivých přípravků vykazovalo fotodegradaci za obou podmínek s poločasem rozpadu v rozmezí od 0,11 do 13,23 hodin. Šest léčivých přípravků fotodegradovalo pouze při přirozeném slunečním světle a léčivý přípravek Oxazepam se přeměnil pouze pod umělým UV zářením. Rychlost degradace byla pomalejší při UV záření než při expozici přirozenému slunečnímu světlu u 25 léčiv. [22]

Vizuální zhodnocení je uvedeno níže na grafu.



Obr. 6. 7 Vyhodnocení fotodegradace léčiv [22]

V tabulce č. 11 jsou souhrnně uvedeny poločasy rozpadu vybraných léčiv v různě ozářených matricích simulovaným nebo přirozeným slunečním světlem, které již byly stanoveny v jiných studiích. Z výsledků jsem pro ukázkou vybrala známější léčiva.

Tab. 11 Poločasy rozpadu vybraných léčiv [22]

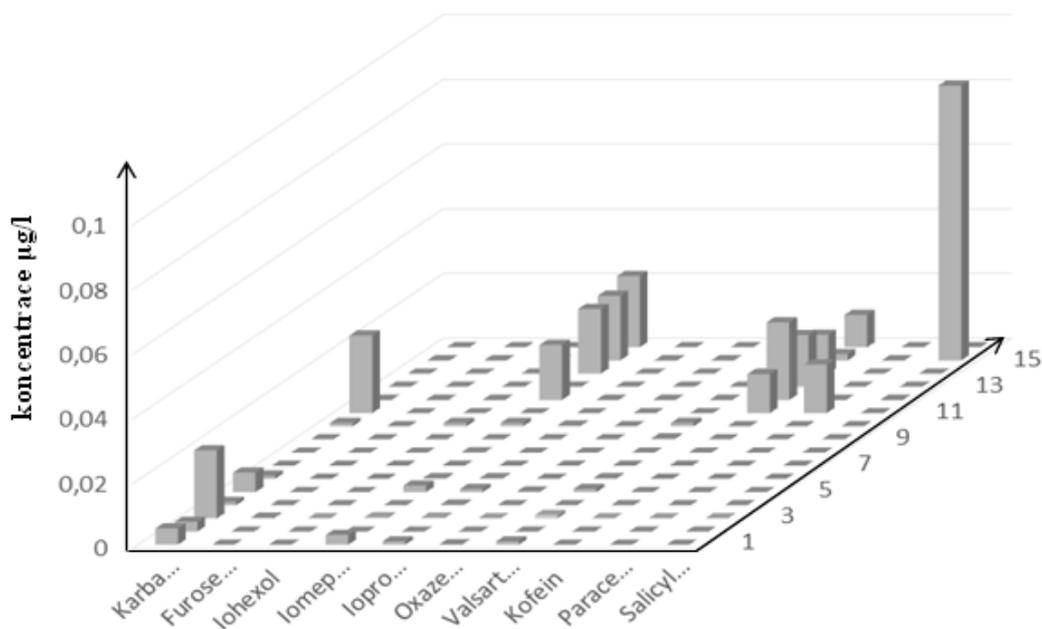
Léčivo	Poločas rozpadu	Jednotka	Zdroj vody
Karbamazepin	100	dní	čistá voda
Sulfamethoxazol	58	hod	čistá voda
Oxazepam	70	hod	čistá voda + huminová kyselina
Metoprolol	stabilní	-	čistá voda

Fototransformační kinetika jednotlivého léčiva se může mezi jednotlivými studii lišit v důsledku odlišného experimentálního návrhu. Takže srovnávání fotostability pro velké množství farmaceutických prostředků může být obtížné realizovat. [22]

Z výše uvedené tabulky a dalších studií vyplývá, že poločas rozpadu léčiv není zrovna malý a ve zdrojích pro pitnou vodu se léčivo může zdržovat i v řádech dní. Myslím si, že tohle téma je zajímavé a mělo by být řešeno i nadále. Informace o degradaci léčiv ve vodách nám mohou pomoci zlepšit technologie pro úpravu pitné vody.

6.5 MONITORING LÉČIV V KOHOUTKOVÉ VODĚ

První monitoring léčiv v kohoutkové vodě byl proveden během roku 2016. Vzorky byly odebírány na celém území České republiky, a to za účelem zjištění rozsahu koncentrací léčiv v kohoutkové vodě. Bylo zjištěno, že v pitné vodě se objevují zvýšené koncentrace Karbamazepinu, Iomeprolu, Kofeinu, Paracetamolu a kyseliny salicylové. Léčiva byla naměřena v koncentracích do 0,08 $\mu\text{g/l}$. V kohoutkové vodě se nejvíce vyskytovala kyselina salicylová, a to u posledního odebraného vzorku. Níže je uvedený graf výsledných koncentrací léčiv v kohoutkové vodě. [43]



Obr. 6. 8 Monitoring léčiv v kohoutkové vodě v roce 2016 [49]

7 LABORATORNÍ EXPERIMENT

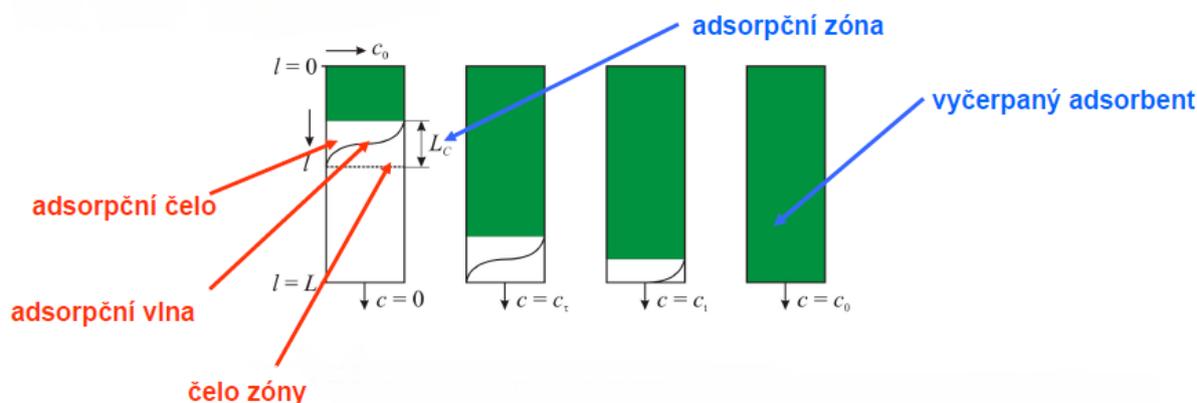
Cílem experimentu bylo posoudit účinnost odstranění léčiva z pitné vody pomocí různých filtračních materiálů. Protože v poslední době se léčiva ve zdrojích pitné vody vyskytují často, je nutné vědět, jak je můžeme z pitné vody odstranit. Měření bylo prováděno na Fakultě stavební VUT v Brně v laboratoři Ústavu vodního hospodářství obcí.

7.1 ÚČEL EXPERIMENTU

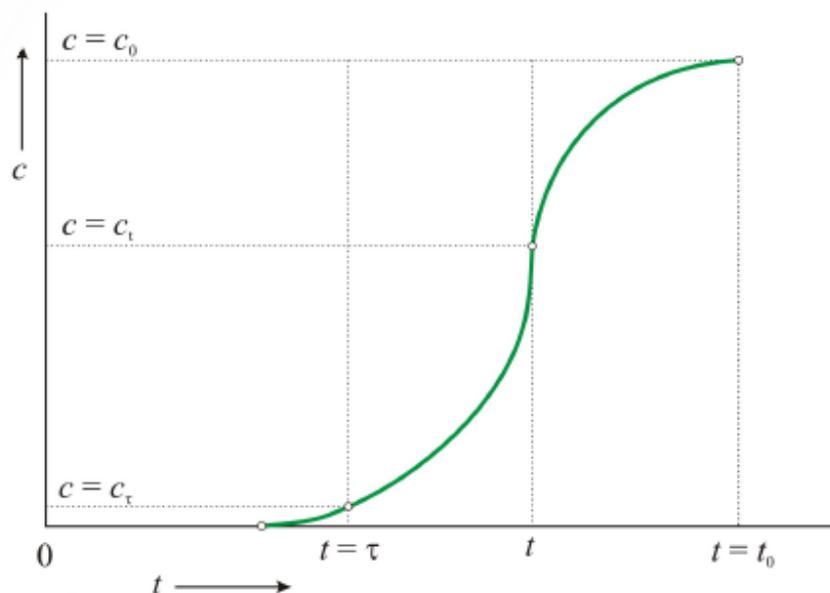
Účelem experimentu bylo porovnat dva vybrané filtrační materiály, a to aktivní uhlí Filtrasorb F100 a Bayoxide E33, z hlediska jejich účinnosti odstranění kyseliny salicylové z vody. Filtrační materiál Filtrasorb F100 se v praxi používá běžně pro odstraňování mikropolutantů, oproti sorbentu Bayoxide E33, který se využívá spíše na odstraňování kovů z vody.

7.2 ZPŮSOB ADSORPCE

Při provádění experimentu byl využit proces dynamické adsorpce. Při dynamické adsorpci roztok adsorbátu protéká v koloně nehybnou vrstvou granulovaného adsorbentu. Při průtoku vrstvou adsorbentu se látka adsorbuje v horní části kolony (průtok kolonou probíhá shora dolů) a v dalších jejích částech protéká čistá kapalná fáze. Po určité době provozu se vytvoří situace, při níž je v horní části kolony adsorbent zcela vyčerpan. K adsorpci zde nedochází a koncentrace látek ve vodě v tomto prostoru je shodná s koncentrací v přiváděné vodě (C_0). Rozhraní mezi vyčerpanou a čerstvou vrstvou adsorbentu (tzv. adsorpční čelo) není ostré, ale charakterizuje ho tzv. adsorpční vlna. Místo přechodu zóny do čerstvého adsorbentu je označováno jako čelo zóny. Časová závislost koncentrace látky na výtoku z kolony (C) se nazývá průniková křivka. [48]



Obr. 7. 1 Průběh adsorpce [48]



Obr. 7. 2 Průniková křivka [48]

7.3 ADSORPČNÍ MATERIÁLY

7.3.1 Filtrasorb F100

Filtrasorb F100 je granulované aktivní uhlí k odstranění rozpuštěných organických sloučenin z vody a odpadních vod. Aktivní uhlí F100 je vyrobeno z vybraných druhů asfaltových uhlí procesem známým jako reaglomerace (flokulace). Granulovaný produkt je schopný odolat opotřebení, které je spojené s opakovaným proplachem, hydraulické přepravě a reaktivaci pro opětovné použití. [45]



Obr. 7. 3 Granulované aktivní uhlí Filtrasorb F100 [autor]

Tab. 12 Vlastnosti adsorpčního materiálu Filtrasorb F100 [46]

Filtrasorb F100	
Jodové číslo min. (mg/l)	850
Metylenové číslo min. (mg/l)	200
Účinná velikost (mm)	0,8 - 1,0
Otěruvzdornost (%)	75
Specifický povrch (m ² /g)	900
Sypná hmotnost po proplachu (g/l)	500
Hustota částic ve vodě (g/ml)	1,25
Koeficient stejnoměrnosti	1,8
Půlhodnota pro Cl (cm)	2,9
Zatěžovací kapacita pro atrazin 1mg/l (mg/g)	20
Zatěžovací kapacita pro trichloretylen 1mg/l (mg/g)	80
Doporučená rychlost proudění (m/hod)	5 až 20
Minimální sypná výška (cm)	75
Minimální volná hladina (% sypné výšky)	20
Balení papírové pytle s PE vložkou (l)	50

7.3.2 Bayoxide E33

Bayoxide E33 je suché krystalické médium vyvinuté společností Severn Trent, navržené pro odstraňování arsenu, antimonu a dalších kovů z vody, jako jsou železo a mangan. Životnost materiálu je závislá na kvalitě upravované vody. Filtrační materiál se na trh dostává ve dvou formách. Bayoxide E33 jako zrnitý filtrační materiál a Bayoxide E33P formou tablet. [47]



Obr. 7. 4 Filtrační materiál Bayoxide E33 [autor]

Tab. 13 Vlastnosti adsorpčního materiálu Bayoxide E33 [47]

Parametr		Hodnota
Obsah Fe ₂ O ₃		> 70%
Specifický adsorpční povrch		120-200 m ² /g
Pórovitost		85%
Sítový rozbor	< 0,5 mm	max. 20%
	> 2,0 mm	max. 5%
Částicová hustota		3,6 g/cm ³
Objemová hmotnost		0,45 g/cm ³
Pracovní pH		6-8

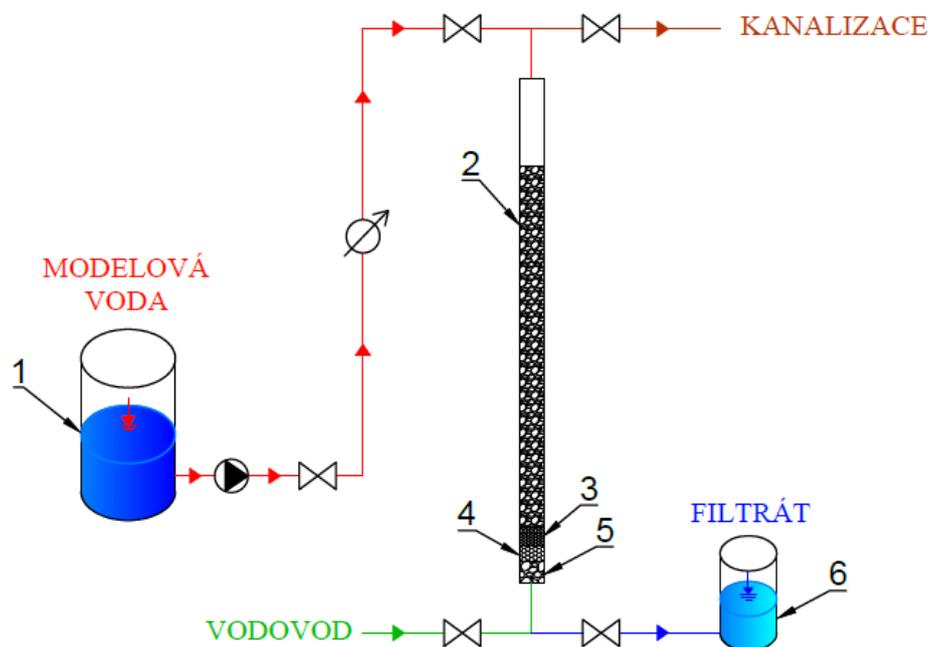
7.4 POSTUP FILTRACE

Pro filtraci byly využity dvě skleněné kolony o průměru 4,4 cm, v jejichž spodní části byla vytvořena drenážní vrstva z kamínků o velikosti 1 až 2 cm následovaná vrstvou skleněných kuliček o velikosti 4 mm a vrstvou skleněných kuliček o velikosti 2 mm. Touto vrstvou kuliček a kamínků bylo zabráněno úniku sypkého filtračního materiálu z kolony. Výška filtrační náplně byla zvolena dle doporučení výrobce filtračního materiálu nejméně 75 cm.

Celé filtrační zařízení se skládalo z barelu o objemu 30 l s modelovou vodou, tj. pitná voda s kyselinou salicylovou, čerpadla, průtokoměru, potrubí s uzávěry a nádob na přefiltrovanou vodu. Na obrázku č. 7.5 je znázorněno schéma filtračního systému. Před zahájením filtrace bylo provedeno zapracování adsorpčního materiálu dle pokynů výrobce. Adsorpční náplň byla smáčena a následně proprána opačným směrem, než by probíhala filtrace do té doby, než z kolony vytékala čirá voda. Prací voda byla odváděna do kanalizace.

Vzorky byly odebírány po 0,5 minutě, dále po 1, 2 a 4 minutách. Celkem tedy bylo odebráno 9 vzorků včetně modelové vody.

Během odebírání vzorků byly také měřeny hodnoty zákalu a pH u jednotlivých vzorků. Zákal byl zjišťován pomocí přenosného turbidimetru HACH 2100Q a pH pomocí digitálního pH metru. Vzhledem k tomu, že v laboratoři na Ústavu vodního hospodářství obcí koncentraci léčiv nelze stanovit, vyhodnotila vzorky laboratoř ALS Czech Republic, s.r.o. Jakmile byly koncentrace stanoveny, následovalo vyhodnocení experimentu.



LEGENDA:

	ČERPADLO		MODELOVÁ VODA
	UZÁVĚŘ		PRACÍ VODA
	PRŮTOKOMĚŘ		PŘEFILTROVANÁ VODA
			KALOVÁ VODA

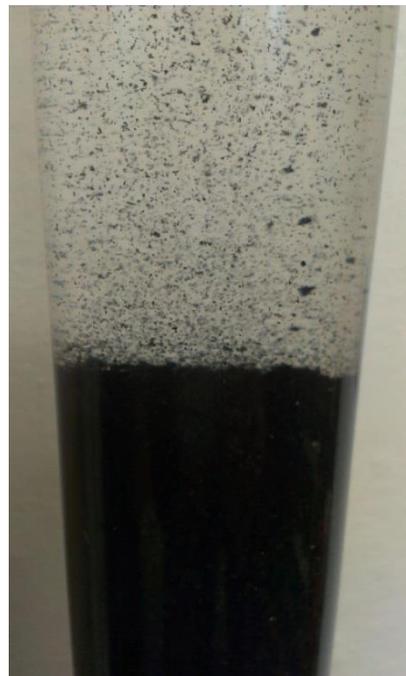
- 1 BAREL S MODELOVOU VODOU
- 2 FILTRAČNÍ MATERIÁL
- 3 SKLENĚNÉ KULIČKY 2mm
- 4 SKLENĚNÉ KULIČKY 4mm
- 5 KAMÍNKY 1-2cm
- 6 NÁDOBA S PŘEFILTROVANOU VODOU

Obr. 7. 5 Schéma filtrační sestavy [autor]

Na níže uvedených obrázcích je zachyceno praní filtru filtračního materiálu Filtrasorb F100.



Obr. 7. 6 Prání adsorpčního materiálu
Filtrasorb F100 [autor]



Obr. 7. 7 Detail praní adsorpčního materiálu
Filtrasorb F100 [autor]

7.5 VYHODNOCENÍ EXPERIMENTU

Výsledky měření jsou uvedeny a graficky znázorněny níže v tabulkách a grafech. Koncentrace kyseliny salicylové v modelové vodě byla 659 mg/l. Filtrační materiál Filtrasorb F100 spolehlivě odstranil koncentraci kyseliny už po půl minutě. Filtrační materiál Bayoxide E33 po půl minutě kyselinu z větší části odstranil, ale po jedné minutě byly naměřeny vyšší koncentrace. To znamená, že byl materiál přesycen, a proto postupně kyselinu přestával odstraňovat. U obou adsorpčních materiálů pH mírně klesalo díky kyselině salicylové v modelové vodě a pohybovalo se kolem hodnoty 7,45. Teplota odebraných vzorků byla průměrně 19,6°C. Zákal u aktivního uhlí byl turbidimetrem naměřen v hodnotách od 0,54ZF do 1,16ZF a u druhého materiálu od 0,42ZF do 1,16ZF. Kromě výkyvu hodnoty zákalu u vzorku, odebraném po půl minutě u aktivního uhlí, odstraňovali adsorpční materiály zákal velice dobře. U adsorpčního materiálu Filtrasorb F100 byla při měření zákalu v čase 0,5 minuty naměřena vyšší hodnota, což nejspíš způsobil vnik filtračního materiálu do odebraného vzorku. Během filtrace se udržovala rychlost proudění 30 l/hod. V příloze je přiložen výsledný protokol z laboratoře ALS Czech Republic, s.r.o.

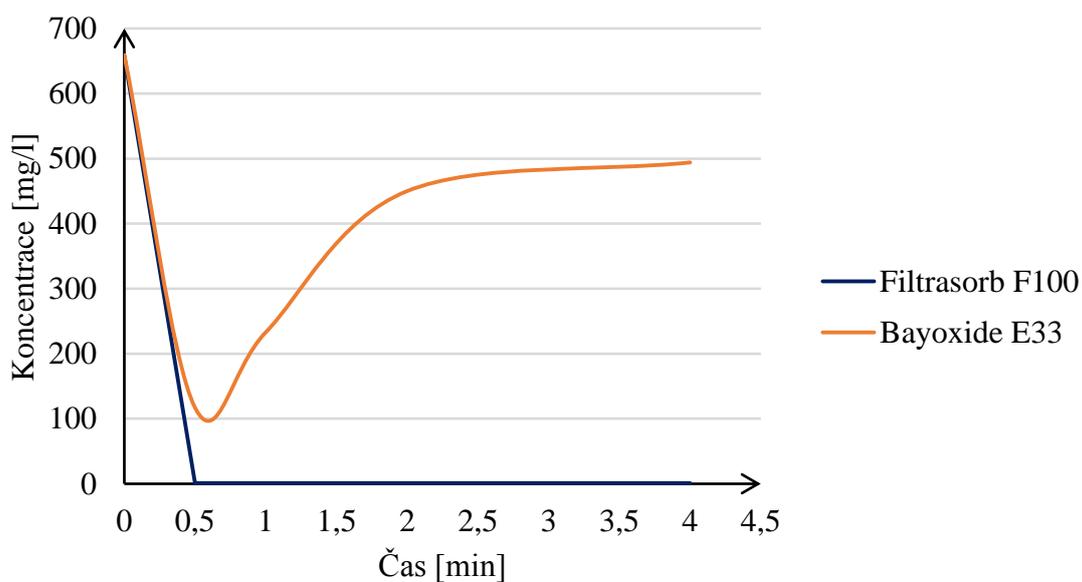
Tab. 14 Výsledky adsorpce přes Filtrasorb F100

Filtrasorb F100				
čas	pH	teplota	zákal	koncentrace kyseliny
min	-	°C	ZF	mg/l
0	7,59	20,9	1,16	659
0,5	7,59	20,9	2,85	< 0,1
1	7,54	20,2	0,80	< 0,1
2	7,48	18,6	0,73	< 0,1
4	7,38	17,8	0,54	< 0,1

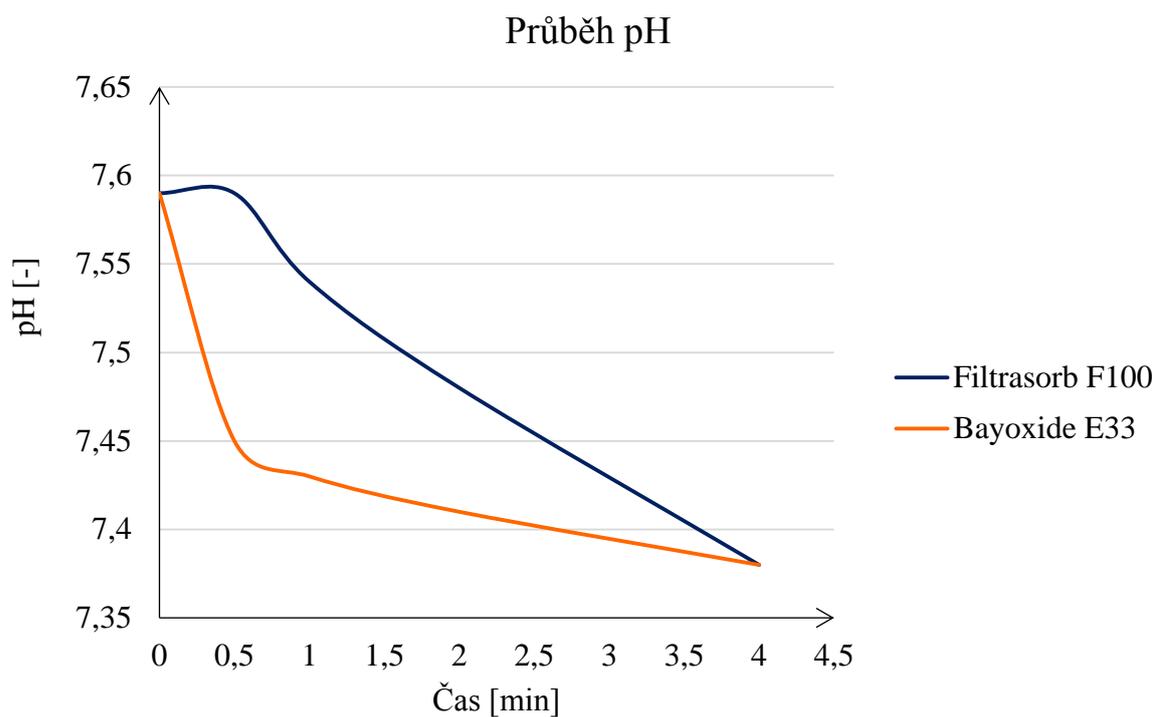
Tab. 15 Výsledky adsorpce přes Bayoxide E33

Bayoxide E33				
čas	pH	teplota	zákal	koncentrace kyseliny
min	-	°C		mg/l
0	7,59	20,9	1,16	659
0,5	7,45	20,6	0,93	117
1	7,43	20,7	0,68	233
2	7,41	18,7	0,48	450
4	7,38	17,4	0,42	494

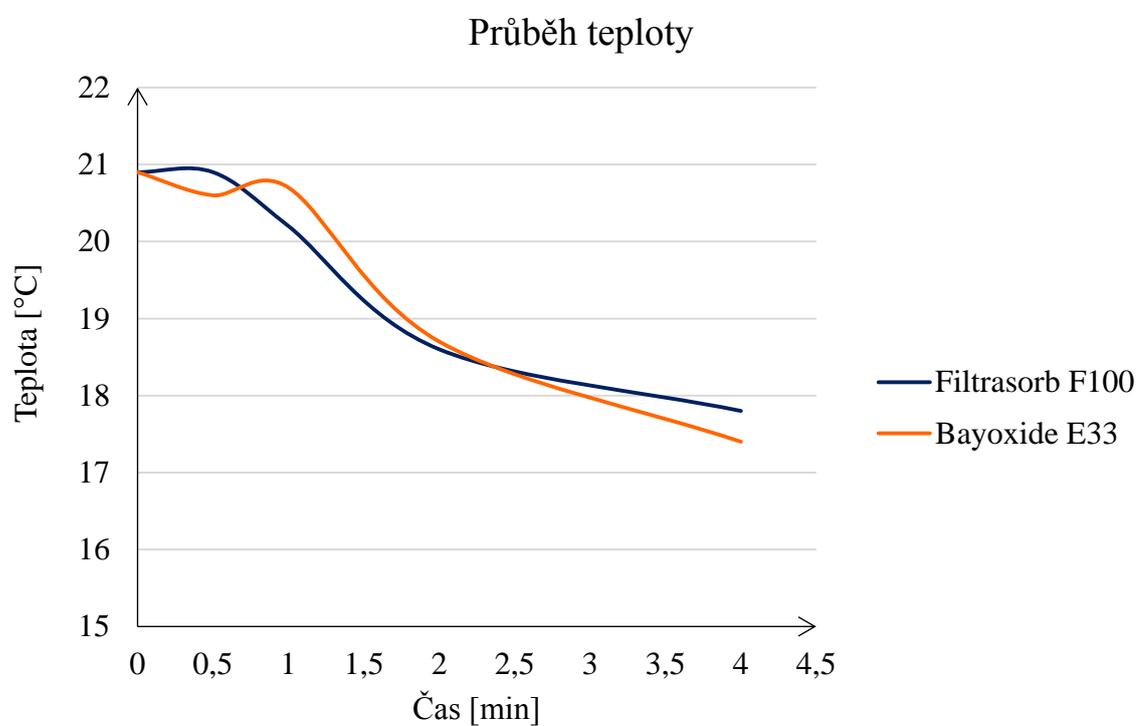
Odstranění kyseliny salicylové



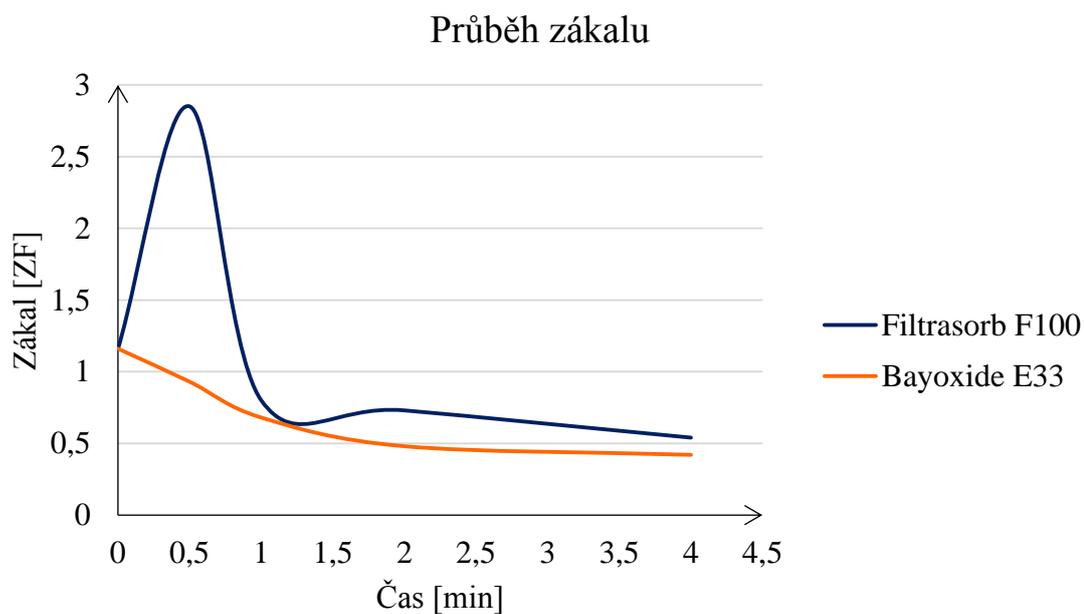
Obr. 7. 6 Průběh odstraňování kyseliny salicylové přes zvolené adsorpční materiály



Obr. 7. 7 Výsledný graf průběhu pH



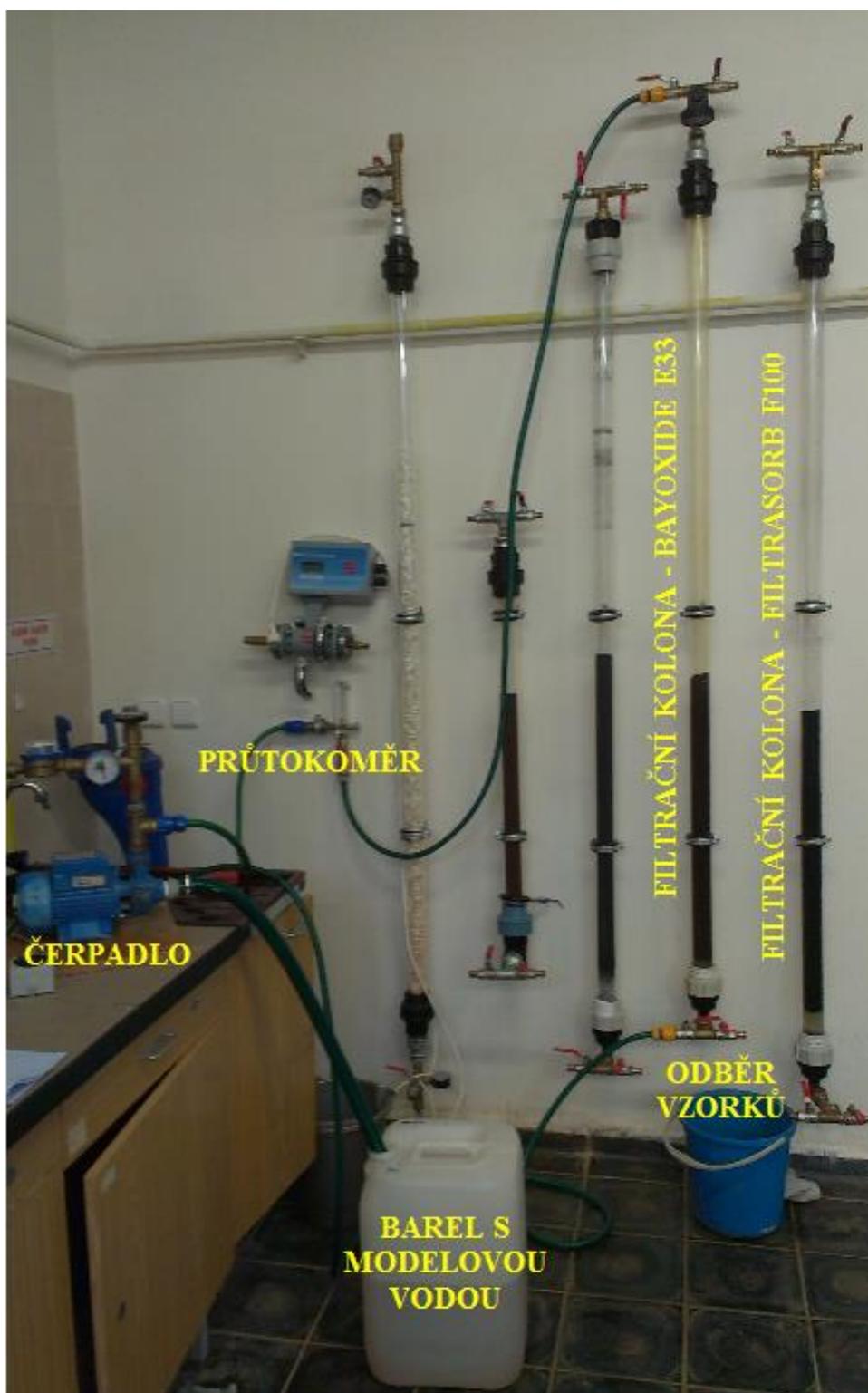
Obr. 7. 8 Výsledný graf průběhu teploty



Obr. 7. 9 Výsledný graf zákalu

Závěrem experimentu je, že aktivní uhlí spolehlivě odstraní kyselinu salicylovou z pitné vody za krátký časový úsek. Proto je tento adsorpční materiál využíván v praxi pro odstraňování mikropolutantů. Výsledky adsorpčního materiálu Bayoxide E33 vyšly dle předpokladu. Uvedený adsorpční materiál je vhodný pro odstranění kovů, ale pro léčiva nejspíš ne. Po krátkém časovém úseku se filtrační materiál přesýtil a dále už nefiltroval. Vzhledem k tomu, že pro experiment byla použita vyšší koncentrace mikropolutantu, je možné, že za nižší koncentrace by materiál odstraňoval kyselinu úspěšněji.

7.6 FOTODOKUMENTACE EXPERIMENTU



Obr. 7. 10 Reálná filtrační sestava [autor]



Obr. 7. 12 Průtokoměr [autor]



Obr. 7. 11 Odběr vzorků [autor]



Obr. 7. 13 Příprava vzorků [autor]



Obr. 7. 14 Připravené vzorky k rozboru laboratoří ALS [autor]



Obr. 7. 16 Měření zákalu [autor]



Obr. 7. 15 Měření teploty a pH
[autor]

8 ZÁVĚR

Cílem práce bylo popsat problémy výskytu pesticidů a léčiv ve zdrojích pitné vody a možnosti jejich odstranění. Dílčí částí práce byl experiment, který se zabýval odstraněním léčiva z pitné vody a následným vyhodnocením filtračního materiálu.

Na začátku bylo popsáno, jak se mohou mikropolutanty dostat do zdrojů pitné vody. Vyšší koncentrace pesticidů v povrchové a podzemní vodě způsobuje především užívání zemědělských hnojivých přípravků, které mají škodlivé složení pro lidský organismus. Výskyt farmak ve vodě způsobují většinou čistírny odpadních vod, které nejsou schopny zachytit koncentrace léčiv, pokud nemají již zařazený třetí stupeň čištění.

V další části práce je uvedena charakteristika, vlastnosti, spotřeba a jednotliví zástupci pesticidů a léčiv. Nejpoužívanějšími pesticidy jsou herbicidy používané pro hubení plevelů. Mezi nejčastěji používané léčiva patří farmaka proti bolesti, či depresi. Nepříznivý vliv na živočichy ve vodách mají estrogény.

Při rekonstrukcích nebo výstavbě nové úpravní vody se v současnosti do návrhu začleňuje třetí stupeň úpravy, který zahrnuje např. filtraci přes granulované uhlí. Proto jsou v práci zmíněny vodárenské procesy pro odstranění mikropolutantů z vody. Mezi používané metody pro odstranění mikropolutantů patří membránové procesy, zmíněné aktivní uhlí a oxidační procesy realizované pomocí ultrafialového záření, kyslíku, ozonu, peroxidu vodíku nebo kombinací některých z nich.

Následně jsou popsány studie z praxe zabývající se odstraňováním mikropolutantů z vody. V práci je zmíněn výskyt pesticidů v oblasti Žďáru nad Sázavou, porovnání výskytu pesticidů na území České a Slovenské republiky, monitoring léčiv v kohoutkové vodě na území ČR a úpravní vody v Plzni, na které byl prováděn experiment odstranění pesticidů, léčiv a jejich metabolitů z vody pomocí aktivního uhlí.

V závěru jsou popsány výsledky filtrace kyseliny salicylové přes adsorpční materiály. Pokus byl prováděn na dvou filtračních materiálech, a to na aktivním uhlí Filtrasorb F100 a zrnitém filtračním materiálu Bayoxide E33. Pro názornější průběh byly odebírány vzorky v daných časových úsecích. Po porovnání výsledků bylo zjištěno, že aktivní uhlí odstranilo léčivo spolehlivě a druhý filtrační materiál se v průběhu filtrace přesytil. Vyhodnocení experimentu dopadlo dle mého předpokladu. Filtrační materiál Bayoxide E33 prokázal, že neodstraní dostatečně léčiva z vody. Je možné, že kdyby koncentrace kyseliny salicylové v modelové vodě byla nižší, druhý filtrační materiál by léčivo z vody odstranil.

Přínosem práce je pro mě rozšíření poznatků o daném tématu i z praktického hlediska. Myslím si, že výskyt mikropolutantů v pitné vodě je stále aktuálním tématem a proto bude vhodné do budoucna vyvíjet a testovat různé metody pro odstraňování škodlivých látek z pitné vody. Mikropolutanty ve vodě bychom měli řešit nejen ze zdravotního hlediska, ale také z hlediska ochrany životního prostředí.

9 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] LOUČKA, Tomáš. *Chemie životního prostředí*. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí, 2014. ISBN 978-80-7414-751-7.
- [2] PITTEK, Pavel. *Hydrochemie*. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN 978-80-7080-928-0.
- [3] Státní zdravotní ústav. *Metodické doporučení pro hodnocení relevantnosti metabolitů pesticidů v pitné vodě* [online]. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: <http://www.szu.cz/tema/zivotni-prostredi/metodicke-doporuceni-pro-hodnoceni-relevantnosti-metabolitu>
- [4] NOVÁK, Pavel. *Sanace zdrojů hromadného zásobování pitnou vodou ovlivněných pesticidy - metodický postup řešení: certifikovaná metodika*. Praha: VÚMOP, 2016. ISBN 978-80-87361-61-0.
- [5] Vyhláška č. 83/2014 Sb., kterou se mění vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů. *Ministerstvo zdravotnictví České republiky* [online]. 2014 [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: https://www.mzcr.cz/legislativa/dokumenty/vyhlaska-c83/2004-sb-kterou-se-meni-vyhlaska-c252/2004-sb-kterou-se-stand_9091_2439_11.html
- [6] SÝKORA, Vladimír, Hana KUJALOVÁ a Pavel PITTEK. *Hydrochemie pro studenty bakalářského studia*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-949-5.
- [7] KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek II.: zpracování ropy, paliva a petrochemie, chemické speciality, pesticidy, dezinfekční látky, tenzidy, plasty a kaučuk, aditiva a pomocné chemikálie, výbušniny, biotechnologie, organizace pro chemii*. Brno: Vysoké učení technické, 2001. ISBN 80-214-2013-8.
- [8] Pesticidy. *ARNIKA* [online]. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: <http://arnika.org/tags/pesticidy>
- [9] JEDLIČKOVÁ, Zdeňka a Milan LÁTAL. Výskyt metabolitů pesticidních látek v surové a pitné vodě. In: *Zborník prednášok z XVII. konferencie s medzinárodnou účasťou PITNÁ VODA*. 2017, s. 59-64. ISBN 978-80-971272-5-1.

- [10] BOFIX - přípravek na hubení plevelů 250 ml. *Hornbach* [online]. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: <https://www.hornbach.cz/shop/BOFIX-pripravek-na-hubeni-plevele-250-ml/7600794/artikl.html>
- [11] KUPRIKOL 50 postřik proti plísni 2X10g. *Pemi.cz* [online]. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: <https://pemi.cz/kuprikol-50-postrik-proti-plisni-2x10g/p/106782?fc=2044>
- [12] Modrá skalice 0,5kg. *Pemi.cz* [online]. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: <https://pemi.cz/modra-skalice-05kg/p/105561>
- [13] Mancozeb. *PAN Pesticides Database* [online]. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC35080
- [14] Tetrachloro-1,4-benzoquinone. *SIGMA-ALDRICH* [online]. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/232017>
- [15] Chloranil Pro. *Naturf* [online]. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: <http://nuturf.com.au/product/chloronil-pro/>
- [16] Nufarm Thiram 40F 10L. *New Zeland FARM SOURCE* [online]. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: <https://store.nzfarmsource.co.nz/catalog/nufarm-thiram-40f-10l/205563>
- [17] TCMTB. *ChemService* [online]. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: <https://www.chemservice.com/tcmtb-n-13500-10mg.html>
- [18] ANTU-1-(naphthalen-1-yl)thiourea. *WIKIMEDIA COMMONS* [online]. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:1-\(naphthalen-1-yl\)thiourea_200.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:1-(naphthalen-1-yl)thiourea_200.svg)
- [19] Rodenticid NORAT 2x50g. *MISDA* [online]. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: http://www.misda.cz/rodenticid-norat-2x50g-6384_ccr-15x2-5xh10-8595036010014/
- [20] Spotřeba přípravků na ochranu rostlin (POR) a dalších prostředků (DP) a spotřeba účinných látek obsažených v POR a DP. *ÚKZÚZ* [online]. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/ukzuz/portal/pripravky-na-or/ucinne-latky-v-por-statistika-spotreba/spotreba-pripravku-na-or>
- [21] SILVA, Bruna, Isabel C. NEVES, Filomena COSTA a Teresa TAVARES. *Psychiatric Pharmaceuticals as Emerging Contaminants in Wastewater*. New York: Springer, 2015. ISBN 978-3-319-20492-5.

- [22] GOLOVKO, Oksana. *Pharmaceuticals and other human used chemicals in water environment - stability and fate: Farmaka a další chemikálie pro osobní potřebu člověka - jejich stabilita a osud ve vodním prostředí: [Ph.D. thesis]*. Vodňany: Faculty of Fisheries and Protection of Waters, University of South Bohemia in České Budějovice, 2014. ISBN 978-80-7514-003-6.
- [23] WANNER, Jiří. *Problematika mikropolutantů ve vodním prostředí: Možné přístupy a zkušenosti z ČOV v zahraničí*. In: Seminář: Problematika mikropolutantů při čištění odpadních vod a při úpravě vody na vodu pitnou. 2016.
- [24] Zajímavý přehledný článek o ANTIBIOTIKÁCH + tabulka jejich třídění, indikace a nežádoucích účinků. *Chlamydie.info* [online]. 2009 [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: <http://www.chlamydie.info/node/3902>
- [25] Amoxicilin. *Velký lékařský slovník* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://lekarske.slovniky.cz/pojem/amoxicilin>
- [26] *Depositphotos* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <https://cz.depositphotos.com/>
- [27] Estrogeny. *Velký lékařský slovník* [online]. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: <http://lekarske.slovniky.cz/lexikon-pojem/estrogeny-10>
- [28] Léčba deprese – antidepressiva. *Deprese* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://www.deprese.psychoweb.cz/deprese-uvod/lecba-deprese-antidepressiva>
- [29] FLUOXETIN-RATIOPHARM. *PSYCHOWEB.cz* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://www.psychoweb.cz/leky-a-letaky/fluoxetin-ratiopharm-pribalovy-letak-ucinky-nezadouci-ucinky-davkovani/>
- [30] Comprar Prozac sin receta en linea. *Comprar antidepressivos sin receta* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://antidepressivossinreceta.over-blog.com/comprar-prozac-en-linea-sin-receta.html>
- [31] DIAZEPAM. *Psychonet* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://www.psychonet.cz/psychologie/diazepam.html>
- [32] Diazepam. *The Role of Chemistry in History* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://itech.dickinson.edu/chemistry/?cat=90>
- [33] Karbamazepin. *Tiensmed* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: http://www.tiensmed.ru/news/post_new9218.html
- [34] Nesteroidní protizánětlivé léky. *Stefajir* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://www.stefajir.cz/?q=nesteroidni-protizanetlive-leky>

- [35] BRUFEN tbl 30x 400mg běžná cena 65 Kč ušetříte 9% 59 Kč Cena včetně DPH. *DocSimon* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <https://www.docsimon.cz/zbozi/brufen-400-por-tbl-flm-30x400mg>
- [36] Aspirin. *Stefajir* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://www.stefajir.cz/?q=aspirin>
- [37] Kyselina salicylová. *Vše o akné* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://www.akneleceni.cz/kyselina-salicylova/>
- [38] Souhrnné údaje o dodávkách léčivých přípravků. *SÚKL* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://www.sukl.cz/rok-2016-1>
- [39] *Health at a Glance: Europe 2014* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <https://www.oecd.org/els/health-systems/Health-at-a-Glance-Europe-2014-CHARTSET.pdf>
- [40] NAVRÁTIL, P. *Využití aktivního uhlí v procesu čištění spalin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 37s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Filip Jedlička
- [41] DUCA, Clara. *Effect of water matrix on Vacuum UV process for the removal of organic micropollutants in surface water*. University of British Columbia, 2015. Thesis/Dissertation. Vancouver : University of British Columbia Library.
- [42] HALEŠOVÁ, Taťána, BORTŇÁKOVÁ, Ludmila. Monitoring pesticidních látek, srovnání ČR a SR. In: *Zborník prednášok z XVII. konferencie s medzinárodnou účasťou PITNÁ VODA*. 2017, s. 65-71. ISBN 978-80-971272-5-1.
- [43] HALEŠOVÁ, Taťána. *Interview*. Brno. 22. 10. 2017
- [44] DRBOHLAV, Josef. STŘEDA, Pavel. ŠESTÁK Jindřich. Modernizace a rekonstrukce úpraven vody – odstraňování pesticidů a jejich metabolitů, biologických látek a léčiv. In: *Zborník prednášok z XVII. konferencie s medzinárodnou účasťou PITNÁ VODA*. 2017, s. 95-100. ISBN 978-80-971272-5-1.
- [45] Filtrasorb F100. *CalgonCarbon* [online]. [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://www.calgoncarbon.com/wp-content/uploads/2015/08/DS-FILTRA10015-EIN-E1.pdf>
- [46] Filtrační hmoty a chemikálie pro úpravu vody: *Aktivní uhlí FILTRASORB*. KOWA spol. s.r.o. [online]. [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.kowa.cz/komponenty-pro-upravu-vody/filtracni-hmoty-a-chemikalie/aktivni-uhli>

- [47] Jiří Konečný *Posouzení účinnosti filtračního materiálu DMI-65 na odstraňování kovů z vody*. Brno, 2015. 85 s., 21 s. příl. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce Ing. Renata Biela, Ph.D.
- [48] Adsorpce při úpravě vody: Úprava podzemních a povrchových vod – 8. přednáška. Pivokonský, ÚŽP PŘF UK [online]. [cit. 2017-12-17]. Dostupné z: http://www.pivokonsky.wz.cz/UV/uprava_vod_8.pdf
- [49] HALEŠOVÁ, Taťána. *Pesticidy a léčiva ve vodách, transport v ŽP a možnosti jejich odstranění*. In: Seminář: Problematika mikropolutantů při čištění odpadních vod a při úpravě vody na vodu pitnou. 2016.

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Seznam nerelevantních metabolitů pesticidů [3]	7
Tab. 2 Povolené limity pesticidů v pitné vodě [5]	9
Tab. 3 Dělení pesticidů [6].....	10
Tab. 4 Podrobnější dělení pesticidů [6].....	10
Tab. 5 Limity pesticidu DDT	12
Tab. 6 Limity pesticidu HCH.....	13
Tab. 7 Limity pesticidu MCPA	14
Tab. 8 Spotřeba léčiv v ČR za rok 2016 [38].....	27
Tab. 9 Dělení membránových procesů [21]	31
Tab. 10 Výsledné hodnoty koncentrace v podzemní vodě pro účinnou látku Acetochlor a její metabolity. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v $\mu\text{g/l}$. [9]	35
Tab. 11 Poločasy rozpadu vybraných léčiv [22]	42
Tab. 12 Vlastnosti adsorpčního materiálu Filtrasorb F100 [46]	46
Tab. 13 Vlastnosti adsorpčního materiálu Bayoxide E33 [47]	47
Tab. 14 Výsledky adsorpce přes Filtrasorb F100.....	50
Tab. 15 Výsledky adsorpce přes Bayoxide E33.....	50

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2. 1 Schéma výskytu mikropolutantů ve zdrojích pitné vody (vlastní zpracování).....	5
Obr. 3. 1 Strukturní vzorec DDT [8].....	12
Obr. 3. 2 Strukturní vzorec HCH [8].....	13
Obr. 3. 3 Přípravek, ve kterém je MCPA obsažen [10]	14
Obr. 3. 4 Strukturní vzorec 4-chlor-2-methylfenoxyoctové kyseliny [8]	14
Obr. 3. 5 Výrobek obsahující Kuprikol [11]	15
Obr. 3. 6 Skalice modrá [12]	15
Obr. 3. 7 Strukturní vzorec Mancozebu [13]	16
Obr. 3. 8 Strukturní vzorec Chloranilu [14].....	16
Obr. 3. 9 Výrobek obsahující Thiram [16].....	16
Obr. 3. 10 Výrobek obsahující Chloranil [15]	16
Obr. 3. 11 TCMTB - 2-thiokyanomethyl-thiobenzthiazol [17]	17
Obr. 3. 13 Výrobek obsahující rodenticidy [19]	17
Obr. 3. 12 ANTU - (1-naftyl)thiomočovina [18]	17
Obr. 3. 14 Spotřeba pesticidů v roce 2016 v kg a l [20].....	18
Obr. 4. 1 Výskyt léčiv v životním prostředí [21]	20
Obr. 4. 2 Strukturní vzorec Dizepamu [26].....	23
Obr. 4. 3 Výrobek obsahující Diazepam [32]	23
Obr. 4. 4 Výrobek obsahující Karbamazepin [33]	24
Obr. 4. 5 Strukturní vzorec Karbamazepinu [26].....	24
Obr. 4. 6 Výrobek obsahující Diklofenak [autor]	25
Obr. 4. 7 Strukturní vzorec Diklofenaku [26]	25
Obr. 4. 8 Výrobek obsahující Brufen [35]	25
Obr. 4. 9 Strukturní vzorec Brufenu [26]	25
Obr. 4. 10 Strukturní vzorec Aspirinu [26]	26
Obr. 4. 11 Výrobek obsahující Aspirin [26].....	26
Obr. 4. 12 Strukturní vzorec kyseliny salicylové [26]	26
Obr. 4. 13 Výrobek obsahující 30% kyselinu salicylovou [autor]	26
Obr. 4. 14 Spotřeba balení jednotlivých léčiv v roce 2016	27
Obr. 4. 15 Spotřeba antidepresiv v Evropě v roce 2012 [39].....	28
Obr. 5. 1 Aktivní technologie úpravy vodního zdroje od pesticidních látek [4].....	30

Obr. 5. 2 Idealizované zobrazení aktivního uhlí [40].....	30
Obr. 5. 3 Rozdělení oxidačních procesů [21].....	33
Obr. 6. 1 Výsledky monitoringu pesticidů ve vzorcích podzemní vody odebraných na území ČR [42].....	37
Obr. 6. 2 Výsledky monitoringu pesticidů ve vzorcích povrchové vody na území Jižní Moravy [42]	37
Obr. 6. 3 Výskyt pesticidních látek v zemině a podzemní vodě – zemědělsky využívaná oblast [42]	38
Obr. 6. 4 Výskyt pesticidních látek v zemině a podzemní vodě – zemědělsky nevyužívaná zatravněná oblast [42]	38
Obr. 6. 5 Výskyt pesticidních látek v pitné vodě na území SR [42]	39
Obr. 6. 6 Model filtrů s GAU [44]	40
Obr. 6. 7 Vyhodnocení fotodegradace léčiv [22]	42
Obr. 7. 1 Průběh adsorpce [48]	44
Obr. 7. 2 Průniková křivka [48]	45
Obr. 7. 3 Granulované aktivní uhlí Filtrasorb F100 [autor]	45
Obr. 7. 4 Filtrační materiál Bayoxide E33 [autor]	46
Obr. 7. 5 Schéma filtrační sestavy [autor].....	48
Obr. 7. 6 Praní adsorpčního materiálu Filtrasorb F100 [autor].....	49
Obr. 7. 7 Detail praní adsorpčního materiálu Filtrasorb F100 [autor]	49
Obr. 7. 8 Průběh odstraňování kyseliny salicylové přes zvolené adsorpční materiály	50
Obr. 7. 9 Výsledný graf průběhu pH.....	51
Obr. 7. 10 Výsledný graf průběhu teploty.....	51
Obr. 7. 11 Výsledný graf zákalu	52
Obr. 7. 12 Reálná filtrační sestava [autor]	53
Obr. 7. 13 Průtokoměr [autor].....	54
Obr. 7. 14 Odběr vzorků [autor].....	54
Obr. 7. 15 Příprava vzorků [autor]	54
Obr. 7. 16 Připravené vzorky k rozboru laboratoří ALS [autor].....	55
Obr. 7. 17 Měření zákalu [autor].....	55
Obr. 7. 18 Měření teploty a pH [autor]	55

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Acetochlor ESA	t-sulfonic acid – t-sulfonová kyselina
Acetochlor OA	t-sulfinylacetic acid – kyselina sulfinyloctová
Acetochlor SAA	t-sulfinylacetic acid - kyselina sulfinyloctová
ANTU	derivát močoviny, zástupce rodenticidů
AOP	advanced oxidation processes – pokročilé oxidační procesy
Bayoxide E33	krystalický filtrační materiál
Bayoxide E33P	krystalický filtrační materiál ve formě tablet
C	koncentrace na výtoku z kolony
C ₀	koncentrace v přiváděné vodě
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
ČR	Česká republika
ČOV	čistírna odpadních vod
DDT	chlorovaný insekticid
EEC	European Economic Community – evropské hospodářské společenství
EP	evropský parlament
ES	evropská směrnice
FAO	food and agriculture organization – organizace pro výživu a zemědělství
Filtrisorb F100	filtrační materiál vyrobený z aktivního uhlí
GAU	granulované aktivní uhlí
HCH	insekticid
CHKO	chráněná krajinná oblast
MAX	maximální hodnota
MCPA	herbucid
MIN	minimální hodnota
MZD	ministerstvo zdravotnictví
NAP	národní akční plán
NEK	normy environmentální kvality
NEK-RP	norma environmentální kvality vyjádřená jako celoroční průměrná hodnota

NEK-NPK	norma environmentální kvality vyjádřená jako nejvyšší přípustná hodnota
NMH	nejvyšší mezní hodnota
NSPZL	nesteroidní protizánětlivá léčiva
NV	nařízení vlády
OH	hydroxilový radikál
PAU	práškové aktivní uhlí
pH	záporně vzatý dekadický logaritmus vodíkových iontů
PL	pesticidní látky
PLC	pesticidní látky celkem
PPCPs	pharmaceutical and personal care products – látky používané pro osobní péči
SR	Slovenská republika
SZÚ	Státní zdravotní ústav
TCMTB	Thiazol, zástupce mořidel
UV	ultrafialové záření
UV-A	záření blížící se slunečnímu světlu
UPLC-MS	tandemový hmotnostní spektrometr typu trojtý kvadrupól
ÚKZÚZ	ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský
VUT	Vysoké učení technické
VUV	10% sluneční záření

SEZNAM PŘÍLOH

1. Protokol o zkoušce č. PR1786252, str.2
2. Příloha protokolu č. PR1786252, str.1

SUMMARY

The diploma thesis deals with micropollutants in drinking water sources and their subsequent removal. Over the last few years, various harmful substances have been investigated in the water are called pollutants. Because they occur at relatively low concentrations, we call it is micropotutants. Even though these substances occur in lower concentrations, they can cause great harm to the environment, eg fish and other aquatic animals. For humans, such concentrations are not so influential so far, but in the future, it would be advisable to address this issue. It is up to us whether we want to drink water that can harm us or whether we want to find a solution for eating better water. Here are mainly pesticides and pharmaceuticals. The most common reader is familiar with the most common pesticides occurring in water and their consumption. Drugs are described in a similar context. Therefore, three treatment stages are being developed for sewage treatment plants and water treatment plants, which serve for the so-called water treatment, ie the removal of micro-pollutants. The third treatment stage includes, for example, sorption on activated carbon, ozonisation or some membrane process. The construction of another treatment grade will be reflected in the price of water. It also depends on what process is designed. It is important that water is treatment and that we drink pure water. In addition, there are practical studies on the occurrence, degradation and removal of micro-pollutants from water. Finally, the results of filtration of salicylic acid through adsorption materials are described. The experiment was carried out on two filter materials, namely Filtrasorb F100 activated charcoal and Bayoxide E33 grain filter material. Samples were taken at a given time in a more accurate way. After comparing the results, it was found that activated carbon removed the drug reliably and the second filter material was filtered off during filtration. The experiment was evaluated according to my assumption. The Bayoxide E33 filtration material has proven not to remove enough medication from water. It is possible that if the salicylic acid concentration in the model water was lower, the second filtration material would remove the drug from the water.

Příloha 1 - Protokol o zkoušce č. PR1786252



Protokol o zkoušce

Zakázka	: PR1786252	Datum vystavení	: 14.12.2017
Zákazník	: Daniela Šiblova	Laborator	: ALS Czech Republic, s.r.o.
Kontakt	: Daniela Šiblova	Kontakt	: Zákaznický servis
Adresa	: Kotvrdovice 299 679 07 Kotvrdovice Česká republika	Adresa	: Na Harfě 336/9 Praha 9 - Vysočany 190 00 Česká republika
E-mail	: 152264@vutbr.cz	E-mail	: customer.support@alsglobal.com
Telefon	: —	Telefon	: +420 226 226 228
Fax	: —	Fax	: +420 284 081 635
Projekt	: —	Stránka	: 1 z 2
Číslo objednávky	: —	Datum přijetí vzorků	: 5.12.2017
Číslo předávacího protokolu	: —	Číslo nabídky	: PR2017DANSI-CZ0001 (CZ-120-17-0000)
Místo odběru	: —	Datum zkoušky	: 5.12.2017 - 14.12.2017
Vzorkoval	: zákazník	Úroveň řízení kvality	: Standardní QC dle ALS ČR interních postupů

Poznámky

Bez písemného souhlasu laboratoře se nesmí protokol reprodukovat jinak, než celý.

Laborator prohlašuje, že výsledky zkoušek se týkají pouze vzorků, které jsou uvedeny na tomto protokolu.

Za správnost odpovídá

Jméno oprávněné osoby
Zdeněk Jirák

Pozice
Environmental Business Unit
Manager

ALS Czech Republic, s.r.o.
Na Harfě 336/9
190 00 Praha 9
DIČ: CZ 27407551



Datum vystavení : 14.12.2017
 Stránka : 2 z 2
 Zakázka : PR1786252
 Zakazník : Daniela Šiblová



Výsledky zkoušek

Matrice: PITNÁ VODA				Název vzorku			
				Identifikace vzorku			
				Datum odběru/čas odběru			
Parametr	Metoda	LOQ	Jednotka	Výsledek	NM	Výsledek	NM
				surová voda		AU t - 0,5 min	
				PR1786252-001		PR1786252-002	
				5.12.2017 00:00		5.12.2017 00:00	
				PR1786252-003			
				5.12.2017 00:00		5.12.2017 00:00	
ostatní příloha	I-ANNEX-LC	-	-	Výsledky v příloze.	--	Výsledky v příloze.	--

Matrice: PITNÁ VODA				Název vzorku			
				Identifikace vzorku			
				Datum odběru/čas odběru			
Parametr	Metoda	LOQ	Jednotka	Výsledek	NM	Výsledek	NM
				AU t - 2 min		AU t - 4 min	
				PR1786252-004		PR1786252-005	
				5.12.2017 00:00		5.12.2017 00:00	
				PR1786252-006			
				5.12.2017 00:00		5.12.2017 00:00	
ostatní příloha	I-ANNEX-LC	-	-	Výsledky v příloze.	--	Výsledky v příloze.	--

Matrice: PITNÁ VODA				Název vzorku			
				Identifikace vzorku			
				Datum odběru/čas odběru			
Parametr	Metoda	LOQ	Jednotka	Výsledek	NM	Výsledek	NM
				E33 t - 1 min		E33 t - 2 min	
				PR1786252-007		PR1786252-008	
				5.12.2017 00:00		5.12.2017 00:00	
				PR1786252-009			
				5.12.2017 00:00		5.12.2017 00:00	
ostatní příloha	I-ANNEX-LC	-	-	Výsledky v příloze.	--	Výsledky v příloze.	--

Pokud zákazník neuvede datum a čas odběru vzorků, laboratoř uvede jako datum odběru datum přijetí vzorku do laboratoře a je uvedeno v závorce. Pokud je čas vzorkování uveden 0:00 znamená to, že zákazník uvedl pouze datum a neuvedl čas vzorkování. Nejistota je rozšířená nejistota měření odpovídající 95% intervalu spolehlivosti s koeficientem rozšíření k = 2.

Výsledek: LOQ = Mez stanovitelnosti; NM = Nejistota měření

Konec výsledkové části protokolu o zkoušce

Přehled zkušebních metod

Analytické metody	Popis metody
Místo provedení zkoušky: Na Hartě 336/9 Praha 9 - Vysočany Česká republika 190 00	
*I-ANNEX-LC	Výsledek nerutinní analýzy uveden v příloze

Symbol *** u metody značí neakreditovanou zkoušku laboratoře nebo subdodavatele. V případě, že laboratoř použila pro neakreditovanou nebo nestandardní matrici vzorku postup uvedený v akreditované metodě a vydává neakreditované výsledky, je tato skutečnost uvedena na titulní straně tohoto protokolu v oddílu „Poznámky“. Jsou-li na protokolu o zkoušce výsledky subdodávky, je místo provedení zkoušky mimo laboratoře ALS Czech Republic, s.r.o.

Způsob výpočtu sumačních parametrů je k dispozici na vyžádání v zákaznickém servisu.

Příloha 2 - Příloha protokolu č. PR178625



ALS Czech Republic, s.r.o.
Na Harfě 336/9
190 00 Praha 9 Czech Republic
T +420 226 226 228
E customer.support@alsglobal.com

Attachment no. 1 to the Test Report PR1786252

Issue Date : 14.12.2017
Pages : 1

Analytical Results

Matrix: Water

Salicylic acid

Sample	Client Sample 1	Sample Date	Units	LOR	Result
PR1786252/001	surová voda	5.12.2017 00:00	mg/L	0.01	659
PR1786252/002	AU t - 0,5 min.	5.12.2017 00:00	mg/L	0.01	< 0,01
PR1786252/003	AU t - 1 min.	5.12.2017 00:00	mg/L	0.01	< 0,01
PR1786252/004	AU t - 2 min.	5.12.2017 00:00	mg/L	0.01	< 0,01
PR1786252/005	AU t - 4 min.	5.12.2017 00:00	mg/L	0.01	< 0,01
PR1786252/006	E33 t - 0,5 min.	5.12.2017 00:00	mg/L	0.01	117
PR1786252/007	E33 t - 1 min.	5.12.2017 00:00	mg/L	0.01	233
PR1786252/008	E33 t - 2 min.	5.12.2017 00:00	mg/L	0.01	450
PR1786252/009	E33 t - 4 min.	5.12.2017 00:00	mg/L	0.01	494

The end of result part of the attachment to the Test Report

Brief Method Summaries: LC-MS/MS^{**}

A ^{**} symbol preceding any method indicates non-accredited test. In the case when a procedure belonging to an accredited method was used for non-accredited matrix, would apply that the reported results are non-accredited. Please refer to General Comment section on front page for information.