

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

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

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

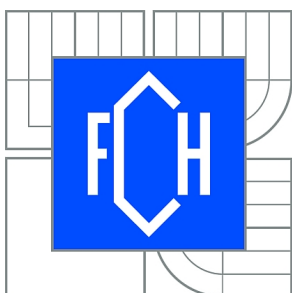
Bc. ZUZANA OLEJNÍČKOVÁ

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

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

ELIMINATION OF RESIDUES OF SPECIFIC ANTROPOGENIC ORGANIC CONTAMINANTS  
WITH HORMONAL ACTIVITIES OF WATER DURING DRINKING WATER TREATMENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. ZUZANA OLEJNÍČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. JAROSLAV MEGA, Ph.D.

BRNO 2011



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

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0512/2010</b>	Akademický rok: <b>2010/2011</b>
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	<b>Bc. Zuzana Olejníčková</b>	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	<b>RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.</b>	
Konzultanti:	doc. RNDr. Zdeněk Šimek, CSc.	

### Název diplomové práce:

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

### Zadání diplomové práce:

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

Testování účinnosti úpravy vody při eliminaci studovaných kontaminantů z uměle znečištěné vody v laboratorním měřítku.

### Termín odevzdání diplomové práce: 20.5.2011

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

-----  
Bc. Zuzana Olejníčková  
Student(ka)

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

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

V Brně, dne 15.1.2011

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

## **ABSTRAKT**

Předkládaná diplomová práce se zabývá problémem výskytu reziduí specifického antropogenního znečištění ve zdrojích pitné vody, s důrazem na možnosti odstranění těchto látek během úpravy vody na vodu pitnou. Pozornost byla zaměřena na dva estrogenní hormony – estradiol a ethinylestradiol. V laboratorním měřítku byla testována účinnost koagulace, adsorpce na aktivní uhlí a ozonace při eliminaci studovaných kontaminantů z uměle znečištěné vody.

## **ABSTRACT**

Submitted master's thesis is dealing with the problem of occurrence of residues of specific anthropogenic pollution of drinking water sources, with accent on possibilities of elimination of these compounds during drinking water treatment. There was pay attention to two estrogenic hormones – estradiol and ethinylestradiol. In laboratory scale there was tested efficiency of coagulation, activated carbon adsorption and ozonation in elimination of studied compounds from artificially contaminated water.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

znečištění zdrojů pitné vody, úprava vody, estradiol, ethinylestradiol

## **KEYWORDS**

contamination of drinking water sources, drinking water treatment, estradiol, ethinylestradiol

OLEJNÍČKOVÁ, Z. *Odstraňování reziduí specifického antropogenního znečištění vody organickými látkami s hormonálními účinky při úpravě na vodu pitnou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 73 s. Vedoucí diplomové práce RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....  
podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji doc. RNDr. Zdeňku Šimkovi, CSc., z Centra pro výzkum toxických látek v prostředí na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity za cenné odborné rady a nezištnou technickou pomoc. Vedoucímu diplomové práce, RNDr. Jaroslavu Megovi, Ph.D., děkuji za odborné rady a připomínky.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>8</b>
2.1	POŽADAVKY NA JAKOST PITNÉ VODY	8
2.2	ESTROGENNÍ HORMONY	8
2.3	VYBRANÉ ESTROGENNÍ HORMONY – ESTRADIOL A ETHINYLESTRADIOL	9
2.3.1	<i>Struktura a fyzikálně-chemické vlastnosti</i>	9
2.3.2	<i>Vliv na zdraví člověka a na životní prostředí</i>	11
2.3.2.1	Vliv na zdraví člověka	12
2.3.2.2	Vliv na životní prostředí	12
2.3.3	<i>Cesty vstupu do životního prostředí</i>	12
2.3.3.1	Přirozená tvorba v lidském těle a v těle zvířat	13
2.3.3.2	Léčiva	13
2.3.4	<i>Osud v životním prostředí</i>	13
2.3.4.1	Vodní ekosystém	13
2.3.4.2	Půdní ekosystém	14
2.3.5	<i>Metody analytického stanovení ve vodním prostředí</i>	14
2.3.5.1	Odběr vzorku	14
2.3.5.2	Extrakce analytů ze vzorku	14
2.3.5.3	Odstranění rušivých složek z extraktu	16
2.3.5.4	Analytická koncovka	16
2.3.6	<i>Kontaminace vodních ekosystémů</i>	20
2.3.6.1	Stav ve světě	20
2.3.6.2	Stav v České republice	23
2.3.7	<i>Odstranění při čištění odpadních vod</i>	24
2.3.8	<i>Odstranění při úpravě vody</i>	24
2.3.8.1	Čiření	25
2.3.8.2	Rychlofiltrace	30
2.3.8.3	Adsorpce	30
2.3.8.4	Oxidační procesy	37
2.3.8.5	Nanofiltrace	43
2.3.8.6	Souhrn	44
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>45</b>
3.1	POUŽITÉ PŘÍSTROJE, ZAŘÍZENÍ A MATERIÁL	45
3.2	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ROZTOKY	46
3.3	PRACOVNÍ POSTUPY	47
3.3.1	<i>Příprava roztoků standardů</i>	47
3.3.2	<i>Izolace analytů ze vzorku</i>	47
3.3.3	<i>Kvantifikace analytů</i>	47
3.3.3.1	Podmínky HPLC-UV-VIS analýzy	47
3.3.3.2	Podmínky HPLC-MS-MS analýzy	47
3.3.4	<i>Koagulace</i>	48
3.3.4.1	Surová voda	48
3.3.4.2	Metodika	48

3.3.4.3	Parametry koagulačního testu.....	49
3.3.5	Adsorpce na práškové aktivní uhlí .....	49
3.3.6	Ozonace.....	49
3.4	METODIKA ZPRACOVÁNÍ ANALYTICKÝCH DAT .....	49
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>51</b>
4.1	ANALYTICKÁ KONCOVKA .....	51
4.1.1	GC-FID na náplňové koloně.....	51
4.1.1.1	Podmínky analýzy .....	51
4.1.1.2	Optimalizace typu kolony.....	51
4.1.1.3	Optimalizace teploty kolony.....	51
4.1.1.4	Kalibrace a detekční limit.....	53
4.1.2	GC-FID na kapilární koloně.....	53
4.1.2.1	Podmínky analýzy .....	53
4.1.2.2	Kalibrace .....	54
4.1.3	HPLC-UV-VIS a HPLC-MS-MS .....	54
4.1.3.1	Kalibrace a detekční limit.....	54
4.1.3.2	Ukázky chromatogramů a absorpční spektra analytů .....	55
4.2	EXTRAKCE ANALYTŮ ZE VZORKU .....	57
4.3	KOAGULACE .....	57
4.4	ADSORPCE NA PRÁŠKOVÉ AKTIVNÍ UHLÍ.....	59
4.5	OZONACE.....	62
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>64</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>65</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....</b>	<b>70</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>73</b>

# 1 ÚVOD

Veškerý život na Zemi je vázán na vodu. Voda je nejvíce zastoupenou látkou uvnitř buněk (a to jak z hlediska hmotnosti, tak i z hlediska počtu molekul) a v organismu plní celou řadu nezastupitelných funkcí. Je rozpouštědlem, transportním médiem, tepelným vodičem i chemickým aktivátorem. Vodu je nezbytné neustále doplňovat, neboť některé základní životní pochody (u živočichů je to dýchání a vyměšování) vedou k jejímu vylučování z těla. U člověka trvá výměna vodního množství rovnající se váze celého jeho těla asi 4 týdny [1]. Protože člověk je nucen vodu přijímat každý den po celý svůj život, jsou na její kvalitu kladeny velké nároky. Pitná voda musí mít vyhovující organoleptické vlastnosti, nesmí obsahovat patogenní organismy, ani chemické látky poškozující zdraví [2].

Neustálé pokroky, jichž je dosahováno v instrumentální analytické chemii, umožňují sledovat stále nižší a nižší koncentrace látek. Ve vodních ekosystémech a dokonce i v pitné vodě tak byla odhalena přítomnost řady sloučenin, které díky své velmi nízké koncentraci (na úrovni  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ) byly dříve nezjistitelné a které vzhledem ke svým vlastnostem vzbuzují obavy z možných nežádoucích účinků na životní prostředí a lidské zdraví. Pokud budou tyto negativní účinky prokázány, lze očekávat legislativní omezení výskytu daných látek v pitné vodě. Tento krok by vyvolal nutnost najít technologický proces schopný dané látky z vody účinně odstranit. V současné době je v souvislosti s touto problematikou soustředěna velká pozornost na hormony a léčiva.

Předkládaná práce se zaměřuje na dva estrogenní hormony estradiol a ethinylestradiol. Cílem práce je na základě informací dostupných z literatury vypracovat literární rešerši týkající se výskytu těchto látek ve vodním ekosystému a možností jejich odstranění na úpravách vody (ÚV) a získané poznatky o možnostech odstranění experimentálně ověřit.



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Požadavky na jakost pitné vody

Pitná voda musí být zdravotně nezávadná. Za zdravotně nezávadnou se v České republice považuje voda, jejíž jakost vyhovuje požadavkům Vyhlášky č. 252/2004 Sb. [2]. Tato vyhláška stanovuje ukazatele jakosti, které je nutno u pitných vod stanovovat, a jejich limitní hodnoty.

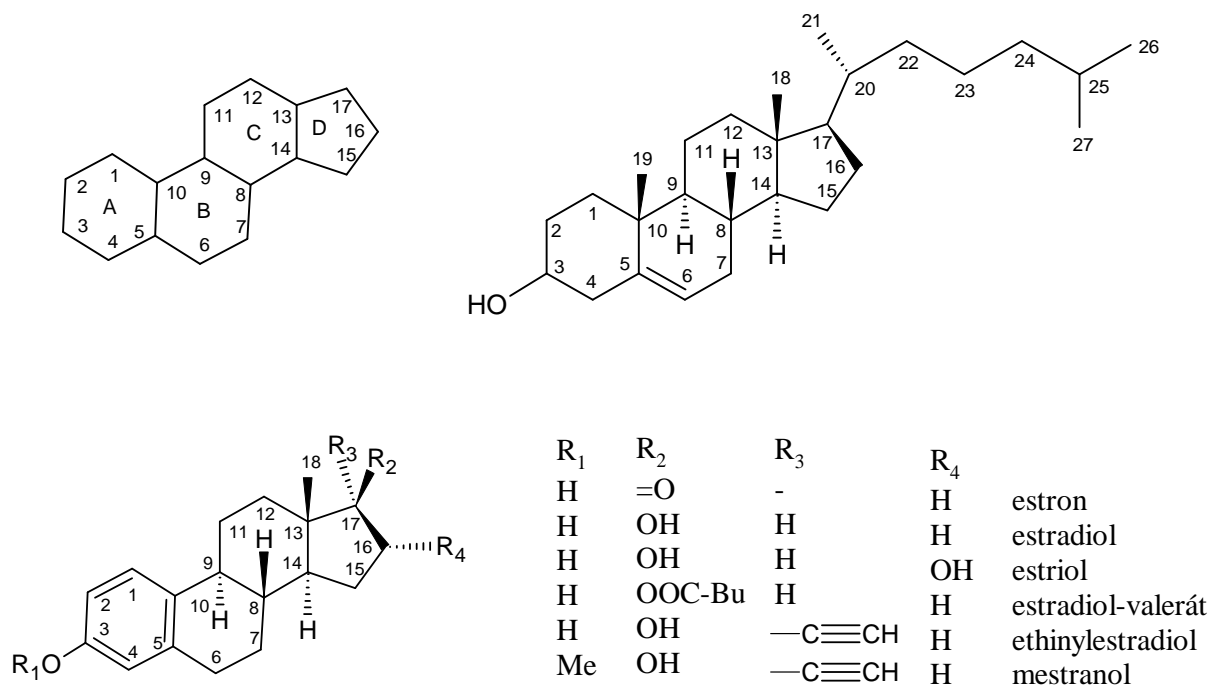
Ukazatele jakosti jsou ve vyhlášce rozděleny do 2 skupin – na mikrobiologické a biologické a na fyzikální, chemické a organoleptické. Nejobsáhlejší (pod)skupinou jsou chemické ukazatele. Mezi látky, jejichž výskyt je v pitné vodě omezen, patří organické látky (nespecifické organické látky, řada průmyslových chemikálií, pesticidy, polycyklické aromatické uhlovodíky, benzo[a]pyren a mikrocystin-LR), anorganické ionty (např. amonné kationty, dusičnany, dusitany, sírany), řada kovů a polokovů (např. kadmium, olovo, rtuť) a látky vnesené do vody při její úpravě (železo, hliník) nebo při ní vzniklé (trihalogenmethany). Mikrobiologické a biologické ukazatele omezují výskyt mikroorganismů a parazitů, které by mohly ohrozit lidské zdraví (např. enterokoky, *Escherichia coli*, koliformní bakterie). Fyzikální ukazatele zahrnují konduktivitu a pH, organoleptické ukazatele barvu, pach a chuť.

Vyhláška rozeznává dva typy limitních hodnot, a sice mezní hodnoty (MH) a nejvyšší mezní hodnoty (NMH). Zatímco překročení MH nepředstavuje akutní zdravotní riziko a nevylučuje použití vody jako pitné, u překročení NMH je tomu naopak.

### 2.2 Estrogenní hormony

Estrogeny jsou ženské (samičí) pohlavní hormony. Stimulují vývoj primárních i sekundárních ženských (samičích) pohlavních znaků a v dospělosti regulují menstruační (estrální) cyklus [3]. Estrogeny se váží na estrogenové receptory lokalizované v cytoplasmě. Využívají při tom fenolickou strukturu, která je součástí jejich molekuly a která je pro navázání nezbytná [4]. Primárním mechanismem jejich působení je syntéza enzymů nebo jiných bílkovin po tzv. genové aktivaci. Estrogeny se tvoří v těle žen (převážně ve vaječnících) i v těle mužů (nadledviny) [5] biotransformací cholesterolu a stejně jako on mají steroidní strukturu (jsou deriváty cyklopentanperhydrofenanthrenu [6]) [3]. Struktura cyklopentanperhydrofenanthrenu, cholesterolu a estrogenů se steroidní strukturou je uvedena na Obr. 1.

Rozlišujeme přírodní estrogeny, syntetické deriváty přírodních estrogenů, syntetické estrogeny [3], xenoestrogeny a fytoestrogeny [7]. Přírodní estrogeny jsou estrogeny vyprodukované v těle organismů. Patří mezi ně estron (E1 [7]), estradiol (E2 [7]) a estriol (E3 [7]) [3]. U žen v reprodukčním věku má největší význam estradiol, u žen po menopauze je dominantní estron [7]. Protože přírodní estrogeny se v organismu rychle odbourávají, byla pro medicínské účely syntetizována řada jejich stabilnějších derivátů, jako např. estradiol-valerát, 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2 [7]) a mestranol. Poslední tři jmenované skupiny estrogenů jsou látky nesteroidní struktury [3, 7]. Syntetické estrogeny mají okrajové využití v medicíně (např. fosfetrol) [3], xenoestrogeny zahrnují široké spektrum průmyslových chemikálií (alkylfenoly, halogenované bifenyly, bisfenol A, DDT, ftaláty a další) a fytoestrogeny se tvoří uvnitř rostlinných těl (např. kumestrol a genistein) [7].



Obr. 1: Vzorec cyklopentanperhydrofenanthrenu (nahore vlevo) [3], cholesterolu (nahore vpravo) a obecný vzorec estrogenů se steroidní strukturou (dole) [3, 7]

## 2.3 Vybrané estrogenní hormony – estradiol a ethinylestradiol

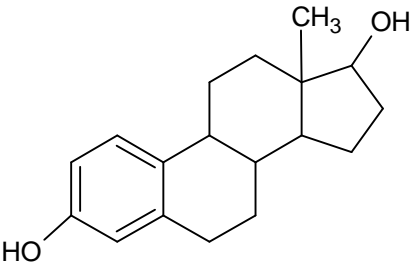
### 2.3.1 Struktura a fyzikálně-chemické vlastnosti

Tab. 1 a 2 podávají přehled fyzikálně-chemických vlastností E2 a EE2, mezi které patří:

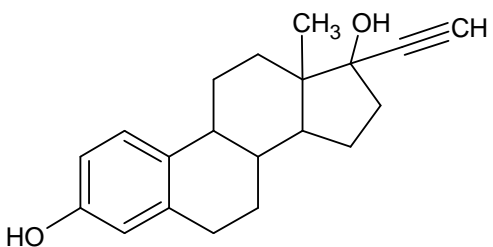
- **molární hmotnost  $M$ ,**
- **teplota tání,**
- **teplota varu,**
- **tlak nasycených par,**
- **Henryho konstanta  $H$ :** Henryho konstanta je vhodnou veličinou pro vyjádření rozpustnosti plynů v kapalinách (ve vodě) [8],
- **kyselá disociační konstanta  $K_a$ :** Na hodnotě  $K_a$  závisí, zda se sloučenina bude vyskytovat v neutrální nebo iontové formě. Chování těchto forem je odlišné. Hodnoty  $K_a$  jsou vyjadřovány ve formě záporného dekadického logaritmu  $pK_a$  [7],
- **rozdělovací koeficient oktanol-voda  $K_{OW}$ :** Lze z něj usuzovat na polaritu sloučeniny a tedy i na její rozpustnost ve vodě. Hodnoty  $K_{OW}$  se uvádějí ve formě dekadického logaritmu. Čím je  $\log K_{OW}$  menší, tím je látka polárnější. U silně polárních látek nabývá  $\log K_{OW}$  záporných hodnot [7],
- **rozpuštění ve vodě,**
- **rozpuštění v organických rozpouštědlech.**

Fyzikálně-chemické vlastnosti E2 a EE2 jsou podobné. Obě sloučeniny mají relativně vysokou molární hmotnost, nízký tlak nasycených par (jsou málo těkavé) a jsou málo rozpustné ve vodě.

Tab. 1: Struktura a fyzikálně-chemické vlastnosti estradiolu

		Zdroj
Zkratka	E2	[9]
Triviální název	estradiol, 17β-estradiol	[9]
CAS číslo	50-28-2	[9]
Strukturní vzorec		[9]
Sumární vzorec	$C_{18}H_{24}O_2$	[9]
Charakteristika	bílá až žlutá krystalická látka bez zápachu	[10]
$M$ ( $g \cdot mol^{-1}$ )	272,391	[9]
Teplota tání ( $^{\circ}C$ )	175–178,0	[9]
	178–179	[11]
	223	[12]
Teplota varu ( $^{\circ}C$ )	při teplotě varu se rozkládá	[10]
Tlak nasycených par (Pa)	$1,68 \cdot 10^{-6}$	[13]
$H$ ( $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ )	$3,69 \cdot 10^{-6}$	[13]
$pK_a$ (–)	10,4	[14]
$\log K_{ow}$ (–)	4,01	[15]
Rozpustnost ve vodě ( $mg \cdot l^{-1}$ )	13	[13]
	3,6	[16]
Dobrá rozpustnost	aceton, chloroform, 1,4-dioxan, diethylether, ethanol	[11]

Tab. 2: Struktura a fyzikálně-chemické vlastnosti ethinylestradiolu

		Zdroj
Zkratka	EE2	[9]
Triviální název	ethinylestradiol, 17 $\alpha$ -ethinylestradiol	[9]
CAS číslo	57-63-6	[9]
Strukturní vzorec		[9]
Sumární vzorec	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	[9]
Charakteristika	bílý až krémově bílý prášek bez zápachu	[10]
<i>M</i> (g·mol <sup>-1</sup> )	296,413	[9]
Teplota tání (°C)	182–183,0	[9]
	182–184	[11]
Teplota varu (°C)	–	–
Tlak nasycených par (Pa)	3,55·10 <sup>-7</sup>	[13]
H (Pa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	3,7·10 <sup>-7</sup>	[7]
	8,04·10 <sup>-7</sup>	[13]
p <i>K</i> <sub>a</sub> (–)	10,4	[14]
log <i>K</i> <sub>OW</sub> (–)	3,67	[15]
	4,2	[7]
Rozpustnost ve vodě (mg·l <sup>-1</sup> )	4,8	[13]
	11,3	[16]
	18,6	[7]
Dobrá rozpustnost	–	–

### 2.3.2 Vliv na zdraví člověka a na životní prostředí

Všechny hormony exogenního původu, jak syntetické, tak přírodní, mohou narušovat hormonální (endokrinní) systém člověka a živočichů, a to již ve velmi malých koncentracích [17]. Endokrinní systém je tvořen žlázami s vnitřní sekrecí a jimi produkoványými hormony. Řídí a ovlivňuje periferní tkáně a řadu funkcí organismu, jako je metabolismus, růst, reprodukce a podobně [3]. Exogenní látky, které mají schopnost ho narušovat, označujeme jako endokrinní disruptory [18].

E2 je z přírodních estrogenů nejúčinnější [4]. EE2 je ve srovnání s ním téměř dvojnásobně účinný (190 % účinnosti E2) [7].

### 2.3.2.1 Vliv na zdraví člověka

Obě sloučeniny jsou klasifikovány jako lidský karcinogen (IARC skupina 1) [19] a mohou mít teratogenní účinky. Rovněž zvyšují riziko abnormální krevní srážlivosti, která může způsobit infarkt myokardu, mozkovou mrtvici, plicní embolii nebo trombózu hlubokých žil [5].

E2 způsobuje u žen poruchy menstruačního cyklu [10], zvyšuje riziko karcinomu endometria a podle některých klinických studií i karcinomu mléčné žlázy a jater [4]. U mužů vede expozice E2 k dysfunkcím reprodukčního systému (drobná ztráta libida, problémy s erekcí, inhibice spermatogeneze, která může vést až k neplodnosti, zakrňování sekundárních pohlavních znaků) a k rozvoji onemocnění zvaného gynekomastie (zvětšení prsů u mužů [5]) [10].

Přestože při orální expozici E2 nebo EE2 z pitné vody je téměř veškeré jejich množství vstřebáno, jejich biodostupnost je v důsledku metabolizace výrazně nižší. Například u léku Estraderm TTS 100, který je určen k hormonální substituční léčbě a používá se ve formě transdermálních náplastí [20], byla zjištěna orální biodostupnost E2 menší než 1 % (počas rozpadu 1 hod) [7]. Orální biodostupnost EE2 se pohybuje mezi 40 až 45 % [21].

Biotransformace E2 začíná již ve sliznici tenkého střeva. Zde je E2 metabolizován na estron. Estron se krví dostává do jater a konjuguje s kyselinou sírovou za vzniku estron-3-sulfátu. Estron-3-sulfát je nejvýznamnějším cirkulujícím estrogenem v lidském těle, není však vzhledem k slabé vazbě na estrogenové receptory fyziologicky aktivní. Jeho metabolizace probíhá taktéž v játrech a to na estriol. Z těla je E2 vylučován zejména močí, ale také stolicí. Převládající vyměšovanou formou jsou glukuronidové nebo sulfátové konjugáty [4] estriolu [22]. Další vylučované formy zahrnují konjugovaný (rovněž s glukuronovou kyselinou nebo kyselinou sírovou) E2 a estron a malé množství neměněného E2 [4].

EE2 je metabolizován ve sliznici tenkého střeva a v játrech rovněž na glukuronidové a sulfátové konjugáty. Až 60 % jeho metabolitů se vylučuje močí, přibližně 30 % stolicí [21].

### 2.3.2.2 Vliv na životní prostředí

Negativní vliv E2 a EE2 na životní prostředí byl pozorován ve vodním ekosystému. Již koncentrace  $1 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  [15] těchto sloučenin způsobují feminizaci rybích samců. Tělo samců začne produkovat vitelogenin (VTG), bílkovinu vyskytující se za normálních podmínek v těle rybích samic v době dozrávání oocytů, a v jejich varlatech se začnou tvořit vajíčka [23]. U samců jelečka velkohlavého (*Pimephales promelas* [24]) vystavených EE2 v koncentraci  $4 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  byl zjištěn abnormální vývoj reprodukčního systému [25].

### 2.3.3 Cesty vstupu do životního prostředí

Cesty vstupu E2 a EE2 do životního prostředí zahrnují vypouštění nečištěných i vyčištěných odpadních vod do recipientu [22, 26–29] a splach nebo vsakování z půdy, na niž byl aplikován čistírenský kal [30] nebo zvířecí hnůj [31] nebo na niž se chová dobytek nebo koně [7]. Následující dvě kapitoly popisují zdroje těchto látek.

### 2.3.3.1 Přírozená tvorba v lidském těle a v těle zvířat

E2 se přirozeně vyskytuje v lidském těle a v těle zvířat. Ženy ho denně vyprodukují 35–500 µg v závislosti na fázi menstruačního cyklu (v těhotenství je toto množství ještě větší), muži 41–99 µg. Z těla je E2 vylučován v konjugované nebo nezměněné formě [7]. V Tab. 3 je uveden přehled typických koncentrací E2 v lidské moči.

Tab. 3: Typické koncentrace E2 v lidské moči, [7]

Populace	Koncentrace E2 v moči (µg·d <sup>-1</sup> )	
	min–max	průměr
muži (20–50 let)	0–6,3	1,5
ženy ve folikulární fázi menstruačního cyklu	6–14	8
těhotné ženy 1 týden před porodem	380–630	520
ženy po menopauze	0–1,4	0,3

### 2.3.3.2 Léčiva

Estrogenové přípravky obsahující synteticky vyrobený E2 se používají při hormonální substituční léčbě příznaků klimakteria (návaly horka, noční pocení, úzkostné stavy), k prevenci poruch spjatých s nedostatkem estrogenů u postmenopauzálních žen (atrofická vaginitida – zeslabování a vysychání vagíny, osteoporóza – řídnutí kostí, ateroskleróza – zužování tepen depozity tukových látek), k léčbě ženského hypogonadismu (nedostatečný vývoj vaječnicků), poruch menstruace s abnormálním krvácením z dělohy, některých typů rakoviny prsu a k léčbě rakoviny prostaty. Léčiva se podávají ve formě tablet, injekčních roztoků, transdermálních náplastí, podkožních implantátů nebo vaginálních krémů [5].

EE2 se nejčastěji používá jako součást perorálních antikoncepčních přípravků, v nichž se kombinuje spolu s gestageny [5]. Jeho emise jsou ve srovnání s E2 (přirozeným i syntetickým) obvykle více jak desetinásobně menší [29].

## 2.3.4 Osud v životním prostředí

Ze zdrojů vstupu se E2 a EE2 dostávají do vodního a půdního ekosystému. Z těchto ekosystémů jsou odstraňovány adsorpcí a abiotickou nebo biotickou degradací.

### 2.3.4.1 Vodní ekosystém

E2 a EE2 jsou hydrofobní a mají nízký tlak nasycených par (viz kapitolu 2.3.1). Tyto jejich vlastnosti jim ve vodním prostředí umožňují adsorpci na pevné částice, organickou hmotu (humínové kyseliny) a sedimenty [13]. Lai et al. [32] změřili adsorpční izotermu těchto sloučenin pro sediment a popsali ji Freundlichovou rovnicí (vysvětlení rovnice viz kapitolu 2.3.8.3). Parametry linearizované rovnice uvádí Tab. 4:

Tab. 4: Parametry Freundlichovy rovnice adsorpční izotermu E2 a EE2 pro sediment

Látka	1/n	logK
E2	0,67	1,56
EE2	0,83	1,72

Uvedené hodnoty a dobře zdokumentovaná přítomnost těchto látek v povrchové a podzemní vodě ukazují, že adsorpci podlehne pouze část z celkového množství. Další studie pro lepší pochopení adsorpčního chování těchto látek jsou nezbytné [22].

Obě sloučeniny podléhají ve vodním prostředí biodegradaci. Pro E2 byl zjištěn poločas biodegradačního rozpadu 3 až 27 dní, pro EE2 pak 46 dní [33].

V pitné vodě obsahující  $0,94 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  E2 bylo po 10 dnech zaznamenáno snížení jeho koncentrace o 39 % [11].

#### **2.3.4.2 Půdní ekosystém**

Degradace E2 a EE2 v půdě byla zkoumána v laboratorních podmínkách. Dané sloučeniny se lišily jednak rychlostí rozpadu, jednak jeho mechanismem. E2 se rozkládal výrazně rychleji. Zatímco jeho poločas rozpadu v půdě o teplotě  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  byl menší než 0,5 dne, poločas rozpadu EE2 v půdě o téže teplotě byl 3 dny (v půdě o teplotě  $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$  to bylo 7,7 dne). Mechanismem rozpadu E2 byla abiotická přeměna na estron, mechanismem rozpadu EE2 biodegradační proces [34, 35].

### **2.3.5 Metody analytického stanovení ve vodním prostředí**

Metody použitelné pro stanovení E2 a EE2 ve vodním prostředí musí splňovat dva základní předpoklady. Musí být dostatečně specifické na to, aby byly schopné rozeznat analyt ve složité matici, a musí být dostatečně citlivé na to, aby tento analyt byly schopny stanovit ve velmi nízkých koncentracích. Celá analýza se skládá z několika kroků. Těmito kroky jsou odběr vzorku, extrakce analytů ze vzorku, odstranění rušivých složek z extraktu a analytická koncovka [7].

#### **2.3.5.1 Odběr vzorku**

Vzorkování je prvním a rozhodujícím krokem analýzy. Chyby vzniklé při vzorkování již nelze napravit [7]. Vzorkování vod se v České republice řídí normou ČSN EN ISO 5667 (757051) – Jakost vod. Odběr vzorků.

#### **2.3.5.2 Extrakce analytů ze vzorku**

Pokud se analyty ve vzorku vyskytují v nízké koncentraci, je třeba provést jejich zakoncentrování, abychom se dostali nad detekční limit, popřípadě zvýšili spolehlivost stanovení. Zakoncentrování lze dosáhnout extrakčními metodami. Mezi další důvody použití extrakčních metod patří omezení nežádoucích interakcí matrice a převedení analytů z vodného prostředí do rozpouštědla vhodného pro analýzu [36].

Pro extrakci analytů z vodných vzorků lze využít extrakci do kapalné (extrakce kapalina-kapalina, liquid-liquid extraction, LLE) nebo do pevné fáze. Principem LLE je zachycení analytů ve vhodném rozpouštědle. Pro E2 a EE2 jsou to dichlormethan (DCM), hexan a aceton [37].

Principem extrakce do tuhé fáze je zachycení analytů na pevném sorbentu. Sorbent může být umístěn v extrakčních kolonkách nebo v extrakčních discích (extrakce na tuhou fázi, solid phase extraction, SPE), mohou jím být potažena vlákna (mikroextrakce na tuhou fázi, solid phase microextraction, SPME) nebo magnetická míchadélka (stir bar sorptive extraction, SBSE). Pro extrakci E2 a EE2 se využívají následující typy sorbentů:

### Extrakční kolonky

- HLB (hydrofilně-lipofilně vyvážený sorbent, hydrophilic lipophilic balanced sorbent) [38–40],
- C18 (silikagel s navázanými oktadecylovými řetězci) [41, 42],
- C18 EC (endkapovaný silikagel s navázanými oktadecylovými řetězci) [43],
- zesíťovaný poly(styren-divinylbenzen) [43],
- polydivinylbenzen [43].

### Extrakční disky

- SDB (styren-divinylbenzen) [44],
- C18 [45].

### Magnetická míchadélka

- PDMS (polydimethylsiloxan) [46].

Mezi rozpouštědla vhodná k eluci E2 a EE2 ze sorbentů patří methanol (MeOH) [45], jeho směs s vodou [44], s methyl-*terc*-butyletherem (MTBE) [38], s acetonitrilem (ACN) [44] nebo s diethyletherem [40], ACN [42] nebo jeho směs s vodou [43], aceton [45], ethylacetát [39] a DCM [41]. V Tab. 5 a 6 je uveden podrobný popis konkrétního příkladu extrakce s využitím kolonek HLB a extrakčních disků C18.

Tab. 5: Extrakce E2 a EE2 s využitím kolonek HLB, [38]

Typ vody	podzemní
	výtok z prasečí laguny
Analyty	E1, E2, EE2, E3
Objem vzorku (ml)	500
Úprava vzorku před extrakcí	–
Kondicionace	3 ml MTBE
	3 ml MeOH
	3 ml destilované vody
Přibližná rychlost prosávání vzorku (ml·min <sup>-1</sup> )	3
Odstranění koextraktů	3 ml 40% MeOH
	3 ml destilované vody
	2 ml směsi 10% MeOH-2% NH <sub>4</sub> OH
Doba prosávání vzduchem (hod)	1
Eluce	6 ml 10% MeOH v MTBE
Zakoncentrování/odpaření do sucha	N <sub>2</sub> , 40 °C

Tab. 6: Extrakce E2 a EE2 s využitím extrakčních disků C18, [45]

Typ vody	voda z ústí řeky
Analyty	E1, 17 $\alpha$ -estradiol, E2, EE2
Objem vzorku (ml)	2 000
Úprava vzorku před extrakcí	úprava pH na 7 za použití HCl nebo NaOH v koncentraci 1 mol·dm <sup>-3</sup>
Kondicionace	20 ml acetonu
	20 ml MeOH
	2x 10 ml ultračisté vody



Tab. 6: Extrakce E2 a EE2 s využitím extrakčních disků C18, [45] – pokračování

Přibližná rychlost prosávání vzorku ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )	–
Odstranění koextraktů	–
Doba prosávání vzduchem (hod)	nejméně 0,5
Eluce	5 ml acetonu
	15 ml MeOH
Zakoncentrování/odpaření do sucha	rotační vakuová odparka

### 2.3.5.3 Odstranění rušivých složek z extraktu

K odstranění složek rušících analýzu může dojít již během extrakce [7]. Pokud se tak nestane, je třeba do analýzy zařadit čistící krok (clean-up). Pro analýzu E2 a EE2 byla jako čistící metoda publikována SPE. Extrakt byl prosáván přes silikagel (Si) a následně přes silikagel s navázanými aminopropylovými skupinami ( $\text{NH}_2$ ) [45] nebo pouze přes  $\text{NH}_2$  [41].

### 2.3.5.4 Analytická koncovka

Nejčastější analytickou koncovkou při analýze environmentálních matric jsou vysokoúčinná kapalinová (high performance liquid chromatography, HPLC) a plynová chromatografie (gas chromatography, GC). V obou případech je k detekci velmi často využíváno hmotnostního detektoru (mass spectrometer, MS) [7].

### Vysokoúčinná kapalinová chromatografie

Pro analýzu E2 a EE2 se v kapalinové chromatografii využívá systému s obrácenými fázemi. Byly použity následující polární mobilní fáze:

- směs ACN s vodou v měnícím se objemovém poměru (gradientová eluce) [42, 43],
- směs ACN s vodou v konstantním objemovém poměru (isokratická eluce) 55:45 [40],
- směs 10% vodného roztoku amoniaku a ACN v konstantním objemovém poměru 60:40 [47]

a následující nepolární stacionární fáze:

- C18 [40, 42, 43],
- C8 (silikagel s navázaným oktylovým řetězcem) [47].

K detekci byl využit MS [42], tandemový hmotnostní (MS-MS) [43] a UV-VIS [40, 42, 47] detektor. V Tab. 7 je uveden podrobný popis konkrétního příkladu metody HPLC-UV-VIS.

Jak již bylo napsáno, pro analýzu environmentálních vzorků je výhodné použití MS. Při použití elektrospreje (electrospray ionization, ESI) nebo chemické ionizace za atmosférického tlaku (atmospheric pressure chemical ionization, APCI) jako iontového zdroje pro ionizaci steroidů se ovšem dosahuje relativně nízkých ionizačních účinností, a proto je v některých případech nutno využít derivatizačního činidla, které účinnost zvýší. Volba činidla závisí na typu iontového zdroje a jeho módu. Pro ESI v kladném módu ( $\text{ESI}^+$ ) se připravují kvarterní amoniové nebo pyridiniové soli nebo se do analytu zavádí aminoskupiny, pro ESI v záporném módu ( $\text{ESI}^-$ ) se do analytu zavádějí sulfonové nebo karboxylové skupiny, které snadno deprotonují. Pro APCI+ se využívá acetylace OH skupin přítomných v molekule steroidu

a pro APCI- se do analytu zavádějí pentafluorbenzylové skupiny [152]. Využití technik pracujících v záporném módu je zvláště výhodné, neboť dostatečně stabilní záporné ionty tvoří pouze omezený počet analytů. Tyto techniky jsou tedy vysoce selektivní a díky tomu dosahují nízkých detekčních limitů [48]. V Tab. 8 je uveden podrobný popis konkrétního příkladu MS-MS detekce s iontovým zdrojem pracujícím v záporném módu.

Tab. 7: Analýza E2 a EE2 metodou HPLC-UV-VIS, [40]

Typ vody	voda z nádrže
	říční voda
Analyty	E2, EE2, E1, diethylstilbestrol (DES)
Mobilní fáze	směs ACN s vodou s konstantním objemovým poměrem 55:45
Průtok mobilní fáze (ml·min <sup>-1</sup> )	0,5
Kolona	SunFire C18, 3,0 x 150 mm, 3,5 μm (Waters)
Teplota kolony (°C)	30
Objem nastříkovaného vzorku (μl)	50
λ (nm)	205 a 220

Tab. 8: Využití MS-MS při analýze E2 a EE2, [43]

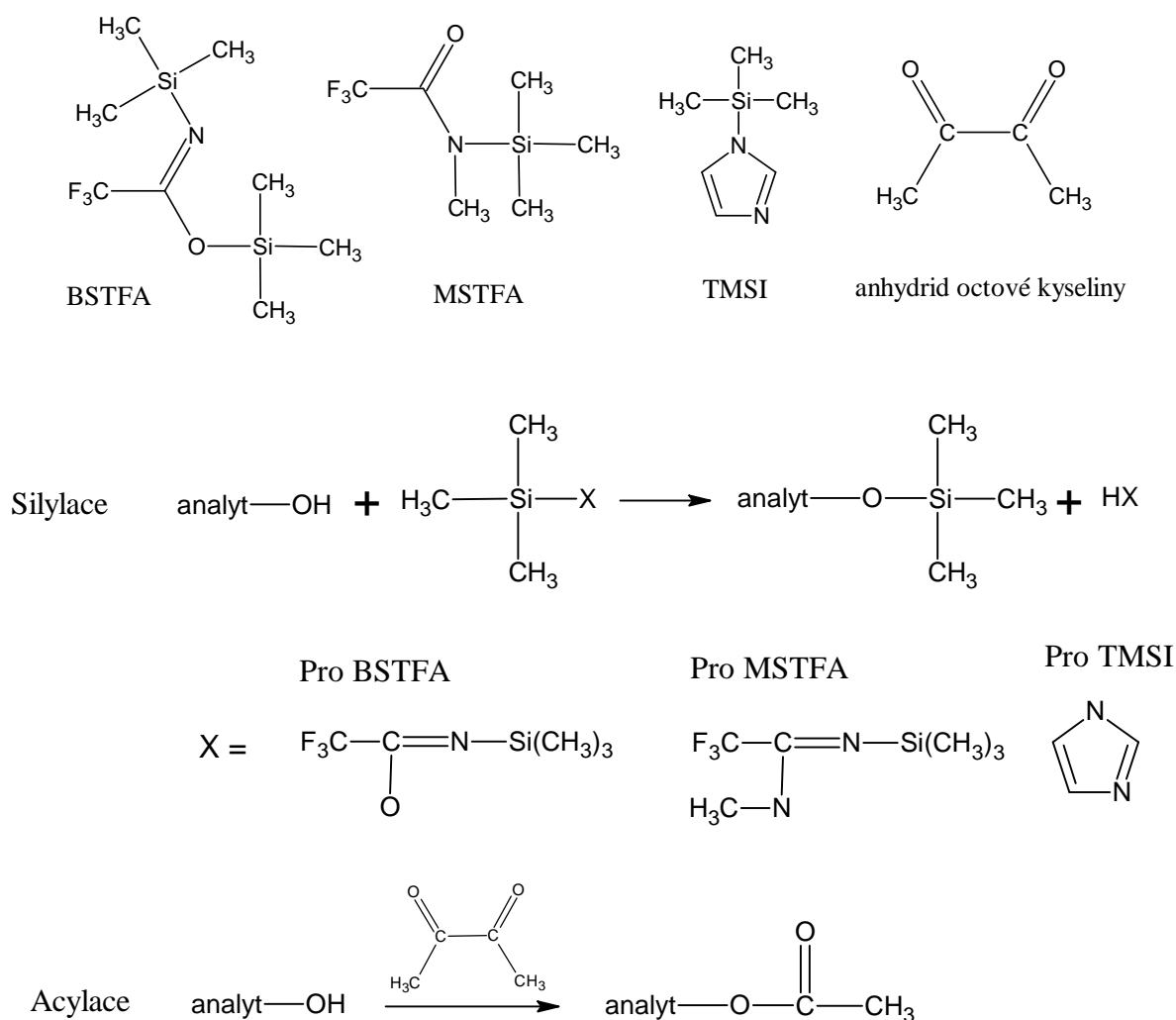
Typ vody	říční voda – zdroj pro úpravnu vody
	voda odebraná na ÚV v místě výstupu z jednotlivých úpravárenských technologií
Analyty	E1, estron-3-sulfát, E2, estradiol-17-glukoronid, estradiol-17-acetát, EE2, E3, DES
Iontový zdroj	ESI-
Teplota zdroje (°C)	150
Napětí na kapiláře (kV)	3
Zmlžovací plyn	N <sub>2</sub>
Průtok zmlžovacího plynu (l·hod <sup>-1</sup> )	60
Sušící plyn	N <sub>2</sub>
Průtok sušícího plynu (l·hod <sup>-1</sup> )	550
Teplota sušícího plynu (°C)	350
Analyzátor	trojitý kvadrupól
Napětí na vstupu do analyzátoru (V)	50
Kolizní plyn	Ar
Tlak kolizního plynu (Pa)	0,249
Kolizní energie (V)	E2: 45
	EE2: 40
Skenovací mód	SRM (selected reaction monitoring)
Kvantifikační SRM přechod (m/z)	E2: 271 → 145
	EE2: 295 → 145
Kvalifikační SRM přechod (m/z)	E2: 271 → 183
	EE2: 295 → 159

## Plynová chromatografie

Směs separovaná plynovou chromatografií musí být v plynném stavu, což ve svém důsledku znamená, že tato technika je vhodná zejm. pro těkavé nebo polotěkavé analyty. Lze ji použít i pro netěkavé látky, je však třeba u nich před nástřikem do chromatografu provést derivatizaci, která zvýší jejich těkavost [7]. Zvýšení těkavosti lze dosáhnout náhradou odštěpitelného vodíku v polárních skupinách (hydroxylová, thiolová nebo amino skupina) za silylovou (univerzální a nejoblíbenější je trimethylsilylová) [49] nebo acylovou skupinu [50]. E2 a EE2 obsahují ve své molekule dvě hydroxylové skupiny, které snižují jejich těkavost. Pro jejich derivatizaci lze využít následující činidla:

- **silylace:** *N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) obsahující 1 % trimethylchlorsilanu (TMCS) (katalyzátor) [39], *N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (MSTFA) [45], *N*-trimethylsilylimidazol (TMSI) – použit v kombinaci s pentafluorbenzylbromidem (PFBBR) pro současné zavedení pentafluorbenzylové skupiny [51],
- **acylace:** anhydrid octové kyseliny [46].

Struktura činidel a jejich reakce s analytem jsou zachyceny na Obr. 2.



Obr. 2: Derivatizační činidla pro GC a jejich reakce s analytem, upraveno podle [49, 50, 52]

Po derivatizaci lze E2 a EE2 stanovit na kolonách s mírně polární stacionární fází:

- 5% difenyl – 95% dimethylpolysiloxan: HP-5MS (Agilent Technologies, JW Scientific) [44, 51], HP-5 (Agilent Technologies, JW Scientific) [39], XTI-5 (Restek) [37], SPB-5 (Supelco) [53],
- 5% difenyl – 95% dimethylpolysilylen: DB-5MS (Agilent Technologies) [46, 54].

Jako detektor lze využít MS [37, 39, 44, 51], MS-MS [38] nebo plamenově ionizační detektor (flame ionization detector, FID) [53]. V Tab. 9 je uveden podrobný popis konkrétního příkladu analýzy E2 a EE2 metodou GC-FID.

U MS se pro E2 a EE2 využívá jako iontového zdroje elektronové ionizace (elektron ionization, EI) [39, 45, 46] a chemické ionizace v záporném módu (CI-) [44, 51]. Výhodou CI- je její vysoká selektivita, je však nutná derivatizace analytů [44]. Jako derivatizační činidlo lze použít pentafluorbenzoylchlorid [44] nebo 5% roztok PFBBr v acetonu (použit v kombinaci s TMSI pro současné zavedení trimethylsilylové skupiny) [51].

Tab. 9: Analýza E2 a EE2 metodou GC-FID, [53]

Typ vody	povrchová
Analyty	E2, 2,4-dichlorfenol, 4-propylfenol, 4- <i>terc</i> -butylfenol, 4-heptylfenol, 4-oktylfenol, methyl-4-hydroxybenzoát, pentachlorfenol, irgasan, bisfenol A
Derivatizace analytů	zavedení ethoxykarbonylové skupiny
Nosný plyn	He
Průtok nosného plynu (ml·min <sup>-1</sup> )	1
Mód nástřiku	bezděličový, s následným otevřením ventilu děliče po 1 min
Kolona	SPB-5, 30 m x 0,25 mm, 0,25 μm (Supelco)
Teplotní program	60 °C, drženo po dobu 0 min rychlostí 8 °C·min <sup>-1</sup> na 170 °C, drženo po dobu 0 min rychlostí 12 °C·min <sup>-1</sup> na 270 °C, drženo po dobu 12,95 min
Celková doba programu (min)	35
Teplota injektoru (°C)	250
Teplota detektoru (°C)	280

## 2.3.6 Kontaminace vodních ekosystémů

### 2.3.6.1 Stav ve světě

Tab. 10 shrnuje výskyt E2 a EE2 ve vodním prostředí. Tab. 11–14 podávají podrobnější informace o přítomnosti daných sloučenin v jednotlivých typech vod (od vyčištěné odpadní až po pitnou).

Tab. 10: Shrnutí výskytu E2 a EE2 v životním prostředí a v pitné vodě, [11, 13, 15, 22, 26–29, 55–57]

Matrice	c (ng·l <sup>-1</sup> )	
	E2	EE2
vyčištěná odpadní voda	0,3–64	0,759–42
povrchová a podzemní voda	0,11–66	0,04–27,4
voda využívaná pro úpravu na vodu pitnou	ND (0,8)–2,85	ND (0,55)
pitná voda	0,94–2,3	0,5– <1

c: koncentrace, ND: pod detekčním limitem

Tab. 11: Výskyt E2 a EE2 ve vyčištěné odpadní vodě

Lokalita	Kdy	<i>n</i>		<i>n</i> > LOD		<i>c</i> (ng·l <sup>-1</sup> )		Medián		Zdroj
		E2	EE2	E2	EE2	E2	EE2	E2	EE2	
čistírny OV, Itálie	10/99–03/00	30	30	–	–	0,44–3,3	ND–1,7	1,0	0,45	[22]
čistírny OV, Německo	11/97	16	16	8	9	ND (1)–3	ND (1)–15	< 0,1	1	[26]
čistírny OV, Německo	05–10/00	16	16	–	–	< 0,15–5,2	< 0,1–8,9	0,4	0,7	[22]
čistírny OV, Nizozemí	10/97, 12/97	6	6	–	–	< 0,1–5,0	< 0,2–7,5	ND	ND	[22]
čistírna OV (3 500 lidí), Švédsko	rok zveřejnění studie 1999	–	–	–	–	1,1	4,5	–	–	[27]
čistírny OV, Velká Británie	05/95–01/96	21	21	–	–	2,7–48	ND–7	6,9	ND	[22]
čistírny OV, Kanada	11/97	10	10	8	9	ND (1)–64	ND (1)–42	6	9	[26]
čistírny OV, USA	05/97, 10/97	5	5	–	–	0,477–3,66	ND–0,759	0,9	0,248	[22]
čistírny OV, Japonsko	07/98–03/99, léto	27	27	–	–	3,2–55	–	14	–	[22]
	07/98–03/99, podzim	27	27	–	–	ND–43	–	13	–	
	07/98–03/99, zima	27	27	–	–	0,3–30	–	14	–	
čistírny OV, Jeju Island a provincie South Jeolla, Jižní Korea	rok zveřejnění studie 2007	7	7	0	1	< 0,1	1,3	–	–	[28]
čistírna OV Nei-Hu, Taipei, Tchaj-wan	07–11 2004	10	10	8	10	4,50–44,5	2,25–37,9	17,8	17,1	[29]

*c*: koncentrace, LOD: mez detekce (limit of detection), *n*: počet vzorků, OV: odpadní voda

Tab. 12: Výskyt E2 a EE2 v povrchových a podzemních vodách

Lokalita	Kdy	n		n > LOD		c (ng·l <sup>-1</sup> )		Medián		Zdroj
		E2	EE2	E2	EE2	E2	EE2	E2	EE2	
přítoky jezera Maggiore, Itálie	02–04 2006	–	–	–	–	ND (0,1)–0,9	ND (0,1)	–	–	[55]
řeka Tibera, Itálie	rok zveřejnění studie 2000	–	–	–	–	0,11	0,04	–	–	[22]
11 lokalit pobřežních vod a ústí řek do moře, Nizozemí	rok zveřejnění studie 1999	–	–	–	–	< 0,3–5,5	< 0,1–4,3	< 0,3	< 0,1	[22]
povrchová voda, Nizozemí	rok zveřejnění studie 2007	–	–	–	–	1,0 <sup>a</sup>	0,4 <sup>a</sup>	–	–	[15]
povrchová voda, Vlámsko, Belgie		–	–	–	–	2,3 <sup>a</sup>	–	–	–	
řeky, Německo	rok zveřejnění studie 2001	–	–	–	–	0,15–3,6	0,10–5,1	0,3	0,4	[22]
ústí řeky Acushnet do mořské zátoky Buzzards Bay, Massachusetts, USA	17. 8. 2003	–	–	–	–	0,56	3,01	–	–	[56]
	5. 9. 2003	–	–	–	–	0,83	4,67	–	–	
řeka Lamire, Wyoming, USA	08 2007	–	–	–	–	11,7	–	–	–	[57]
krasové vodonosné vrstvy, severozápad Arkansasu, USA	rok zveřejnění studie 2001	–	–	–	–	6–66 <sup>b</sup>	–	–	–	[22]
109 hlavních řek, Japonsko	léto	–	–	–	–	< LOD–27	–	2,1 <sup>c</sup>	–	[22]
	podzim									
řeka Dan-Shui River, Taipei, Tchaj-wan <sup>d</sup>	06–09 2004	10	10	10	8	1,40–33,9	7,53–27,4	14,5	14,1	[29]

a: maximální koncentrace, b: vysoká kontaminace způsobena aplikací drůbežního a dobytčího hnoje na půdu, c: aritmetický průměr, d: vypouštění nevyčištěný odpadních vod z domácností a z chovu dobytka

Tab. 13: Výskyt E2 a EE2 ve vodě využívané k úpravě na vodu pitnou

Lokalita	Kdy	n		n > LOD		c (ng·l <sup>-1</sup> )		Medián		Zdroj
		E2	EE2	E2	EE2	E2	EE2	E2	EE2	
řeka Sian Dian Chang-Hsing ÚV, Taipei, Tchaj-wan	rok zveřejnění studie 2007	3	3	–	–	ND (0,8)–2,85	ND (0,55)	–	–	[29]

Tab. 14: Výskyt E2 a EE2 v pitné vodě

Kde	Kdy	n		n > LOD		c (ng·l <sup>-1</sup> )		Medián		Zdroj
		E2	EE2	E2	EE2	E2	EE2	E2	EE2	
EU	rok zveřejnění studie 2007	–	–	–	–	2,3 <sup>a</sup>	< 1 <sup>a</sup>	–	–	[15]
–	rok zveřejnění studie 2006	–	–	–	–	2,1	0,5	–	–	[13]
–	rok zveřejnění studie 1977	–	–	–	–	až 0,94	–	–	–	[11]

a: maximální koncentrace

### 2.3.6.2 Stav v České republice

V České republice byla sledována přítomnost E2 a EE2 po celé délce toku Vltavy [40] a na území města Brna (Brněnská přehrada, řeky Svratka a Svitava) [30]. Výsledky těchto studií jsou uvedeny v Tab. 15:

Tab. 15: Přítomnost E2 a EE2 ve Vltavě, Brněnské přehradě a v řekách Svratce a Svitavě, [30, 40]

Lokalita	Hloubka odběru (mm)	Kdy	n		c (ng·l <sup>-1</sup> )		Zdroj	
			E2	EE2	E2	EE2		
Brno	300	11/07–01/08	nejméně 2			7,25	31,25	145
						6,05	5,90	
						8,88	9,90	
						19,87	25,00	
						25,20	26,45	
						64,03	209,34	
						7,75	8,20	
Praha	Vltava, Jarov (nad vtokem Berounky, 3 km před Prahou)					< LOD		154
	Vltava, Zbraslav					< LOD		
	Berounka, vtok do Vltavy					4,6		
	Libušský potok, vtok do Vltavy					8,8		
	Lhotský potok, vtok do Vltavy					< LOD		
	Slivenský potok, vtok do Vltavy					4,6		
	Zátišský potok, vtok do Vltavy					< LOD		
	Kunratický potok, pod Tomayerovou nemocnicí					< LOD		
	Kumatický potok, vtok do Vltavy					< LOD		
	Dalejský potok, Hlubočepy					1,6		
	Vltava, Veslařský ostrov					3,8		



Tab. 15: Přítomnost E2 a EE2 ve Vltavě, Brněnské přehradě a v řekách Svatce a Svitavě, [30, 40] – pokračování

Vltava, upravená voda v Podolské vodárně	2,6
Botič, soutok s Vltavou	6,5
Brusnice, pramen u kláštera sv. Markéty	2,6
Rokytka, pravobřežní přítok Vltavy po proudu z ČOV	< LOD
Uhříněves, filtrovaný výtok z ČOV do Dubeckého potoka a potom do Rokytky	344,9
Rokytka, Kylevský rybník v Praze	3
Rokytka, vtok do Vltavy	1,8
vtok z kanalizace do centrální ČOV, Císařský ostrov v Troji	466
centrální ČOV, Císařský ostrov v Troji, první výpusť do Vltavy	100
centrální ČOV, Císařský ostrov v Troji, druhá výpusť do Vltavy	79
centrální ČOV, Císařský ostrov v Troji, třetí výpusť do Vltavy	72,4
Šárecký potok, vtok do Vltavy	< LOD
Dolní Chabry, filtrovaný výtok z ČOV do Dražanského potoka a potom do Vltavy	77,9
Dolní Chabry, nefiltrovaný výtok z ČOV do Dražanského potoka a potom do Vltavy	51,1
Sedlec, filtrovaný výtok z ČOV do Vltavy	291
Sedlec, nefiltrovaný výtok z ČOV do Vltavy	283
Únětický potok, vtok do Vltavy	< LOD
Vltava, Roztoky (za centrální ČOV)	1,3
Vltava, Kralupy (15 km za Prahou)	3,4
Želivka, vtok surové vody	2,4
Želivka, voda po úpravě	2,3
Káraný, směsná voda po úpravě	< LOD

### 2.3.7 Odstranění při čištění odpadních vod

Míra odstranění E2 a EE2 při čištění odpadních vod je poměrně vysoká (velká část se zachytí v čistírenském kalu). Malé (ale významné) množství těchto látek nicméně projde do recipientu [30]. Například evropské čistírny odpadních vod (ČOV) používající 14hod hydraulickou dobu zdržení v aktivační nádrži jsou schopny odstranit asi 85 % E2 [33].

Koncentrace E2 a EE2 na odtoku z ČOV se významně liší případ od případu, neboť závisí na složení přítoku, podnebí a provozních podmínkách čistírny [29]. Paradoxně se v mnoha případech stává, že je tato koncentrace mnohem vyšší nežli koncentrace na přítoku. Vysvětlením je enzymatická ( $\beta$ -glukoronidové a arylsulfátové enzymy) transformace biologicky neaktivních konjugovaných estrogenů na volnou formu [13].

### 2.3.8 Odstranění při úpravě vody

Při úpravě vody se využívá jak podzemních, tak povrchových vod. Tyto dva druhy vod se diametrálně liší svou kvalitou, v důsledku čehož i postup jejich úpravy je rozdílný. Přítomnost organických látek v podzemních vodách je ojedinělá [58], proto v následujících kapitolách bude věnována pozornost technologiím využívaným při odstraňování organických látek z povrchových vod.

Organické látky se ve vodě sorbují na suspenzi nebo se vyskytují v rozpuštěné formě. Hrubé suspenze se odstraňují sedimentací, jemnější suspenze sedimentací a filtrací a velmi jemné suspenze čířením. Rozpuštěné organické látky se odstraňují převážně sorpcí, oxidací a biologickými procesy [59]. Využit lze rovněž membránových procesů [15]. Na následujících stranách bude s využitím dostupných informací z literatury rozebrána schopnost těchto jednotlivých procesů odstranit E2 a EE2. Pro názornost jsem účinnosti odstranění rozdělila na nízké (procentuální úbytek látky je menší než 25 %), střední (procentuální úbytek látky se pohybuje mezi 25 a 75 %) a vysoké (procentuální úbytek látky je vyšší než 75 %).

### **2.3.8.1 Číření**

Číření se používá k odstraňování jemných suspenzí z vody. Suspendované částice obsažené v upravované vodě se shlukují s koloidními částicemi přidaného chemického činidla (koagulantu). Vytvořené shluky lze pak z vody odstranit mechanickými způsoby – sedimentací, filtrací a flotací. Mezi nejběžněji používané koagulanty patří železité a hlinité soli (chloridy, sírany) [58].

Účinnost číření závisí na rozpustnosti kontaminantu ve vodě. Čířením je možné dobře odstranit zejména látky ve vodě hůře rozpustné (vysoké hodnoty  $\log K_{ow}$ ) [60].

Účinnost odstranění E2 a EE2 čířením byla ověřena v laboratorním [13, 29] a čtvrtprovozním [60] měřítku. Vyzkoušeny byly jak železité, tak hlinité koagulanty. Obě sloučeniny byly odstraněny vždy pouze s nízkou účinností, pouze Chenu et al. [29] se podařilo dosáhnout střední účinnosti (u E2 až 52,1 % a u EE2 až 27,1 %). Tab. 16–19 podávají podrobné informace o těchto pokusech.

Tab. 16: Koagulace – vstupní voda I

Metoda	Odkaz	Typ vody	Charakteristika	HK (mg·l <sup>-1</sup> )	DOC (mg·l <sup>-1</sup> )	A <sub>254</sub> (-)	SUVA (l·mg <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup> )	
A	A1	[13]	modelová	deionizovaná voda + HK	10,2	5,5	0,605	–
	A2							
B	B1	[29]	surová pro ÚV Chang-Hsing (Taipei, Tchaj-wan)	řeka Sin-Dian, do níž jsou vypouštěny nevycházené odpadní vody z domácností a z chovu dobytka	–	–	–	–
	B2							
C	C1	[60]	modelová	nanočistá voda + NOM izolovaná z řeky Suwannee (USA) + NaHCO <sub>3</sub> v koncentraci 1 mmol·dm <sup>-3</sup> jako pufr	–	4,0	0,192	4,8
	C2							
	C3		surová pro ÚV	–		3,0	0,048	1,6
	C4		(řeka Colorado, jezero Mead, USA)					
	C5		surová pro ÚV	–		3,5	0,08	2,3
	C6		(řeka Ohio, blízko Louisville, USA)					
	C7		surová pro ÚV	–		3,5	0,09	2,6
C8	(řeka Passaic, blízko Totowa, USA)							

A<sub>254</sub>: absorpance při 254 nm, DOC: rozpuštěný organický uhlík (dissolved organic carbon), HK: huminové kyseliny, NOM: přírodní organická hmota (natural organic matter), SUVA: specifická UV absorpance při 254 nm

Tab. 17: Koagulace – vstupní voda II

Metoda	Odkaz	$t$ (°C)	pH (–)	KNK <sub>4,5</sub> (mmol·l <sup>-1</sup> )	Tvrđost (mmol·l <sup>-1</sup> )	$\kappa$ (mS·m <sup>-1</sup> )	Zákal (NTU)	Úprava	Naspikované analyty				
									Typ	Počet	$c_i$ (ng·l <sup>-1</sup> )		
A	A1 A2	[13]	20 ± 2	6,8–7,2	–	–	–	3,5	–	estrogeny	6	1 000	
B	B1 B2	[29]	–	–	–	–	–	–	filtrace umělé znečištění	E1, E2, EE2, E3		100, 500	
C	C1	[60]	–	7,5	< 0,2	0	16,7	–	umělé znečištění	EDC, PPCP	49	max. 250	
	C2			8,2	2,8	6,14	11,00				62		
	C3			7,9	2,56	2,06	3,38				65		
	C4			6,8	0,76	1,6	4,07				62		30–150 E2 ≈ 95 EE2 ≈ 100
	C5												
	C6												
	C7												
	C8												

$c_i$ : výsledná koncentrace každého jednotlivého analytu, KNK<sub>4,5</sub>: celková kyselinová neutralizační kapacita,  $t$ : teplota,  $\kappa$ : konduktivita

Tab. 18: Koagulace – provozní parametry

Metoda	Odkaz	M	V (l)	$c_0$ (ng·l <sup>-1</sup> )	Činidlo	D (mg·l <sup>-1</sup> )	pH <sub>0</sub> (-)	pH <sub>k</sub> (-)	KF		FF		UF	
									RM (min <sup>-1</sup> )	t (min)	RM (min <sup>-1</sup> )	t (min)	t (min)	
A	A1	[13]	L	-	1 000	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	12,2 Fe	-	-	110	1	25	15	20
	A2					PAC	5,4 Al							
B	B1	[29]	L	1	100	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	5	-	6,2–7,1	100	1	20	30	30
	B2													
C	C1	[60]	C	1,5	max. 250	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	13 Fe	8,5	-	100	1	30	20	60
	C2					Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·14H <sub>2</sub> O	6,3 Al	5,5						
	C3					FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9,8 Fe	8,2						
	C4					Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·14H <sub>2</sub> O	4,7 Al	8,2						
	C5					FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	11,4 Fe	7,9						
	C6					Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·14H <sub>2</sub> O	5,5 Al	5,5						
	C7				E2 ≈ 95	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	13,1 Fe	6,8						
	C8				EE2 ≈ 100	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·14H <sub>2</sub> O	6,3 Al	6,8						

C: čtvrtprovozní měřítko,  $c_0$ : koncentrace analytu na počátku procesu, D: dávka, FF: flokulační fáze, KF: koagulační fáze, L: laboratorní měřítko, M: měřítko, PAC: polyaluminium chlorid, pH<sub>0</sub>: pH na počátku procesu, pH<sub>k</sub>: konstantní pH během procesu, RM: rychlost míchání, t: doba trvání fáze, UF: usazovací fáze, V: množství vstupní vody

Tab. 19: Koagulace – účinnost a metoda stanovení analytů

Metoda	Odkaz	Účinnost								Analytická metoda		
		E2				EE2					Pozn. (ng·l <sup>-1</sup> )	
		<i>n</i>	$\eta$ (%)	SD (%)	$\eta$ (-)	<i>n</i>	$\eta$ (%)	SD (%)	$\eta$ (-)			
A	A1	[13]	–	16	–	nízká	–	4	–	nízká	SPE-GC-MS	–
	A2			16		nízká		21		nízká		
B	B1			52,1	4,1	střední	–	17,3	15,3	nízká	SPE-HPLC-MS-MS	LOD <sub>E2</sub> : 0,8 LOD <sub>EE2</sub> : 0,55
	B2			35,7	10,8	střední		27,1	7,9	střední		
C	C1	[29]	–	–	–	nízká		–	–	nízká	SPE- HPLC-MS-MS	MRL <sub>E2</sub> : 1 MRL <sub>EE2</sub> : 1
	C2			–		nízká		–		nízká		
	C3			–		nízká		–		nízká		
	C4			–		nízká		–		nízká		
	C5			–		nízká		–		nízká		
	C6			–		nízká		–		nízká		
	C7			–		nízká		–		nízká		
	C8			2		nízká		0		nízká		

MRL: minimum reporting level, SD: směrodatná odchylka (standard deviation)

### 2.3.8.2 Rychlofiltrace

Rychlofiltrace je separační proces používaný na ÚV, kdy voda prochází vrstvou zrnitého materiálu (nejčastěji písek, dále uhlí nebo aktivní uhlí) a látky se zachytávají v jeho celém objemu [58].

Účinnost odstranění E2 a EE2 rychlofiltrací byla ověřena v laboratorním měřítku Chenem et al. [29]. K pokusům byla použita voda z řeky Sin-Dian, která slouží jako zdroj vody pro úpravnu Chang-Hsing (Taipei, Tchaj-wan). Byla simulována činnost úpravy, takže voda byla nejprve zbavena mechanických nečistot filtrací a podrobena předchloraci a koagulaci. Před započítáním pokusů byly do takto upravené vody přidány zájmové sloučeniny (E1, E2, EE2, E3) v množství 100 (A1) a 500 ng·l<sup>-1</sup> (A2). Filtrační kolona o výšce 1,5 m a vnitřním průměru 10 mm byla naplněna štěrkem (velikost zrn 2–5 mm, výška vrstvy 0,3 m), pískem (velikost zrn 0,3–1,2 mm, výška vrstvy 0,51 m) a drceným antracitem (velikost zrn 0,6–2,4 mm, výška vrstvy 0,25 m). Voda protékala kolonou rychlostí 20 ml·min<sup>-1</sup>.

Procentuální úbytek jak E2, tak EE2 byl vysoký (viz Tab. 20). Počáteční koncentrace analytů neměla na rychlost eliminace vliv. Při bližším zkoumání mechanismu odstranění bylo upřesněno, že samotný písek dokáže zachytit z daného množství pouze necelých 50 %, kdežto u antracitu je to téměř 100 % (viz Tab. 21).

Tab. 20: Rychlofiltrace – účinnost

Metoda	Odkaz	Analyt	n	Účinnost		
				$\eta$ (%)	SD (%)	$\eta$ (-)
A1	[29]	E2	4	96,3	5,5	vysoká
		EE2		94,9	5,4	vysoká
A2		E2		98,7	1,0	vysoká
		EE2		98,4	1,7	vysoká

Tab. 21: Mechanismus odstranění E2 a EE2 rychlofiltrací, [29]

Filtrační sloupec	Náplň	Vstupní voda	Analyty	$c_0$ (ng·l <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)	SD (%)
1	300 mm filtračního štěrku 760 mm drceného antracitu	voda použitá v původním pokusu	E1 E2	100	97–98	1,9–2,6
2	300 mm filtračního štěrku 760 mm filtračního písku	voda použitá v původním pokusu	EE2 E3		34–46	5,4–6,3

n = 4

### 2.3.8.3 Adsorpce

Adsorpce je proces, při kterém se na povrchu pevné látky (adsorbentu) ponořené do roztoku samovolně zvyšuje koncentrace látek (adsorbátů) přítomných v tomto roztoku. V technologii vody se jako adsorbent nejčastěji používá aktivní uhlí, a to buď v granulované (GAU) nebo v práškové (PAU) formě [61].

Pro popis schopnosti látky adsorbovat se na granulované aktivní uhlí se používá průniková křivka. Průniková křivka je závislost relativní koncentrace ( $c/c_0$ ) na čase nebo proteklém objemu [62].

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

$$a = K \cdot c_r^{\frac{1}{n}}, \quad (1)$$

kde  $a$  je adsorbované množství (vyjadřuje úbytek adsorbátu za rovnovážného stavu mezi adsorbentem a adsorbátem vztažený na jednotku hmotnosti adsorbentu),  $K$  a  $n$  jsou konstanty závislé na parametrech adsorbentu a adsorbátu a  $c_r$  je rovnovážná koncentrace látky v roztoku [61]. Čím větší je hodnota parametru  $K$ , tím větší je adsorpční kapacita kontaminantu [7]. Linearizovaný tvar Freundlichovy rovnice izotermy:

$$\log a = \log K + \frac{1}{n} \log c_r \quad (2)$$

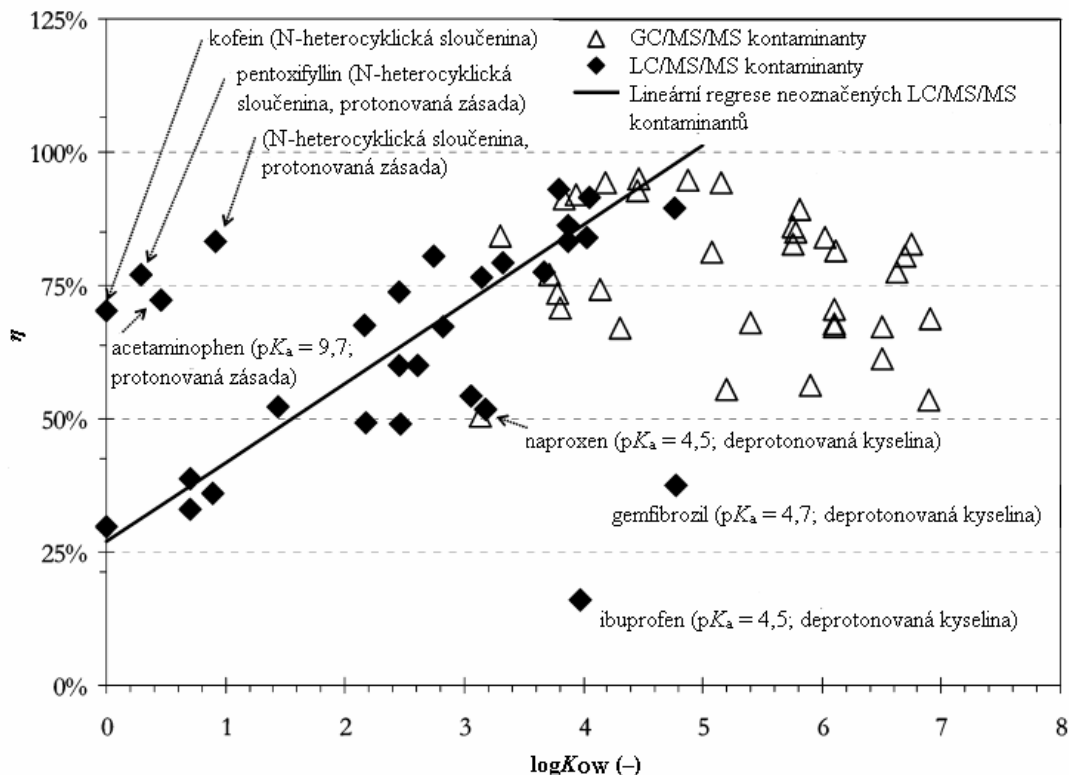
umožňuje zjištění hodnot parametrů  $K$  a  $1/n$  z experimentálních dat metodou lineární regrese [61].

Účinnost adsorpce závisí na polaritě a velikosti molekuly kontaminantu. Aktivní uhlí je nepolární a jako takové umožňuje adsorpci především nepolárních látek. Matematický popis vlivu polaritě kontaminantu (vyjádřené jako  $\log K_{OW}$ ) na účinnost jeho adsorpce na aktivní uhlí se pokusili definovat Westerhoff et al. [60]. Nejprve stanovili účinnost adsorpce pro 64 různých EDC a PPCP (včetně E2 a EE2) ve 4 různých typech vod při použití 5 mg·l<sup>-1</sup> PAU typu WPM (Carbon Calgon Corp., Pittsburgh, USA) a době kontaktu 4 hod. Poté vynesli do grafu průměrnou účinnost adsorpce ze všech 4 typů vod v závislosti na  $\log K_{OW}$  (viz Obr. 3). Z grafu bylo dobře patrné rozdílné chování méně polárních kontaminantů (během pokusu byly stanovovány plynovou chromatografií) a více polárních kontaminantů (během pokusu byly stanovovány kapalinovou chromatografií). Všechny méně polární kontaminanty vykázaly účinnost vyšší jak 50 %. Pro tuto skupinu kontaminantů nebylo možné závislost mezi danými parametry stanovit. Kontaminanty z druhé skupiny naopak vykázali dobře patrnou lineární závislost, definovanou následující rovnicí:

$$\eta = 0,15 \log K_{ow} + 0,27 \quad (R^2 = 0,88). \quad (3)$$

Z lineární regrese byly vyloučeny odlehlé hodnoty patřící kontaminantům v iontové formě (hodnoty  $\log K_{OW}$  byly stanoveny pouze pro neutrální formu) a kontaminantům obsahujícím dusíkaté heterocykly (existují pochybnosti o přesnosti předpovědi  $\log K_{OW}$  u takovýchto sloučenin).





Obr. 3: Matematický popis závislosti účinnosti adsorpce na  $\log K_{ow}$

Účinnost odstranění E2 a EE2 adsorpcí na granulované aktivní uhlí byla ověřena v laboratorních podmínkách [13], účinnost odstranění adsorpcí na práškové aktivní uhlí v laboratorním [13] a čtvrtprovozním [60] měřítku. Při pokusech ve čtvrtprovozním měřítku byly použity dva typy PAU, u nichž byla známa rozdílná schopnost sorbovat E2 a EE2. Ve všech případech bylo dosaženo vysoké účinnosti. V Tab. 22–25 jsou uvedeny podrobné informace o těchto pokusech.

Tab. 22: Adsorpce na aktivní uhlí – vstupní voda I

Metoda		Odkaz	Typ vody	Charakteristika	HK ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	DOC ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$A_{254}$ (-)	SUVA ( $\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ )
A	$A_{\text{GAU1}}$	[13]	modelová	deionizovaná voda + HK	10,2	5,5	0,605	–
	$A_{\text{PAU1}}$							
$B_{\text{PAU}}$	B1	[60]	modelová	nanočistá voda + NOM izolovaná z řeky Suwannee (USA) + $\text{NaHCO}_3$ v koncentraci $1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ jako pufr	–	4,0	0,192	4,8
	B2							
	B3		surová pro ÚV (řeka Colorado, jezero Mead, USA)	–		3,0	0,048	1,6
	B4							
	B5		surová pro ÚV (řeka Ohio, blízko Louisville, USA)	–		3,5	0,08	2,3
	B6							
	B7		surová pro ÚV (řeka Passaic, blízko Totowa, USA)	–		3,5	0,09	2,6
B8								

Tab. 23: Adsorpce na aktivní uhlí – vstupní voda II

Metoda	Odkaz	$t$ (°C)	pH	KNK <sub>4,5</sub> (mmol·l <sup>-1</sup> )	Tvrdość (mmol·l <sup>-1</sup> )	$\kappa$ (mS·m <sup>-1</sup> )	Zákal (NTU)	Úprava	Naspikované analyty									
									Typ	Počet	$c_i$ (ng·l <sup>-1</sup> )							
A	A <sub>GAU1</sub> A <sub>PAU1</sub>	[13]	20 ± 2	6,8–7,2	–	–	–	3,5	–	estrogeny	6	1 000						
B <sub>PAU</sub>	B1	[60]	–	7,5	< 0,2	0	1,67	–	filtrace (0,7 µm) umělé znečištění	EDC, PPCP	49	max. 250						
	B2																	
	B3																	
	B4																	
	B5												8,2	2,8	6,14	11,00	62	max. 250
	B6												7,9	2,56	2,06	3,38	65	18–191 E2: ≈ 140 EE2: ≈ 165
	B7												max. 250					
B8	6,8	0,76	1,6	4,07	62	max. 250												

Tab. 24: Adsorpce na aktivní uhlí – provozní parametry

Metoda		Odkaz	M	V (l)	$c_0$ ( $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Granulované aktivní uhlí						
						Hydraulické zatížení ( $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hod}^{-1}$ )		Výška náplně (mm)				
A	A <sub>GAU1</sub>	[13]	L	–	1 000	5–15		250				
						Práškové aktivní uhlí						
						Typ PAU		$D$ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Typ míchání	RM ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_m$ (hod)	$t_s$ (hod)
A	A <sub>PAU1</sub>	[13]	L	–	1 000	Gryfskand, Hajnówka, Polsko		25	třepání	–	4	–
B <sub>PAU</sub>	B1	[60]	C	–	max. 250	AC800 (Acticarb, Dunnellon, USA)		5	míchání	100	4	1
	B2				max. 250	WPM (Carbon Calgon Corp., Pittsburgh, USA)	1					
	B3						5					
	B4						20					
	B5						max. 250	WPM (Carbon Calgon Corp., Pittsburgh, USA)				
	B6				E2: $\approx 140$ EE2: $\approx 165$	AC800 (Acticarb, Dunnellon, USA)						
	B7				max. 250	WPM (Carbon Calgon Corp., Pittsburgh, USA)						
	B8				max. 250	WPM (Carbon Calgon Corp., Pittsburgh, USA)						

$t_m$ : doba míchání (kontaktní doba),  $t_s$ : doba usazování

Tab. 25: Adsorpce na aktivní uhlí – účinnost a metoda stanovní analytů

Metoda		Odkaz	Účinnost								Analytická metoda	
			E2				EE2					Pozn. (ng·l <sup>-1</sup> )
			<i>n</i>	$\eta$ (%)	SD (%)	$\eta$ (-)	<i>n</i>	$\eta$ (%)	SD (%)	$\eta$ (-)		
A	A <sub>PAU1</sub>	[13]	–	99,9	–	vysoká	–	100	–	vysoká	SPE-GC-MS	–
	A <sub>GAU2</sub>		–	100	–	vysoká	–	100	–	vysoká		
B <sub>PAU</sub>	B1	[60]	–	–	–	–	–	–	–	–	SPE-LC-MS-MS	MRL <sub>E2</sub> : 1 MRL <sub>EE2</sub> : 1
	B2			–		–						
	B3			84 <sup>a</sup>		vysoká		77 <sup>a</sup>		vysoká		
	B4			–		–		–		–		
	B5			84 <sup>a</sup>		vysoká		77 <sup>a</sup>		vysoká		
	B6			94		vysoká		88		vysoká		
	B7			84 <sup>a</sup>		vysoká		77 <sup>a</sup>		vysoká		
	B8			84 <sup>a</sup>		vysoká		77 <sup>a</sup>		vysoká		

a: průměrná účinnost odstranění E2/EE2 ve všech 4 typech vod při použití 5 mg·l<sup>-1</sup> WPM

#### 2.3.8.4 Oxidační procesy

Při oxidačních procesech vyvolaných chemickým činidlem dochází k chemické přeměně kontaminantů. Jako činidlo se při úpravě vody nejčastěji používají chlor, oxid chloričitý, chloramin a ozon. V prvních třech případech mluvíme o chloraci, v případě použití ozonu o ozonaci [7].

Účinnost oxidační reakce závisí na typu činidla a struktuře kontaminantu. Reaktivitu dané látky s daným činidlem můžeme vyjádřit pomocí rychlostní konstanty.

#### Chlorace

Chlor a oxid chloričitý jsou selektivní oxidační činidla, tzn. že reagují pouze s látkami určité struktury. Konkrétně se jedná o sloučeniny obsahující neprotonované aminoskupiny, aktivované aromatické systémy a funkční skupiny obsahující síru. Chloramin reaguje s většinou mikropolutantů neochotně [7].

E2 a EE2 obsahují ve své molekule fenolickou skupinu (aktivovaný aromatický systém) a splňují tak podmínku reakce s chlorem, příp. oxidem chloričitým. Základem oxidace fenolických sloučenin chlorem je reakce mezi kyselinou chlornou a deprotonovaným fenolátovým aniontem [60].

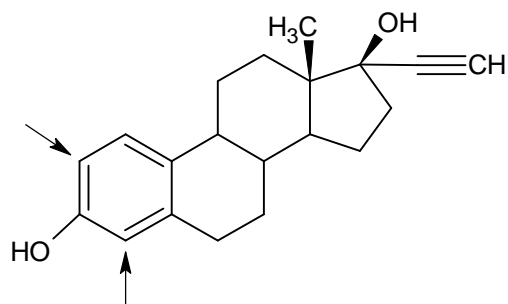
Účinnost oxidačního působení chloru a jeho sloučenin při odstraňování E2 a EE2 byla ověřena v laboratorním [29] a čtvrtprovozním [60] měřítku. Dosažené výsledky byly dosti rozdílné. Zatímco Chen et al. [29] dosáhli pouze střední účinnosti (maximální účinnost 39,5 % pro E2 a 44,0 % pro EE2), Westerhoff et al. [60] dosáhli pro oba analyty až 100% účinnosti odstranění.

#### Ozonace

Ozon může působit selektivně (přímá reakce) nebo neselektivně (nepřímá reakce). Selektivní oxidace je dána omezenou schopností molekulárního ozonu reagovat s různými sloučeninami [63]. Ozon přímo reaguje se stejnými typy sloučenin jako chlorační činidla a navíc se sloučeninami obsahujícími slabě aktivované aromatické systémy nebo dvojně vazby [7]. Neselektivní oxidace je vyvolána samovolným rozpadem ozonu. Jedná se o řetězovou reakci, která vede ke vzniku hydroxylových radikálů ( $\text{HO}\cdot$ ). Hydroxylové radikály působí jako neselektivní oxidační činidlo [63].

Hormony E2 a EE2 podmínku přímé reakce splňují, neboť obsahují fenolickou skupinu [64]. Reakční místa pro ozonaci jsou u obou hormonů stejná [64] (na Obr. 4 jsou znázorněna v molekule EE2) [7]. V souladu s touto skutečností nabývají jejich rychlostní konstanty vysokých hodnot (viz Tab. 26) [64, 65]. Na základě zjištění von Guntena, že s ozonem v dávce typicky používané na ÚV ochotně reagují látky, jejichž rychlostní konstanta ozonace je větší jak  $10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , se dá očekávat vhodnost ozonace pro odstranění E2 a EE2 [14].

Účinnost odstranění E2 a EE2 ozonací byla ověřena ve čtvrtprovozním [14, 60] a provozním [14] měřítku. Dávka ozonu se pohybovala od 1 do  $4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Ve všech případech bylo dosaženo vysoké účinnosti. Podrobné informace o těchto pokusech jsou uvedeny v Tab. 27–30.



Obr. 4: Reakční místa pro ozonaci v molekule EE2, [7]

Tab. 26: Rychlostní konstanty pro reakci E2 a EE2 s molekulárním ozonem a  $\cdot\text{OH}$  radikály

Kontaminant	$k_{\text{O}_3}$ ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Zdroj	$k_{\text{OH}}$ ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Zdroj
E2	$10^6$	20	[64]	$1,41\cdot 10^{10}$	–	[65]
EE2	$3\cdot 10^6$	20		$9,8(\pm 1,2)\cdot 10^9$	–	

$k_{\text{OH}}$ : rychlostní konstanta reakce s hydroxylovými radikály,  $k_{\text{O}_3}$ : rychlostní konstanta ozonace

Tab. 27: Oxidační procesy – vstupní voda I

Metoda	Odkaz	Typ vody	Charakteristika	HK ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	DOC ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$A_{254}$ (-)	SUVA ( $\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ )	
A <sub>Cl</sub>	[29]	surová pro ÚV Chang-Hsing (Taipei, Tchaj-wan)	řeka Sin-Dian, do níž jsou vypouštěny nevyčištěné odpadní vody z domácností a z chovu dobytka	-	-	-	-	
								A1
								A2
								A3
B	[60]	modelová	nanočistá voda + NOM izolovaná z řeky Suwannee (USA) + NaHCO <sub>3</sub> v koncentraci 1 mmol·dm <sup>-3</sup> jako pufr	-	4,0	0,192	4,8	
								B <sub>Cl</sub> 1
		B <sub>Cl</sub> 2						
		B <sub>O3</sub> 1						
		B <sub>Cl</sub> 3	surová pro ÚV (řeka Colorado, jezero Mead, USA)	-	3,0	0,048	1,6	
		B <sub>Cl</sub> 4						
		B <sub>O3</sub> 2	surová pro ÚV (řeka Ohio, blízko Louisville, USA)	-	3,5	0,08	2,3	
		B <sub>Cl</sub> 5						
		B <sub>Cl</sub> 6	surová pro ÚV (řeka Passaic, blízko Totowa, USA)	-	3,5	0,09	2,6	
		B <sub>O3</sub> 3						
B <sub>Cl</sub> 7								
B <sub>Cl</sub> 8								
B <sub>O3</sub> 4								
C <sub>O3</sub>	[14]	surová pro ÚV1 (provincie Quebec, Kanada)	povrchová voda	-	1,99 (nízký)	-	-	
		surová pro ÚV2 (provincie Quebec, Kanada)	povrchová voda		2,85 (střední)			
		surová pro ÚV1 (provincie Quebec, Kanada)	povrchová voda		1,99 (nízký)			
		surová pro ÚV2 (provincie Quebec, Kanada)	povrchová voda		2,85 (střední)			



Tab. 28: Oxidační procesy – vstupní voda II

Metoda	Odkaz	$t$ (°C)	pH	KNK <sub>4,5</sub> (mmol·l <sup>-1</sup> )	Tvrdost (mmol·l <sup>-1</sup> )	$\kappa$ (mS·m <sup>-1</sup> )	Úprava	Naspikované analyty		
								Typ	Počet	$c_i$ (ng·l <sup>-1</sup> )
A <sub>Cl</sub>	[29]	–	7,2–7,6	–	–	–	filtrace, umělé znečištění	E1, E2, EE2, E3	100, 500	
			A1							
			A2							
			A4							
B	[60]	–	7,5	< 0,2	0	1,67	filtrace ( $d = 0,7 \mu\text{m}$ ), umělé znečištění	EDC, PPCP	49	
			B <sub>Cl1</sub>							
			B <sub>Cl2</sub>							
			B <sub>Cl3</sub>							
			B <sub>Cl4</sub>							
			B <sub>Cl5</sub>							
			B <sub>Cl6</sub>							
			B <sub>Cl7</sub>							
			B <sub>Cl8</sub>							
			B <sub>Cl9</sub>							
C <sub>O3</sub>	[14]	–	–	1,6 (střední)	–	–	filtrace, umělé znečištění	steroidy, léčiva, pesticidy	16	
			C1							
			C2							
			C3							
C <sub>O3</sub>	[14]	–	–	0,18 (nízká)	–	–	voda z ÚV1 odebraná před ozonací	–	–	
			C4							
C <sub>O3</sub>	[14]	–	–	1,6 (střední)	–	–	voda z ÚV2 odebraná před ozonací	–	0	
			C4							

Tab. 29: Oxidační procesy – provozní parametry

Metoda	Odkaz	M	V (l)	$c_0$ (ng·l <sup>-1</sup> )	Činidlo	D (mg·l <sup>-1</sup> )	pH (-)	Chlorace												
								RM (min <sup>-1</sup> )	$t_m$ (min)	$t_k$ (hod)	Zhášeč		Zbytková $c_{Cl_2}$							
											Typ	$c$ (mg·l <sup>-1</sup> )	$t_z$ (hod)	$c$ (mg Cl <sub>2</sub> ·l <sup>-1</sup> )						
A <sub>Cl</sub>	A1	[8]	L	1	NaClO	1	-	110	10	-	-	-	-	-						
	A2														100					
	A3														500					
	A4														100					
B <sub>Cl</sub>	B1	[104]	C	1	NaClO	6,75 Cl <sub>2</sub>	7,5	-	-	< 168	žádný	-	24	1±1						
	B2						5,5													
	B3						8,2													
	B4						3,5 Cl <sub>2</sub>								5,5	24	askorbová kys.	25	24	1±1
	B5						2,8 Cl <sub>2</sub>								7,9	< 168	žádný	-	24	0,5
	B6						5,5													
	B7						3,8 Cl <sub>2</sub>								6,8	24	askorbová kys.	25	24	1±1
	B8						5,5													
								Ozonace												
								$t_k$ (min)		Zbytková koncentrace O <sub>3</sub> (mg O <sub>3</sub> ·l <sup>-1</sup> )										
B <sub>O<sub>3</sub></sub>	B1	[104]	C	1	-	4,0	7,5	-	-	-	-	-	-	po 3 min 0,2–0,3; po 10 min 0						
	B2					2,5	8,2													
	B3					3,5	7,9													
	B4					3,0	6,8													
C <sub>O<sub>3</sub></sub>	C1	[12]	C	-	100–200	-	1, 2, 3	-	-	různé (až 15 min)	-	-	-	-						
	C2						max. 3													
	C3		P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
	C4														max. 5					

P: provozní měřítka,  $t_k$ : doba kontaktu,  $t_z$ : doba, která uplynula od zahájení pokusu do měření zbytkové koncentrace chloru

Tab. 30: Oxidační procesy – účinnost a metoda stanovení analytů

Metoda		Odkaz	Účinnost								Analytická metoda					
			E2				EE2					Pozn. (ng·l <sup>-1</sup> )				
			<i>n</i>	$\eta$ (%)	SD (%)	$\eta$ (–)	<i>n</i>	$\eta$ (%)	SD (%)	$\eta$ (–)						
A <sub>Cl</sub>	A1	[8]	4	19,1	16,5	nízká–střední	4	23,7	5,1	nízká–střední	SPE-LC-MS-MS	LOD <sub>E2</sub> : 0,8 LOD <sub>EE2</sub> : 0,55				
	A2			39,5	4,8	střední		28,3	10,7	nízká–střední						
	A3			22,4	14,4	nízká–střední		44,0	5,8	střední						
	A4			35,9	12,9	nízká–střední		16,7	10,2	nízká–střední						
B <sub>Cl</sub>	B1	[104]	–	≤ 100 <sup>a</sup>	–	–	–	≤ 100 <sup>a</sup>	–	–	SPE-LC-MS-MS	MRL <sub>E2</sub> : 1 MRL <sub>EE2</sub> : 1				
	B2			100		vysoká		100		vysoká						
	B3			≤ 100 <sup>a</sup>		–		≤ 100 <sup>a</sup>		–						
	B4			100		vysoká		100		vysoká						
	B5			≤ 100 <sup>a</sup>		–		≤ 100 <sup>a</sup>		–						
	B6			100		vysoká		100		vysoká						
	B7			≤ 100 <sup>a</sup>		–		≤ 100 <sup>a</sup>		–						
	B8			100		vysoká		100		vysoká						
B <sub>O3</sub>	B1	[104]	–	98 <sup>a</sup>	–	vysoká	–	99 <sup>a</sup>	–	vysoká	SPE-LC-MS-MS	MRL <sub>E2</sub> : 1 MRL <sub>EE2</sub> : 1				
	B2															
	B3															
	B4															
C <sub>O3</sub>	C1	[12]	–	–	–	vysoká	–	–	–	vysoká	SPE-LC-MS-MS	MDL <sub>E2</sub> : 3 MDL <sub>EE2</sub> : 7				
	C2					vysoká				vysoká						
	C3					11 vzorkování v období 04–11 2007				<MDL			–	–	–	–
	C4									<MDL			–	–	–	–

a: průměrná účinnost odstranění E2/EE2 ve všech 4 typech vod, MDL: detekční limit metody (method detection limit)

### 2.3.8.5 Nanofiltrace

Nanofiltrace patří mezi metody úpravy vody určené původně především k odstraňování anorganických látek. V současné době se jí využívá i k odstraňování organických sloučenin. Kontaminanty mohou být nanofiltrační membránou zadrženy na základě velikosti molekuly, polarity a náboje. Se znalostí hodnot těchto tří parametrů lze pro daný kontaminant předpovědět míru a mechanismus zadržení. Postup tohoto odhadu je popsán v Tab. 31 [15]. Podle daného postupu spadají E2 a EE2 do skupiny 4 a lze očekávat, že míra jejich odstranění bude zpočátku vysoká, v rovnováze střední až vysoká.

Tab. 31: Předpověď míry odstranění kontaminantu nanofiltrací na základě jeho klíčových vlastností [10]

Skupina	$\log K_{OW}$	Velikost	Náboj	Mechanismus zadržení	Míra zadržení
1	< 2 (hydrofilní)	$M < MWCO$	bez náboje	stérická překážka	●●○○
		velikost < velikost pórů			
2	< 2 (hydrofilní)	$M > MWCO$	bez náboje	stérická překážka	●●○○ až ●●●○
		velikost > velikost pórů			
3	> 2 (hydrofobní)	$M < MWCO$	bez náboje	hydrofobní interakce	●○○○
		velikost < velikost pórů			
4	> 2 (hydrofobní)	$M > MWCO$	bez náboje	hydrofobní interakce	●●○○
		velikost > velikost pórů			
5	< 2 (hydrofilní)	$M < MWCO$	záporný	elektrostatické odpuzování	●●●○
		velikost < velikost pórů			
6	< 2 (hydrofilní)	$M > MWCO$	záporný	elektrostatické odpuzování	●●●●
		velikost > velikost pórů			
7	> 2 (hydrofobní)	$M < MWCO$	záporný	elektrostatické odpuzování	●●●○
		velikost < velikost pórů			
8	> 2 (hydrofobní)	$M > MWCO$	záporný	elektrostatické odpuzování	●●●●
		velikost > velikost pórů			

MWCO (molecular weight cut-off): veličina, která se používá k charakterizaci membrány (90 % sloučenin s molární hmotností větší jak MWCO bude na membráně zadrženo) [15]

Vliv jednotlivých parametrů lze podrobněji uvést následovně [15]:

- **Velikost molekuly kontaminantu**

Vliv velikosti molekuly kontaminantu na jeho zadržení je prostý – na membráně zůstanou zachyceny ty molekuly, které vzhledem ke své velikosti neprojdou póry membrány. Na velikost molekuly kontaminantu lze usuzovat z jeho molární hmotnosti a Stokesova poloměru.

- **Polarita kontaminantu**

Z hlediska polarity rozdělujeme kontaminanty na nepolární a polární. Na polaritu kontaminantu lze usuzovat z jeho rozdělovacího koeficientu oktanol-voda. Nepolární kontaminanty podléhají hydrofobním interakcím, které vedou k jejich adsorpci na povrch membrány a v jejích pórech. Schopnost adsorpce je tím větší, čím větší je hydrofobnost kontaminantu. V důsledku adsorpce je počáteční míra zadržení vysoká, avšak teoreticky se lze

domnívat, že s rostoucím množstvím naadsorbovaného kontaminantu může míra zadržení poklesnout na rovnovážnou hodnotu, neboť pronikání kontaminantu membránou bude snadnější. Čas potřebný k poklesu na rovnovážnou hodnotu závisí na počáteční koncentraci.

U polárních kontaminantů existují 2 přístupy ke zhodnocení míry jejich zadržení. První z nich vychází z vysoké hodnoty permanentního dipolového momentu. V důsledku elektrostatické interakce mezi parciálním nábojem molekuly a nábojem membrány, která vede k orientaci molekul ve směru pórů membrány a tím usnadňuje jejich průnik membránou, mohou polární kontaminanty vykazovat nižší míru zadržení. Podle druhého přístupu mohou naopak polární kontaminanty vykazovat vyšší hodnotu zadržení než nepolární, a to v důsledku hydratace. Hydratační obal zvětšuje rozměry molekuly a ta může být membránou zadržena na základě své velikosti.

- **Náboj kontaminantu**

Nezanedbatelnou roli při zadržení kontaminantu nanofiltrační membránou hraje rovněž jeho náboj. Povrch většiny nanofiltračních membrán je při neutrálním pH nabit negativně (v důsledku přítomnosti sulfonových a karboxylových skupin) a vzájemně se odpuzuje s molekulami rovněž nesoucími záporný náboj. Výsledkem je vyšší míra zadržení těchto kontaminantů. O náboji kontaminantu rozhoduje jeho kyselá disociační konstanta a pH prostředí.

Míru zachycení E2 a EE2 na nanofiltrační membráně zkoumali v laboratorních podmínkách Bodzek a Dudziak [13]. Použili modelovou vodu obsahující E2 a EE2 v koncentraci 1 000 ng·l<sup>-1</sup>. Pokusy byly provedeny formou filtrace s příčným tokem. Použita byla polyamidová membrána s dělicí schopností 200–300 Da. Plocha membrány byla 155 cm<sup>2</sup>. Filtrace probíhala 3 hod při tlaku 2,0 MPa. Pro E2 bylo dosaženo 73% účinnosti odstranění a pro EE2 90%.

### 2.3.8.6 Souhrn

Tab. 32 shrnuje dosažené účinnosti odstranění E2 a EE2 jednotlivými úpravárenskými procesy.

Tab. 32: Souhrn dosažených účinností odstranění E2 a EE2 při použití různých úpravárenských technologií [13, 14, 29, 60]

Proces	$\eta$ (%)	
	E2	EE2
koagulace	2–52,1	0–27,1
rychlá filtrace (štěrk, písek, drcený antracit)	96,3–98,7	94,9–98,4
adsorpce na GAU	100	100
adsorpce na PAU	84–99,9	77–100
chlorace	19,1–100	16,7–100
ozonace	98	99
nanofiltrace	73	90

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část práce byla rozdělena do dvou etap. Cílem první etapy bylo zajištění analytické metody pro sledování koncentrací E2 a EE2 během technologických pokusů. Ve druhé etapě byla zhodnocena účinnost odstranění E2 a EE2 vybranými úpravárenskými procesy.

#### 3.1 Použité přístroje, zařízení a materiál

##### GC-FID HP 5715A (Hewlett Packard, USA)

- použité kolony:
  - OV-1 (100% dimethylpolysiloxan), 10 %, 80/100 mesh, 3 ft. (0,915 m), 1/4" (6,35 mm) (Hewlett Packard, USA)
  - SE-30 (100% dimethylpolysiloxan), 10 %, 80/100 mesh, 6 ft. (1,83 m), 1/8" (3,175 mm) (Hewlett Packard, USA)
- nosný plyn: N<sub>2</sub> (4.0) (Linde Technoplyn, Česká republika)
- plyny pro FID: H<sub>2</sub> (3.0) (Linde Technoplyn, Česká republika), laboratorní stlačený vzduch
- software pro vyhodnocení dat CSW Chromatography Station for Windows, verze 1.6 (Data Apex, Česká republika)

##### GC-FID HP 5890 Series II Plus (Hewlett Packard, USA)

- kolona DB-5 (5% difenyl – 95% dimethylpolysiloxan), 30 m x 0,25 mm, 0,25 μm (Agilent Technologies, USA)
- automatický dávkovač Controller 7673A (Hewlett Packard, USA)
- nosný plyn: H<sub>2</sub> (5.5) (Siad Czech, Česká republika)
- plyny pro FID: N<sub>2</sub> (5.0) (Linde Technoplyn, Česká republika), technický vzduch (Siad Czech, Česká republika)
- software pro vyhodnocení dat ChemStation (Agilent Technologies, USA)

##### HPLC-UV-VIS

- kolona Eclipse XDB-C18, 150 mm x 2,1 mm, 3,5 μm (Agilent Technologies, USA)
- čerpadlo LCP 4100 (Ecom, Česká republika) (515 HPLC Pump, Waters, USA)
- UV-VIS detektor LCD 2084 (Ecom, Česká republika)
- mobilní fáze: acetonitril pro HPLC (Lab-Scan, Irsko), Milli-Q voda
- software pro vyhodnocení dat Clarity Chromatography Station, verze 2.4.1.65 (DataApex, Česká republika)

##### HPLC-MS-MS

- Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita
- kapalinový chromatograf HPLC Agilent 1200 Series (Agilent Technologies, USA)
- kolona ACE 3 C18, 250 mm x 4,6 mm, 3 μm (ACE, Velká Británie)
- tandemový hmotnostní detektor MS-MS Agilent 6410 Triple Quad LC/MS System (Agilent Technologies, USA)
- mobilní fáze: acetonitril pro HPLC (Fluka, Švýcarsko), redestilovaná voda, octan amonný čistota ≥ 98,0 % (Fluka, Švýcarsko)

### **Kolonky pro SPE**

- kolonky Supel™ – Select HLB: množství sorbentu 500 mg, objem kolonky 12 ml (Supelco Analytical, USA)
- kolonky Cleanert™ SPE – PEP: množství sorbentu 500 mg, objem kolonky 6 ml (Agela Technologies, USA)

### **Další přístroje, zařízení a materiál**

- manifold (Tessek, Česká republika)
- miničerpadlo MMC (Mikrotechna, Česká republika)
- čerpadlo Pye Unicam PU4011, Philips (Velká Británie) s řídicí jednotkou Pye Unicam PU4030, Philips (Velká Británie)
- rotační vakuová odparka RVO-64 (Mikrotechna, Česká republika)
- vodní lázeň UH 4 (VEB MLW Prüfgerate-werk Medingen, SRN)
- šestimístné míchací zařízení MK6 (Gestra, Česká republika)
- filtrační papír: grade 1290, specifická hmotnost  $84 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , průměr 125 mm (Munktell & Filtrak, SRN)
- spektrofotometr He $\lambda$ ios  $\gamma$  (ThermoSpectronic, USA)
  - software pro vyhodnocení dat Vision (ThermoSpectronic, USA)
- laboratorní míchačka (Dioptra, Česká republika)
- membránové filtry Pragopor 5: velikost pórů  $0,60 \mu\text{m}$ , průměr 50 mm (Pragochema, Česká republika)
- generátor ozonu Azcozon VMUS-4 (Azco Industries, Kanada)
  - výroba ozonu tichým elektrickým výbojem ze suchého vzduchu nebo kyslíku
  - výkon:  $4 \text{ g}\cdot\text{hod}^{-1}$  ze suchého vzduchu a  $8 \text{ g}\cdot\text{hod}^{-1}$  (při průtoku plynu  $5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ )
- spektrofotometr Specord 40 (Analytik Jena, SRN)
  - software pro vyhodnocení dat WinASPECT (Analytik Jena, SRN)
- komparátor Multicol (Zeiss Ikon, SRN)

## **3.2 Použité chemikálie a roztoky**

### **Standardy**

- $17\beta$ -estradiol (Sigma-Aldrich Logistik GmbH., Německo)
- $17\alpha$ -ethinylestradiol (Sigma-Aldrich Logistik, GmbH., Německo)

### **Chemikálie**

- methanol p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- koagulant - 5% roztok síranu železitého
- suspenze aktivního uhlí (Norit SA SUPER 94003-7 - Norit, Nizozemsko) o koncentraci  $10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  v demineralizované vodě

### **Technické plyny**

- O $_2$  (2.5) (Technoplyn, Česká republika)
- N $_2$  (4.0) (Technoplyn, Česká republika)

### 3.3 Pracovní postupy

#### 3.3.1 Příprava roztoků standardů

Pro přípravu roztoků zájmových analytů byl jako vhodné rozpouštědlo zvolen methanol. Byl připraven zásobní roztok E2 o koncentraci  $2,5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  a zásobní roztok EE2 o koncentraci  $1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Jejich ředěním pak byly připravovány pracovní roztoky.

#### 3.3.2 Izolace analytů ze vzorku

Kolonky byly kondicionovány 20 ml methanolu následovanými 2krát 10 ml demineralizované vody. Vzorek o objemu 1 l byl prosáván přibližnou rychlostí  $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Po dobu 30 min byl kolonkami prosáván vzduch. Analyty byly eluovány 11 ml methanolu rychlostí  $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Methanol byl kolonkami protlačován pomocí čerpadel. Eluát byl na rotační vakuové odparce zakoncentrován asi 200  $\mu\text{l}$ . Odpařování probíhalo za podtlaku větším než 0,8 Pa a při teplotě  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zakoncentrovaný eluát byl doplněn na 1 ml a převeden do vialky.

#### 3.3.3 Kvantifikace analytů

Analytická koncovka byla realizována dvěma metodami. Vzorky, u nichž byly očekávány vyšší koncentrace sledovaných sloučenin, byly měřeny metodou HPLC-UV-VIS, vzorky s očekávanými nižšími koncentracemi pak metodou HPLC-MS-MS.

##### 3.3.3.1 Podmínky HPLC-UV-VIS analýzy

Podmínky HPLC-UV-VIS analýzy byly upraveny podle [40] a byly následující:

- **konstantní složení mobilní fáze:** ACN:voda = 55:45 (objemový poměr),
- **rychlost průtoku mobilní fáze:**  $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,
- **dávkované množství vzorku:** 20  $\mu\text{l}$ ,
- **teplota kolony:** kolona nebyla termostatována,
- **detekce při vlnové délce:** 205 nm,
- **doba analýzy:** 6 min.

##### 3.3.3.2 Podmínky HPLC-MS-MS analýzy

- **konstantní složení mobilní fáze:** ACN:voda = 65:35 (objemový poměr), pH mobilní fáze upraveno  $1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  octanem amonným na 7,
- **rychlost průtoku mobilní fáze:**  $0,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,
- **dávkované množství vzorku:** 10  $\mu\text{l}$ ,
- **teplota kolony:**  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- **Parametry hmotnostního detektoru:**
  - **tlak zmlžovacího plynu:** 30 psi ( $4,351\cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ),
  - **průtok sušícího plynu:**  $480 \text{ ml}\cdot\text{hod}^{-1}$ ,
  - **teplota sušícího plynu:**  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
  - **napětí na kapiláře:** 5 kV,
  - **napětí fragmentoru:** 220 V,
  - **kolizní energie:** 46 V,
  - **dwel time:** 250 ms,
  - **skenovací mód:** MRM (multiple reaction monitoring),



- **MRM přechody ( $m/z$ ):** E2: 271 → 145,0  
271 → 183,0  
EE2: 291,5 → 145,2  
291,5 → 167,8

- **Doba analýzy:** 14 min.

### 3.3.4 Koagulace

#### 3.3.4.1 Surová voda

**Voda z řeky Svratky:** Voda byla odebrána 27. dubna 2011 z jundrovské části řeky. GPS souřadnice místa odběru jsou 49°12'34,80" severní šířky a 16°33'26,23" východní délky. KNK<sub>4,5</sub> vody byla snížena na 0,6 mmol·l<sup>-1</sup>, aby při koagulačním testu nebylo nutné použití zbytečně vysokých dávek činidla. V Tab. 33 jsou uvedeny parametry takto upravené vody. Do vody byly přidány zájmové sloučeniny v koncentraci 20 µg·l<sup>-1</sup>.

#### **Málo mineralizovaná modelová voda se zvýšeným obsahem huminových látek:**

Modelová voda byla v objemu 50 l připravena smícháním 6 l rašeliništní vody, 5,5 l vodovodní vody a 38,5 l demineralizované vody. Rašeliništní voda byla odebrána 3. března 2010 u obce Radostín. GPS souřadnice místa odběru jsou 49° 39' 22,23" severní šířky a 15°53'17,12" východní délky. Vlastnosti modelové vody jsou uvedeny v Tab. 33. Do vody byly přidány zájmové sloučeniny v koncentraci 20 µg·l<sup>-1</sup>.

Tab. 33: Vlastnosti surové vody

Typ vody	$t$ (°C)	pH (-)	$\kappa$ (mS·m <sup>-1</sup> )	KNK <sub>4,5</sub> (mmol·l <sup>-1</sup> )	A <sub>254</sub> (-)	A <sub>387</sub> (-)	CHSK <sub>Mn</sub> (mg·l <sup>-1</sup> )
Svratka v Brně	23,5	7,48	43,4	0,6	0,594	0,081	4,10
modelová voda	23	7,35	7,44	0,4	0,571	0,107	4,40

A<sub>387</sub>: absorpance při 387 nm, CHSK<sub>Mn</sub>: chemická spotřeba kyslíku manganistanem

#### 3.3.4.2 Metodika

Koagulační test byl proveden podle odvětvové technické normy vodního hospodářství TNV 75 5931 „Laboratorní technologické zkoušky úpravy vody: koagulace“ [66]. KNK<sub>4,5</sub> byla stanovena podle normy ČSN EN ISO 9963-1 (75 7371) „Jakost vod – Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (KNK) – Část 1: Stanovení KNK<sub>4,5</sub> a KNK<sub>8,3</sub>“ [67]. CHSK<sub>Mn</sub> byla stanovena podle normy ČSN EN ISO 8467 „Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem (CHSK<sub>Mn</sub>)“ [68]. Absorpance vody při 254 a 387 nm byla měřena v 5cm kyvetě. Zbytková koncentrace koagulantu byla stanovena vnitrolaboratorní metodou.

### 3.3.4.3 Parametry koagulačního testu

Parametry koagulačního testu jsou uvedeny v Tab. 34:

Tab. 34: Parametry koagulačního testu

Typ vody	V (l)	Činidlo	D (mg·l <sup>-1</sup> )	KF		FF		UF
				RM (min <sup>-1</sup> )	t (min)	RM (min <sup>-1</sup> )	t (min)	t (min)
Svratka	2	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30–80	za koagulační fázi bylo považováno rychlé nalití vody do koagulační nádoby při zapnutém míchání		27	20	20
modelová voda			25–50					

### 3.3.5 Adsorpce na práškové aktivní uhlí

**Surová voda:** demineralizovaná voda obsahující 20 µg·l<sup>-1</sup> E2 a EE2.

**Metodika:** odvětvová technická norma vodního hospodářství TNV 75 5933 „Laboratorní technologické zkoušky úpravy vody: sorpce“ [69].

**Parametry adsorpčního testu:** jsou uvedeny v Tab. 35.

Tab. 35: Parametry adsorpčního testu

Typ PAU	V (l)	D (mg)	t <sub>m</sub> (hod)
Norit SA SUPER 94003-7 (Norit, Nizozemsko)	1	15–75	1

### 3.3.6 Ozonace

**Surová voda:** demineralizovaná voda obsahující 20 µg·l<sup>-1</sup> E2 a EE2.

**Metodika:** Ozon byl dávkován v odstupňovaných objemech ozonizované vody, která byla připravena intenzivním probubláváním 2 l demineralizované vody ozonizovaným kyslíkem přes skleněnou fritu po dobu 10 min. Koncentrace ozonu byla stanovována na základě přímého měření absorbance při 262 nm (v 5cm kyvetě). Koncentrace ozonu pro kalibraci byly získány mangan-o-tolidinovou metodou s následným stanovením na komparátoru. Bylo postupováno podle doporučení výrobce.

**Parametry ozonačního testu:** jsou uvedeny v Tab. 36.

Tab. 36: Parametry ozonačního pokusu

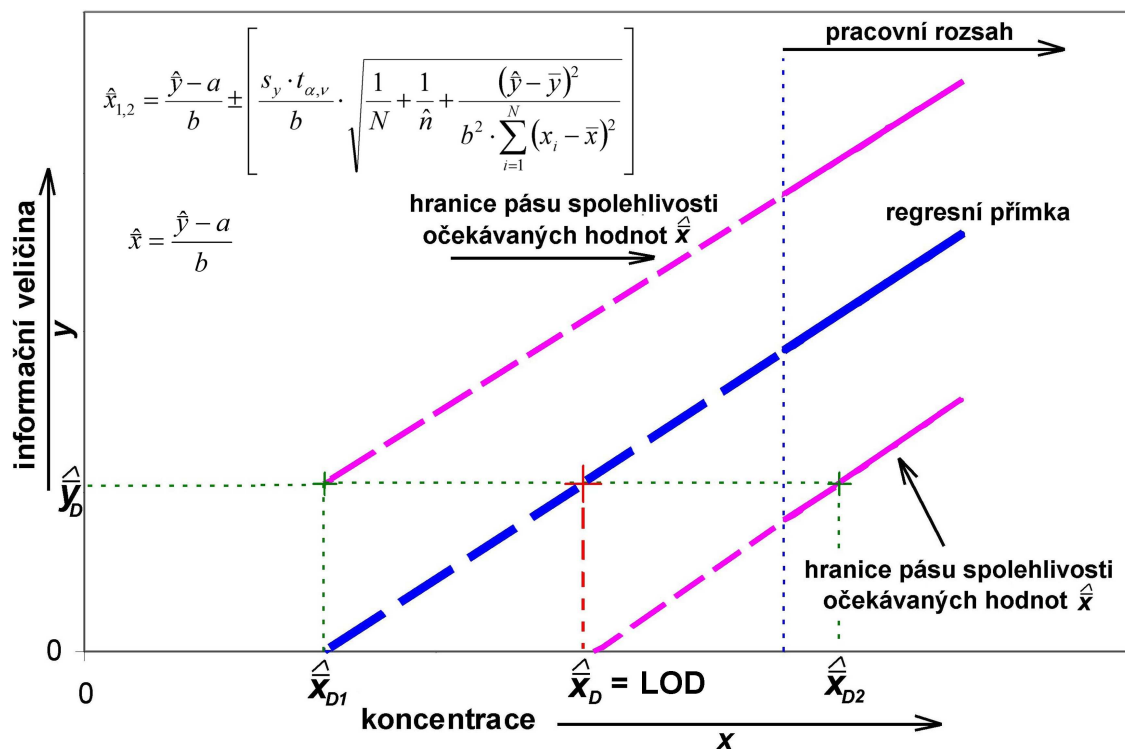
V (l)	D (mg·l <sup>-1</sup> )	t <sub>k</sub> (min)	Odstranění nezreagovaného ozonu
1	0,9–3,4	60	2min probublávání N <sub>2</sub>

## 3.4 Metodika zpracování analytických dat

Data získaná při kalibraci a samotném měření technologických vzorků byla zpracována (pro použité analytické metody a sledované analyty) podle ČSN ISO 8466-1 (75 7031) „Jakost vod. Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik. Část 1: Statistické hodnocení lineární kalibrační funkce“ [70]. Pro kalibraci byly připraveny vždy dva roztoky na pěti hladinách koncentrace (tj. 10 měření při dvou opakováních). Reálné vzorky byly připraveny vždy po dvou a k výpočtu koncentrace byl pak použit průměr hodnot

příslušné informační veličiny (plochy peaku). Charakteristik získaných podle výše zmíněné normy bylo použito k určení detekčního limitu (LOD) podle R. C. Grahama [71] a P. C. Meiera [72].

Určení charakteristik analytické metody je názorně zachyceno na Obr. 5. Symboly a jejich význam jsou shodné s citovanou normou [70].



Obr. 5: Určení charakteristik analytické metody, [70–72]

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Analytická koncovka

Ke stanovení koncentrace sledovaných analytů bylo v rámci práce postupně použito čtyř různých metod, jmenovitě GC-FID na náplňové koloně, GC-FID na kapilární koloně, HPLC-UV-VIS a HPLC-MS-MS. S ohledem na technické problémy při použití starší přístrojové techniky a požadovanou úroveň koncentrací byla posléze analytická koncovka realizována posledními dvěma jmenovanými metodami.

#### 4.1.1 GC-FID na náplňové koloně

V průběhu měření na GC HP5715A se vyskytla řada problémů technického rázu, které nakonec vyústily v nepoužitelnost přístroje pro další měření. Pro ilustraci uvádím některé výsledky získané měřením na tomto přístroji.

##### 4.1.1.1 Podmínky analýzy

- **Průtok nosného plynu, vodíku a vzduchu:** Průtoky nosného plynu, vodíku a vzduchu byly zvoleny podle vnitřního průměru kolony na základě doporučení výrobce chromatografu (viz Tab. 37).

Tab. 37: Výrobce doporučené průtoky nosného plynu, vodíku a vzduchu

Průměr kolony (in)	Průtok (ml·min <sup>-1</sup> )		
	Nosný plyn	H <sub>2</sub>	Vzduch
1/8 (3,175 mm)	30	30	240
1/4 (6,35 mm)	60	60	240

- **Nastříkovaný objem vzorku:** 5 µl.
- **Teplota nástřikového prostoru:** 250 °C.
- **Teplota kolony:** Teplota kolony byla optimalizována.
- **Teplota detektoru:** 300 °C.
- **Doba analýzy:** pro E2 30 min a pro EE2 45 min.

##### 4.1.1.2 Optimalizace typu kolony

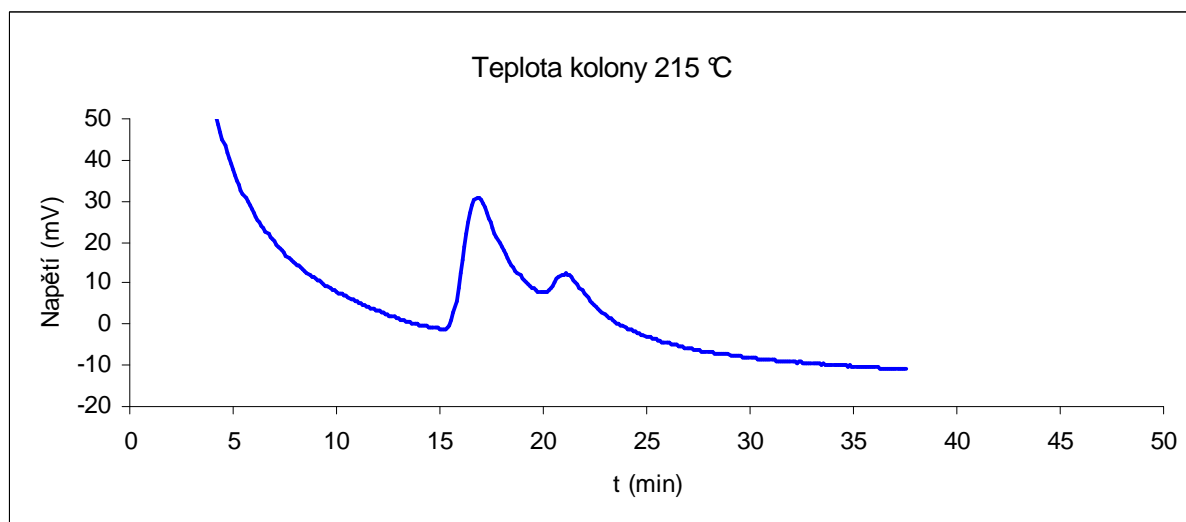
Na základě podobnosti fyzikálně-chemických vlastností E2 a EE2 (viz kapitola 2.3.1) bylo očekáváno, že jejich retenční časy budou blízké. Z tohoto důvodu byly optimalizovány dvě různé délky kolony (viz kapitola 3.1), přičemž u delší kolony se očekávala lepší separační účinnost. 6ft. (1,83 m) kolona se nicméně pro analýzu E2 a EE2 ukázala jako nevyhovující, neboť retenční časy obou analytů byly větší jak 1 hod. Další měření byla proto realizována pouze na 3ft. (0,915 m) koloně.

##### 4.1.1.3 Optimalizace teploty kolony

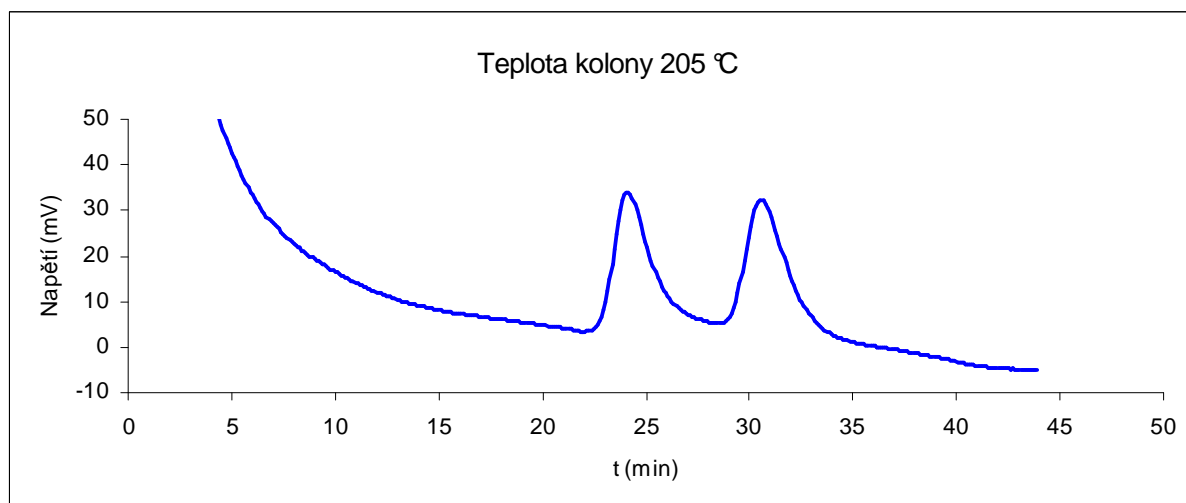
V Tab. 38 jsou uvedeny retenční časy obou analytů a míra separace peaků ve směsi při různých teplotách kolony. Míra separace je dobře patrná z následných chromatogramů (viz Obr. 6 a Obr. 7).

Tab. 38: Retenční časy E2 a EE2 a míra separace peaků při různých teplotách kolony

Teplota kolony (°C)	Retenční čas (min)		Separace peaků ve směsi
	E2	EE2	
150	příliš dlouhá doba analýzy		–
200			
205	24,25	29,15	vyhovující
215	16,13	20,03	nevyhovující



Obr. 6: Separace zájmových peaků při teplotě kolony 205 °C

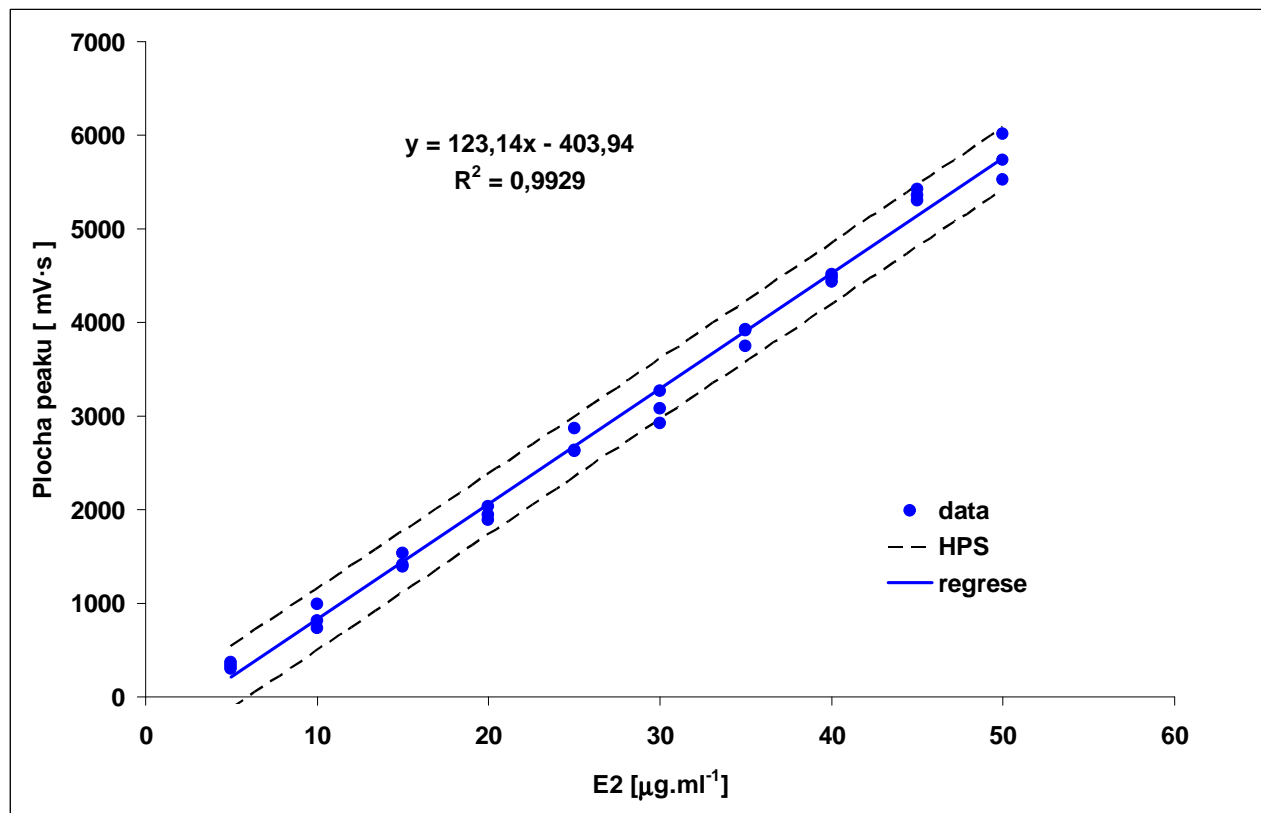


Obr. 7: Separace zájmových peaků při teplotě kolony 215 °C

Cílem optimalizace teploty kolony bylo dosažení co nejkratšího času analýzy při akceptovatelné separaci peaků. Na základě získaných výsledků bylo za optimální teplotu považováno 205 °C.

#### 4.1.1.4 Kalibrace a detekční limit

Z důvodu výše zmíněných technických problémů se podařilo změřit kalibrační závislost pouze pro E2. Závislost byla proměřena v rozsahu 5–50  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Její průběh je znázorněn na Obr. 8. Detekční limit byl 5,80  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .



Obr. 8: Kalibrační závislost pro E2 získaná metodou GC-FID na náplňové koloně

#### 4.1.2 GC-FID na kapilární koloně

##### 4.1.2.1 Podmínky analýzy

- **Typ nástřiku:** bezděličový.
- **Nastřikovaný objem vzorku:** 1  $\mu\text{l}$ .
- **Teplota nástřikového prostoru:** 210  $^{\circ}\text{C}$ .
- **Teplotní program kolony:** je uveden v Tab. 39.

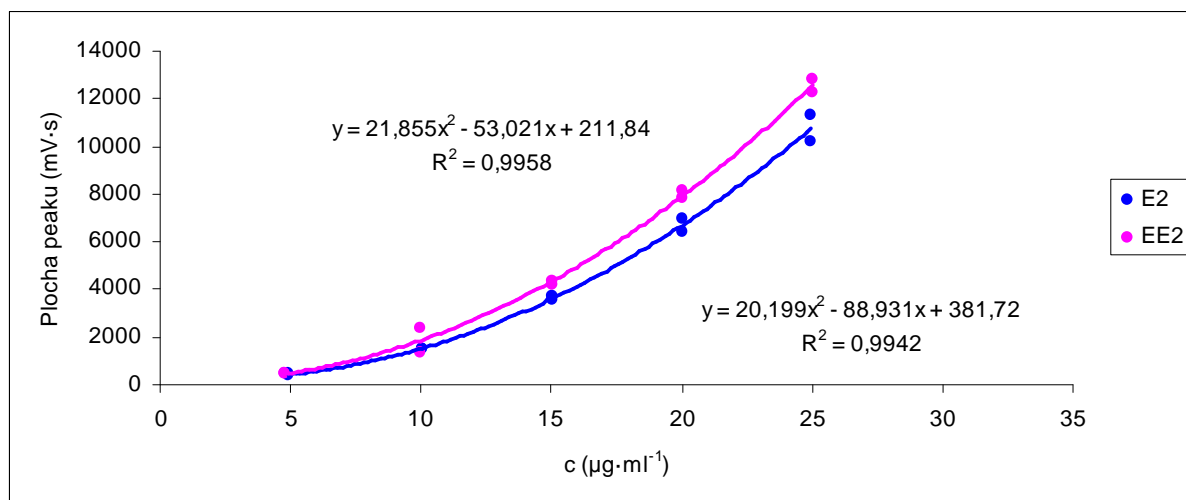
Tab. 39: Teplotní program kolony

Úroveň	Počáteční teplota ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rychlost ohřevu ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Konečná teplota ( $^{\circ}\text{C}$ )	Doba držení konečné teploty (min)
1	90	0	90	1
2	90	10	300	5

- **Teplota detektoru:** 300  $^{\circ}\text{C}$ .
- **Doba analýzy:** 27 min.

#### 4.1.2.2 Kalibrace

Na Obr. 9 je zobrazena kalibrační závislost získaná metodou GC-FID na kapilární koloně. Na první pohled je patrné, že u obou analytů není závislost lineární, ale kvadratická. Možným vysvětlením je termický rozpad analytů během analýzy. S přihlédnutím k nejistému vysvětlení nelineárního průběhu závislosti a ke komplikovanosti jejího zpracování, byla analytická koncovka nakonec realizována na kapalinovém chromatografu.

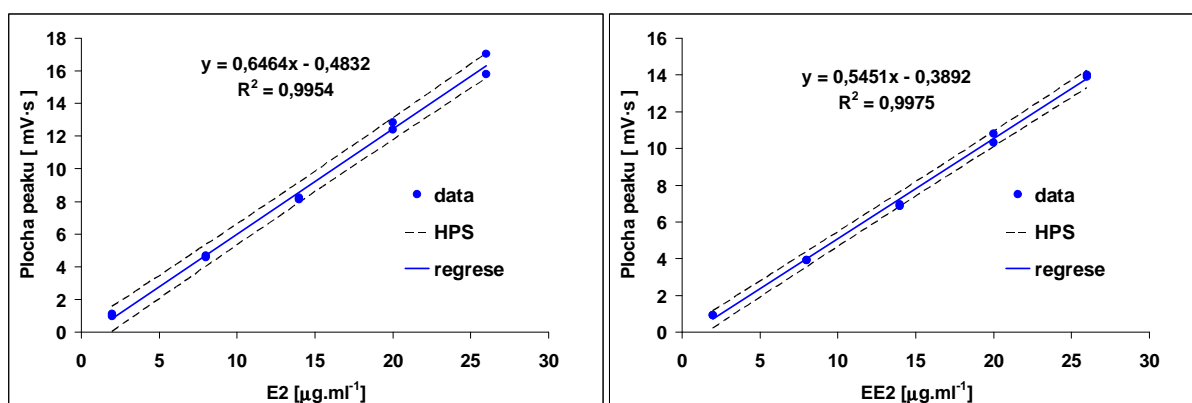


Obr. 9: Kalibrační závislost získaná metodou GC-FID na kapilární koloně

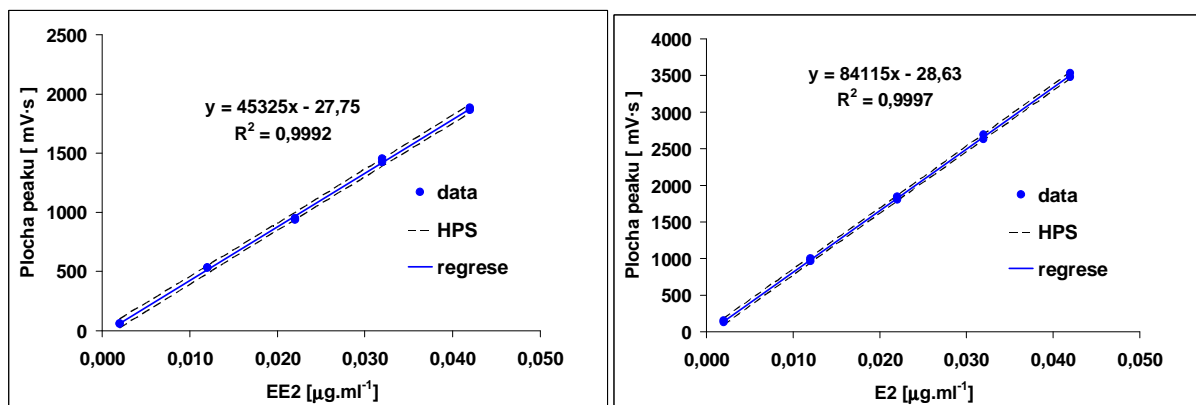
#### 4.1.3 HPLC-UV-VIS a HPLC-MS-MS

##### 4.1.3.1 Kalibrace a detekční limit

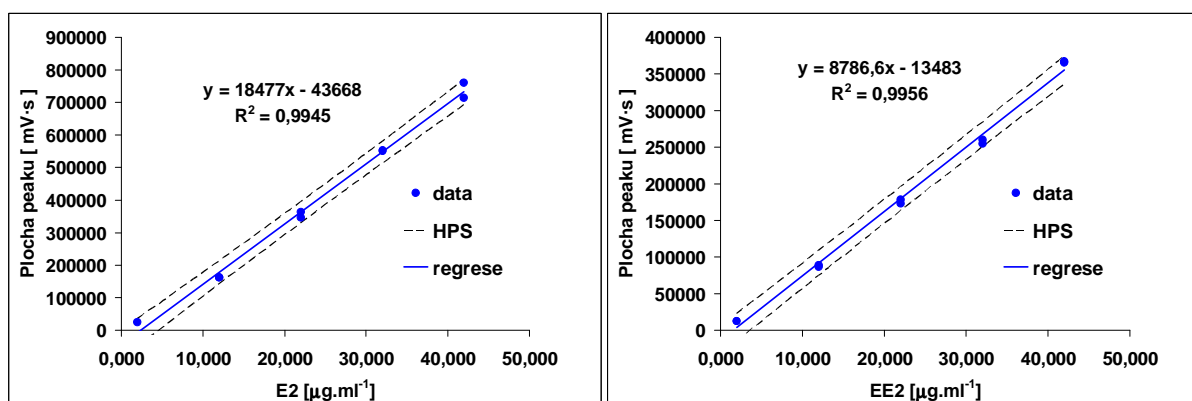
Na následujících obrázcích (Obr. 10–12) jsou uvedeny příslušné kalibrační závislosti. Kalibrační závislost proměřená na HPLC-UV-VIS byla v rozsahu od 2 do 26 µg·ml<sup>-1</sup>. Na HPLC-MS-MS byly proměřeny dvě kalibrační závislosti, a to v rozsahu 2–42 ng·ml<sup>-1</sup> a 0,2–4,2 µg·ml<sup>-1</sup>. Detekční limity zjištěné z jednotlivých kalibrací jsou uvedeny v Tab. 40.



Obr. 10: Kalibrační závislost získaná metodou HPLC-UV-VIS



Obr. 11: Kalibrační závislost I získaná metodou HPLC-MS-MS



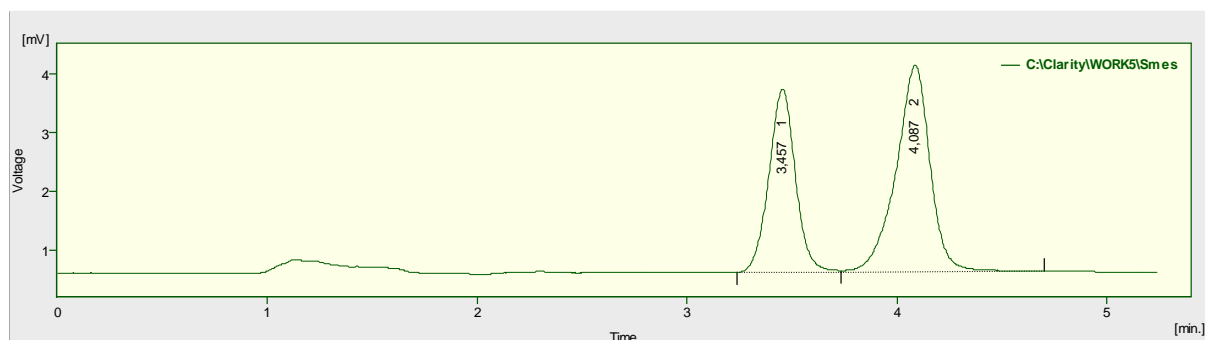
Obr. 12: Kalibrační závislost 2 získaná metodou HPLC-MS-MS

Tab. 40: Detekční limity zjištěné z jednotlivých kalibračních závislostí

Kalibrace	LOD ( $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ )	
	E2	EE2
HPLC-UV-VIS	2,07	1,70
HPLC-MS-MS 1	0,000 95	0,001 54
HPLC-MS-MS 2	0,479	0,366

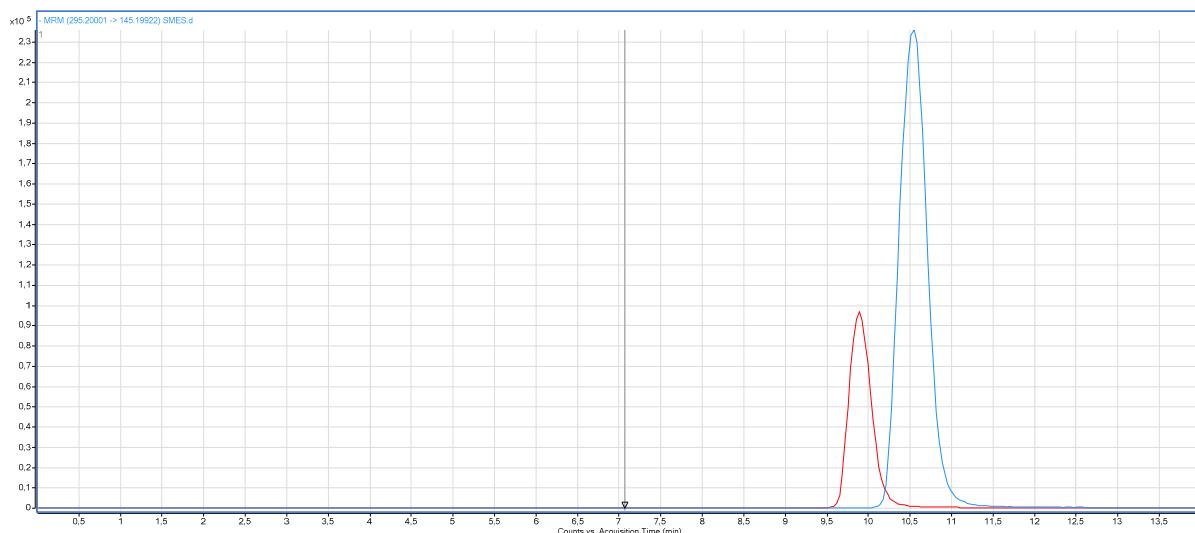
#### 4.1.3.2 Ukázky chromatogramů a absorpční spektra analytů

Na Obr. 13 a 14 jsou uvedeny ukázky chromatogramů.



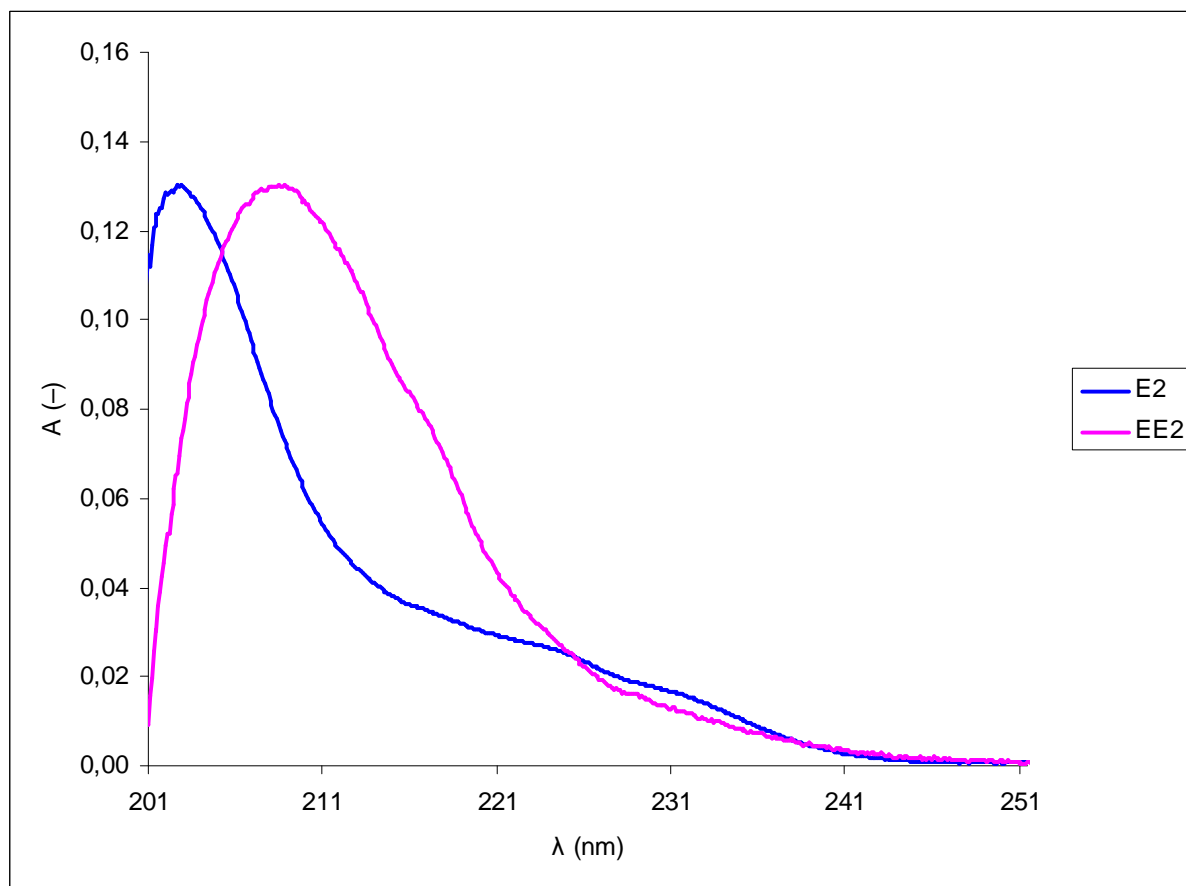
Obr. 13: Ukázka HPLC-UV-VIS chromatogramu





Obr. 14: Ukázka HPLC-MS-MS chromatogramu

Na základě informací dostupných z literatury [40] byla pro UV-VIS detekci zvolena vlnová délka 205 nm. Její vhodnost byla ověřena proměřením absorpčních spekter zájmových sloučenin (viz Obr. 15). E2 dosahuje absorpčního maxima při 202,4 nm, EE2 při 208 nm. Vlnová délka 205 nm je tak pro jejich současnou analýzu opravdu nejvhodnější.



Obr. 15: Absorpční spektrum E2 a EE2

## 4.2 Extrakce analytů ze vzorku

Průměrná výtěžnost zvolené extrakční metody byla pro E2 84,52 % a pro EE2 82,79 %. V Tab. 41 jsou uvedeny podrobnosti.

Tab. 41: Výtěžnost SPE extrakce

E2			EE2		
$c_0$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Výtěžnost (%)	Průměrná výtěžnost (%)	$c_0$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Výtěžnost (%)	Průměrná výtěžnost (%)
20	84,07	84,58	20	88,04	82,79
20	87,48		20	81,24	
20	82,92		20	84,19	
20	86,02		20	80,82	
20	82,40		20	79,65	

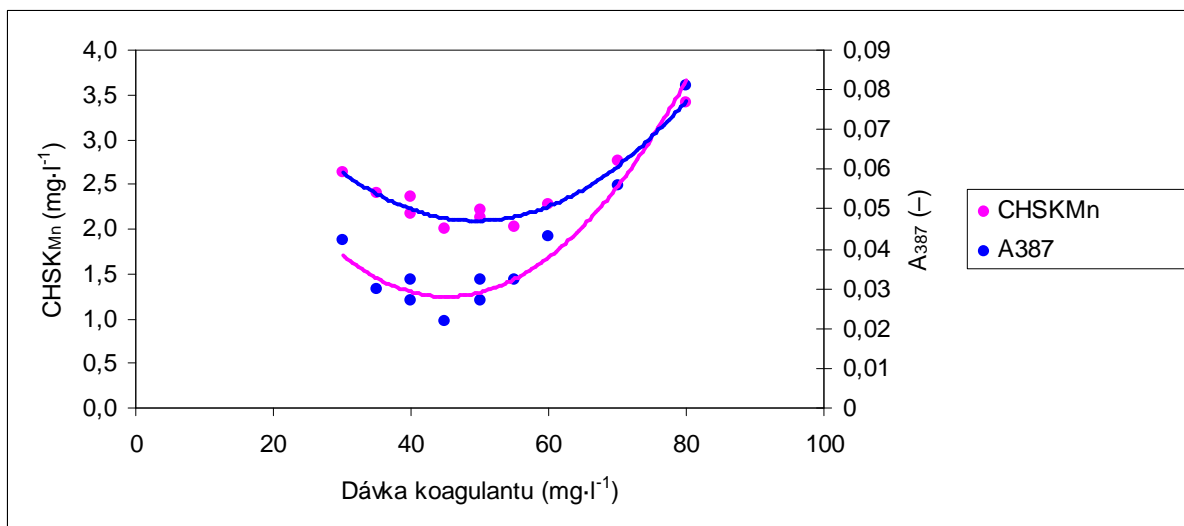
## 4.3 Koagulace

Účinnost odstranění zájmových sloučenin koagulací byla posouzena ve dvou různých typech vod. Nejprve bylo nutné určit dávku koagulantu, při níž bude pokles obsahu nespecifických organických látek ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ) nejvyšší. Tato dávka byla nalezena koagulačním testem. Na základě  $\text{KNK}_{4,5}$  surové vody byl stanoven hrubý rozsah dávek, který byl zpracován v první koagulační řadě. Užší rozsah dávek byl ověřen ve druhé koagulační řadě.

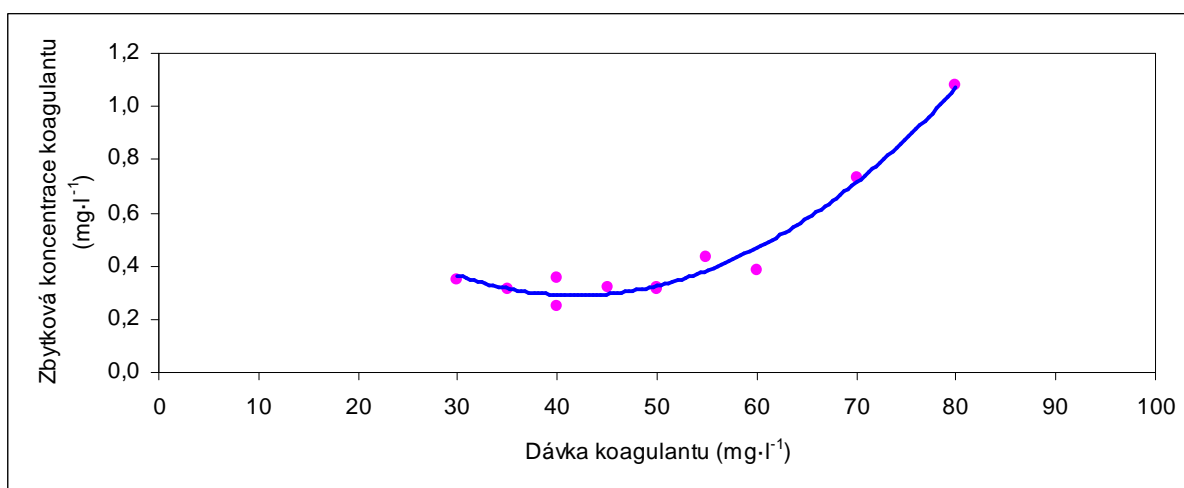
Jako příklad uvádím výsledky získané pro vodu z řeky Svratky. V Tab. 42 jsou uvedeny hodnoty  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ,  $A_{387}$  a zbytkové koncentrace železa v upravené vodě v závislosti na dávce koagulantu. Všechny tři závislosti jsou také znázorněny graficky (viz Obr. 16 a 17).

Tab. 42: Hodnoty  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ,  $A_{387}$  a zbytkové koncentrace železa v upravené vodě v závislosti na dávce koagulantu

	$D$ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$A_{387}$ (-)	$c_{\text{Fe}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )
1. koagulační řada	30	2,627	0,042	0,348
	40	2,166	0,032	0,252
	50	2,205	0,032	0,320
	60	2,269	0,043	0,384
	70	2,748	0,056	0,732
	80	3,413	0,081	1,076
2. koagulační řada	35	2,390	0,03	0,312
	40	2,352	0,027	0,352
	45	2,000	0,022	0,320
	50	2,122	0,027	0,312
	55	2,013	0,032	0,436



Obr. 16: Závislost  $CHSK_{Mn}$  a  $A_{387}$  upravené vody na dávce koagulantu



Obr. 17: Závislost zbytkové koncentrace koagulantu na jeho dávce

Z hodnot uvedených v Tab. 42 a rovněž i z Obr. 16 je patrné, že  $CHSK_{Mn}$  upravené vody dosahuje minima při dávce koagulantu  $45 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Této dávce přibližně odpovídá i minimum pro  $A_{387}$ , která je indikací barevnosti vody. Zbytková koncentrace koagulantu je z hlediska posouzení účinnosti odstranění nepodstatná, ale pro úplnost byla stanovena, neboť obsah železa je jedním z ukazatelů vody upravovaným Vyhláškou č. 252/2004 Sb. Koncentrace železitých iontů v upravené vodě se pohybovala v přibližném rozmezí od  $0,250\text{--}0,385 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a pro předávkované vzorky prudce stoupala (při dávce  $80 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  až na  $1,076 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

V Tab. 43 jsou uvedeny zjištěné hodnoty účinnosti odstranění a dávky koagulantu, při nichž byla účinnost stanovena.

Tab. 43: Účinnost odstranění E2 a EE2 koagulací

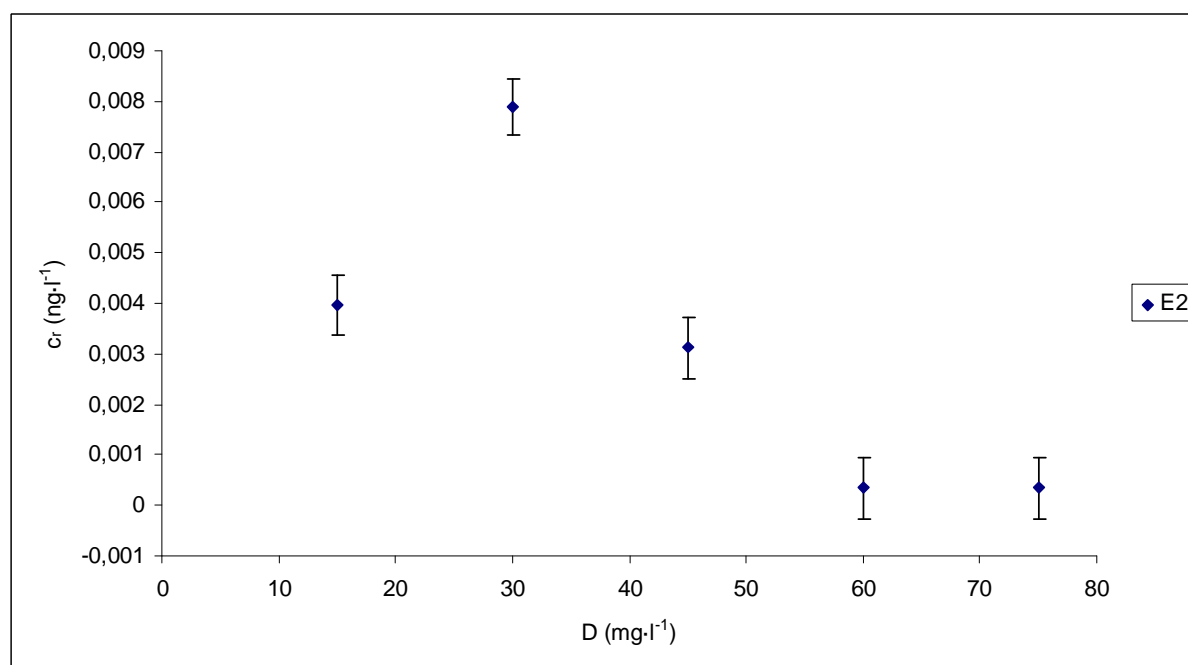
Typ vody	$D$ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$c_{E2}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$\eta$ (%)	$c_{EE2}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$\eta$ (%)
řeka Svatka	45	$14,59 \pm 1,15$	26,39	$17,53 \pm 0,86$	11,62
modelová voda	35	$13,78 \pm 1,15$	30,05	$13,51 \pm 0,85$	32,33

Účinnost odstranění E2 byla v obou typech vod přibližně stejná, EE2 byl účinněji odstraněn v méně mineralizované modelové vodě se zvýšeným obsahem huminových látek. Protože koagulací se dobře odstraňují látky ve vodě špatně rozpustné a obě sloučeniny jsou hydrofobní, byly očekávány účinnosti vyšší. Nicméně zjištěné účinnosti jsou v souladu s daty publikovanými v literatuře.

#### 4.4 Adsorpce na práškové aktivní uhlí

Cílem adsorpčního testu bylo posouzení schopnosti sledovaných analytů adsorbovat se na PAU daného typu. Toto posouzení se provádí na základě parametrů rovnice adsorpční izotermy. Adsorpční izotermy lze získat dvěma experimentálními způsoby – proměřením rovnovážných koncentrací v roztoku při odstupňovaných dávkách PAU nebo proměřením téhož při odstupňovaných počátečních koncentracích zájmové sloučeniny.

Prvním uvedeným způsobem se podařilo získat data pouze pro E2, koncentrace EE2 byly pro všechny dávky aktivního uhlí pod detekčním limitem ( $1,54 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ ) a těžko odlišitelná od šumu. Data získaná pro E2 jsou i s chybovými úsečkami zobrazena na Obr. 18.

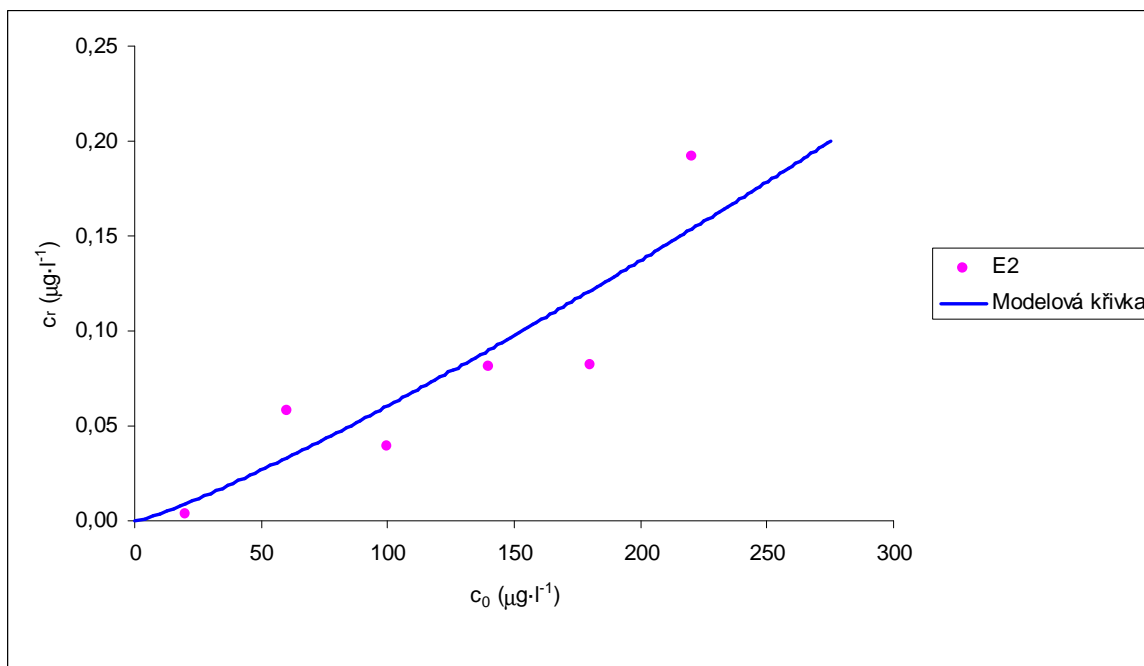


Obr. 18: E2 – závislost rovnovážné koncentrace v roztoku na dávce PAU

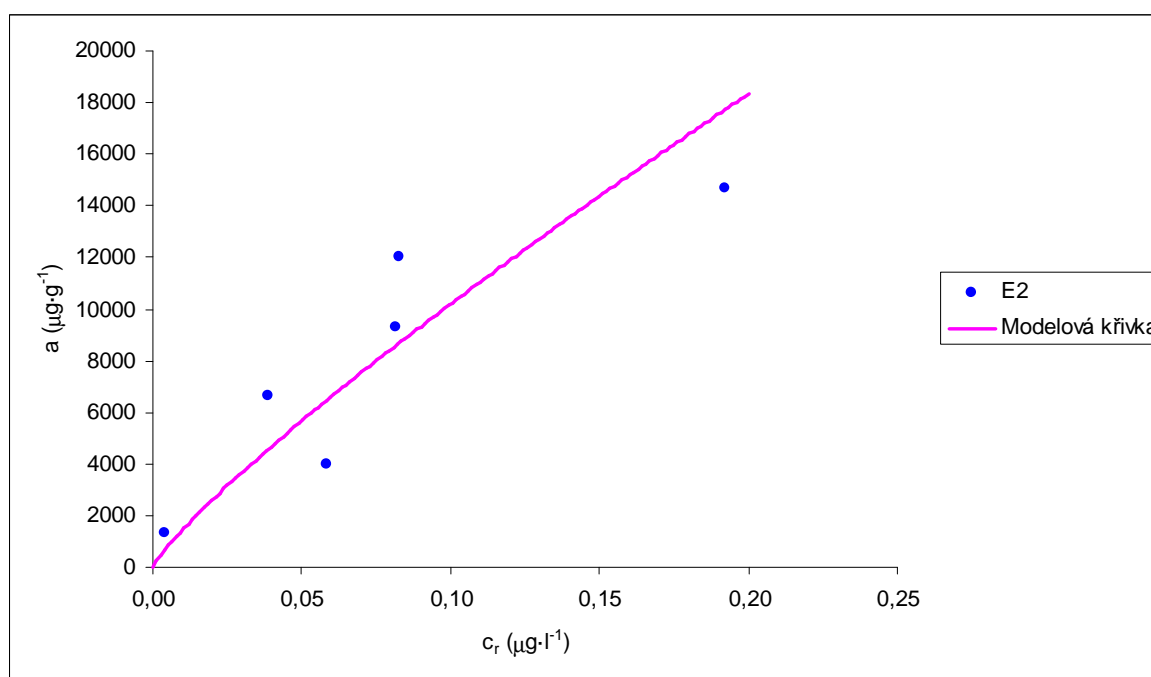
S přihlédnutím k velmi nízkým rovnovážným koncentracím u obou analytů, kdy se pod detekčním limitem ocitly koncentrace při dávkách 60 a 75  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  u E2 a koncentrace při všech dávkách u EE2, nebyl první adsorpční test vyhodnocen z hlediska adsorpční izotermy, ale z hlediska účinnosti odstranění. Pro E2 byla nejvyšší rovnovážná koncentrace naměřena při dávce PAU 30  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , a sice 7,885  $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ . Při počáteční koncentraci analytu 20  $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  to představuje účinnost odstranění 99,96 %. Účinnost odstranění EE2 byla již při nejnižší dávce PAU (15  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) větší než 99,99 %. Z uvedených hodnot vyplývá, že adsorpce je velmi vhodným úpravným procesem pro odstranění E2 a EE2. Toto zjištění je v souladu s očekáváním učiněným na základě hydrofobních vlastností obou sloučenin. Aktivní uhlí je nepolární, a proto se na něm velmi dobře sorbuje nepolární sloučeniny. Vysokou účinnost odstranění E2 a EE2 adsorpcí potvrzuje rovněž řada autorů [13, 60].

Pro komplexnější zhodnocení účinnosti odstranění by bylo třeba vzít do úvahy další faktory, jakými jsou vlastnosti adsorbentu (struktura a povrchová chemie pórů) a vlastnosti prostředí (teplota, pH, DOC).

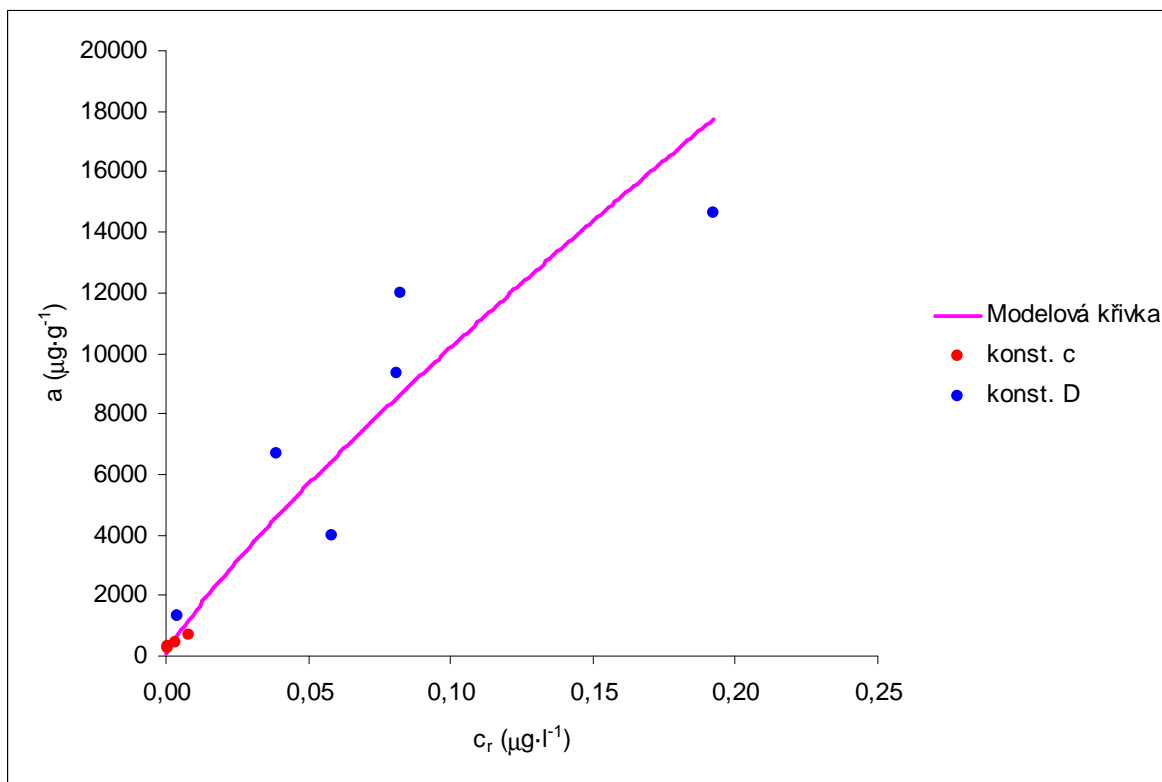
Druhý adsorpční test byl proveden s odstupňovanými počátečními koncentracemi sloučenin, a to v rozmezí od 20 do 220  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Na Obr. 19 a 22 je pro obě sloučeniny zachycena závislost jejich rovnovážné koncentrace na jejich počáteční koncentraci. Na Obr. 20, 21 a 23 je zachycen průběh adsorpčních izoterm.



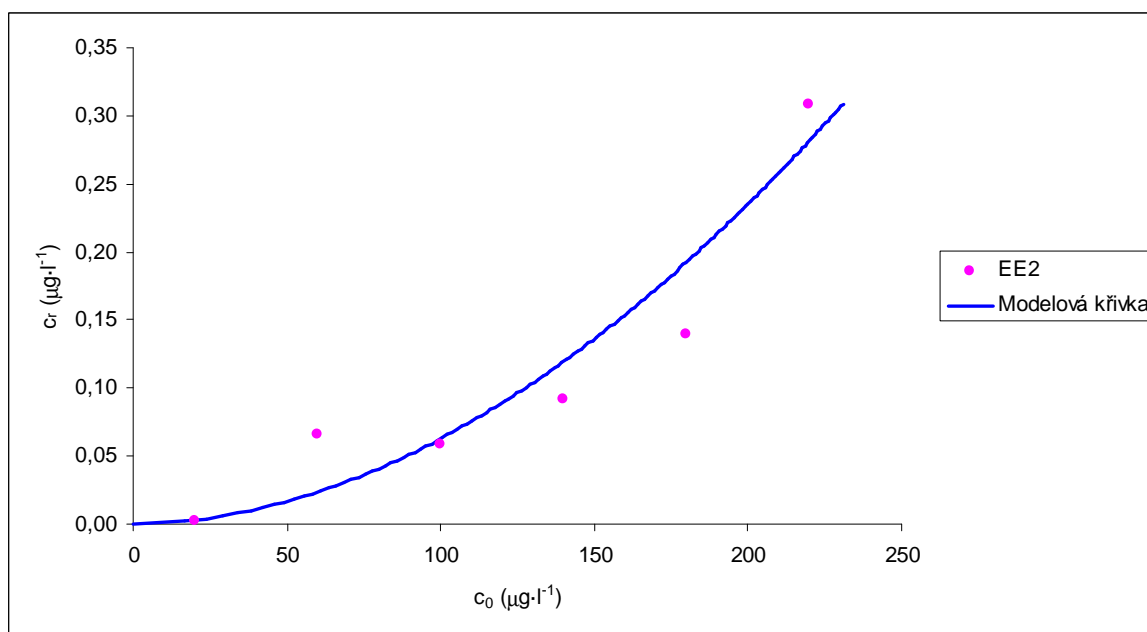
Obr. 19: Závislost rovnovážné koncentrace E2 v roztoku na jeho počáteční koncentraci



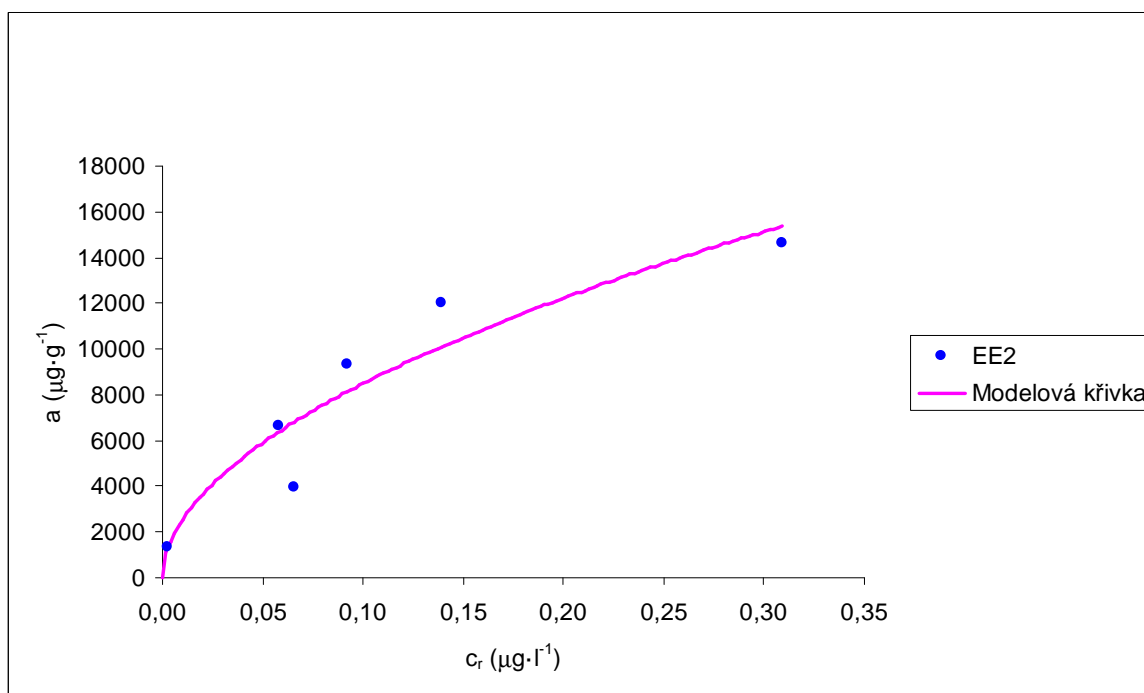
Obr. 20: Adsorpční izoterma E2



Obr. 21: Spojená adsorpční izoterma E2



Obr. 22: Závislost rovnovážné koncentrace EE2 v roztoku na jeho počáteční koncentraci



Obr. 23: Adsorpční izoterma EE2

Naměřené adsorpční izotermy byly popsány Freundlichovou rovnicí s parametry uvedenými v Tab. 44.

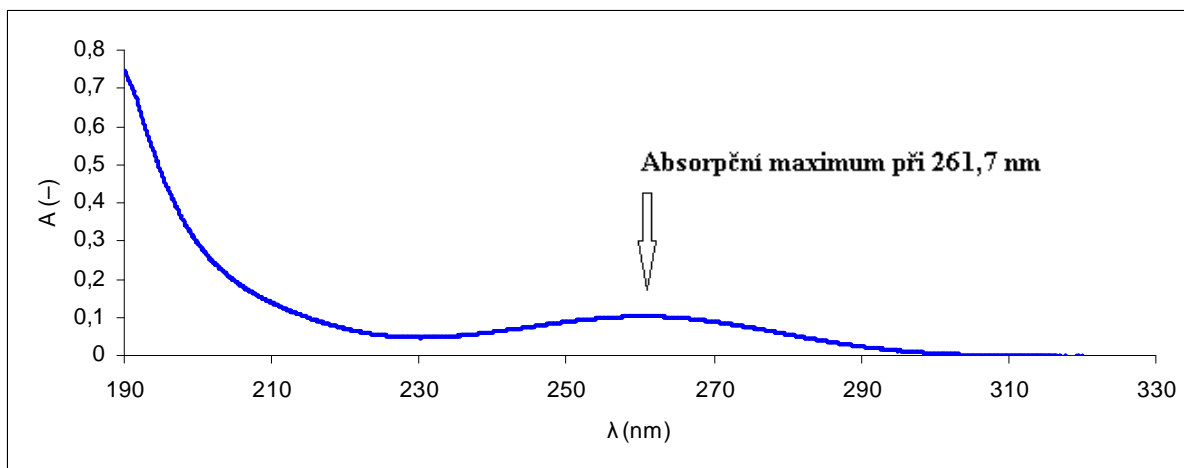
Tab. 44: Zjištěné parametry Freundlichovy rovnice adsorpční izotermy pro E2 a EE2

Sloučenina	$K$	$n$
E2	71 642	1,181
EE2	28 486	1,903

Hodnoty parametrů  $K$  a  $n$  se odvíjí nejen od vlastností adsorbátu, ale i adsorbentu a není tedy možné srovnat je s daty publikovanými v literatuře. Obecně lze říci, že čím větší hodnota parametru  $K$ , tím je schopnost adsorpce dané sloučeniny větší.

## 4.5 Ozonace

Podstatou ozonačního testu byla aplikace odstupňovaných dávek ozonizované vody na surovou vodu. Koncentrace ozonu v ozonizované vodě byly stanoveny na základě absorbance při 262 nm. Tato vlnová délka byla vybrána na základě proměření absorpčního spektra ozonu (viz Obr. 24).



*Obr. 24: Absorpční spektrum ozonu*

Dávky ozonu byly následující: 0,897 2; 1,450; 1,870; 2,584 a 3,155 mg·l<sup>-1</sup>. Jak u E2, tak u EE2 již při nejnižší dávce došlo k poklesu koncentrace na úroveň detekčního limitu (E2: 1,816 ± 1,332 µg·ml<sup>-1</sup>, EE2: 1,946 ± 0,9803 µg·ml<sup>-1</sup>). Všechny ostatní dávky pak vedly ke koncentracím ležícím pod detekčním limitem. Účinnost odstranění již při nejnižší dávce ozonu byla tedy 90,92 % pro E2 a 90,27 % pro EE2. Tyto výsledky jsou v souladu s přítomností fenolické struktury v molekule obou analytů, která jim umožňuje přímou reakci s ozonem. Lze předpokládat, že dávky ozonu běžně aplikované na ÚV, jsou pro odstranění těchto sloučenin dostačující.



## 5 ZÁVĚR

Předkládaná diplomová práce se zabývá problémem výskytu reziduí specifického antropogenního znečištění ve zdrojích pitné vody, s důrazem na možnosti odstranění těchto látek během úpravy vody na vodu pitnou. Pozornost byla zaměřena na dva estrogenní hormony – estradiol a ethinylestradiol.

V teoretické části práce byly shromážděny odborné informace o výskytu sledovaných polutantů ve zdrojích vody, které slouží (nebo by mohly sloužit) pro úpravu na vodu pitnou a informace o změnách koncentrace sledovaných polutantů během úpravy vody (ať už v původním stavu nebo uměle znečištěné). Z informačních pramenů byl získán rovněž přehled o použitých analytických metodách.

Experimentální část práce byla zaměřena na výběr a testování konkrétních analytických metod stanovení estradiolu a ethinylestradiolu a ověření účinnosti odstranění těchto látek vybranými úpravárenskými technologiemi. V laboratorním měřítku byla testována účinnost koagulace, adsorpce na práškové aktivní uhlí a ozonace při eliminaci studovaných kontaminantů z uměle znečištěné vody. Podmínky technologických testů byly voleny tak, aby byly srovnatelné s reálnými podmínkami v technické praxi.

Při úpravě uměle znečištěné povrchové vody (přírodní i modelové) čiřením byla za podmínek optimalizovaných na míru odstranění nespécifického organického znečištění nalezena poměrně nízká účinnost eliminace sledovaných polutantů – přibližně na úrovni snížení hodnot ukazatelů obsahu nespécifických organických látek. Maximální dosažená účinnost odstranění pro E2 byla 30,05 % a pro EE2 32,33 %.

Naopak při adsorpci a ozonaci bylo při počáteční koncentraci sloučenin  $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  v demineralizované vodě již nejnižší dávkou PAU/ozonu ( $15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}/0,9 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) dosaženo účinnosti přesahující 90 % (u adsorpce to bylo téměř 100 %). Při testech adsorpce byla rovněž získána data umožňující určit parametry numerického modelu adsorpční izotermy a jeho prostřednictvím nalézt i konkrétní podmínky pro použití adsorpce při úpravě kontaminované vody. Konstanta  $K$  nabývala hodnot 71 642 pro E2 a 28 486 pro EE2, konstanta  $n$  1,181 pro E2 a 1,903 pro EE2.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BENDA, V.; ŽDÁRSKÝ, J.; VYMĚTALOVÁ, V.: *Biologie I*. Vydání sedmé - přepracované. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 1996. 316 s. ISBN 80-7080-269-3.
- [2] Česká republika. Vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 2004, ročník 2004, částka 82, č. 252, s. 1–24.
- [3] HAMPL, F.; RÁDL, S.; PALEČEK, J.: *Farmakochemie*. Vydání druhé rozšířené. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2007. 450 s. ISBN 978-80-7080-639-5.
- [4] *Farmaceutika: internetový průvodce léky* [online]. c2011 [cit. 2011-03-24]. Agofollin. Dostupné z WWW: <<http://www.farmaceutika.info/agofollin>>.
- [5] The British Medical Association. *Rodinná encyklopedie zdraví*. Vydání první. Praha: Gemini, 1993. 1184 s. ISBN 80-7161-057-7.
- [6] VOKURKA, M., HUGO, J., et al.: *Velký lékařský slovník: 8. vydání*. Osmé rozšířené a aktualizované vydání. Praha: Maxdorf, 2009. 1144 s. ISBN 978-80-7345-166-0.
- [7] *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management*. Edited by Ternes, T. A. and Joss, A. [s.l.]: IWA Publishing, 2007. 468 s. ISBN 9781843390930.
- [8] *Technický naučný slovník E–I*. Edited by Kutinová B. Vydání druhé, revidované a doplněné. Praha : SNTL, 1982. 436 s.
- [9] *EuroChem: Professional Chemistry Guide* [online]. EuroChem Group Portals, c2002–2008 [cit. 2010-09-08]. Dostupný z WWW: <[www.eurochem.cz](http://www.eurochem.cz)>.
- [10] *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens: 5th Edition*. Edited by Pohanish, R. P. 5th Edition. [s.l.]: William Andrew Publishing, 2008. 2854 s. ISBN 978-0-8155-1553-1.
- [11] *Dictionary of Substances and Their Effects (DOSE, 3rd Electronic Edition)* [online]. Edited by Gangolli, S. [s.l.]: Royal Society of Chemistry, 2005 [cit. 2010-11-10]. 6386 s. ISBN 978-1-59124-667-1.
- [12] VEČEŘA, M., et al. *Chemické tabulky organických sloučenin*. Odpovědná redaktorka Keilová, H. Vydání první. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1975. 888 s.
- [13] BODZEK, M.; DUDZIAK, M.: Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. *Desalination*. 2006, vol. 198, no. 1–3, s. 24–32.
- [14] BROSÉUS, R., et al.: Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research*. 2009, vol. 43, no. 18, s. 4707–4717.
- [15] VERLIEFDE, A., et al.: Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. *Environmental Pollution*. 2007, vol. 146, no. 1, s. 281–289.
- [16] HU, R.; ZHANG, L.; YANG, Z.: Picogram determination of estrogens in water using large volume injection gas chromatography – mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2008, vol. 390, no. 1, s. 349–359.

- [17] MIYAMOTO, J.; KLEIN, W.: Natural and anthropogenic environmental oestrogens: the scientific basis for risk assessment. Environmental exposure, species differences and risk assessment. *Pure and Applied Chemistry*. 1998, vol. 70, no. 9, s. 1829–1845.
- [18] PHILLIPS, B.; HARRISON, P.: *Endocrine Disrupting Chemicals*. 1 edition. 12. [s.l.]: Royal Society of Chemistry, 1999. Overview of the Endocrine Disruptors Issue, s. 151. Issues in Environmental Science and Technology. ISBN 0-85404-255-5.
- [19] *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* [online]. c2011 [cit. 2011-04-30]. Agents Classified by the IARC Monographs, volumes 1–101. Dostupné z WWW: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>>.
- [20] *Farmaceutika: internetový průvodce léky* [online]. c2011 [cit. 2011-04-30]. Estraderm TTS 100. Dostupné z WWW: <<http://www.farmaceutika.info/estraderm-tts-100>>.
- [21] *ZDN.CZ* [online]. 2011 [cit. 2011-03-24]. Minisiston. Dostupné z WWW: <<http://www.zdn.cz/sluzby/databaze-leciv/info/minisiston-0078246?what=spc>>.
- [22] YING, G.-G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y.-J.: Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International*. 2002, vol. 28, no. 6, s. 545–551.
- [23] KIDD, K. A., et al.: Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Environmental Sciences*. 2007, vol. 104, no. 21, s. 8897–8901.
- [24] PLÍŠTIL, J.: *AQUATAB* [online]. c2001 [cit. 2011-04-30]. Pimephales promelas Rafinesque, 1820. Dostupné z WWW: <<http://aquatab.net/system/species/20804/>>.
- [25] WRIGHT-WALTERS, M.; VOLZ, C.: Municipal Wastewater Concentrations of Pharmaceutical and Xeno-Estrogens: Wildlife and Human Health Implications. In *Proceedings of the 2007 National Conference on Environmental Science and Technology: Part 3*. [s.l.]: [s.n.], 2009. s. 103–113.
- [26] TERNES, T. A., et al.: Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *The Science of the Total Environment*. 1999, vol. 225, no. 1–2, s. 81–90.
- [27] LARSSON, D. G. J., et al.: Ethinyloestradiol – an undesired fish contraceptive?. *Aquatic Toxicology*. 1999, vol. 45, no. 2–3, s. 91–97.
- [28] KIM, S. D., et al.: Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*. 2007, vol. 41, no. 5, s. 1013–1021.
- [29] CHEN, Ch.-Y., et al.: Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *The Science of the Total Environment*. 2007, vol. 378, no. 3, s. 352–365.
- [30] PAČES, T.: Ženské hormony v povrchových vodách, čističkách a pitné vodě v Praze.
- [31] PETERSON, E. W.; DAVIS, R. K.; ORNDORFF, H. A.: 17  $\beta$ -estradiol as an indicator of animal waste contamination in mantled karst aquifers. *Journal of Environmental Quality*. 2000, vol. 29, no. 3, s. 826–834.
- [32] LAI, K. M., et al.: Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems. *Environmental Science & Technology*. 2000, vol. 34, no. 18, s. 3890–3894.
- [33] KUSTER, M.; LÓPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D.: Analysis and distribution of estrogens and progestogens in sewage sludge, soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry*. 2004, vol. 23, no. 10–11, s. 790–798.

- [34] COLUCCI, M. S.; BORK, H.; TOPP, E.: Persistence of Estrogenic Hormones in Agricultural Soils: I. 17 $\beta$ -Estradiol and Estrone. *Journal of Environmental Quality*. 2001, vol. 30, no. 6, s. 2070–2076.
- [35] COLUCCI, M. S.; TOPP, E.: Persistence of Estrogenic Hormones in Agriculture Soils: II. 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol. *Journal of Environmental Quality*. 2001, vol. 30, no. 3, s. 2077–2080.
- [36] CHURÁČEK, J., et al.: *Nové trendy v teorii a instrumentaci vybraných analytických metod*. Vydání 1. Praha: Academia, 1993. 388 s. ISBN 80-200-0010-0.
- [37] DUONG, C. N., et al.: Estrogenic chemicals and estrogenicity in river waters of South Korea and seven Asian countries. *Chemosphere*. 2010, vol. 78, no. 3, s. 286–293.
- [38] FINE, D. D., et al.: Quantitation of estrogens in ground water and swine lagoon samples using solid-phase extraction, pentafluorobenzyl/trimethylsilyl derivatizations and gas chromatography – negative ion chemical ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2003, vol. 1017, no. 1–2, s. 167–185.
- [39] ZHANG, Z. L.; HIBBERD, A.; ZHOU, J. L.: Optimisation of derivatisation for the analysis of estrogenic compounds in water by solid-phase extraction gas chromatography – mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2006, vol. 577, no. 1, s. 52–61.
- [40] NEKVAPIL, T., et al.: Estrogenic Profile of the Svatka and Svitava Rivers in the Brno Area. *Acta Veterinaria Brno*. 2009, vol. 78, no. 2, s. 313–317.
- [41] FARRÉ, M., et al.: Comparative study of an estradiol enzyme-linked immunosorbent assay kit, liquid chromatography – tandem mass spectrometry, and ultra performance liquid chromatography – quadrupole time of flight mass spectrometry for part-per-trillion analysis of estrogens in water samples. *Journal of Chromatography A*. 2007, vol. 1160, no. 1–2, s. 166–175.
- [42] SOLÉ, M., et al.: Estrogenicity Determination in Sewage Treatment Plants and Surface Waters from the Catalanian Area (NE Spain). *Environmental Science & Technology*. 2000, vol. 34, no. 24, s. 5076–5083.
- [43] RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D.: Picogram per Liter Level Determination of Estrogens in Natural Waters and Waterworks by a Fully Automated On-Line Solid-Phase Extraction – Liquid Chromatography – Electrospray Tandem Mass Spectrometry Method. *Analytical Chemistry*. 2004, vol. 76, no. 23, s. 6998–7006.
- [44] XIAO, X.-Y.; MCCALLEY, D. V.; MCEVOY, J.: Analysis of estrogens in river water and effluents using solid-phase extraction and gas chromatography – negative chemical ionisation mass spectrometry of the pentafluorobenzoyl derivatives. *Journal of Chromatography A*. 2001, vol. 923, no. 1–2, s. 195–204.
- [45] NOPPE, H., et al.: Development and validation of an analytical method for detection of estrogens in water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2005, vol. 382, no. 1, s. 91–98.
- [46] KAWAGUCHI, M., et al.: Stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption – gas chromatography – mass spectrometry in the multi-shot mode for determination of estrogens in river water samples. *Journal of Chromatography A*. 2004, vol. 1049, no. 1–2, s. 1–8.
- [47] MITANI, K.; FUJIOKA, M.; KATAOKA, H.: Fully automated analysis of estrogens in environmental waters by in-tube solid-phase microextraction coupled with liquid

- chromatography – tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2005, vol. 1081, no. 2, s. 218–224.
- [48] HIGASHI, T.; SHIMADA, K.: Derivatization of neutral steroids to enhance their detection characteristics in liquid chromatography – mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2004, vol. 378, no. 4, s. 875–882.
- [49] Silylating Agents: Derivatization Reagents, Protecting-Group Reagents, Organosilicon Compounds, Analytical Applications, Synthetic Applications. Buchs (Švýcarsko): Fluka Chemie AG, 1995.
- [50] Acetic Anhydride: Product Specification. St. Louis, Missouri (USA): Sigma-Aldrich Corporation, 1997.
- [51] NAKAMURA, S.; SIAN, T. H.; DAISHIMA, S.: Determination of estrogens in river water by gas chromatography – negative-ion chemical-ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2001, vol. 919, no. 2, s. 275–282.
- [52] BSTFA + TMCS: Product Specification. St. Louis, Missouri (USA): Sigma-Aldrich Corporation, 1997.
- [53] FIAMEGOS, Y. C.; STALIKAS, C. D.: In-drop derivatisation liquid-phase microextraction assisted by ion-pairing transfer for the gas chromatographic determination of phenolic endocrine disruptors. *Analytica Chimica Acta*. 2007, vol. 597, no. 1, s. 32–40.
- [54] LEI, B., et al.: Levels of six estrogens in water and sediment from three rivers in Tianjin area, China. *Chemosphere*. 2009, vol. 76, no. 1, s. 36–42.
- [55] LOOS, R., et al.: Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007, vol. 387, no. 4, s. 1469–1478.
- [56] ZUO, Y.; ZHANG, K.; DENG, Y.: Occurrence and photochemical degradation of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in Acushnet River Estuary. *Chemosphere*. 2006, vol. 63, no. 9, s. 1583–1590.
- [57] MORRIS, J. M.; JIN, S.; CUI, K.: Removal of endocrine active compounds using layered double hydroxide material. *Chemical Engineering Journal*. 2008, vol. 145, no. 1, s. 160–163.
- [58] STRNADOVÁ, N.; JANDA, V.: *Technologie vody I*. Vydání druhé – přepracované. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 1999. 226 s. ISBN 80-7080-348-7.
- [59] ŽÁČEK, L.: *Technologie úpravy vody*. Brno: VUT, 1995. 114 s.
- [60] WESTERHOFF, P., et al.: Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environmental Science & Technology*. 2005, vol. 39, no. 17, s. 6649–6663.
- [61] TÖLGYESSY, J., PLATRLK, M.: *Technológia vody, ovzdušia a tuhých odpadov*. 1. vyd. [s.l.]: Vydavateľstvo STU Bratislava, 1994. 283 s. ISBN 80-227-0465-2.
- [62] Iontosorb. *Sorbenty IONTOSORB* [online]. c1999-2008, Poslední doplnění web stránky: 1. ledna 2008 [cit. 2009-05-10]. Dostupný z WWW: <<http://www.iontosorb.cz/cz/rady.htm>>.
- [63] Fendrych, A.: Studium kinetiky samovolného rozpadu ozónu ve vodě. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 84 s. Vedoucí diplomové práce RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.

- [64] HUBER, M. M., et al.: Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*. 2003, vol. 37, no. 5, s. 1016–1024.
- [65] ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G.: Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*. 2004, vol. 38, no. 20, s. 5476–5483.
- [66] TNV 75 5931. *Laboratorní technologické zkoušky úpravy vody: koagulace*. Praha: Hydroprojekt, 1995. 20 s.
- [67] ČSN EN ISO 9963-1. *Jakost vod – Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (KNK) – Část 1: Stanovení KNK<sub>4,5</sub> a KNK<sub>8,3</sub>*. Praha: Český normalizační institut, 1996. 12 s.
- [68] ČSN EN ISO 8467. *Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem (CHSK<sub>Mn</sub>)*. Praha: Český normalizační institut, 1996. 12 s.
- [69] TNV 75 5933. *Laboratorní technologické zkoušky úpravy vody: sorpce*. Praha: Hydroprojekt, 1995. 8 s.
- [70] ČSN ISO 8466-1 . *Jakost vod. Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik. Část 1: Statistické hodnocení lineární kalibrační funkce*. Praha: Český normalizační institut, 1993. 16 s.
- [71] GRAHAM, R. C. *Data analysis for the Chemical Sciences: a Guide to Statistical Techniques*. New York: VCH Publishers, 1993. 540 s. ISBN 1-56081-048-3.
- [72] MEIER, P. C.; ZÜND, R. E.: *Statistical Methods in Analytical Chemistry: second edition*. Second edition. New York: Wiley-Interscience, 2000. 407 s. ISBN 0-471-29363-6.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ACN	acetonitril
APCI	chemická ionizace za atmosférického tlaku (atmospheric pressure chemical ionization)
APCI+	chemická ionizace za atmosférického tlaku v kladném módu
APCI-	chemická ionizace za atmosférického tlaku v záporném módu
BSTFA	<i>N,O</i> -bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
C	čtvrtprovozní měřítko
CI-	chemická ionizace v záporném módu
ČOV	čistírna odpadních vod
DCM	dichlormethan
DES	diethylstilbestrol
DOC	rozpuštěný organický uhlík (dissolved organic carbon)
EDC	endokrinní disruptory (endocrine disrupting compounds)
EI	elektronová ionizace (electron ionization)
ESI	elektrosprej (electrospray ionization)
ESI+	elektrosprej v kladném módu
ESI-	elektrosprej v záporném módu
E1	estron
E2	estradiol
EE2	ethinylestradiol
E3	estriol
FF	flokulační fáze koagulace
FID	plamenově ionizační detektor (flame ionization detector)
GAU	granulované aktivní uhlí
GC	plynová chromatografie (gas chromatography)
HK	humínové kyseliny
HLB	hydrofilně lipofilně vyvážený sorbent (hydrophilic lipophilic balanced sorbent)
HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie (high performance liquid chromatography)
HPS	hranice pásu spolehlivosti
CHSK <sub>Mn</sub>	chemická spotřeba kyslíku stanovená Kubelovou metodou
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (International Agency for Research on Cancer)
KF	koagulační fáze koagulace
KNK <sub>4,5</sub>	celková kyselinová neutralizační kapacita
L	laboratorní měřítko
LLE	extrakce kapalina-kapalina (liquid-liquid extraction)
LOD	mez detekce (limit of detection)
M	měřítka
MDL	detekční limit metody (method detection limit)
MeOH	methanol
MH	mezní hodnota
MRL	minimum reporting level
MRM	multiple reaction monitoring

MS	hmotnostní detektor (mass spectrometer)
MS-MS	tandemový hmotnostní detektor
MSTFA	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
MTBE	methyl- <i>tert</i> -butylether
MWCO	molecular weight cut-off
ND	pod detekčním limitem
NMH	nejvyšší mezní hodnota
NOM	přírodní organická hmota (natural organic matter)
OV	odpadní voda
P	provozní měřítko
PAC	polyaluminium chlorid
PAU	práškové aktivní uhlí
PDMS	polydimethylsiloxan
PFBBr	pentafluorbenzylbromid
PPCP	léčiva a produkty osobní péče (pharmaceuticals and personal care products)
RM	rychlost míchání
SBSE	extrakce s využitím magnetických míchadel (stir bar sorptive extraction)
SD	směrodatná odchylka (standard deviation)
SDB	styren-divinylbenzen
SPE	extrakce na tuhou fázi (solid phase extraction)
SPME	mikroextrakce na tuhou fázi (solid phase microextraction)
SRM	selected reaction monitoring
SRN	Spolková republika Německo
SUVA	specifická UV absorbance při 254 nm
TMCS	trimethylchlorsilan
TMSI	<i>N</i> -trimethylsilylimidazol
UF	usazovací fáze čiření
ÚV	úpravna vody
VTG	vitelogenin

<i>a</i>	rovnovážné naadsorbované množství látky vztažené na 1 g adsorbentu
$A_{254}$	absorbance při 254 nm
$A_{387}$	absorbance při 387 nm
<i>c</i>	koncentrace
$c_i$	výsledná koncentrace každého jednotlivého analytu
$c_r$	rovnovážná koncentrace
$c_0$	počáteční koncentrace
$c/c_0$	relativní koncentrace
<i>D</i>	dávka činidla
<i>H</i>	Henryho konstanta
<i>K</i>	konstanta Freundlichovy rovnice adsorpční izotermy
$K_a$	kyselá disociační konstanta
$k_{OH}$	rychlostní konstanta reakce s hydroxylovými radikály
$K_{OW}$	rozdělovací koeficient oktanol-voda
$k_{O3}$	rychlostní konstanta reakce s ozonem

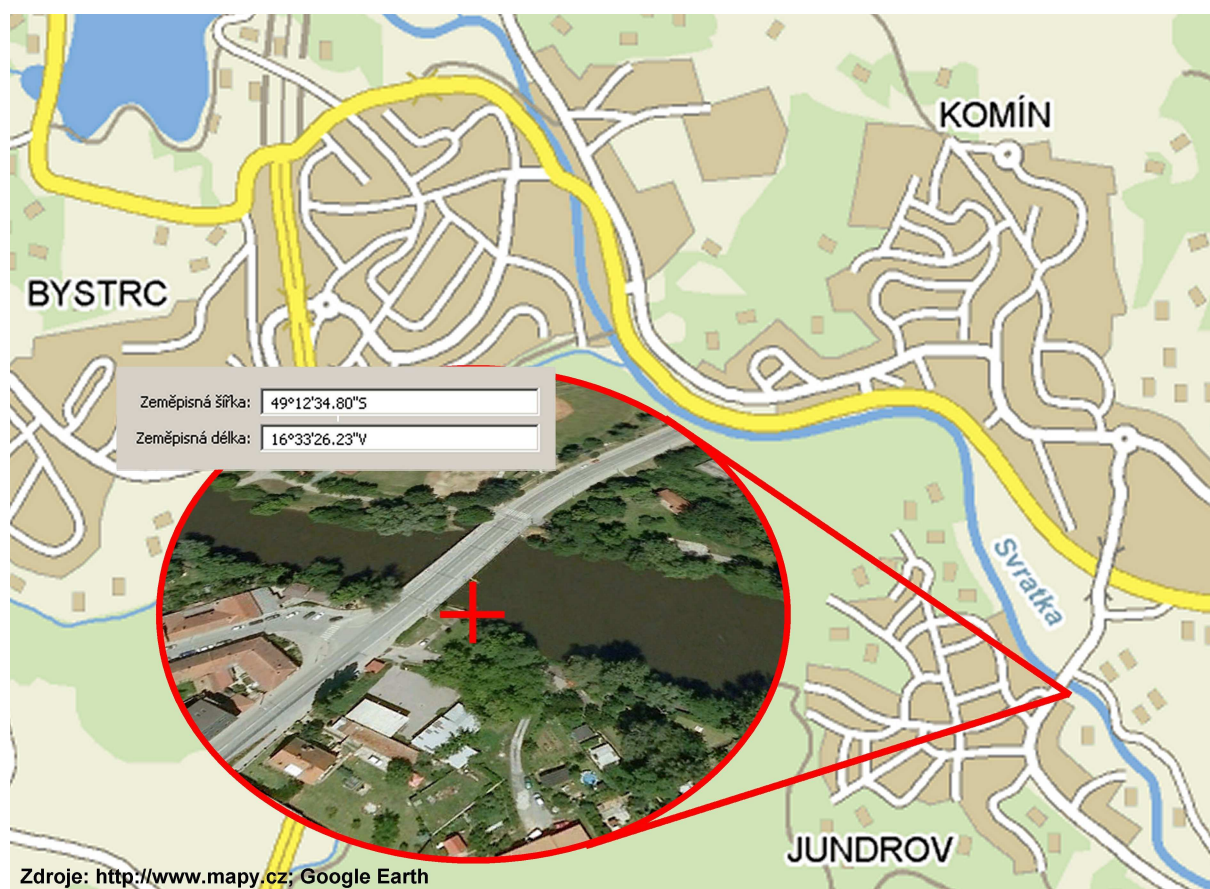


$\log K$	parametr linearizované Freundlichovy rovnice adsorpční izotermy
$\log K_{OW}$	dekadický logaritmus rozdělovacího koeficientu oktanol-voda
$M$	molární hmotnost
$m/z$	poměr hmotnosti a náboje iontu
$n$	počet vzorků; konstanta Freundlichovy rovnice adsorpční izotermy
$1/n$	parametr linearizované Freundlichovy rovnice adsorpční izotermy
$pH_0$	pH na počátku procesu
$pH_k$	konstantní pH během procesu
$pK_a$	záporný dekadický logaritmus kyselých disociačních konstant
$t$	teplota; doba trvání
$t_k$	doba kontaktu
$t_m$	doba míchání
$t_s$	doba usazování
$t_z$	doba, která uplynula od zahájení pokusu do měření zbytkové koncentrace chloru
$V$	množství vody vzaté do pokusu
$\eta$	procentuální úbytek látky
$\kappa$	konduktivita

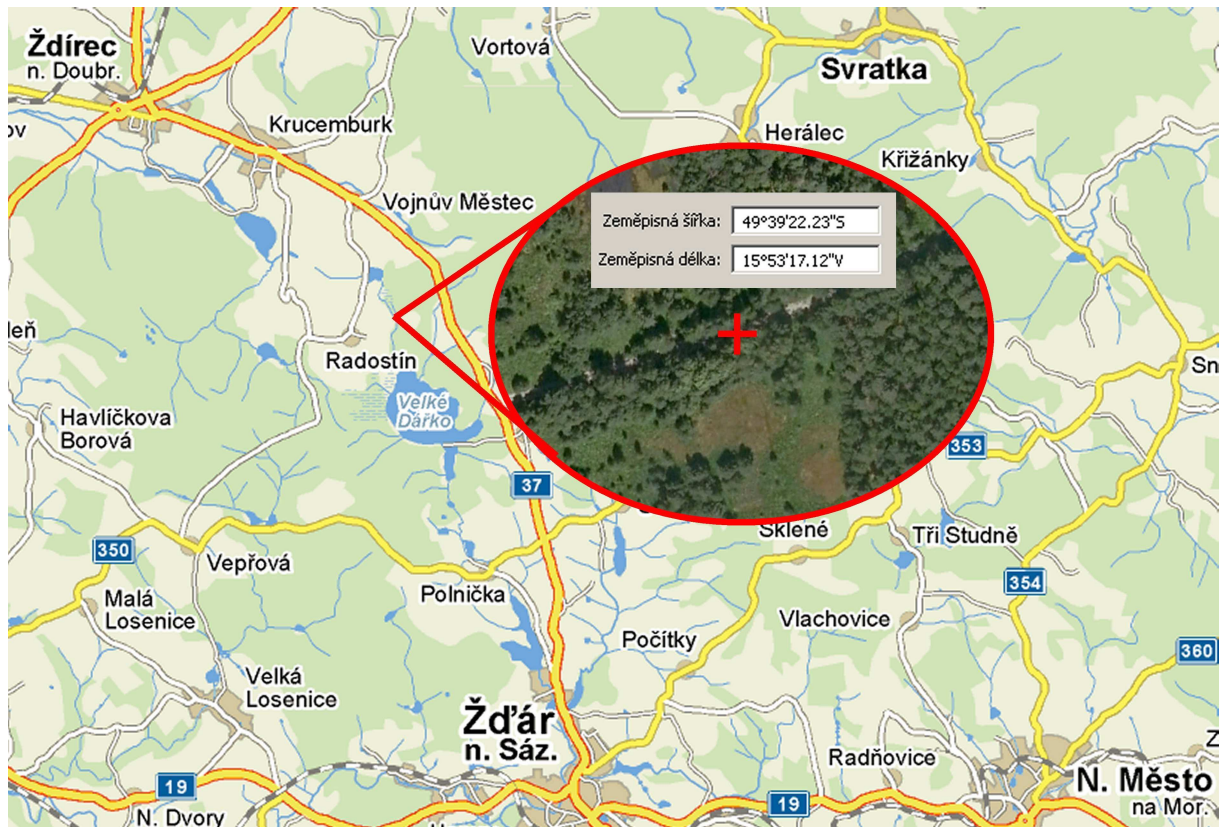
## **SEZNAM PŘÍLOH**

1. Příloha č. 1 – místo odběru vody z řeky Svratky a místo odběru rašeliništní vody

## PŘÍLOHA Č. 1



*Obr. 1: Místo odběru vody z řeky Svatky*



Obr. 2: Místo odběru rašeliništní vody