



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ OBCÍ

INSTITUTE OF MUNICIPAL WATER MANAGEMENT

ODSTRAŇOVÁNÍ VYBRANÝCH LÉČIV Z ODPADNÍCH VOD OXIDAČNÍMI PROCESY

REMOVAL OF SELECTED MEDICINES FROM WASTE WATER BY OXIDATION PROCESSES

DISERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Michal Úterský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. PETR HLAVÍNEK, CSc., MBA

BRNO 2020



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	P3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Doktorský studijní program s kombinovanou formou studia
Studijní obor	3607V027 Vodní hospodářství a vodní stavby
Pracoviště	Ústav vodního hospodářství obcí

ZADÁNÍ DISERTAČNÍ PRÁCE

Student	Ing. Michal Úterský
Název	Odstraňování vybraných léčiv z odpadních vod oxidačními procesy
Vedoucí práce	prof. Ing. Petr Hlavínek, CSc., MBA
Datum zadání	
Datum odevzdání	V termínech určených časovým harmonogramem akademického roku, nejpozději do jednoho roku od data zadání disertační práce

V Brně dne

doc. Ing. Ladislav Tuhovčák, CSc.
Vedoucí ústavu

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

PODKLADY A LITERATURA

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

STRUKTURA DISERTAČNÍ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

prof. Ing. Petr Hlavínek, CSc., MBA
Vedoucí disertační práce

ABSTRAKTY A KLÍČOVÁ SLOVA

ABSTRAKT

Koncepce odstraňování léčiv z odpadních vod nabývá v poslední době stále většího významu. Aktuálně můžeme po celém světě identifikovat tendenci zvyšující se spotřeby léčiv a zároveň proporcionální navýšení účinných dávek v léčivech z důvodu rezistentnosti mikroorganismů. Obecně můžeme léčivo definovat jako léčivou látku, směs léčivých látek nebo léčivý přípravek, který je určen k příznivému ovlivňování zdraví lidí nebo zvířat. Ovšem přítomnost těchto látek v životním prostředí vede z dlouhodobého hlediska k chronické toxicitě vodních organismů, možnosti rozmnožení multirezistentních patogenních bakteriálních kmenů, zhoršení reprodukční činnosti živočichů a zhoršení jejich endokrinního systému. Disertační práce se zabývá odstraňováním léčiv z odpadních vod pomocí pokročilých oxidačních procesů. Výzkum ukázal, že pokročilé oxidační procesy jsou schopny redukovat koncentrace léčiv. Jednou z hlavních priorit této problematiky je zejména dočišťování odpadních vod, které odtékají z komunálních ČOV do recipientu. Odpadní vody obsahují nezanedbatelné množství léčiv, které se do nich dostávají z výkalů, moči a také splachováním prošlých léků. Účinnost pokročilých oxidačních procesů na odstraňování vybraných druhů léčiv je podrobně řešena v praktické části disertační práce.

KLÍČOVÁ SLOVA

Odpadní voda, oxidační procesy, jednotka AOP, léčiva

ABSTRACT

A concept of removing of pharmaceuticals from a wastewater is become more important topic. Currently we can see the increasing consumption of pharmaceuticals worldwide and an increasing effective doses of pharmaceuticals due to the resistance of microorganisms. Generally, a medicine means an active substance or their mixtures. The medicine is used for positive influencing of human's and animal's health. Nevertheless, a long term presence of pharmaceuticals in the environment leads to chronic toxic aquatic organisms, possibilities of multiplication of multi-resistant pathogenic bacterial strains, deterioration of reproduction of animals and their endocrine system. My dissertation is focused on a removing of pharmaceuticals from the wastewater via advanced oxidation processes. Results of research showed that the advanced oxidation processes are able to reduce concentration of pharmaceuticals. Mainly priority of this problem is other cleaning level of the wastewater which flows away from urban WWTP to river. Wastewaters consist of large volume of pharmaceuticals due to excrements, urination and flushing of outdated pharmaceuticals. An efficiency of advanced oxidation processes on the removal selected types of pharmaceuticals is a part of practical selection of the dissertation.

KEYWORDS

Waste water, oxidation processes, AOP unit, pharmaceuticals

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Ing. Michal Úterský *Odstraňování vybraných léčiv z odpadních vod oxidačními procesy*. Brno, 2020. 102 s., 0 s. příl. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce prof. Ing. Petr Hlavínek, CSc., MBA

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem disertační práci s názvem Odstraňování vybraných léčiv z odpadních vod oxidačními procesy zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 01. 09. 2020

.....

podpis autora
Ing. Michal Úterský

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu prof. Ing. Petru Hlavínkovi, CSc., MBA za účinnou odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé disertační práce.

Děkuji kolegovi Ing. Tomášovi Macskovi za pomoc při obsluze jednotky AOP a za pomoc při jejím přesunu na ČOV Brno Modřice.

OBSAH

1	ÚVOD	9
2	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	12
3	SOUVISEJÍCÍ LEGISLATIVA	13
4	SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY	14
4.1	MIKROPOLUTANTY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ	15
4.1.1	NEJČASTĚJI DETEKOVANÉ SKUPINY LÉČIV V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ	20
4.2	VLIV LÉČIV NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ-ORGANISMY	23
4.3	ODSTRAŇOVÁNÍ LÉČIV NA MECHANICKO-BIOLOGICKÝCH ČOV	25
4.3.1	SORPCE	27
4.3.2	BIOTICKÁ A ABIOTICKÁ DEGRADACE	29
4.4	METODY PRO ZJIŠŤOVÁNÍ KONCENTRACÍ LÉČIV V ODPADNÍ VODĚ	29
4.4.1	ODBĚR VZORKŮ K TESTOVÁNÍ KONCENTRACE LÉČIV V ODPADNÍ VODĚ	31
4.4.2	ULTRA ÚČINNÁ KAPALINOVÁ CHROMATOGRRAFIE (UHPLC).....	32
4.5	TESTOVANÁ LÉČIVA PROTI BOLESTI	32
4.5.1	IBUPROFEN	33
4.5.2	NAPROXENUM NATRICUM (NAPROXEN).....	34
4.5.3	DIKLOFENAK.....	35
4.5.4	KETOPROFEN	36
4.6	VYUŽITÍ PROCESŮ AOP V ZAHRANIČÍ	37
4.7	ZHODNOCENÍ STÁVAJÍCÍHO STAVU POZNÁNÍ	39
5	METODICKÝ POSTUP ŘEŠENÍ	40
5.1	TESTOVANÉ POKROKOVÉ OXIDAČNÍ PROCESY	40
5.1.1	APLIKACE SAMOTNÉHO OZONU (O ₃)	41
5.1.2	KOMBINACE H ₂ O ₂ + UV	44
5.1.3	KOMBINACE O ₃ + UV	44
5.1.4	KOMBINACE O ₃ + H ₂ O ₂	45
5.1.5	UV ZÁŘENÍ.....	46
5.1.6	KOMBINACE O ₃ + H ₂ O ₂ + UV ZÁŘENÍ.....	46
6	VLASTNÍ ŘEŠENÍ DISERTAČNÍ PRÁCE	47
6.1	PILOTNÍ JEDNOTKA AOP (ADVANCED OXIDATION PROCESSES)	47
6.1.1	FOTODOKUMENTACE A POPIS PILOTNÍ JEDNOTKY AOP	52
6.2	TESTOVÁNÍ JEDNOTKY AOP NA VĚDECKÉM CENTRU AdMaS	56
6.2.1	TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ OZONU (O ₃)	58
6.2.2	TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ O ₃ + UV	60
6.2.3	TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ O ₃ + H ₂ O ₂	61
6.2.4	TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ H ₂ O ₂	63
6.2.5	TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ H ₂ O ₂ + UV	65

6.2.6	TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ UV ZÁŘENÍ	66
6.3	TESTOVÁNÍ JEDNOTKY AOP NA ČISTÍRNĚ ODPADNÍCH VOD BRNO MODŘICE	68
6.3.1	TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ OZONU (O ₃)	74
6.3.2	TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ O ₃ +UV	78
6.3.3	TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ O ₃ +H ₂ O ₂	82
7	ZÁVĚR.....	86
7.1	PŘÍNOS DISERTAČNÍ PRÁCE.....	87
7.2	PŘÍNOS PRO VĚDNÍ OBOR A PRAXI	87
8	POUŽITÁ LITERATURA.....	89
	SEZNAM TABULEK	97
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	99
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	101
	SUMMARY.....	102

1 ÚVOD

Disertační práce se zabývá použitím pilotní jednotky AOP (Advanced Oxidation Processes) k účelu odstraňování vybraných léčiv z odpadních vod pomocí pokročilých oxidačních procesů. Pilotní jednotka AOP byla k účelu testování pokročilých oxidačních procesů pořízena na vědecké centrum AdMaS (Advanced Materials, Structures and Technologies), které je součástí Fakulty stavební Vysokého učení technického v Brně. Prvotním úkolem pro využití jednotky bylo studium její obsluhy (absolvování školení) a sběr informací k řešení problematiky odstraňování léčiv z odpadní vody pokročilými oxidačními procesy, které jsou součástí disertační práce. Hlavními cíli disertační práce je laboratorní a reálné ověření účinnosti pokročilých oxidačních procesů k možnému dočištění odpadních vod. Testovaná technologie je vyhodnocena z hlediska účinnosti odstranění vybraného znečištění. Chemické analýzy vzorků testované odpadní vody, které byly nezbytné k vyhodnocení účinnosti pokročilých oxidačních procesů byly prováděny (z důvodu náročnosti jejich stanovení) ve spolupráci s Fakultou chemickou VUT v Brně. Požadovanými výsledky bylo dosažení vysoké účinnosti odstranění vybraných léčiv z vypouštěných odpadních vod na vybrané ČOV (čistírně odpadních vod) za různých kombinací pokročilých oxidačních procesů a dávek jednotlivých oxidačních činidel. Kombinací pokročilých oxidačních procesů a jejich dávek se myslí zejména množství a kombinace ozonu, peroxidu vodíku a UV záření. Testovaným druhem léčiv, které bylo vybráno z důvodu jeho širokého užívání a pro svou vysokou rezistenci vůči klasickým procesům čištění na běžných mechanicko-biologických čistírnách odpadních vod, byly nesteroidní protizánětlivé léky proti bolesti. Z široké škály účinných látek proti bolesti byla vybrána léčiva naproxenum natricum (naproxen), diklofenak, ketoprofen a ibuprofen. Tato léčiva byla vybrána z důvodu, že patří mezi nejhojněji používaný druh léčiv proti různým typům bolesti a jejich koncentrace v odpadních vodách dle odborných publikací neustále narůstá. Počty dodaných balení těchto léčiv do České republiky jsou dle informací ze SÚKL (Státního ústavu pro kontrolu léčiv) mezi 400.000 až 10.000.000 kusů ročně pro jednotlivé druhy.

Požadavky na jakost vypouštěných vod neustále rostou, proto je věnována stále větší pozornost látkám biologicky těžce rozložitelným. Znečištění těmito látkami je nežádoucí díky tomu, že nedochází k jejich odbourávání v životním prostředí, což má za následek jejich akumulaci nebo koloběh. Mezi biologicky nerozložitelné látky patří tzv. xenobiotika, neboli cizorodé (umělé) látky. Mnohé tyto látky působí jako tzv. endokrinní disruptory, což znamená, že interferují se syntézou, vyměšováním, přenosem, přirozeným odstraňováním a působením hormonů. Endokrinní disruptory mohou být umělé ale i přírodní látky, které tlumí, napodobují nebo posilují efekt hormonů. Mezi další endokrinní disruptory patří kromě hormonů například polychlorované bifenyly, pesticidy, bisfenol, konzervanty, desinfekční

a antiseptické přípravky, léčiva a mnoho dalších. Tyto látky způsobují zejména u vodních organismů tzv. endokrinní disrupci a kontaminují pitnou, povrchovou i podzemní vodu. Proto se vedle klasických metod čištění odpadních vod nasazují pokročilé metody čištění, mezi něž patří pokrokové oxidační procesy (AOP). Pokrokové oxidační procesy, někdy označované jako moderní oxidační procesy, jsou využívány k oxidaci komplexních organických sloučenin, u kterých je obtížné, případně pomalé nebo nemožné dosáhnout rozkladu na jednodušší sloučeniny použitím prostého biologického čištění. Není vždy nutné veškeré sloučeniny a komplexy zoxidovat úplně. V mnoha případech je dostačující částečná oxidace, která zajistí následnou snazší biologickou rozložitelnost nebo redukuje toxicitu oxidované látky. Pokrokové oxidační procesy jsou založeny na vytváření vysoce reaktivních částic, zejména hydroxylových radikálů $\text{OH}\cdot$, s vysokým oxidačně-redukčním potenciálem ($E_0 = 2,8 \text{ V}$) a velmi malou selektivitou [1,2].

Hydroxylový radikál $\text{OH}\cdot$ typicky napadá organické látky vytrhnutím atomu vodíku nebo se přidá na dvojnou vazbu nenasycených molekul. Z důvodu vysoké reaktivity, radikál kromě kontaminantu reaguje také s anorganickými látkami nacházejícími se ve vodě a také s původními oxidanty [3].

Nejčastějším zdrojem kontaminace vodního ekosystému farmaceutickými látkami jsou čistírny odpadních vod, jejichž účinnost pro odstranění léčiv je velice nízká, proto je nutné tyto technologie neustále zdokonalovat. Přítomnost léčiv v procesu čištění odpadních vod může rovněž ovlivňovat úlohu mikroorganismů, které jsou podstatné v biologické části čistícího procesu. V tomto případě potom může docházet k ovlivňování účinnosti odstranění léčiv. Dopady vypouštění znečištění na životní prostředí jsou různé podle charakteru vypouštění znečištění. Dopady vypouštění znečištění popisované základními parametry jsou obecně velmi dobře známy a na základě těchto znalostí dochází neustále ke zpříšňování limitů především pro komunální (městské ČOV). Dopady vypouštění mikrobiologického znečištění do životního prostředí jsou rovněž známy, avšak emisní limity pro komunální čistírny stanoveny nejsou. Podobně to platí i pro sledované chemické znečištění, emisní limity stanoveny nejsou a dopady na životní prostředí jsou známy částečně [16,17,60].

Jednou z nejvýznamnějších skupin znečišťujících látek je tzv. chemické znečištění, které není legislativně limitováno, avšak dopady jejich vypouštění do životního prostředí jsou značné. Dopady vypouštění tohoto znečištění jsou převážně chronické a mají efekt již při koncentracích těchto látek od desetin ng/l . Absence legislativy je dána mnoha faktory jako např. relativní složitost jejich odstraňování a s ní spojené poměrně vysoké náklady na jejich odstraňování, nízké koncentrace těchto látek (metody na jejich detekci jsou poměrně nové) a další. Těmto faktorům se legislativa doposud nepřizpůsobila a sledování a/nebo odstraňování těchto látek nepožaduje. Konkrétní vlivy těchto látek na životní prostředí jsou pro každou ze sledovaných látek různé. Souhrnně však lze vlivy rozdělit do několika skupin.

Jednou skupinou jsou tzv. endokrinní disruptory, tj. látky, které narušují normální fungování hormonálního systému (do skupiny patří např. hormony, bisfenol A, atrazin, acetochlor,alachlor, atd.). Další skupinou jsou léčiva, která mají v mnoha případech negativní vedlejší účinky i při dlouhodobém vystavení velmi malé dávce a dále např. u antibiotik dochází k tomu, že díky jejich všudypřítomnosti se zvyšuje odolnost bakterií vůči těmto látkám. Do poslední skupiny je pak možné zahrnout ostatní látky s většinou nespecifickými nebo různorodými negativními účinky [60].

Klasické postupy čištění (mechanické a biologické), které se dnes využívají na většině čistíren odpadních vod, však nepostačují k odstranění léčiv z odpadní vody, a proto voda odcházející do recipientu není dostatečně vyčištěna. Koncentrace léčiv se pohybují v rozmezí ng/l až µg/l. Proto je nutné volit účinnější a novější technologie. V současné době se mnoho vědců a technologů zabývá vytvořením nových technologických procesů, které by dokázaly účinně a ekonomicky přijatelně odstranit farmaceutické látky z odpadních vod.

Hrubé předčištění (mechanické čištění):

Nejjednodušším způsobem čištění odpadních vod je mechanická separace znečišťujících látek, která se obvykle provádí ve dvou stupních. V prvním stupni dochází k oddělení hrubšího materiálu na česlích a v lapácích písku. V dalším stupni se odstraňují ostatní usaditelné látky, a to sedimentací v usazovacích nádržích. Tímto postupem lze obsah organických látek v městských odpadních vodách snížit asi o 30 % [18].

Biologické čištění:

Při biologickém čištění odpadních vod v aerobních podmínkách se uplatňují biochemické procesy podmíněné činností aerobních mikroorganismů. Tyto organismy rozkládají organické látky obsažené ve vodě (substrát) oxidačními procesy za přítomnosti molekulárního kyslíku. Konečnými produkty tohoto procesu, kterým mikroorganismy získávají energii, jsou oxid uhličitý a voda [18].

Terciální stupeň čištění:

Dočišťování biologicky vyčištěných vod obvykle požaduje vodoprávní orgán ve vodohospodářsky exponovaných lokalitách, kde se požaduje lepší nebo spolehlivěji zajištěná kvalita odtoku do recipientu, než je tomu u mechanicko-biologické čistírny odpadních vod. Nejčastěji se jedná o odstranění zbytkových nerozpuštěných látek. K dočišťování biologicky vyčištěných vod se používají v současné praxi nejčastěji: zemní filtry, vegetační čistírny, biologické rybníky, dočišťovací gravitační nádrže, mikrosítové filtry a pískové filtry [18].

Výsledky disertační práce mají rozšířit vědomosti a zkušenosti pro zavedení testované technologie do plného, reálného provozu. Zavedení technologie AOP bude mít pozitivní vliv na kvalitu vypouštěné odpadní vody a životní prostředí. Technologie AOP je metoda, která dokáže nejen odstranit mikropolutanty, ale má i dezinfekční účinek.

2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Disertační práce řeší problematiku odstranění vybraných mikropolutantů, konkrétně nesteroidních protizánětlivých léčiv používaných k omezení bolesti (naproxen, diklofenak, ketoprofen a ibuprofen). Bylo prokázáno, že přítomnost těchto látek v životním prostředí vede z dlouhodobého hlediska k chronické toxicitě vodních organismů, možnosti rozmnožení multirezistentních patogenních bakteriálních kmenů, zhoršení reprodukční činnosti živočichů a ovlivnění jejich endokrinního systému. V současné době neexistují limity pro léčiva ve vypouštěné odpadní vodě z čistíren odpadních vod. Odstraňování těchto látek z odtoků čistíren odpadních vod je ale plně podporováno evropskou směrnicí 2013/39/EU, tudíž lze dle mého názoru v budoucnu očekávat zavedení limitů na vypouštění i pro tyto látky. Perzistentní látky jako léčiva, dlouhodobě přetrvávají v nezměněné formě v životním prostředí z důvodu, že jsou téměř nerozložitelné biologickými procesy. Tyto látky tedy přecházejí konvenčními mechanicko-biologickými čistírnami odpadních vod, kde se využívá biologická oxidace nezměněné a jsou bodově vypouštěny do životního prostředí. Technologie AOP spočívá ve vytvoření vysoce reaktivních hydroxylových radikálů $\text{OH}\cdot$, které dokážou mineralizovat rezistentní substance na oxid uhličitý a vodu, resp. způsobit jejich rozklad. Pro generování hydroxylových radikálů a celkovou účinnost bude testován ozon, UV záření, peroxid vodíku a jejich kombinace.

Zpracování disertační práce bylo rozděleno do následujících cílů:

- **Zpracování kritické rešerše současného stavu poznání:** Cílem je zpracování podrobné rešerše, stanovení a vysvětlení pojmů, termínů a vlastní zhodnocení dosavadních poznatků tuzemské a zahraniční odborné literatury.
- **Testování jednotky AOP v laboratorních podmínkách:** Cílem je testování kombinací pokrokových oxidačních procesů, které jednotka AOP nabízí a jejich účinnost k odstranění vybraných druhů léčiv.
- **Testování jednotky AOP v reálných podmínkách na vybrané ČOV:** Cílem je testování možného využití technologie pokročilých oxidačních procesů jako dalšího stupně čištění na ČOV. Cílem je ověřit účinnost technologie AOP v reálných podmínkách na vybrané ČOV a definovat doporučení pro návrh AOP technologie.

3 SOUVISEJÍCÍ LEGISLATIVA

- Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon účinnost od: 1. 1. 2002);
- Zákon č. 150/2010 Sb., kterým se mění zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon);
- Zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích, účinnost od: 1. 1. 2002);
- Zákon č. 76/2006 Sb., kterým se mění zákon č. 274/2001 Sb. o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích);
- Zákon č. 378/2007 Sb., o léčivech a o změnách některých souvisejících zákonů (zákon o léčivech);
- Nařízení vlády 23/2011 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení vlády č. 229/2007 Sb.;
- Zákon č. 17/1992 Sb. o životním prostředí;
- Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES ze dne 23. října 2000, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky;
- Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2006/118/ES ze dne 12. prosince 2006 o ochraně podzemních vod před znečištěním a zhoršováním stavu;
- Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES ze dne 16. prosince 2008 o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky, změně a následném zrušení směrnic Rady 82/176/EHS, 83/513/EHS, 84/156/EHS, 84/491/EHS a 86/280/EHS a změně směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES;
- Směrnice Rady 98/83/ES ze dne 3. listopadu 1998 o jakosti vody určené k lidské spotřebě.

V budoucnu lze předpokládat zpřísnění legislativy, což znamená, že výše zmíněná legislativa se zaměří i na limity mikropolutantů (léčiv) ve vypouštěných odpadních vodách do recipientů. Tato změna by přinesla nutnost zapojení i třetího stupně čištění odpadních vod, který by dokázal účinně a efektivně toto znečištění odstranit. Zkoumaných technologií k dané problematice se objevuje celá řada a pokročilé oxidační metody jsou jedním z nich.

4 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

Každý rok se celosvětově spotřebuje více než 100 000 tun farmaceutických výrobků (24 % v Evropě). Při výrobě, používání a likvidaci se do životního prostředí uvolňují aktivní farmaceutické a další chemické složky. Již v současné době je spotřeba léčiv značná a neustále se zvyšuje. V Evropské unii je používáno v humánní medicíně přibližně 3000 různých látek, nejvíce analgetika, protizánětlivá léčiva, kontraceptiva, antibiotika, betablokátory, neuroaktivní látky a další. Jen ve Velké Británii, Německu a Austrálii se množství nejpoužívanějších léčiv pohybuje v řádu stovek tun ročně. Hlavní cesta léčiva od člověka do životního prostředí vede přes exkrementy a moč prostřednictvím odpadních vod. Léčiva jsou z organismu vyloučena buď v nezměněné formě nebo jako metabolity. Nemocniční odpadní vody, odpadní vody z průmyslové výroby a průsaky ze skládek komunálního odpadu mohou také obsahovat značné koncentrace léčiv. Léčiva, která nejsou snadno degradována/odstraňována v čistírnách odpadních vod, mohou následně způsobovat kontaminaci řek, jezer, zátok, spodních vod a dokonce i pitné vody. Na místech upotřebení čistírenského kalu (např. na zemědělsky obdělávaných polích jako hnojiva) může dojít ke kontaminaci půdy a odtud mohou být tyto látky splachovány do povrchových vod, či prosakovat do vod spodních. Současný analytický výzkum reziduí v životním prostředí pokročil zejména díky zdokonalení analytických metod schopných detekovat a identifikovat více polární organické látky ve stopových množstvích bez předchozí derivatizace (např. kapalinová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií, LC-MS). Za pomoci těchto metod byla provedena řada environmentálních analýz v různých zemích, které demonstrovaly masivní rozšíření reziduí léčiv v odpadních, povrchových i podzemních vodách a půdách [39, 85].

Léčivá látka je účinná složka léčivého přípravku. Obvykle se jedná o čisté chemické látky s definovanou strukturou, ale může to být i velmi složitá směs chemických substancí. Léčivé látky mohou být syntetického nebo přírodního původu a nalezneme je v humánních i veterinárních přípravcích. V legislativě České republiky se léčivům věnuje zákon č. 378/2007 Sb. [42]. Tento zákon definuje jak léčivé látky, tak přípravky a používá pro ně souhrnný pojem léčiva čili farmaka. Léčiva jsou zde definována jako látky sloužící k předcházení, léčbě nebo zmírnění projevů chorob. Dle zákona č. 378/2007 Sb. se léčivým přípravkem rozumí:

- a) látka nebo kombinace látek prezentovaná s tím, že má léčebné nebo preventivní vlastnosti v případě onemocnění lidí nebo zvířat;
- b) látka nebo kombinace látek, kterou lze použít u lidí nebo podat lidem, nebo použít u zvířat či podat zvířatům, a to buď za účelem obnovy, úpravy nebo ovlivnění fyziologických funkcí

prostřednictvím farmakologického, imunologického nebo metabolického účinku, nebo za účelem stanovení lékařské diagnózy [42].

V zahraniční legislativě jsou léčivé látky označovány jako aktivní farmaceutické substance (API, Active Pharmaceutical Ingredient). Podle Světové zdravotnické organizace (WHO, World Health Organization) se léčiva definují jako jakékoliv substance nebo produkty, které jsou užívány nebo zamýšleny k použití za účelem modifikace nebo zkoumání fyziologických systémů nebo patologických stavů, a to ve prospěch toho, kdo látku dostává. Pod širší pojem léčiva náleží látky s přesně definovanou strukturou a směsí látek, které jsou člověku nebo zvířeti podávány pro léčbu nebo zmírnění příznaků chorob, pro určení přesné diagnózy, pro ovlivnění funkcí organismu či kvůli předcházení vzniku nemocí [43, 44].

Pro klasifikaci léčiv je důležité jednotné názvosloví. Na název léčiva jsou kladeny dva základní požadavky. Měl by být jednoduchý a především jednoznačný. Chemické názvosloví se pro svoji složitost používá velmi omezeně. WHO zavedla mezinárodní nechráněné názvy (INN, International Nonproprietary Name), které mají usnadnit identifikaci farmaceutických látek. Každý INN název, označovaný i jako generický název, je jedinečný, celosvětově uznávaný a je veřejným majetkem. Cílem systému INN je od svého vzniku poskytovat zdravotnickým pracovníkům jedinečný a všeobecně dostupný název určený k identifikaci každé farmaceutické látky. Existence mezinárodní nomenklatury pro farmaceutické látky ve formě INN je důležitá pro jasnou identifikaci, bezpečné předepisování a vydávání léčiv pacientům a pro komunikaci a výměnu informací mezi zdravotnickými pracovníky a vědci na celém světě [44, 45].

4.1 MIKROPOLUTANTY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

Odborné i široké veřejnosti je stále více známá zkratka PPCPs, která se objevila v roce 1999. Tehdy ji uvedli dva američtí vědci: Christian G. Daughton a Thomas A. Ternes a pod zkratkou PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) se v překladu jedná o "farmaka a produkty pro osobní péči" [12].

Pod tímto označením si můžeme představit velice široké spektrum látek, které mají společné to, že jsou použity člověkem a jako odpad se dostanou do odpadních vod. Většinou se jedná o syntetické látky, které se v přírodě nenacházejí, a proto je jejich biologická degradace ve vodě (včetně degradace v technologii čistíren odpadních vod) velice problematická. Pokud se jedná o látky biologicky aktivní, můžeme předpokládat, že tyto látky budou působit i dále. V běžně používaných produktech, jako jsou léky, různé šampony, detergenty, pesticidy nebo herbicidy se vyskytuje více než 100.000 xenobiotik. Odhaduje se, že až tři čtvrtiny z nich mohou být nebezpečné pro člověka nebo ekosystém. Poměrně silnou složku PPCPs tvoří farmaka neboli léky. Léčiva tak vytváří nebezpečnou složku látek v odpadních vodách [12].

K polutantům PPCPs náleží nejen léčiva a kosmetické přípravky, ale také opalovací přípravky, antikoncepční prostředky, doplňky stravy aj. Tyto látky pocházejí především z používání populací, a proto kontrola jejich spotřeby je problematická. Do prostředí přecházejí především močí, mytím a sprchováním. Bohužel to jsou většinou látky, které jsou relativně biochemicky rezistentní, takže většinou procházejí biologickými čistírnami jen s malými změnami. Počet a druh farmak ve vodách stále vzrůstá, což klade také požadavky na analytické metody. V České republice se detekují koncentrace látek diklofenac, ibuprofen, karbamazepin, salicylová kyselina, klofibrová kyselina a několik hormonů. Jejich koncentrace v městských odpadních vodách se mohou pohybovat až v desítkách $\mu\text{g/l}$. Problém farmak spočívá v tom, že v lidském organismu a ve vodách dochází k transformacím jejich molekul. Pro řadu těchto metabolitů nejsou k dispozici vhodné analytické metody [19].

Od devadesátých let minulého století se věnuje stále více pozornosti léčivům, která se používají v humánní nebo veterinární medicíně (antibiotika, analgetika, hormony, cytostatika, kancerostatika, antipyretika, antirevmatika apod. a mohou se hromadit v prostředí v závislosti na jejich biodegradabilitě [19].

Léčiva používaná v humánní medicíně přecházejí do splaškových vod s močí a fekáliemi. Jejich chování na čistírnách odpadních vod závisí zejména na jejich biologické rozložitelnosti a lipofilitě, ovlivňující jejich sorpční schopnost na čistírenském kalu, odkud pak mohou kontaminovat půdu. Kromě původní molekuly léčiva je nutné brát v úvahu i chování některých jeho metabolitů, které mohou být rovněž škodlivé. V zemědělství je zdrojem léčiv a látek podporujících produkci především chlévská mrva a posléze hnoj z ní vyrobený na hnojišti u stáje nebo na polním hnojišti. V těchto případech přichází v úvahu i otázka biologické rozložitelnosti za anaerobních podmínek, která se může v některých případech značně lišit od rozložitelnosti za podmínek aerobních [19].

Koncentrace léčiv ve vodách se pohybují v širokém rozmezí. V povrchových vodách kolísají obvykle asi od jednotek ng/l až do stovek ng/l , ve splaškových vodách a v odtocích z čistíren odpadních vod jsou koncentrace vyšší. U rozšířenějších léčiv obvykle v desetínách až jednotkách $\mu\text{g/l}$, u velmi rozšířených léčiv např. ibuprofenu nebo aspirinu se nacházejí i koncentrace převyšující $10 \mu\text{g/l}$. Kromě původní molekuly léčiva je však nutné počítat i se vznikem produktů jeho mikrobiální degradace [19].

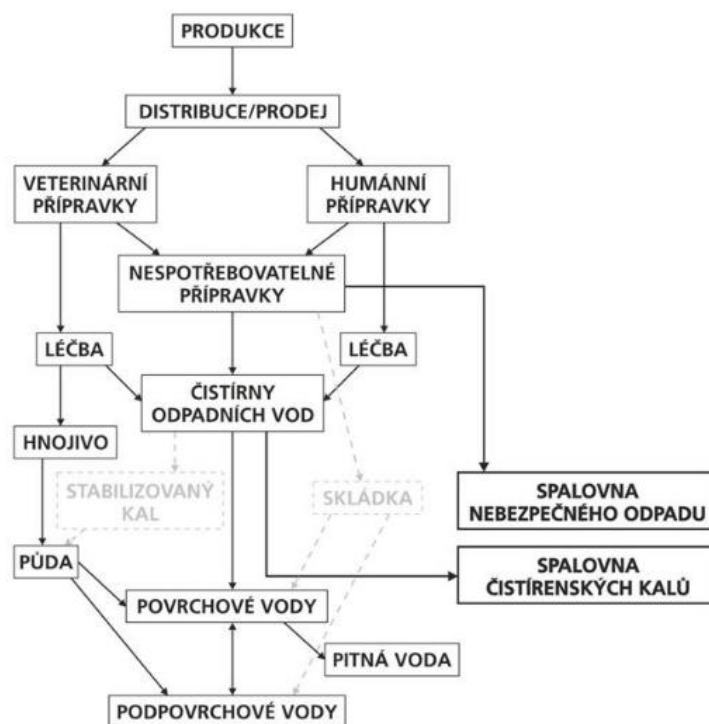
Biologická rozložitelnost léčiv za aerobních a anaerobních podmínek je klíčová, což platí i pro ostatní organické látky, aby nedošlo k jejich kumulaci v prostředí. Příkladem biologicky snadno rozložitelných léčiv jsou například aspirin (acylpyrin), paracetamol a do určité míry pak také ibuprofen (Ibalgin). Snadno biologicky rozložitelné jsou i penicilíny, protože obsahují β -laktamový kruh podléhající snadno hydrolýze. Naopak biologicky těžko rozložitelné jsou např. meprobamat, tetracyklin, erytromycin, chloramfenikol aj. Biologická odstranitelnost velmi značně závisí na stáří aktivovaného kalu v čistírnách odpadních vod a době zdržení. Čím je kal starší, tím je také účinnost biologického čištění větší. V úvahu je

nutné brát také adsorpci na aktivovaném kalu a eventuálně tvorbu málo rozpustných sloučenin s vápníkem a hořčíkem [19].

Rozvoj průmyslové výroby, vědy a techniky umožnil a zjednodušil dostupnost řady produktů, používaných v domácnostech a užívaných lidmi samotnými. Farmacie a chemický průmysl obecně (jak jej známe dnes) jsou jevy až druhé poloviny 20 století, tj. posledních 60 let. Přírodní léčivé látky byly používány od minulosti, ale k rozvoji farmacie, jak jí známe teď, došlo skutečně až na konci druhé světové války, s nástupem vědeckotechnická revoluce, která trvá dodnes. Průmyslová výroba humánních a veterinárních léčivých přípravků vede k jejich rychlejší distribuci a k rozsáhlé spotřebě v množství, které mnohdy převyšuje skutečně nutnou potřebu. Mnohé z těchto léčivých produktů jsou extrémně stabilní a dochází k jejich akumulaci v životním prostředí [12].

Není možné předpokládat, že se zamezí přísunu těchto látek do odpadních vod. PPCPs jsou součástí odpadních vod. Nyní je potřeba tyto látky z odpadních vod separovat, a tak zabránit jejich dalšímu působení [12].

Léčivé přípravky jsou biologicky aktivní a perzistentní látky, které byly uznány jako pokračující hrozba pro stabilitu životního prostředí. Na základě jejich odolnosti vůči životnímu prostředí lze léčiva rozdělit na látky lehce odbouratelné, látky stálé a hydrofilní a látky stálé a lipofilní. Látky stálé a lipofilní jsou z hlediska ochrany prostředí nejnebezpečnější, u nich může dojít k začlenění do potravních řetězců. O příslušnosti látky k jedné ze skupin rozhoduje souhrn jejích fyzikálně-chemických vlastností [4].

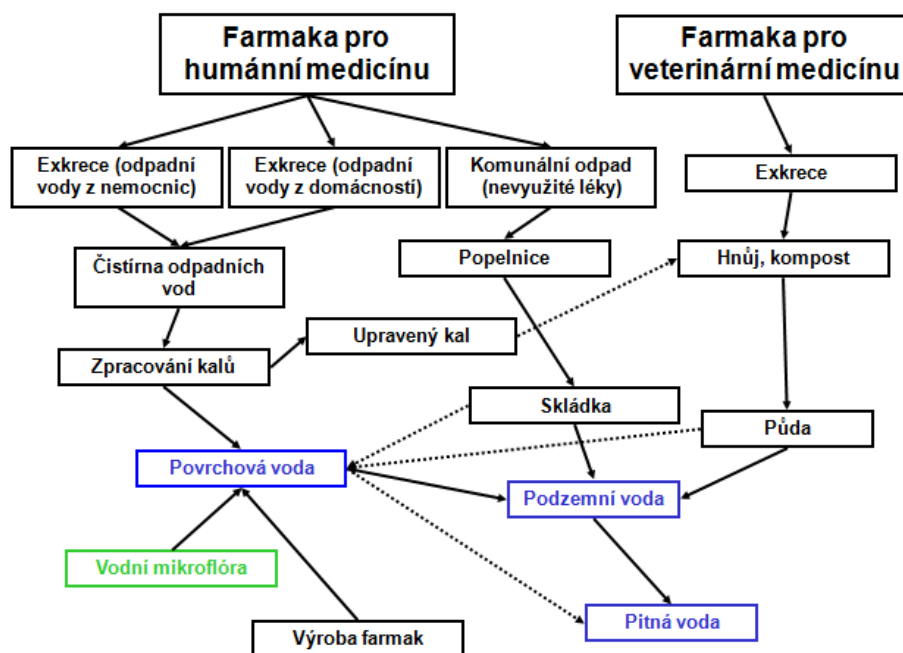


Obr. 1 Snížení redistribuce léčiv v ekosystému [12]

Více než 4000 léčiv se používá po celém světě pro lékařskou a veterinární zdravotní péči, stejně jako pro podporu růstu a omezení nemocí u hospodářských zvířat. Po konzumaci většiny léků, mateřské sloučeniny a metabolity jsou vylučovány do systému odpadních vod, nebo přímo do životního prostředí. V závislosti na jejich fyzikálně-chemických vlastnostech mohou být sloučeniny degradovány, děleny na vodu nebo pevnou fázi, včetně přechodu do organických látek (například čistírenských kalů), a vstupovat do vodního nebo suchozemského prostředí, nebo obou najednou [59].

Celosvětová spotřeba léčiv je velká a neustále roste. Jen v zemích Evropské unie se v humánní medicíně používá asi 3 000 různých farmaceutických přípravků. Velké množství léků, jako jsou antibiotika a protizánětlivé látky, je rovněž využíváno i ve veterinární medicíně. V Anglii, Německu a Austrálii dosahují množství nejčastěji užívaných léčivých přípravků až stovek tun ročně. Odhadovaná spotřeba např. antibiotik je v celosvětovém měřítku mezi 100 až 200 000 tunami ročně [78,79].

Zdravotní přínosy léků jsou důležité, ovšem až v posledních 10-15 letech se zohledňují potenciální environmentální rizika těchto látek ve všech detailech. V současné době existuje řada nejistot spojených s hodnocením léčiv na rizika pro životní prostředí v důsledku nedostatku znalostí o jejich osudu v odpadech a životním prostředí, jejich zachytávání, metabolismu a vylučování (farmakokinetika) u volně žijících zvířat a jejich cílové afinitě a funkčních účincích (farmakodynamice) u necílových druhů. Léčiva se průběžně dostávají do životního prostředí, rozptylují se v rámci vodních a suchozemských stanovišť a v některých případech se hromadí v ekologických potravních řetězcích, které mohou potenciálně ovlivnit organismy na vyšších trofických úrovních [59].



Obr. 2 Koloběh farmak ve vodním ekosystému [34]

Výskyt a osud farmaceutických aktivních sloučenin ve vodním prostředí se objevuje jako jeden ze současných problémů v environmentální chemii [36]. První studie, která detekovala léčiva v odpadní vodě, byla provedena v čistírně odpadních vod na Big Blue River v Kansas City v roce 1976. Tehdy byl problém ignorován s vysvětlením, že patrně došlo při měření k nějaké chybě, neboť si vědci nedovedli vyložit výskyt léčiv ve vodách a tudíž výsledkům dokazujícím jejich přítomnost nevěřili [37].

Později, v roce 1992, vědci zjišťovali přítomnost herbicidů v jezerní vodě ve Švýcarsku. Při rozborech objevili přítomnost látky, kterou nemohli identifikovat. Nakonec zjistili, že neznámou látkou je klofibrová kyselina, široce užívaná léčebná látka pro snižování hladiny cholesterolu, která se dokonce ani ve Švýcarsku nevyrábí. V dnešní době probíhají studie hodnotící výskyt léčiv ve vodách po celém světě – v Anglii, Německu, Rakousku, Nizozemí, Švýcarsku, Řecku, Itálii, Chorvatsku, Brazílii, Kanadě a USA [31,37].

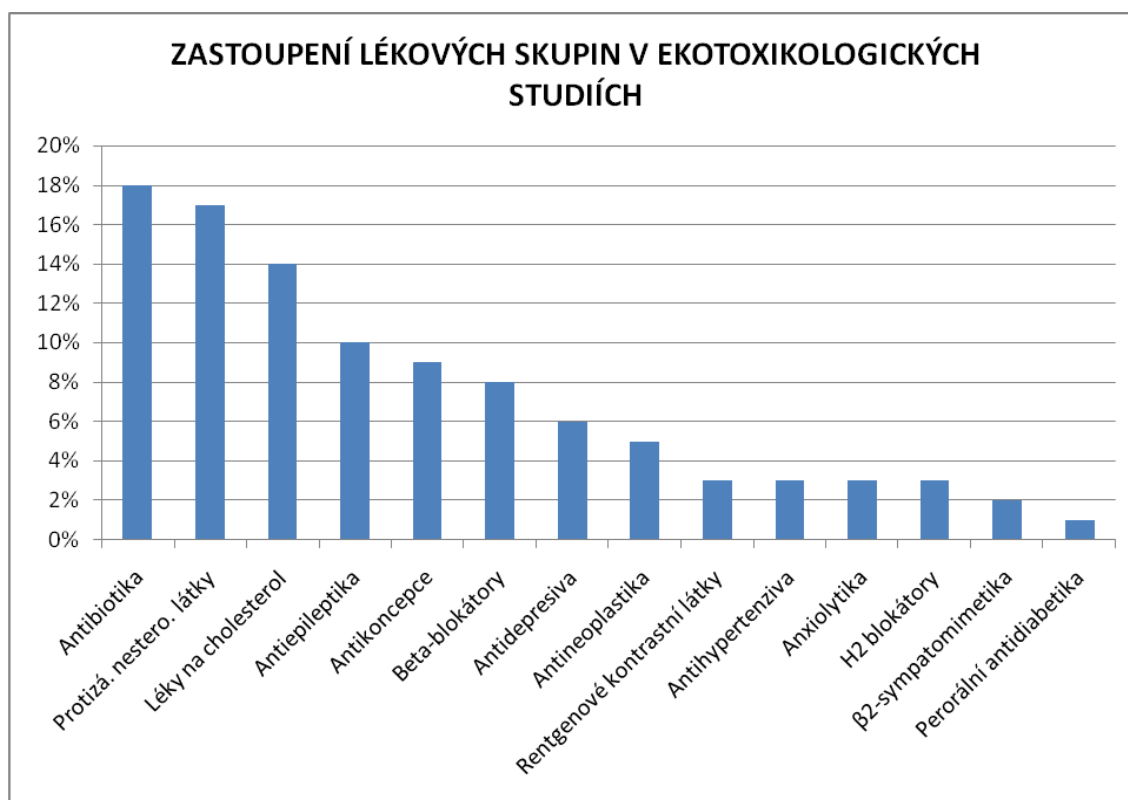
Průnik léčiv do vody:

Farmaka se mohou do vody dostat mnoha způsoby:

- Léčiva se dostanou do odpadních vod (např. likvidací nepoužitých léčiv), v průběhu čištění odpadních vod na ČOV, kde nejsou zcela eliminovány a poté bývají vypuštěny do recipientů.
- Léčiva se při putování lidským tělem částečně přemění a poté se vyloučí. Některá léčiva mohou konjugovat s polárními molekulami a tyto konjugáty se v ČOV rozloží na původní formu léčiv a jsou uvolňovány do vodního prostředí.
- Některá léčiva nejsou schopná rozkladu během čištění odpadních vod a ani v životním prostředí. Stále kolují životním prostředím a těžce se odbourávají [36].
- Veterinární léky se mohou dostat do zdrojů vody z výkalů dobytka léčeného farmakou nebo konzumující krmné směsi s přísadkou léčiv.
- Zdrojem znečištění mohou být také smyvy z luk, které jsou užívány jako pastva pro dobytek léčený farmakou, případně z polí, na kterých se používá hnůj těchto zvířat nebo upravený kal z ČOV [38].
- Prosakují ze skládek komunálních odpadů nebo výrobních zbytků a kontaminují vodní zdroje nacházející se v blízkém okolí [36].

V posledních letech vzrostl zájem o léčiva v souvislosti s možným negativním dopadem jejich působení na životní prostředí. K tomu přispívá nejen vysoká produkce a spotřeba léčiv ve světovém měřítku, ale i jejich nedostatečná likvidace systémy zpracovávajícími odpad a následné vyloučení do prostředí. Takto uvolněná léčiva či jejich metabolity mohou představovat ekotoxikologické riziko pro organismy [39].

Léčiva se (zatím) vyskytují ve vodě sice v nízkých koncentracích, ale mohou působit problémy lidem, zvířatům a celkově životnímu prostředí. Vliv na člověka není zatím zcela prozkoumán, bude potřeba dlouholeté toxikologické sledování účinků při chronické expozici. Cesty vstupu kontaminované vody léčivy můžeme rozdělit na přímé – pití nebo nepřímé, jde především o tělesný kontakt (sprchování, koupání), ale také příjem potravy například konzumace rostlin zavlažovaných odpadní vodou nebo rostoucích na kontaminované půdě, která byla hnojena kaly z ČOV. Prozatím průzkumy předpokládají, že běžná konzumace (tedy dávka 2 l/den) kontaminované vody by za celý život nenaakumulovala stejné množství léčiv, jaké je v jedné předepsané dávce. Reakce na léčiva ve velmi nízkých koncentracích může být různá, záleží na daném organismu. Vliv má pohlaví, stáří, aktuální zdravotní stav, citlivost, alergie, užívané léky apod. Nepopíratelným problémem je vzrůstající rezistence k nejrůznějším léčivům, která se touto cestou může velmi rychle šířit a vývoj nových a silnějších léků nemusí být dostatečně rychlý [37].



Obr. 3 Zastoupení lékových skupin v ekotoxikologických studiích (popsaných v 183 článcích publikovaných v letech 1996 až 2009) [35]

4.1.1 NEJČASTĚJI DETEKOVANÉ SKUPINY LÉČIV V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

Antibakteriální léčiva (antibiotika): jedná se o významnou a široce využívanou skupinu léčiv. Dle mechanismu působení na cílové bakterie se antibiotika dělí do dvou skupin: baktericidní (usmrcující bakterie) a bakteriostatická (inhibující růst bakterií). Znalost

mechanismu jejich účinku pak napomáhá při výběru antibiotik [43]. Mezi bakteriostatická antibiotika patří např.: tetracykliny a sulfonamidy. K baktericidním antibiotikům řadíme např.: penicilin a chinolony (norfloxacin, ciprofloxacin) [46, 47].

Protizánětlivé nesteroidní látky: tato léčiva se využívají k tlumení projevů zánětlivých onemocnění, zmírnění horečky, pro dlouhodobou léčbu revmatických onemocnění (bolest kloubů), bolest svalů, záněty šlach nebo ke tlumení bolestí hlavy a bolestí při menstruaci. Mechanismus spočívá v inhibici syntézy prostaglandinů, čímž se zapojují do procesů, jako je regulace průtoku krve v ledvinách, koagulační procesy a obnova ochranné žaludeční sliznice [43, 48]. Mezi tato léčiva patří např. ibuprofen, diklofenak, naproxen a ketoprofen.

Léky na cholesterol: studie ukazují, že téměř tři čtvrtiny dospělých lidí mají vyšší hladinu cholesterolu, než by měla být. Hladina cholesterolu by měla být držena v mezích normy. Vysoká hladina cholesterolu v krvi je hlavním faktorem nemocí srdce a cév. Cholesterol je součástí všech živočišných buněk, tvoří se převážně v játrech. Lidské tělo je schopno jej v játrech samo vyrábět, navíc je přijímán i potravou. V krvi je cholesterol přenášen dvěma typy lipoproteinů (speciální přenašeče pro tuky): LDL a HDL. LDL transportuje cholesterol z jater do cév. Při jeho nadměrném množství dochází k nežádoucímu usazování a ateroskleroze. HDL cholesterol, transportuje cholesterol z cév do jater a tam jej využívá k tvorbě hormonů, žlučových kyselin a vitamínu D [61, 62].

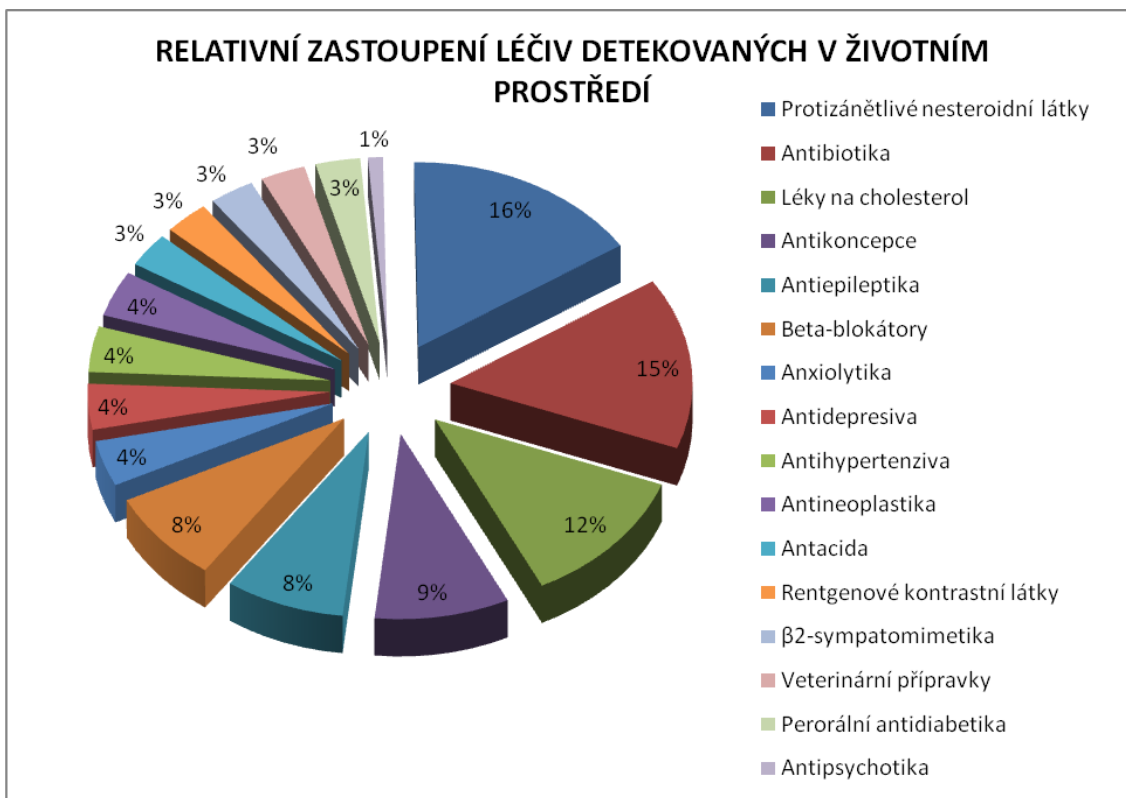
Antiepileptika: léky užívané v léčbě epilepsie. Patří k nim několik skupin léčiv. Při léčbě je nutné zvažovat interakce i s jinými léky. Opatrně je nutné postupovat při nahrazení jednoho léku jiným a při jejich vysazování. Rozdělují do 3 generací. Klasickými léky 1. generace jsou barbituráty, zejm. fenobarbital používaný zejm. u obtížně zvladatelné epilepsie, fenytoin, sukcinimidy. Výrazné využití mají léky 2. generace – benzodiazepiny clonazepam, diazepam se používají obvykle v akutním stavu, valproát, karbamazepin, resp. oxkarbazepin ze skupiny iminostilbenů se používají dlouhodobě. K 3. generaci patří lamotrigin, vigabatrin, gabapentin, tiagabin, topiramát, felbamat; dále se používá např. levetiracetam, zonisamid [63].

Antikoncepce: hormonální antikoncepce je založena na podávání syntetických hormonálních látek, jejichž účinky jsou obdobné jako účinky přirozených pohlavních hormonů. Jedná se o estrogeny a gestageny. Hlavním úkolem těchto léčiv je zabránění v otěhotnění [64].

Beta-blokátory: používají se pro léčbu kardiovaskulárního systému, protože snižují srdeční frekvenci, periferní cévní odpor a kontraktilitu myokardu. Používají se též při léčbě vysokého krevního tlaku [43]. Tato léčiva jsou schopna selektivně inhibovat jeden nebo i více receptorů zároveň. Některé beta-blokátory (např. propranolol) mají schopnost vyvolat stabilizaci buněčné membrány, zatímco jiné (např. metoprolol) tento efekt nemají [48].

Analgetika: podávání analgetik v malých dávkách vede k potlačení nebo snížení vnímání bolesti. V posledních letech se stal nejpoužívanějším analgetikem paracetamol, který má mimo jiné i antipyretické účinky. Další významnou látkou patřící do skupiny analgetik je kyselina acetylsalicylová [43, 46].

Antidepressiva: jsou nejčastěji používané léky u neurotických poruch, zejména u poruch úzkosti. Účinná mohou být jak některá klasická tricyklická antidepressiva, tak moderní antidepressiva jako jsou SSRI nebo SNRI. Antidepressiva upravují aktivitu přenašečů serotoninu, noradrenalinu a dopaminu. Pomáhají vytvořit neurohormonální rovnováhu na těch neuronech v mozku, kde je u dlouhodobého stresu, úzkosti nebo deprese nedostatek těchto hormonů. Antidepressiva přímo nedodávají chybějící přenašeče, ale regulují jejich porušenou rovnováhu. Z tohoto důvodu není jejich efekt okamžitý, ale zpravidla se objeví za 3 až 6 týdnů podávání [68].



Obr. 4 Relativní zastoupení léčiv detekovaných v životním prostředí (data byla shromážděna ze 134 článků zveřejněných v letech 1997 až 2009) [35]

Z grafu viz výše je patrné, že nejvíce rozšířenými léčivy, které se podařilo detekovat v životním prostředí jsou z 8 až 16 % zastoupeny antibiotika, protizánětlivé nesteroidní léky proti bolesti, léky na cholesterol, antikoncepce, antiepileptika a beta-blokátory. Tato léčiva jsou také celosvětově nejprodávanějšími léčivy a zbytky těchto léčiv se nachází ve velkém množství vodních ekosystémů na všech světových kontinentech.

4.2 VLIV LÉČIV NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ-ORGANISMY

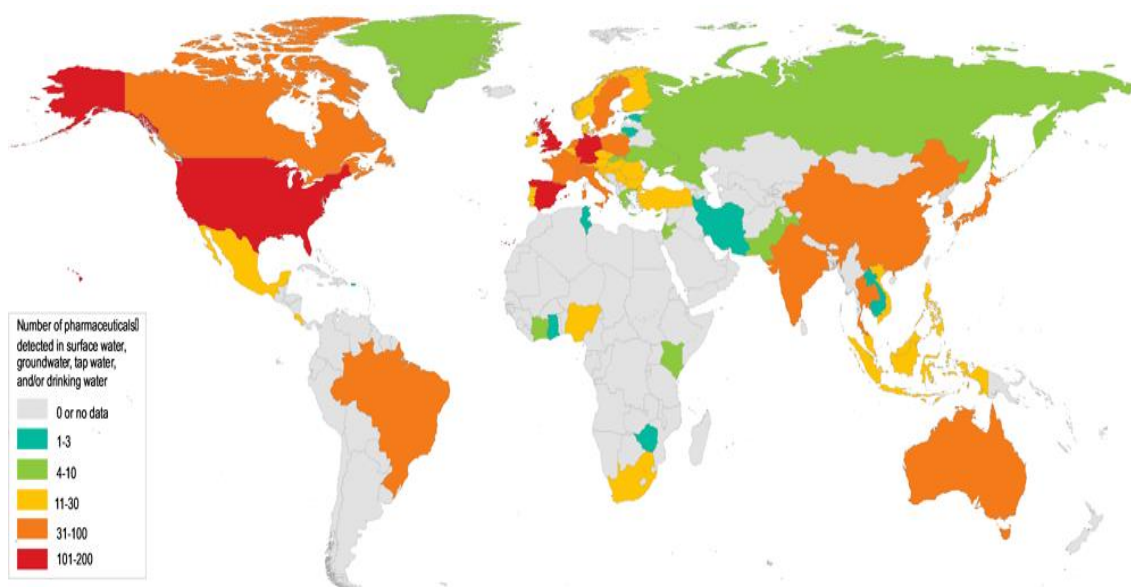
Přestože jsou léčiva uvolňována do životního prostředí po celá desetiletí, vědci teprve nedávno začali zkoumat jejich vliv na životním prostředí. Po uvolnění do životního prostředí jsou léčiva transportována a distribuována do vzduchu, vody, půdy nebo sedimentu. Jejich distribuci ovlivňuje řada faktorů, jako jsou fyzikálně-chemické vlastnosti sloučeniny a vlastnosti přijímajícího prostředí. Závisí také na sorpčním chování látky v půdě a systémech sediment-voda. Tyto vlastnosti se u jednotlivých typů léčiv velmi liší. V EU se na trhu prodává přes 3 000 druhů léčiv jako humánní nebo veterinární léčiva. Dopad většiny těchto látek na životní prostředí nejsou obecně známy. Chemické rozborů detekují některé tyto látky v životním prostředí a potvrzují jejich přetrvávání a akumulaci. Volně žijící živočichové mohou být vystaveni vlivu léčiv v průběhu celého svého života, a v jakékoliv fázi vývoje. Fáze života/vývojový stupeň může také určit náchylnost k farmaceutickým expozicím a účinkům. Příklady ekotoxikologických účinků léčiv zahrnují poškozené reprodukce exponovaných populací ryb, účinky různých antibiotik na bakterie nebo úbytek dravých a mrchožravých ptáků. Přítomnost antibiotik v životním prostředí navíc přispívá k rozvoji antimikrobiální rezistence [56, 85].

Studie vědců z University v New Brunswick (v Kanadě) publikovala, jak syntetický estrogen, který se používá v antikoncepčních pilulkách dokázal zdecimovat populaci malých střevlí v jezerech, které se v Ontariu používají k pokusům. Syntetický estrogen vážně narušil celý ekosystém. V důsledku úbytku střevle se snížila i populace pstruhů o 23 až 42 % a došlo k navýšení množství hmyzu, jako potravy pro střevle. V globálním poklesu biologické rozmanitosti trpí obojživelníci nejvíce. Vědci na Uppsala University (ve Švédsku) uvádějí, že řada hormonálně aktivních léčiv škodí reprodukci obojživelníků v koncentracích, které se již běžně vyskytují v přírodních vodách. Látky nebezpečné k životnímu prostředí jsou uvedeny v dokumentu německé Federální agentury pro životní prostředí. Jako riziko pro životní prostředí jsou uvedeny humánní léčivé přípravky (hormony, antibiotika, léky proti bolesti, antidepresiva a protirakovinné léky). V případě veterinárních léků, hormonů, antibiotik je riziko zdůrazněno [65, 66, 67].

Za posledních 30 let značně vzrostla pozornost ke studiu přítomnosti léčiv v životním prostředí. Otevřená vědecká literatura ukazuje, že léčiva vstupují do životního prostředí a mohou mít nepříznivé účinky na celý ekosystém. Nedávná studie zadaná německou Federální agenturou pro životní prostředí (UBA) potvrzuje, že v Německu bylo zjištěno celkem 156 léčiv v životním prostředí, jako je povrchová voda, podzemní voda a pitná voda. V této zprávě byla většina léčiv nalezena v povrchových vodách, zejména v koncentračním rozmezí 0,1–10,0 µg/l. Projekt, který v současné době UBA provádí, shromažďuje celosvětová data o měřených koncentracích léčiv. Výsledky ukazují, že zjištěné koncentrace ve vodách jsou v celosvětovém měřítku srovnatelné s těmi, které se nacházejí v Evropě. Bylo

prokázáno, že v celém světě je přítomno celkem 631 různých léčiv nad detekčními limity použitých analytických metod. Navzdory různým způsobům použití a specifickým místním expozičním scénářům bylo doposud zjištěno 17 farmaceutických látek v každém z regionů OSN [57, 67].

Mezi lety 2004 až 2014 financovala Evropská komise (EK) přibližně 15 projektů na téma léčiv v životním prostředí. Výsledky těchto projektů vytvořily rostoucí množství otevřené vědecké literatury a zvýšeného povědomí veřejnosti. Evropskou agenturou pro životní prostředí (EEA) bylo nakonec uznáno, že léčiva jsou nově vznikajícím problémem v oblasti životního prostředí. Léky v životním prostředí neovlivňují pouze volně žijící organismy ale zpětně také člověka, protože rezidua některých léků jsou nacházena i v upravené pitné vodě [58].



Obr. 5 Počet léčiv detekovaných v povrchové, podzemní nebo pitné vodě po celém světě (šedá – žádná data, tyrkysová 1-3, zelená 4-10, žlutá 11-30, oranžová 31-100, červená 101-200) [86]

Například protizánětlivý lék diklofenak byl detekován v environmentálních matricích v 50 zemích a koncentrace zjištěné na několika místech překročily povolené minimální koncentrace. Průměrné koncentrace diklofenaku v povrchových vodách v Německu dosahují hodnoty 0,164 µg/l. Tento údaj je založen na velkém počtu měření cca 4137 vzorků. V každé regionální skupině OSN bylo nalezeno nejméně 38 různých farmaceutických látek v povrchových vodách, podzemních vodách nebo pitné vodě. V několika evropských zemích a ve Spojených státech bylo ve vodním prostředí (povrchové vody, podzemní voda a pitné vody) nalezeno více než 100 různých farmaceutických látek v koncentracích vyšších než detekční limit viz obr. 5. Více než 30 různých farmaceutických látek bylo nalezeno v zemích

západní Evropy, ve východní Evropě, v asijsko-pacifickém regionu a latinskoamerických a karibských státech. Ve většině regionů skupiny Asie-Pacifik, Afrika a Východní Evropa bylo detekováno až 30 různých farmaceutických látek. Vysoké koncentrace léčiv se vyskytují v blízkosti odtoku z ČOV, protože většina odtoku z ČOV je vypouštěna přímo do povrchových vod, jako jsou řeky či jezera [86].

Současná data jednotlivých výzkumů ukazují, že farmaceutické látky se globálně vyskytují v životním prostředí, v průmyslových, rozvojových a rozvíjejících se zemích a pokrývají všech 5 regionálních skupin OSN. Zdroje těchto dat nicméně prokázaly, že zejména v zemích západní Evropy je k dispozici řádově více údajů než v jiných regionálních skupin OSN. Celosvětově je tedy zapotřebí více monitorovacích programů, aby bylo možné plně posoudit výskyt a koncentraci léčiv životního prostředí. Hlavní je, aby pokryly rozvojové a rozvíjející se země. Kromě vzorků povrchových vod jsou v těchto regionech nedostatečně zastoupeny léčiva v podzemních vodách, pitné vodě a půdě. Často jsou zanedbávány také veterinární farmaceutické látky v životním prostředí, což zdůrazňuje potřebu konkrétnějšího sledování těchto látek zejména v regionech s vysokou zemědělskou produkcí [86].

Pokročilým oxidačním procesům (AOP), které definujeme jako technologie využívající hydroxylové radikály (OH) pro oxidaci, se v posledních desetiletích věnuje zvýšená pozornost výzkumu a vývoji v souvislosti s technologiemi čištění odpadních vod. Tyto procesy byly úspěšně použity pro odstranění nebo degradaci toxických znečišťujících látek nebo byly použity jako předběžné ošetření k přeměně velice odolných znečišťujících látek na biologicky rozložitelné sloučeniny, které pak mohou být odstraněny konvenčními biologickými metodami. Účinnost AOP závisí na tvorbě reaktivních volných radikálů, z nichž nejdůležitější je hydroxylový radikál. Jedná se tak o možnou cestu k úspěšné eliminaci množství vypouštěných léčiv do vodního ekosystému a tím přispět k redukci tohoto stále narůstajícího znečištění [83].

4.3 ODSTRAŇOVÁNÍ LÉČIV NA MECHANICKO-BIOLOGICKÝCH ČOV

Ve vyspělých státech je značná část odpadních vod čištěna na komunálních čistírnách odpadních vod. Tyto čistírny odpadních vod ale nebyly primárně konstruovány k účelu odstranění léčiv, proto v některých případech vykazují téměř nulovou účinnost v procesu jejich odstranění. V České republice je většina odpadních vod čištěna na dvoustupňových ČOV tzv. mechanicko-biologických.

Hlavními mechanismy degradace léčiv na běžné mechanicko-biologické ČOV jsou:

- sorpce na aktivovaný kal, (aktivní uhlí);
- biotická degradace;
- abiotická degradace včetně hydrolýzy a fotodegradace [4].

Děje, které vedou k odstranění léčiv z odpadních vod jsou dvojího druhu – sorpční procesy a degradační procesy (biotické a abiotické). Abiotickou degradaci, jako je fotolýza a hydrolýza, lze považovat za hlavní cestu, která vede k odstranění léčiv ve vodách. Rozlišuje se přímá fotolýza pomocí slunečního záření a radikálový rozklad. V běžných komunálních ČOV se při eliminaci farmak uplatňuje sorpce na aktivovaný kal. Biodegradace, tj. úplné rozložení léčiv, nebo jejich částečná transformace na degradační produkty, využívá mikrobiální aktivity aktivovaného kalu. Vzhledem k tomu, že stávající systém čištění odpadních vod není pro odstranění farmak dostatečný, hledají se nové metody, přístupy a technologie. Výzkum a testování probíhá např. s chemickou oxidací, membránami, aktivním uhlím či s kořenovými čistírnami [4].

Princip biologického čištění aktivačních nádrží spočívá ve vytvoření aktivovaného kalu v provzdušňované části nádrže. Aktivovaný kal je shlukem mikroorganismů, většinou bakterií, agregovaných tzv. bioflokulací. Příčinou tohoto shlukování bakteriálních jedinců je zbytnění jejich buněčné blány tvorbou extracelulárních polymerů, složených převážně z polysacharidů, částečně i z bílkovin a dalších organických látek. K bioflokulaci dochází při provzdušňování odpadní vody obsahující aerobní bakterie. Hmotnostní podíl uvedených polymerů ve směsné kultuře roste od cca 1 % do 6 % s růstem stáří kalu od 1 do 5 dnů. S dalším zvyšováním stáří se již jejich podíl nemění. Extracelulární polymery působí jako organické flokulanty. Pro tuto jejich vlastnost dochází ke shlukování bakterií do vloček aktivovaného kalu, při jejichž tvorbě hraje roli i snížení elektrického náboje na jejich povrchu. Aktivovaný kal je směsnou bakteriální kulturou, obsahující příp. i jiné organizmy jako např. houby, plísně, kvasinky, prvoky aj., ale také z vody adsorbované suspendované a koloidní látky. V základním uspořádání sestává aktivace z aerované nádrže (reaktoru), v níž dochází k procesu čištění odpadní vody za současné produkce aktivovaného kalu. Z aktivační nádrže odtéká směs odpadní vody a aktivovaného kalu do dosazovací nádrže, v níž se obě tyto složky oddělí sedimentací. Vyčištěná odpadní voda odtéká z biologické čistírny, kdežto sedimentací zahuštěný aktivovaný kal je vrácen do aktivační nádrže, v níž je udržována jeho dostatečná koncentrace, neboť je nositelem čistícího procesu a základním předpokladem pro jeho uspokojivou rychlost [33].

Významnou vlastností aktivovaného kalu je vedle jeho biochemické aktivity i jeho sedimentační schopnost, která je kvantifikována hodnotou kalového indexu $KI = V_k/X$ [g/ml], kde V_k je objem [ml] aktivovaného kalu, který se usadí z 1 litru aktivační směsi po půl hodině v Imhoffově kuželi (nádoba tvaru kužele), X je koncentrace kalové sušiny aktivační směsi

[g/ml]. Vztah mezi kalovým indexem a rychlostí sedimentace kalu (v), kterou se rozumí rychlost poklesu rozhraní mezi kalovou suspenzí a čistou vodou nad ní [33].

Tab. 1 Vztah mezi kalovým indexem a rychlostí sedimentace [33]

KI [g/ml]	100	200	300	400
rychlost [m/h]	5,0	2,0	1,0	0,6

Tab. 2 Typ aktivovaného kalu v závislosti na hodnotě kalového indexu [33]

normální	KI < 100 g/ml
lehký	KI = 100-200 g/ml
zbytnělý	KI > 200 g/ml

Hlavním účelem biologického čištění je odstranění organických látek z odpadní vody, které je uskutečněno působením mikroorganismů a je výsledkem jejich metabolické činnosti za účasti jimi produkováných extracelulárních a intracelulárních enzymů. Tento biochemický proces je provázen, nebo jemu předchází proces adsorpce suspendovaných a koloidních látek z odpadní vody na velice aktivní povrch biomasy aktivovaného kalu nebo u biofilmových reaktorů na povrch biofilmu. Může se jednat o látky biologicky rozložitelné nebo biologicky více či méně resistantní, jako např. látky ropné, těžké kovy (kovy jsou přijímány i buňkami organismů) aj., které se tímto způsobem z odpadní vody odstraní [33].

4.3.1 SORPCE

V mechanicko-biologických ČOV se při současném odstraňování léčiv uplatňuje právě mechanismus sorpce. Sorpce na aktivovaný kal je dána dvěma hlavními mechanismy (absorpcí a adsorpcí). Absorpce probíhá na základě hydrofobní interakce alifatických a aromatických skupin léčiv s lipofilní membránou mikroorganismů a s lipofilními částmi kalu. K adsorpci dochází působením elektrostatických sil mezi pozitivně nabitými skupiny léčiv a záporně nabitým povrchem biomasy. Adsorpce je jev, ke kterému dochází na styku kapalně anebo plynné fáze s fází tuhou. Některé látky z výše uvedeného prostředí jsou přitahovány k povrchu tuhé fáze, při čemž se na jeho povrchu hromadí. Tento děj nazýváme adsorpce. Adsorbované látky se nazývají adsorbát a adsorbující látka adsorbent. Koncentrace adsorbátu na povrchu adsorbentu je po proběhnutí adsorpce mnohonásobně větší než v prostředí, z něhož je látka adsorbována. [4,33]

Příčinou adsorpce jsou:

- mezimolekulární síly (van der Waalsovy) - fyzikální adsorpce;
- chemická vazba - chemická adsorpce;
- elektrické síly - iontová adsorpce.

Fyzikální adsorpce je vratná, molekuly adsorbátu nejsou při ní vázány na určité místo povrchu adsorbentu a mohou tvořit i více vrstev. Děj opačný adsorpci se nazývá desorpce. Chemická adsorpce bývá nevratná. Adsorbovaná látka je při ní vázána na určitá místa povrchu adsorbentu, kde dochází k chemické reakci. Iontová adsorpce může být nevratná, jako je tomu např. u adsorpce kovových iontů na hydroxidech (železitém, hlinitém) nebo vratná, kterou nazýváme iontovou výměnou. U většiny adsorpčních dějů se uplatňují různé typy adsorpce a jejich podíl na konečném výsledku je obtížné přesně vymezit [33].

- adsorpce probíhá na základě hydrofobní interakce alifatických a aromatických skupin léčiv s lipofilní membránou mikroorganismů a s lipofilními částmi kalu;
- k adsorpci dochází působením elektrostatických sil mezi pozitivně nabitými skupiny léčiv a záporně nabitým povrchem biomasy;
- léčiva kyselé povahy jako nesteroidní antiflogistika (ibuprofen, diklofenak, atd.) se vyskytují ve vodách jako rozpuštěné ionty s nízkou tendencí k adsorpci na kal;
- sorpce těchto sloučenin probíhá pouze nespecifickými interakcemi a ve velmi omezené míře → koncentrace těchto léčiv ve vyhnílem kalu a sedimentech je relativně nízká;
- série laboratorních studií sorpčního chování diklofenaku a ibuprofenu v sedimentech prokázala nízkou sorpci [32].

Sorpce na aktivní uhlí:

Mezi nejobvyklejší adsorbenty patří aktivní uhlí. Je považováno za adsorbent s převažujícím nepolárním charakterem. Při adsorpci na něm se uplatňují především mezimolekulární síly, ale částečně i chemické vazby. Vyrábí se tepelným zpracováním organického materiálu, jako je hnědé uhlí, rašelina, dřevo, kosti aj. Při tom získává pórovitou strukturu, která sestává z malých grafitových krystalků a amorfního uhlíku. Jemná struktura dává předpoklad pro jeho důležitou vlastnost, podmiňující vysokou adsorpční schopnost a tou je vnitřní povrch 400 až 1500 m²/g, výjimečně i více [33].

U aktivního uhlí se rozlišují 3 skupiny velikosti pórů:

- makropóry - průměr přes 25 nm;
- mezopóry - průměr 1 - 25 nm;
- mikropóry - průměr pod 1 nm.

Největší část povrchu je tvořena mikropóry a mezopóry, kdežto makropóry mají pro adsorpci malý význam, mohou však ovlivnit rychlost difuze, to je přístup k mezo a mikropórům. Rozdělení velikosti pórů v aktivním uhlí je rozdílné podle druhu výrobků, lišících se způsobem jejich výroby. Vnitřní povrch aktivního uhlí se stanoví pomocí plynného dusíku. Tím však není garantováno, že celá tato plocha bude přístupná i pro větší molekuly.

V odpadních vodách lze použít aktivní uhlí k odstranění toxických a biologicky nerozložitelných organických látek. Používá se jednak práškové aktivní uhlí, které se dávkuje do aktivační nádrže, v níž v součinnosti s působením uvedeným výše stabilizuje proces a podporuje biologickou aktivitu systému. Tím se účinnost biologického systému zvyšuje. Možné je i dávkování práškového aktivního uhlí do biologicky vyčištěné odpadní vody. Potom však musí následovat jeho separace, např. na pískových filtrech. Tento způsob lze použít např. pro vyrovnání účinků silně kolísajícího zatížení biologického stupně. Granulované uhlí (GAU) lze použít v koloně zařazené za biologickým stupněm čistírny městských odpadních vod pro dočištění odpadní vody [33].

4.3.2 BIOTICKÁ A ABIOTICKÁ DEGRADACE

V případě léčiv vyskytujících se především v rozpuštěné fázi je biodegradace považována při čištění odpadních vod na komunálních čistírnách za nejdůležitější eliminační proces. Účinnost biodegradace pravděpodobně záleží na stáří aktivovaného kalu, dostupnosti léčiv z vody, oxidačně-redukčních podmínkách, sorpci, pH a na uspořádání příslušné technologie čištění dané ČOV. Degradace může nastat v aerobní zóně zpracování aktivovaného kalu nebo anaerobně při jeho vyhnívání a stabilizaci. Obecně se biologický rozklad mikropolutantů, jako jsou léčiva, zvyšuje prodloužením doby zdržení. Pozitivní vliv na odstranění má také zvyšující se stáří aktivovaného kalu [4,53].

Ačkoliv v povrchových vodách dochází i k biodegradaci léčiv, abiotické transformační reakce zde převládají. Zatímco u humánních léčiv je z hlediska významu pro životní prostředí hydrolýza obecně zanedbatelná, fotodegradace těchto sloučenin v povrchových vodách hraje významnou roli. Fotolýza v povrchových vodách byla prokázána jako hlavní odstraňovací proces, např. u diklofenaku. Významná role přímé i nepřímé fotolýzy při odstraňování látek z prostředí byla experimentálně prokázána i u dalších léčiv např. (sulfamethoxazolu, ofloxacinu a propranololu). Účinnost fotodegradace záleží nejen na vlastnostech sloučenin, ale i na síle slunečního záření, hloubce nádrží, ročním období a na dalších látkách přítomných ve vodě. Ty mohou působit jako fotosenzitizéry generující hydroxylové radikály a singletový kyslík (reaktivní forma kyslíku přesněji excitovaný stav kyslíkové molekuly), např. nitráty, huminové kyseliny [39,40]. Proces fotodegradace může podpořit i využití UV záření na ČOV.

4.4 METODY PRO ZJIŠŤOVÁNÍ KONCENTRACÍ LÉČIV V ODPADNÍ VODĚ

Léčiva se dostávají do odpadních vod močí, exkrementy a likvidací nepoužitých léčiv. V průběhu čištění v čistírnách odpadních vod nejsou zcela eliminována a bývají vypuštěna do recipientů. Konzumací krmných směsí s přísádky léčiv se mohou veterinární léčiva dostat z výkalů léčeného dobytka do vodních zdrojů. Zdrojem znečištění mohou být i splachy z polí,

na kterých se používá hnůj pocházející od léčených zvířat, případně pokud je na pole aplikován kal z čistíren odpadních vod [69,70]. Některé lipofilní sloučeniny nejsou rozložitelné a částečně se zadržují v sedimentačním kalu. Odběr vody a následná analýza se provádí především s povrchovými vodami, na úpravkách vod a v rámci jednotlivých stupňů čištění v ČOV a na odtocích vody z ČOV [71].

Reprezentativní vzorky by neměly obsahovat suspendované částice, které je nutné z vody odstranit. K tomuto účelu se nejčastěji používá filtrace membránovými filtry [72,73,74]. Dalším důležitým krokem preanalytické úpravy vzorku je lyofilizace nebo extrakce [75]. Pro stanovení reziduí léčiv ve vodách lze použít extrakci na tuhou fázi, mikroextrakci na tuhou fázi, extrakci z kapaliny do kapaliny, extrakci plynem a mikrovláknou extrakci. Vhodným extrakčním postupem je i sonikace [72,73,74,76]. K vlastní identifikaci a kvantifikaci léčiv přítomných ve vodách lze použít kapalinovou (HPLC) i plynovou chromatografii (GC). V poslední době se pro stanovení léčiv ve vodách používá také separace kapilární elektroforézou, která je vhodnou je alternativou HPLC [75].

Pro vlastní analýzu léčiv z environmentální matrice je nezbytné nejprve tyto analyty izolovat, tzn. získat léčiva z jednotlivých složek životního prostředí (povrchová voda, sedimenty, půda, odpadní voda, kal apod.). Ze vzorkované lokality se odebere reprezentativní vzorek do vhodných vzorkovnic. Zajistí se příslušné podmínky pro přepravu vzorku do laboratoře, kde následně probíhá preanalytická úprava vzorku. V případě pevných vzorků (kal, sediment, půda) následují po usušení, homogenizaci a přesítování extrakční kroky. Získaný extrakt je poté přečištěn pomocí SPE kolonek a léčiva mohou být stanovena pomocí kapalinové chromatografie, případně po derivatizaci plynovou chromatografií [5,6].

Nejrozšířenějšími způsoby analýzy léčiv jsou v současnosti plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (GC/MS) a vysokoúčinná kapalinová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (HPLC/MS) nebo UV/VIS detektorem. Při výběru mezi těmito metodami bývá dávana přednost HPLC/MS, případně HPLC/MS/MS (kapalinová chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií) před GC/MS, a to z důvodu vyšší selektivity a lepší kompatibility s málo těkavými, vysoce polárními léčivy. Dále je možné léčiva analyzovat pomocí elektromigračních metod, především pomocí kapilární zónové elektroforézy (CZE) ve spojení s MS, MS² nebo dokonce MS³ [7,8].

Klasifikační systém používaný CSTEE (Comité Scientifique de Toxicologie, Ecotoxicologie et l'Environnement, Evropský vědecký výbor pro toxicitu, ekotoxicitu a životní prostředí) pro kategorizaci léčiv a jejich vnitřní toxicity byl převzat od OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development, Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj) z roku 2001. Evropská směrnice 93/67/EEC klasifikuje sloučeniny dle jejich hodnoty EC50 (střední efektivní koncentrace):

< 0,1 mg/l netoxické pro vodní organismy;
0,1-1 mg/l škodlivé pro vodní organismy;
1-10 mg/l toxické pro vodní organismy;
10-100 mg/l velmi toxické pro vodní organismy;
více než 100 mg/l extrémně toxické pro vodní organismy [39].

4.4.1 ODBĚR VZORKŮ K TESTOVÁNÍ KONCENTRACE LÉČIV V ODPADNÍ VODĚ

Odběr vzorků se nejčastěji provádí na přítoku a na odtoku z čistírny odpadních vod. Tyto vzorky jsou pak odvezeny na chemický a mikrobiologický rozbor do laboratoře. Mnoho provozovatelů větších ČOV odebírá vzorky i v průběhu procesu čištění, případně na kanalizační síti (např. v revizních šachtách nebo v odlehčovacích komorách). Pro zjišťování množství léčiv přítomných v odpadní vodě postačuje vzorky odebírat na přítoku a na odtoku z čistírny odpadních vod.

Vzorky lze odebírat manuálně přímo do vzorkovnic s pomocí naběráku nebo automaticky. Pro odběr vzorku se v současné době často využívá automatických odběrných zařízení. Výhodou těchto zařízení je, že můžeme nastavit počátek a konec odběru vzorku, nastavit časový interval a množství vody při odběru. Pokud se použije automatický vzorkovač je nutné dbát na to, aby byla nasávací sonda vzorkovače umístěna ve středu toku a ve vhodné hloubce tak, aby sonda nenasávala sedimenty ze dna a ani plovoucí nečistoty a vzduch z povrchu toku. Důležitá je také pravidelná kontrola nasávací sondy. V případě, že je voda znečištěna hrubými nečistotami hrozí, že se sonda ucpe a vzorkovač ztratí možnost testovanou vodu načerpat do lahve v zásobníku.



Obr. 6 Automatický vzorkovač [55]

4.4.2 ULTRA ÚČINNÁ KAPALINOVÁ CHROMATOGRRAFIE (UHPLC)

V souvislosti se zvyšujícími se nároky na počet analýz za časovou jednotku dochází k neustálému vývoji analytických technik. Na poli kapalinové chromatografie tento jev vedl k vývoji zcela nové generace chromatografických kolon a s tím spojené instrumentace, operující při maximálních tlacích 100 MPa. Pro tuto novou modifikaci byl přijat název Ultra účinná kapalinová chromatografie. V literatuře lze nalézt dvě označení pro ultra účinnou chromatografii; UPLC a UHPLC, která lze považovat za synonyma. Kolony v ultra účinné kapalinové chromatografii používají extrémně malých částic označovaných jako „sub-2 μm “. Při použití takto malých částic lze dosáhnout vysoké účinnosti při mnohem vyšších průtokových rychlostech, což má za následek rychlejší separaci. Díky této technologii lze zkrátit dobu analýzy až devětkrát, citlivost zlepšit třikrát a dvakrát lze zlepšit rozlišení. Takové zrychlení se pozitivně projeví především v úspoře organických rozpouštědel, energie a času [9].

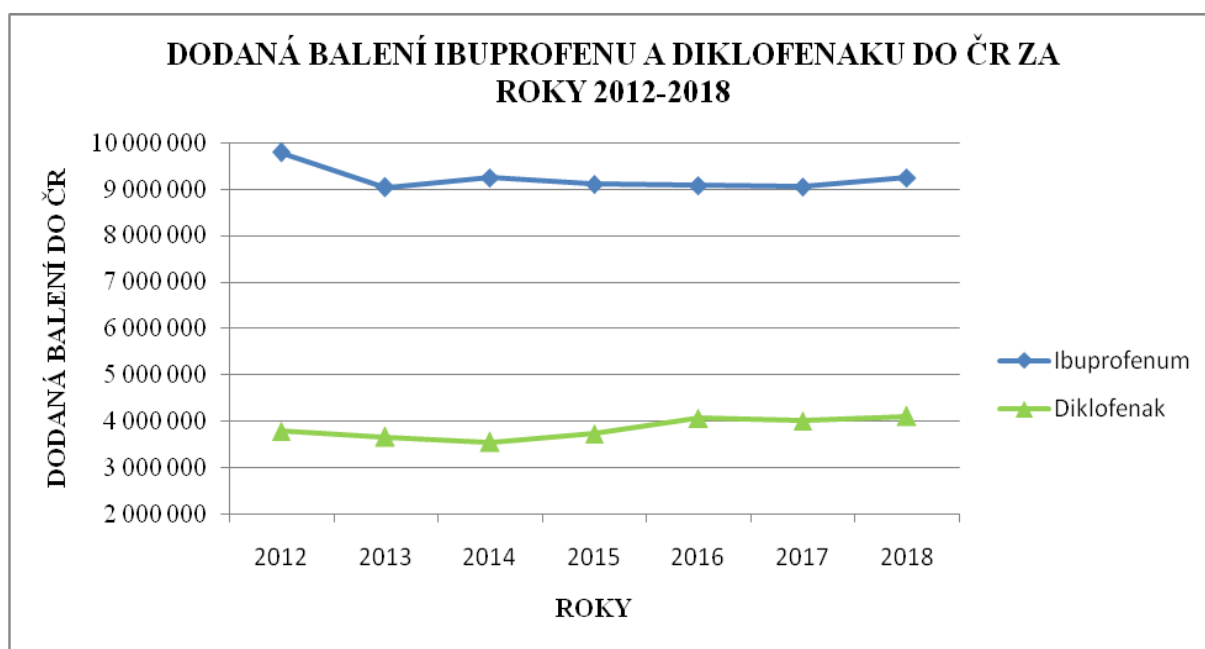
4.5 TESTOVANÁ LÉČIVA PROTI BOLESTI

V rámci tématu disertační práce, byly pro testování účinnosti odstranění léčiv pomocí pilotní jednotky AOP zvoleny široce používané a běžně dostupné léky proti bolesti. Jedná se o níže popsané typy léků, kterých se v České republice prodá ročně až necelých 10.000.000 balení. Je běžně známo, že léky s protizánětlivými a analgetickými účinky patří mezi celosvětově nejčastěji podávané medikamenty. Podle statistik tyto léky pravidelně konzumuje 10 až 20 % pacientů nad 60 let, přičemž nejvyšší je pak zastoupení pacientů ve věkové skupině nad 75 let. Právě pacienti ve vyšší věkové kategorii převážně trpí nemocemi kloubů a kostí, jako je artróza, artritida či osteoporóza. Klasická konzervativní léčba těchto nemocí spočívá v podávání protizánětlivých léků a analgetik, které pacientovi uleví od bolesti. Nejen v zahraničí, ale i v České republice se tak jedná o jedny z nejčastěji předepisovaných a nejužívanějších léčiv a jejichž spotřeba se celoročně počítá na tuny.

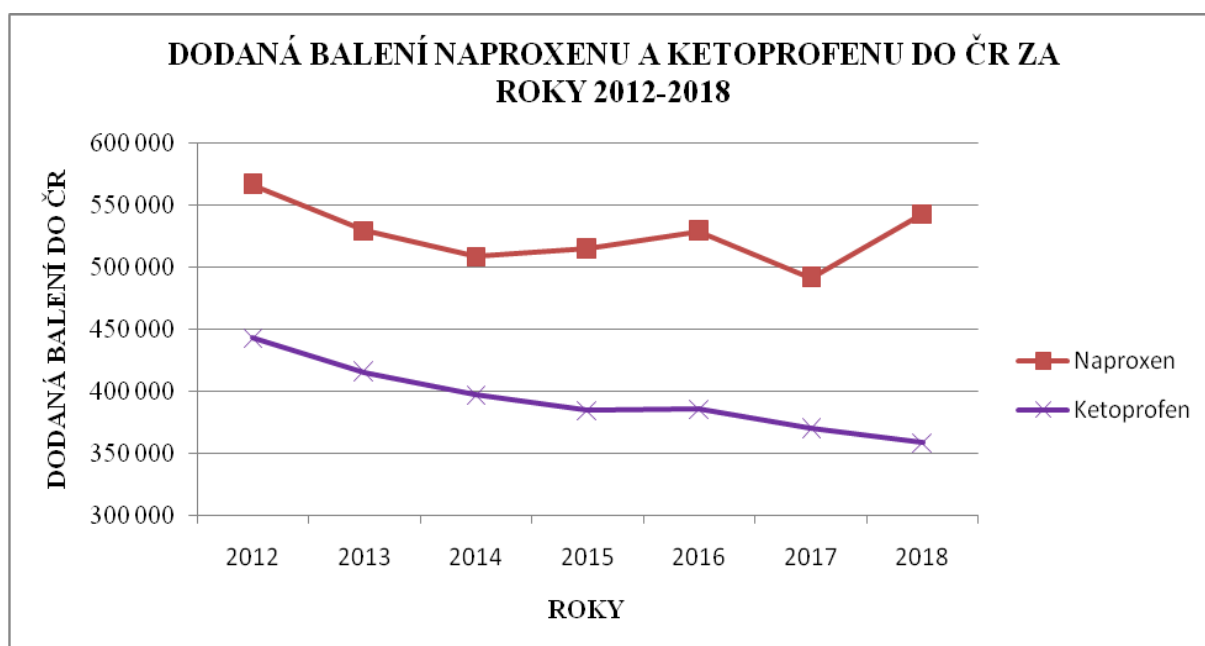
Tab. 3 Dodaná balení testovaných léčiv do ČR za roky 2012-2018 [14]

Léčivo	Dodaná balení do ČR za roky 2012-2018						
	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Ibuprofenum	9 787 734	9 034 565	9 245 652	9 102 626	9 080 844	9 052 906	9 247 022
Naproxen	566 129	529 185	508 066	514 284	528 391	491 000	542 460
Diklofenak	3 782 078	3 657 517	3 553 510	3 731 724	4 066 611	4 007 785	4 097 911
Ketoprofen	442 436	414 750	396 827	384 358	385 367	369 417	358 440

Poznámka: dodaná balení jednotlivých léčiv do České republiky za roky 2012 až 2018 byly získány od Státního ústavu pro kontrolu léčiv (SÚKL).



Obr. 7 Trend dodaných balení ibuprofenu a diklofenaku do ČR za roky 2012-2018 [14]

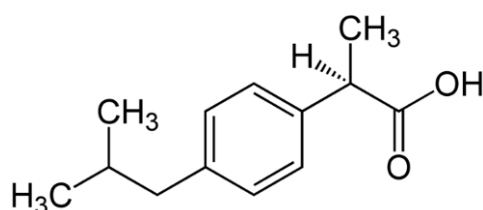


Obr. 8 Trend dodaných balení naproxenu a ketoprofenu do ČR za roky 2012-2018 [14]

4.5.1 IBUPROFEN

Ibuprofen je jedním z nejčastěji užívaných léků na bolest a zánět a má dobře známý bezpečnostní profil, především v běžných dávkách. Ibuprofen patří do skupiny léčiv známých jako nesteroidní protizánětlivé léky (non-steroidal anti-inflammatory drugs - NSAIDs). Bezpečnost těchto léčivých přípravků, včetně jejich kardiovaskulárních rizik, je dlouhodobě sledována Evropskou lékovou agenturou i národními lékovými agenturami. Ibuprofen je účinnou složkou řady léků volně prodejných pod různými obchodními názvy, prakticky

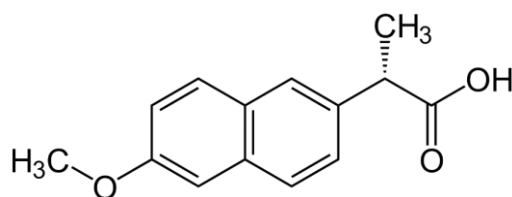
univerzální lék proti bolesti. Roční spotřeba v ČR činí cca 200 tun a jeho obliba stále roste. Ibuprofen vyniká též vysokou stabilitou a je velice obtížné ho zachytit v čistírnách odpadních vod. Ibuprofen byl prokázán jak v povrchových, tak podzemních vodách. Ibuprofen patří do indikační skupiny antiflogistika, analgetika a antipyretika. Užívá se při mírných a středních bolestech různého původu (především bolesti kloubů, svalů, zubů, hlavy a menstruační bolesti), zvýšené teplotě, při zánětech. Ibuprofen je lék proti bolesti a proti zánětu. V organismu blokuje enzym nazývaný cyklooxygenáza, který je zodpovědný za produkci prostaglandinů. Látek, které se účastní mechanismu spouštějícího zánět a bolest. Ibuprofen je obsažen v léčivých přípravcích určených k léčbě bolesti, zánětu a horečky. Ibuprofen je přítomen jako směs dvou molekul, tzv. enantiomerů (jedna molekula je zrcadlovým obrazem druhé a naopak). V některých přípravcích může být obsažen pouze aktivní enantiomer, dexibuprofen, který je v tomto přehodnocení také zahrnut. Ibuprofen a dexibuprofen jsou v EU dostupné pro různé způsoby podání, nejčastější je systémové podání (podání ústy nebo čípky). Ibuprofen je dostupný ve velkém množství přípravků, pod různými obchodními názvy, některé jsou vydávány na předpis, jiné jsou volně prodejné [10, 12, 51].



Obr. 9 Chemický vzorec ibuprofenu [12]

4.5.2 NAPROXENUM NATRICUM (NAPROXEN)

Naproxen je nesteroidní antirevmatikum (NSA), derivát kyseliny propionové, používané pro omezení mírné až středně silné bolesti, horečky a zánětů způsobených celou řadou nemocí včetně osteoartrózy, revmatoidní artritidy a dny. V České republice obsahují potahované tablety Nalgesin S (naproxenum natricum) léčivou látku naproxen ve formě sodné soli. Nalgesin S se používá k léčbě bolesti po úrazech (podvrtnutí kloubů, natažení svalů) a chirurgických operacích, bolesti hlavy, bolesti zubů, bolesti zad, ke snížení horečky, při menstruační bolesti, a také při zánětlivých a degenerativních onemocněních kloubů. Nástup analgetického účinku tablet Nalgesin S je velmi rychlý a dlouhotrvající, jelikož tlumí bolest po dobu 8-12 hodin. Nesteroidní antiflogistika (anglicky non-steroidal anti-inflammatory drugs), zkráceně NSA či NSAID, též nesteroidní antirevmatika a nesteroidní protizánětlivé léky, jsou léky s protibolestivým, protihorečnatým a protizánětlivým účinkem. Výraz "nesteroidní" se používá pro rozlišení těchto léků od steroidních léků s těmito účinky. Nejběžnějšími zástupci této skupiny léků jsou aspirin, ibuprofen, a naproxen, jež jsou volně prodejné, bez potřeby předpisu [49, 80].

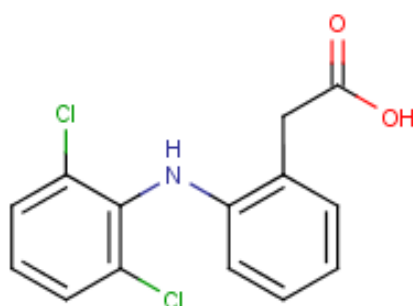


Obr. 10 Chemický vzorec naproxenu [50]

4.5.3 DIKLOFENAK

Diklofenak (diclofenac) je často užívaný lék, který působí zmírnění bolesti a zánětu obzvláště u bolestivých stavů jako je zánět kloubů. Patří do skupiny léků nazývaných nesteroidní antirevmatika – NSA). Tradiční NSA působí tak, že blokují účinky dvou enzymů cyklo-oxygenáza (COX), nazývaných COX-1 a COX-2, čímž vyvolají sníženou tvorbu látek zvaných prostaglandiny. Některé z prostaglandinů se účastní na vyvolání bolesti a zánětu v místech poškození organismu. Snížení produkce prostaglandinů vede ke snížení bolesti a příznaků zánětu. Mezi další běžně užívaná NSA patří ibuprofen a naproxen. Podskupinou NSA jsou tzv. selektivní COX-2 inhibitory (koxiby), které selektivně blokují pouze enzym COX-2. Diklofenak v tabletové formě se při obtížích obvykle podává v dávce jedné tablety, maximálně se doporučují 1-3 tablety denně dle síly konkrétního preparátu. Za normálních okolností by Diklofenak neměl být užíván pravidelně ve velkých dávkách, jinak hrozí nežádoucí účinky. Kromě tabletové formy existuje lék i ve formě gelu k místní aplikaci.

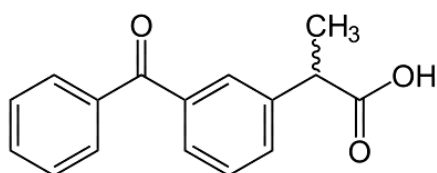
Nesteroidní protizánětlivé léky mohou mít celou řadu vedlejších účinků. Poměrně typické jsou nejruznější trávicí obtíže včetně zvýšení rizika krvácení do trávicí trubice, žaludečních zánětů a žaludečních vředů. Léky mohou narušit funkce ledvin, vyvolat zvýšení jaterních testů, způsobit bolesti hlavy a alergické reakce. **Diklofenak se do odpadních vod dostává převážně (cca 70 %) z mastí.** Roční spotřeba v ČR činí cca 20 tun. Už byly prokázány degenerativní změny u organismů vystavených chronicky působení i velice nízkým koncentracím diklofenaku [12,13,81].



Obr. 11 Chemický vzorec diklofenaku [82]

4.5.4 KETOPROFEN

Ketoprofen je organická sloučenina ze zbytků benzofenonu a kyseliny propionové. Patří do skupiny nesteroidních protizánětlivých léčiv (NSAID). Má silné protizánětlivé, antipyretické a analgetické účinky. Ketoprofen je bílá krystalická látka prakticky nerozpustná ve vodě, snadno rozpustná v acetonu, lihu a dichlormethanu. Strukturně je příbuzný dalším derivátům kyseliny fenypropionové jako jsou ibuprofen či diklofenak. Protizánětlivý a analgetický účinek ketoprofenu, spočívá hlavně v blokování syntézy prostaglandinů prostřednictvím inhibičních účinků na cyklooxygenázu (COX). Protizánětlivý účinek je hlavně spojen s inhibicí izoenzymu COX-2 (vyvolaného během zánětlivého procesu), zatímco gastrointestinální vedlejší účinky spojené s použitím NSAID jsou zodpovědné za současné blokování izoformy COX-1 léčivem (forma, která je v těle trvale přítomna a podílí se na mnoha fyziologické procesy). Ketoprofen se používá k symptomatické léčbě zánětlivých a degenerativních změn v revmatických onemocněních. Široce se používá také při léčbě pooperační bolesti, posttraumatické bolesti, méně častěji při úlevě od jiných bolestivých syndromů. V České republice jsou registrovány tyto přípravky s obsahem topického ketoprofenu: Fastum gel, Keplat (léčivá náplast), Ketonal 5% krém a Prontoflex 10%. Jsou používány k místní symptomatické léčbě bolestí a zánětů souvisejících s akutními potížemi pohybového ústrojí jako je poranění, bolest svalů a kloubů, zánět šlach, akutní bolesti dolní páteře, event. k léčbě degenerativních onemocnění pohybového aparátu. V České republice jsou registrovány tyto přípravky s obsahem topického ketoprofenu: Fastum gel, Keplat (léčivá náplast), Ketonal 5% krém a Prontoflex 10% [15,41,77].



Obr. 12 Chemický vzorec ketoprofenu [41]

4.6 VYUŽITÍ PROCESŮ AOP V ZAHRANIČÍ

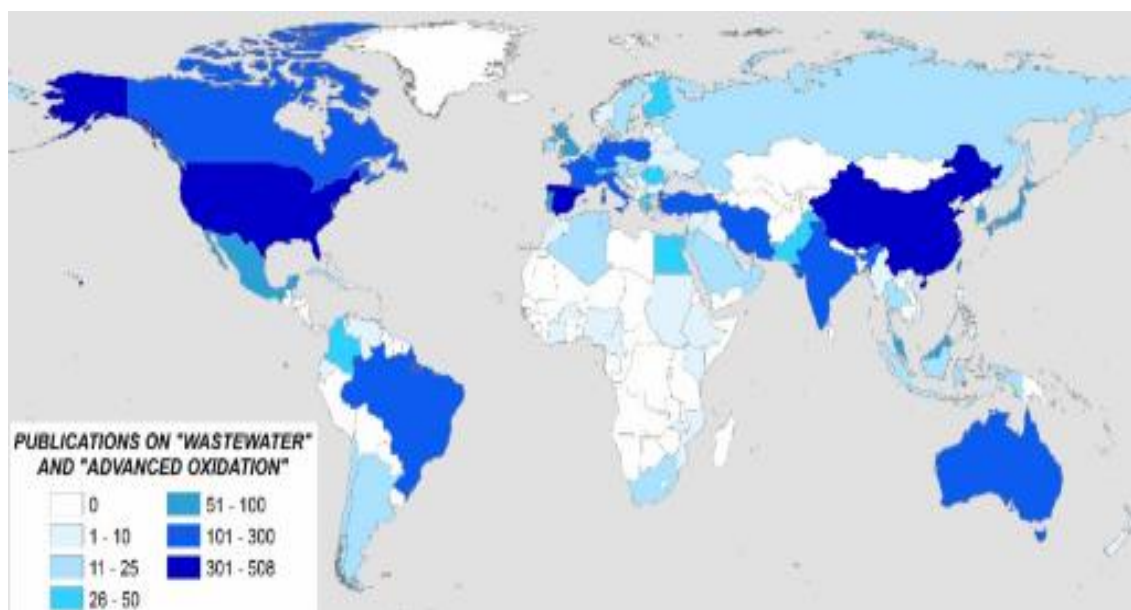
Využíváním nejmodernějších technologií v oblasti čištění odpadních vod se zabývají zejména vyspělé západní státy. Hledání řešení v této oblasti se zabývají i rozvojové státy v polosuchých oblastech např. na Středním východě. V těchto státech se můžeme setkat s vážnými problémy související s čištěním odpadních vod, převážně díky rychlé urbanizaci a tím i související rostoucí poptávce po užitkové a pitné vodě. Stávající čištění odpadních vod je nedostačující, proto se hledají nové inovativní řešení jako jsou pokročilé oxidace procesy [87].

V Evropské unii existují různé standardy a nařízení, jaké má mít voda složení a jaký může být podíl nepříznivých látek jako jsou například pesticidy, léky apod. AOP využívají většina států EU jako je například Německo, Francie, Itálie, Španělsko nebo Slovinsko. Další zemí, která zkoumá pokročilé oxidační procesy je Turecko. V Turecku se nachází cca 150 kanalizačních systémů z nichž má jen 43 systémů čistírny odpadních vod. Z toho důvodu je v Turecku záměrem hledat inovativní řešení pro úspěšné nakládání s odpadními vodami pomocí různých čistících technologií. Několik experimentů s pokročilými oxidačními procesy probíhá zejména v Istanbulu, kde docházelo k dočišťování odpadní vody pomocí pokročilé oxidace s využitím H_2O_2 a UV. Výsledky všech experimentů se ukázaly jako efektivní, ekonomicky i ekologicky proveditelné [87, 88].

Technologie pokročilých oxidačních procesů se využívají zejména v Evropě a severní Americe, ale můžeme se s touto technologií setkat také v některých lokalitách v Austrálii. Austrálie má poměrně dostatek vody z přehrad, řek a podzemních zdrojů. Z toho důvodu neobsahuje voda tolik nadměrného množství kontaminace jako u jiných států ve světě. I přes tuto skutečnost začínají provozovatelé čistíren odpadních vod v Austrálii v současné době více využívat pokročilé oxidační procesy, protože představují zjednodušení procesů a snížení nákladu pro jednotlivé čistírny odpadních vod. V Austrálii vnímají AOP jako vývoj a potenciál do budoucna [89].

Voda je vzácným zdrojem a je považována za základní pilíř udržitelného rozvoje. Moderní vývoj společnosti vyžaduje stále více pitné vody. Klíčovým řešením v této problematice je čištění odpadních vod. Státy, které v současné době významně investují do technologií a výzkumu jsou Čína, Španělsko a USA. Tyto státy hledají metody, díky kterým by efektivně a hlavně účinně odstranily znečišťující látky, které se vyskytují v odpadních vodách. Tyto státy se zaměřily zejména na odstranění látek biologického původu, bakterie, pesticidy a farmaceutické výrobky. Jako jedno z udržitelných řešení zvolili pokročilé oxidační procesy. Jedná se zejména o procesy využití ozonu (O_3), UV/ H_2O_2 a pomocí Fentonovy reakce ($H_2O_2 + Fe_2^+ \rightarrow HO\cdot + OH^- + Fe_3^+$) [90].

Celkem se pokročilými oxidačními procesy na světě zabývá cca 87 různých zemí, ale pouze cca 13 z nich tvoří 85 % všech odborných publikací a analýz na toto téma [90]. Mapa světa viz níže znázorňuje státy s největším zastoupením odborných publikací na téma pokročilých oxidačních procesů. Jedná se zejména o státy vyznačené tmavšími modrými varvami jako je západní Evropa, Severní Amerika, Čína a Austrálie. Tyto státy tvoří drtivou většinu výzkumu s aplikací pokročilých oxidačních procesů.



Obr. 13 Zastoupení zemí s největším počtem publikací o odpadních vodách a pokročilé oxidace [90] (světle modrá 51-100, modrá 101-300, tmavě modrá 301-500)

Vzhledem k tomu, že popularita a poptávka po pokročilých oxidačních procesech ve světě neustále roste, existuje na trhu čím dál více společností, které pomáhají provozovatelům čistíren odpadních vod s touto problematikou. Pokročilé oxidační procesy napomáhají s detoxikací a odstraněním škodlivých látek z průmyslových i komunálních vod pomocí oxidační reakce. V současné době jsou AOP procesy nejčastěji využívány zejména mezinárodními společnostmi působící v oblasti farmaceutického, energetického, potravinářského a chemického průmyslu. Jedná se například o firmu Pfizer, GSK, Novartis, ABB, Lanxess nebo Exxon Mobile. Díky procesům pokročilé oxidace, mohou tyto společnosti opakovaně vodu využívat a v případě potřeby ji i vypouštět do kanalizace.

4.7 ZHODNOCENÍ STÁVAJÍCÍHO STAVU POZNÁNÍ

Na základě zpracované rešerše se jeví jako akceptovatelné řešení odstraňování léčiv z odpadních vod pomocí pokročilých oxidačních procesů v kombinacích O_3 ; UV; H_2O_2 ; O_3+UV ; H_2O_2+UV a $O_3+H_2O_2$. Všechny tyto kombinace generují vznik hydroxylových radikálů, které se jsou oxidačně dostatečně silné, aby narušily strukturu odolných vazeb léčivých přípravků. Účinnost pokročilých oxidačních procesů je doložena řadou vědeckých studií a prací a je celosvětově publikována. V současné době v České republice neexistuje legislativa, která by vyžadovala čištění odpadních vod z hlediska léčiv, ale tento stav se může do budoucna změnit. V Německu na větších čistírnách odpadních vod probíhají rozborů už i s ohledem na množství léčiv například diklofenaku. Vzrůstající koncentrace léčiv ve vodách a zvyšující se tlak na ochranu přírody může i v České republice změnit pohled na současné znění legislativy a přinést její zpřísnění v podobě nařízených rozborů s ohledem na koncentrace léčiv a nebo i jejich nutné odstranění v podobě účinného typu čištění. Tato možnost otevírá cestu pro aplikaci pokročilých oxidačních procesů jako dalšího stupně čištění na ČOV. Vzhledem k těmto skutečnostem byla jednotka AOP testována nejen v laboratorních podmínkách, ale také v reálných podmínkách na ČOV Brno Modřice. ČOV Brno Modřice byla zvolena z důvodu její velikosti, protože případné zpřísnění legislativy by se v první řadě týkalo pravděpodobně větších ČOV s kapacitou nad 100.000 EO. V České republice prozatím schází zkušenosti s aplikací a provozováním systému pokročilých oxidačních procesů v reálných provozech na čistírnách odpadních vod. Během zpracování rešerše jsem nezaznamenal mnoho příkladů reálné aplikace pokročilých oxidačních procesů v provozech ČOV na území České republiky. Výjimkou je projekt (LIFE2WATER [91]). V rámci tohoto projektu byly zkonstruovány a zprovozněny tři pilotní jednotky pro dočištění odpadních vod využívající ozon, ultrafiltraci a kombinaci mikrofiltrace s UV zářením. Jednotky byly umístěny na ČOV Brno Modřice. Zahraniční literatura se zabývá především výzkumem odstraňování vybraného druhu mikroznečištění z odebrané odpadní vody pokročilými oxidačními procesy v laboratoři. Aplikaci jednotky AOP, kterou popisuje praktická část disertační práce, tj. aplikaci jednotky která je průtočná, aplikována do reálného provozu ČOV s možností v reálném čase měnit nastavování výkonu a zvolených kombinací, které jednotka nabízí je nové a inovativní. V laboratorních i reálných podmínkách byly testovány všechny hlavní kombinace pokročilých oxidačních procesů, která jednotka nabízí a byla ověřována jejich účinnost na odstranění konkrétních léčiv proti bolesti. Aby bylo možné zkoumat účinnost daných kombinací, je zapotřebí zajistit dostatečné množství odpadní vody, která obsahuje detekovatelné množství vybraných léků. Z tohoto důvodu byla vybrána ČOV Brno Modřice, protože odpadní vody, které na ČOV v Modřicích přitékají obsahují zbytky léčiv a vzhledem k její velikosti nebyl problém jednotku AOP na čistírnu nainstalovat a zapojit do provozu. AOP technologie je také vzhledem ke svému výkonu a velikostí přívětivější, než např. adsorpce, která je náročná na velikost filtrační náplně.

5 METODICKÝ POSTUP ŘEŠENÍ

Metodický postup odstraňování vybraných léčiv z odpadních vod oxidačními procesy navazuje na zpracovanou rešeršní část disertační práce a na realizovaná měření provedená v rámci specifického výzkumu FAST-J-16-3424, kde autor disertační práce byl jako hlavní řešitel výzkumu. Hlavním postupem k dosažení cílů disertační práce bylo zvolit vhodné kombinace pokrokových oxidačních procesů a testování jednotky na vědeckém centru AdMaS a v reálných podmínkách na vybrané ČOV. Metodický postup odstraňování vybraných léčiv z odpadních vod oxidačními procesy je členěn do následujících stěžejních kroků, které navazují na hlavní samostatné kapitoly v disertační práci:

- testované pokrokové oxidační procesy;
- testování jednotky AOP na vědeckém centru AdMaS (laboratorní testování);
- testování jednotky AOP na čistírně odpadních vod Brno Modřice (testování v reálných podmínkách).

5.1 TESTOVANÉ POKROKOVÉ OXIDAČNÍ PROCESY

Pokrokové oxidační procesy jsou procesy, které jsou založeny na generování a využívání volných radikálů, a to především **hydroxylových radikálů OH[•]**. Hydroxylový radikál je vysoce reaktivní částice, která má jeden nebo více nepárových elektronů. Hydroxylové radikály jsou díky této vlastnosti schopny oxidovat i sloučeniny, které není možné oxidovat běžnými oxidanty jako jsou kyslík, ozon nebo plynný chlór. Tyto běžné oxidanty totiž mají nižší oxidačně redukční potenciál, který je pro srovnání uveden na obrázku níže.

Činidlo	Reakce	E° [V]
Fluor	$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF(aq)$	3,03
Hydroxylové radikály	$OH^{\bullet} + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,80
Singletový kyslík	$O^{\bullet} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,42
Ozon	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O + O_2$	2,07
Peroxydisíran sodný	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
Peroxid vodíku	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,78
Hydroperoxylový radikál	$2HOO^{\bullet} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O + O_2$	1,70
Manganistan draselný	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,68
Oxid chloričitý	$ClO_2 + 4H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2H_2O$	1,57
Dichroman draselný	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,38
Chlór	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
Kyslík rozpuštěný ve vodě	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,22
	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,68

Obr. 14 Přehled oxidačních činidel používaných pro úpravu vody a jejich standardních oxidačně-redukčních potenciálů E° při teplotě 25 °C [52]

Disertační práce je zaměřena na odstraňování vybraných léčiv z odpadních vod pomocí jednotky AOP, která byla pořízena na vědecké centrum AdMaS. Cílem práce je zaměřením se na reálnou aplikaci této jednotky k odstraňování léčiv v terciálním stupni na komunálních čistírnách odpadních vod. Z tohoto důvodu je nutné, aby testované oxidační procesy byly schopné v dostatečné míře odstraňovat vybrané druhy léčiv a aby byly v praxi využitelné i při čištění velkých objemů vod. Předpokládané oxidační procesy pro testování pilotní jednotky jsou v kombinacích: O_3 ; UV; H_2O_2 ; O_3+UV ; H_2O_2+UV a $O_3+H_2O_2$. Všechny tyto kombinace generují hydroxylové radikály.

Použití ozonu, UV záření, a jejich kombinace s peroxidem vodíku (H_2O_2) má své významné místo v čištění odpadních vod, zvláště při odstraňování látek způsobujících zápach, nežádoucí zbarvení atd. Jedná se převážně o takové odpadní vody, které není možné čistit biologicky, ať už z důvodu přítomnosti látek obtížně podléhajících biologické degradaci, tak z důvodu toxicity těchto kontaminantů [26].

5.1.1 APLIKACE SAMOTNÉHO OZONU (O_3)

Při normální teplotě a tlaku je ozon namodralý plyn s intenzivním pachem, který člověk registruje již při koncentraci 2 ppm. Při ochlazování se nejprve přeměňuje na tmavě modrou kapalinu, a posléze v tmavě modrou pevnou látku. Ozon je silné oxidační činidlo. Je nestabilní a reakcí:



se rozkládá na obyčejný kyslík. Průběh reakce se zrychluje se stoupající teplotou a klesajícím tlakem. Přeměnu ozonu na kyslík urychlují také některé chemické sloučeniny a radikály, například atomy fluoru a chloru. Ve vysokých koncentracích je jedovatý. Protože v lidském těle způsobuje tvorbu volných radikálů, je pro člověka a některé živočichy karcinogenní.

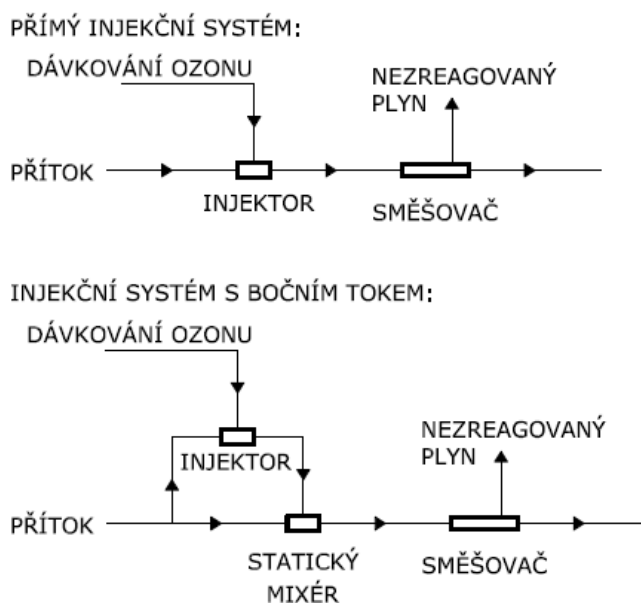
U řady druhů bakterií byla pozorována při nízkých koncentracích i mutagenicita ozonu, ve vyšších koncentracích ozon mikroorganismy zabíjí. Ozon absorbuje UV záření v rozmezí 220-290 nm [27, 28].

Ve vodné fázi nachází ozon široké využití v dezinfekci, bělení, úpravě vody a oxidačních technologiích. Tyto aplikace jsou postaveny na mimořádné oxidační síle ozonu, který může reagovat s ostatními látkami buď přímo nebo nepřímo. Přímé oxidační reakce jsou specifické a zahrnují přímé napadené dvojně vazby ozonem. Hydroxylový radikál je neselektivní oxidant – to znamená, že je schopný oxidovat téměř všechny látky a tyto reakce vedou ke kompletní mineralizaci organických sloučenin, pokud je ozon v dostatečném nadbytku. V posledních letech byl vynaloženo značné úsilí pro zvýšení oxidační síly ozonu vývojem pokročilých oxidačních procesů. V těchto systémech je tvorba HO radikálů běžně podpořena přidáním H_2O_2 , TiO_2 , nebo UV zářením [27].

Všechny aplikace ozonu zahrnují oxidační reakce, ať je ozon použit k dezinfekci nebo oxidaci konkrétních kontaminantů. Většina anorganických reakcí je velmi rychlá. Reakce s organickými látkami může být rychlá nebo pomalá. Závisí na zúčastněných organických molekulách a na pH vody. Pokročilá oxidace hydroxylovými radikály je v některých případech nezbytná [29].

Organické molekuly reagují s ozonem a jsou často přeměněny na strukturně jednodušší organické molekuly, které jsou lépe biodegradabilní. Z tohoto důvodu obvykle následuje úpravu ozonem biofiltrace. Druhy filtračních médií zahrnují běžný písek, antracit, granulované aktivované uhlí (GAU), nebo jejich kombinace. Běžná média umožňují biologickou oxidaci, která je považována za adekvátní v mnoha čistírnách vod. GAU poskytuje vynikající biologickou oxidaci. GAU, které je použito k účelům biologické oxidace, nevyžaduje regeneraci nebo výměnu po dosti dlouhé období [29].

V testované jednotce AOP je k procesu směšování ozonu s vodou použito metody tzv. **rozpuštění injektorem**. Metoda injektoru je běžně používaná v Evropě, Kanadě a Spojených státech. Ozon je vstříknut do proudu vody za podtlaku, který je tvořen ve zúžené části, tlačícím ozon do proudu vody. V mnoha případech je vháněn boční tok za vyššího tlaku, ke zvýšení vakua pro vstříknutí ozonu. Poté co je ozon vstříknut do bočního toku, je tento tok obsahující všechny přidány ozon kombinován se zbývajícím tokem o vysoké turbulenci, pro zvýšení rozptylu ozonu do vody. Obrázek níže znázorňuje typický přímý a boční injekční systém směšování ozonu a vody [30].



Obr. 15 Přímý a boční injekční systém směšování ozonu a vody [30]

Ozon jako dezinfekční prostředek pro úpravy vody není novou technologií. Počátky jeho využití sahají do přelomu 19. a 20. století. V posledních 20 letech velmi pokročily technologie výroby ozonu a tím i jeho efektivnější využití. Ozon je uznáván jako nejúčinnější

prostředek oxidace ve vodárenství díky svému velkému oxidačně redukčnímu potenciálu, který má hodnotu 2,07 V. V odůvodněných případech jej lze doplnit dávkou H₂O₂ nebo UV zářením za účelem velice rychlé a masivní oxidace s výraznější spoluúčasti hydroxylových radikálů OH•, které mají hodnotu oxidačně redukčního potenciálu 2,80 V [52].



Obr. 16 Pohled na přímý injekční systém jednotky AOP

Faktory ovlivňující rozpad ozonu ve vodě

Teplota

Má významný vliv na poločas rozpadu ozonu. Tabulky viz níže ukazují poločas rozpadu ozonu ve vzduchu a ve vodě. Ve vodě je poločas rozpadu ozonu mnohem kratší než ve vzduchu. Rozpustnost ozonu klesá se stoupající teplotou a ozon se stává méně stabilní. Na druhé straně rychlost reakce stoupá 2 až 3krát při zvýšení o 10 °C. Principiálně nemůže být ozon rozpuštěný ve vodě používán při teplotách nad 40 °C, protože při těchto teplotách je poločas rozpadu ozonu velmi krátký [31].

Tab. 4 Vliv teploty vzduchu na poločas rozpadu O₃ [92]

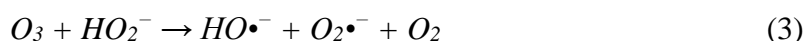
Teplota vzduchu [°C]	Poločas rozpadu
-50	3 měsíce
-35	18 dní
-25	8 dní
20	3 dny
120	1,5 hodiny
250	1,5 sekundy

Tab. 5 Vliv teploty vody na poločas rozpadu O₃ [92]

Roztuštěný ozon ve vodě (pH 7)	
Teplota vody [°C]	Poločas rozpadu
15	30 min
20	20 min
25	15 min
30	12 min
35	8 min

Vliv pH

Jak již bylo zmíněno, ozon se částečně rozpadá na HO• radikály. Když hodnota pH stoupá, stoupá i tvorba HO• radikálů. V roztoku o vysoké hodnotě pH jsou více zastoupeny hydroxylové ionty. Tyto hydroxylové ionty se chovají jako iniciátory pro rozpad ozonu.



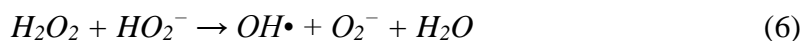
Radikály které vznikají během reakce (2) mohou zahájit další reakce s ozonem, způsobující další tvorbu HO• radikálů. pH ovlivňuje acidobazickou rovnováhu některých sloučenin a také reakční rychlost rozpadu ozonu [31].

5.1.2 KOMBINACE H₂O₂ + UV

Fotorozklad peroxidu vodíku při vlnové délce 200–250 nm patří mezi nejefektivnější metody tvorby hydroxylového radikálu. Rozklad probíhá podle reakce (4) [20].



Proces fotolýzy je závislý na pH a roste s rostoucím pH, a to z důvodu produkce radikálů v reakci s peroxidovým aniontem podle rovnice (5,6) [21].



5.1.3 KOMBINACE O₃ + UV

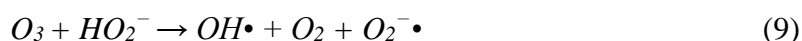
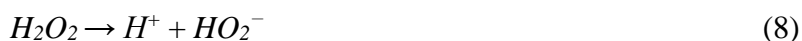
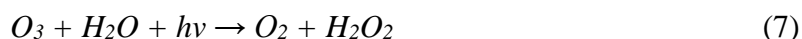
Ozon je za normálních podmínek nestabilní, zapáchající, namodralý plyn, těžší než vzduch, škodlivý pro lidský organismus. Přípustná objemová koncentrace ozonu v ovzduší je 0,1 ppm, cítit je už při koncentraci 0,01 ppm, při koncentracích nad 5 ppm je smrtelný, z těchto důvodů musejí být dodržovány přísné bezpečnostní zásady a opatření a přebytečný ozon musí být zneškodňován v destruktorech ozonu. Ve vodním prostředí reaguje ozon s organickými sloučeninami dvojím způsobem. Prvním způsobem je přímá oxidace organických látek ozonem, která je však relativně pomalá a poměrně selektivní, některé látky

jsou oxidovány velice rychle, ale mnoho jiných je oxidováno pomalu nebo téměř vůbec. Druhým způsobem reakce je reakce radikálů (především hydroxylových) vzniklých při rozkladu ozonu ve vodě. Tyto hydroxylové radikály mají naopak velmi malou selektivitu a většinu látek oxidují velmi rychle [2, 22].

Systémy čištění odpadních vod využívající ozon se skládají ze čtyř základních částí:

- systém přípravy vzduchu nebo čistého kyslíku;
- samotný generátor ozonu ($3O_2 + energie \rightarrow 2O_3$);
- kontaktor;
- destruktor přebytečného ozonu.

Schopnost reakce ozonizace je možno zvýšit UV ozářením, kdy se ozon ($E_0 = 2,07$ V) štěpí a reakcí s vodou podle rovnice (7,8,9) případně alternativní cestou reakcí (10,11) vzniká hydroxylový radikál o potenciálu $E_0 = 2,8$ V, schopný neselektivního rozkladu perzistentních látek [21].



Alternativně:



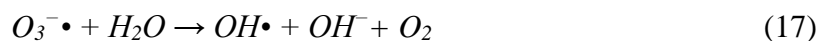
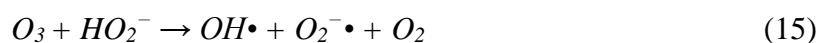
5.1.4 KOMBINACE O_3 + H_2O_2

Kombinace ozonu s peroxidem vodíku je známá pod názvem PEROXON. Peroxid vodíku, jakožto slabá kyselina, ve vodě částečně disociuje na hydroperoxidové ionty HO_2^- , které jsou iniciátorem rozkladu ozonu. Všechny probíhající reakce lze souhrnně zapsat následovně:



Podle rovnice (12) je potřeba na dvě molekuly hydroxylového radikálu jedné molekuly peroxidu vodíku a dvou molekul ozonu. Pokud je koncentrace peroxidu vodíku podstatně vyšší než stechiometrická, dochází ke snížení celkové účinnosti procesu. Je-li vyžadována desinfekce vody, dávkuje se peroxid vodíku v množství menším, než je stechiometrické. Peroxon je reakční mechanismus stejný jako při kombinaci ozonu se zářením UV. V procesu peroxon je nahrazena tvorba peroxidu vodíku z ozonu při osvětlení UV, přímým dávkováním H_2O_2 do systému. Takovéto uspořádání má výhodu v tom, že efektivita vytvoření hydroxylového radikálu je nezávislá na zákalu a transmisivitě čištěného média. Jeho nevýhodou je ale potřeba roztoku H_2O_2 , který je oproti ozonu nákladnější. Mechanismus

tvorby hydroxylového radikálu metodou Peroxon je znázorněný reakcemi (13,14,15,16,17) [23, 25].



5.1.5 UV ZÁŘENÍ

UV záření není samo o sobě oxidantem, ale přenáší fotony na chemické sloučeniny a dokáže tak rychle a snadno narušovat jejich vazby. Podstata využití UV záření k degradaci organických polutantů je založena na jevu, při kterém UV záření v určité oblasti vlnových délek (převážně tzv. oblast C, rozmezí 180 – 280 nm) vyvolá rozklad některých chemických látek nacházejících se ve vodě. Svou reaktivitou způsobí destrukci určitých chemických vazeb v molekulách a tím vzniknou nízkomolekulární sloučeniny, které lze biologicky snadněji odbourávat. UV záření těchto vlnových délek též působí na živé buňky, a proto je tato metoda využívána k desinfekci. UV záření má schopnost eliminovat nebo zamezit reprodukci řady patogenů. [26, 84].

5.1.6 KOMBINACE $O_3 + H_2O_2 + UV$ ZÁŘENÍ

Při tomto procesu dochází k zrychlení rozpadu ozonu, čímž se zvyšuje koncentrace hydroxylových radikálů a tím dochází ke zrychlené oxidaci znečištění. Jako iniciátory rozkladu ozonu jsou zde použity peroxid vodíku společně s UV zářením. Souhrmně lze reakci ozonu s peroxidem vodíku zapsat podle rovnice:



Čím více oxidantů je dodáno, tím více znečištění se odstraní, avšak je nutné zachovat správný poměr dávky peroxidu vodíku a ozonu, protože při špatném poměru může docházet ke zhoršení účinnosti z důvodů:

- peroxid vodíku může při velkých dávkách reagovat s hydroxylovými radikály;
- ozon může reagovat přímo s hydroxylovými radikály, čímž dochází ke spotřebě ozonu i hydroxylových radikálů;
- ozon i hydroxylové radikály mohou být spotřebovávány dalšími látkami obsaženými ve vodě (např. uhličitany a hydrogenuhličitany).

Optimální poměr peroxidu vodíku a ozonu není univerzální, jelikož je závislý na složení vody, proto je vždy nutné ho stanovit zkouškou [24].

6 VLASTNÍ ŘEŠENÍ DISERTAČNÍ PRÁCE

Vlastní řešení disertační práce Odstraňování vybraných léčiv z odpadních vod oxidačními procesy navazuje na zpracovanou rešeršní část disertační práce a na realizovaná měření provedená v rámci specifického výzkumu FAST-J-16-3424, kde autor disertační práce byl jako hlavní řešitel výzkumu. Vlastní řešení disertační práce záviselo na vhodně zvolených kombinacích pokrokových oxidačních procesů a testování jednotky v reálných podmínkách na vybrané ČOV.

Na základě rešeršní části disertační práce a vlastností samotné jednotky AOP bylo možné provést návrh kombinací pokrokových oxidačních procesů a následně provést první sérii testů v poloprovazních podmínkách v hale P4 vědeckého centra AdMaS. Cílem prvních testů bylo:

- odhalit maximální a minimální rozsahy v nastavení jednotlivých prvků jednotky;
- zjištění, které z vybraných léčiv jsou lépe a hůře odstranitelná;
- které z daných kombinací pokrokových oxidačních procesů mají vyšší či nižší účinnost odstranění na jednotlivé typy léčiv;
- odhalit případné nedostatky jednotky, které by měly vliv v následném provozu v reálných podmínkách.

Na základě odzkoušení jednotky AOP v hale vědeckého centra bylo přistoupeno k odstranění nedostatků jednotky, definování kombinací pokrokových oxidačních procesů s maximálními účinky odstranění vybraných léčiv a přípravy jednotky k převozu na vybranou ČOV k testování v reálných podmínkách. Na základě tabelárně a graficky vyhodnoceného měření v reálných podmínkách na ČOV byly jasně definovány oxidační procesy, které jsou s maximální účinností vhodné pro odstranění popisovaných léčiv. Byly sepsány závěry a shrnutí z vyhodnoceného měření.

6.1 PILOTNÍ JEDNOTKA AOP (ADVANCED OXIDATION PROCESSES)

Vědecké centrum AdMaS zadalo poptávku na dodávku nové pilotní jednotky AOP (Advanced Oxidation Processes) podle uvedené specifikace a konfigurace pro výzkum pokrokových oxidačních technologií.

Dodávka měřicího systému musela dle podrobné technické specifikace konfigurace splňovat zadané požadavky, kterými byly:

- Generátor ozonu o výkonu 30 g/h, výroba ozonu z kyslíku

Kapacita výroby ozonu – nominální 30 g/h. Koncentrace ozonu v pracovním plynu 100 g/m³. Rozsah regulace výkonu 10 – 100 %. Způsob regulace ručně nebo automaticky (0 –

20 mA). Pracovní plyn kyslík. Spotřeba pracovního plynu 0,3 m³/h. Pracovní tlak 0,5 bar. Rozhraní dodávky u tohoto zařízení bude následující: 1x šroubové připojení kyslíku ze zdroje plynného kyslíku, 1x šroubové připojení výstupní směsi O₂/O₃ (k injektoru) 2x šroubové připojení vstupu a výstupu chladicí vody.

- Vnos ozonu do vody

Vnos ozonu do vody bude tvořen soustavou čerpadlo + injektor + homogenizace statickým mísičem. V čerpadle dojde k navýšení tlaku proudu vody na hodnotu potřebnou pro správnou funkci následně zařazeného injektoru. V injektoru dojde k nasátí plynné směsi z generátoru ozonu a jejímu prvotnímu rozptýlení v proudu vody. Tento proud bude poté zaveden do statického mísiče, ve kterém dojde k dokonalému rozmíchání a vytvoření optimálních podmínek pro rozpuštění plynu ve vodě. Z výstupu statického mísiče bude hlavní proud vody s plynem zaváděn do reakční nádrže ozonizace. Vnos ozonu jako celek bude umístěn na samostatném nerezovém rámu.

Čerpadlo: výrobce ITT Lowara nebo ekviv. Model 3SV08. Výkon motoru 0,75 kW. Napájení 400 V / 50 Hz/ 3 fáze.

Injektor: Výrobce Mazzei Corp. nebo ekviv. Model 684. Množství nasátého plynu až 300 l/h. Vstup/výstup DN 20. Sání plynu DN 8. Materiál PVDF (polyvinylidenfluorid). Maximální konstrukční tlak 10,3 bar.

Příslušenství vnosu ozonu: bude tvořeno následujícími prvky a zařízeními: 1x potrubní propojení čerpadla a injektoru 1x systém kontroly podtlaku na injektoru (zpětná klapka, tlakový spínač, magnetický uzavírací ventil) 1x sada uzavíracích armatur a kontrolních manometr 1x nerezový rám pro instalaci a uchycení výše uvedených komponent. Rozhraní dodávky u tohoto zařízení bude tvořeno: 1x přípoj. příruba sání čerpadla 1x šroubení na výstupu z injektoru.

- Dávkovací čerpadlo H₂O₂

Pro dávkování peroxidu vodíku o předpokládané koncentrace 35 % dávkovací čerpadlo ALLDOS GRUNDFOS Smart Digital, typ DDA 7,5-10 nebo ekvivalent. Dávkovací rozsah bude 2,5 ml/h – 7,5 l/hod. Pro rychlou homogenizaci dávkovaného peroxidu (i ozonu) dávkování před statický mísič STATIFLO.

- Statický mísič pro homogenizaci nadávkovaných chemikálií a plynu

Statický mísič bude instalován do potrubí přivádějícího hlavní proud ozonizované vody k reakční nádrži ozonizace. Rozhraní dodávky u tohoto zařízení bude tvořeno: 2x připojovací příruby mísiče 1x vnitřní závit pro zaústění dílčího proudu vody s plynem do mísiče.

- UV zařízení příslušného výkonu

UV jednotka 2 ks. Při transmisi UVT 80 % a průtok vody 1,5 m³/h (jednou UV jednotkou) bude dosaženo dávky UV záření 1200 J/m². Technické parametry UV reaktoru: doporučená teplota vody: 5 až 25 °C, montáž: pokud možno svisle, přítok vody zesponu, materiálové provedení reaktoru: elektrolyticky leštěná nerezová ocel objem reaktoru: cca 6,0 l, UV zářič: nízkotlaký NLR 1880 WS, příkon UV lampy: 80 W, vyzařovaný výkon při 254 nm: 33 W, počet: 1 ks očekávaná životnost zářiče: 8 760 provozních hodin.

- Reakční nádrž ozonizace včetně regulace tlaku a hladiny

Využitelný objem 0,5 m³. Pracovní tlak max. 3 bar. Maximální konstrukční tlak 6 bar. Rozsah pracovních teplot 5 až 20 °C. Nádrž bude vybavena vnitřní vestavbou a kontrolním otvorem DN 250. Nádrž bude dále vybavena následujícími zařízeními:

- Regulator výšky hladiny.
- Regulator tlaku plynu nad hladinou.
- Pojistný ventil.
- Manometr pro místní měření tlaku.

Rozhraní dodávky u tohoto zařízení bude tvořeno: 2x přípojovací příruby na přívodu a výstupu vody 1x šroubení pro montáž odkalovací armatury 1x šroubení na výstupu z regulačního ventilu odvodu plynu.

- Destruktor ozonu

Pro likvidaci případného nerozpuštěného ozonu z reakční nádrže ozonizace bude dodán destruktore ozonu. Jedná se katalytický destruktore ozonu nástěnného provedení s max. průtokem plynu 3 Nm³/h (tři normativní (jmenovité) kubíky za hodinu) a elektrickým přehřevem. Plášť destruktore bude kompletně vyroben z nerezové oceli. Destruktor je v provedení pro uchycení na zeď. Destruovaný plyn (z reakční nádrže) bude přiváděn na vstup do destruktore, kde bude ohříván a následně prochází přes katalytickou náplň, kde bude zbytkový ozon destruován a převáděn zpět na kyslík s koncentrací ozonu nepřevyšující 0,1 ppm. Výstup destruktore ideálně zaveden mimo budovu do volné atmosféry. Vzhledem k tomu, že destruktore není vybaven pomocným ventilátorem, bude třeba aby přebytečný plyn byl na vstup do destruktore přiváděn s mírným přetlakem, nutným pro překonání tlakové ztráty destruktore. Výkon topného tělesa bude cca 100 W, napájení bude 230 V/ 50 HZ/ 3 fáze. Průtok plynu max. 3 m³/h. Vstup/výstup plynu vnitřní závit G 3/8". Rozhraní dodávky u tohoto zařízení bude tvořeno: 2x šroubení na přívodu a výstupu plynu.

- Řídící a napájecí rozvaděč celého systému

Slouží jako napájecí a řídicí jednotka pro celý systém ozonizace. Bude vybaven řídicím modulem pro centrální ovládání a monitoring provozních a poruchových stav

generátoru ozonu a jeho periferií. Rozměry rozvaděče d x š x v 800 x 300 x 800 mm. Krytí rozvaděče IP 54. Uchycení na stěnu. Rozhraní nabídky/dodávky u tohoto zařízení bude tvořeno: 1x svorky pro přívod hlavního napájecího kabelu.

- Snímač úniku ozonu

Rozsah měření 0 až 1 ppm. Princip měření elektrochemický senzor. Rozsah pracovních teplot -20 °C až +40 °C. Napájení 24 ±6 V DC. Uchycení na stěnu pomocí 4 šroubů.

- Analyzátoři jako příslušenství systému

Analyzátor koncentrace ozonu v plynu: kompaktní analyzátor vysokých koncentrací pracující na principu UV absorpce. Zařízení bude standardně vybaveno automatickou kompenzací tlaku a teploty a zabudovanou diagnostikou. Zařízení bude mikroprocesorové, napájení bude 230 V / 50 Hz. Zařízení slouží pro zobrazování okamžité koncentrace ozonu ve vyráběném plynu. Zařízení bude vybaveno dotykovým displejem pro volbu jednotek koncentrace a zobrazení systémového hlášení. Nastavená hodnota průtoku plynu bude indikovaná na průtokoměru v čelním panelu. Zařízení bude vybaveno vlastním destruktorem ozonu ve vzorkovaném plynu. Uchycení přístroje bude buďto na stěnu, nebo na pomocný rám. Rozsah měřených koncentrací 0 až 25 % hm. Přesnost rozlišení displeje 0,01 % hm. Přesnost měření ±1 % z celého rozsahu. Komunikační rozhraní RS 232/ RS 485. Spotřeba elektrické energie 74 W.

Analyzátor koncentrace ozonu v odplynu: analyzátor bude vybaven čerpadlem vzorkového plynu a sušičkou pro úpravu odplynu před provedením vlastního měření koncentrace zbytkového ozonu. Zařízení pracuje na principu UV absorpčního fotometru a koncentraci ozonu ve vzduchu nebo v kyslíku v rozsahu 0 – 4 g/Nm³ (poměr hustoty přiváděného plynu k hustotě ozonu). Zařízení poskytuje výstupní signál 4 – 20 mA a bude vybaveno LCD displejem pro zobrazování naměřené koncentrace. Zařízení bude standardně vybaveno teplotní kompenzací.

Systém koncentrace zbytkového ozonu ve vodě: Jedná se o kompaktní zařízení pro měření koncentrace zbytkového ozonu ve vodě s dílčími rozsahy 1, 2, 5 a 10 mg/l a s možností nastavení až 4 signalizačních úrovní. Zařízení sestává z potenciostatické měřicí cely s příslušenstvím a filtrem, řídicí a vyhodnocovací jednotky, vše nainstalováno na společné základové desce. Zařízení bude vybaveno automatickým mechanickým jištěním referenční elektrody. Citlivost měření bude < 20 ppb. Odběr vzorku pro analyzátor se předpokládá za výstupem z reakční nádrže. Ty mohou být využity pro odběr vzorků. Výstupní signál z analyzátoru bude zaveden do PLC generátoru ozonu. Typ zařízení Alldos Conex Multi 350 nebo ekv. Výrobce GRUNDFOS/Alldos Rozsah okolních teplot 0 - 40 °C. Průtok měřené vody cca 40 l/h. Citlivost < 20 ppb. Přesnost < ± 5 % hodnoty celého rozsahu. Opakovatelnost < ± 3 %. Doba odezvy t₉₀ přibližně 60 sec. Napájení 230 V/50 Hz. Rozměry

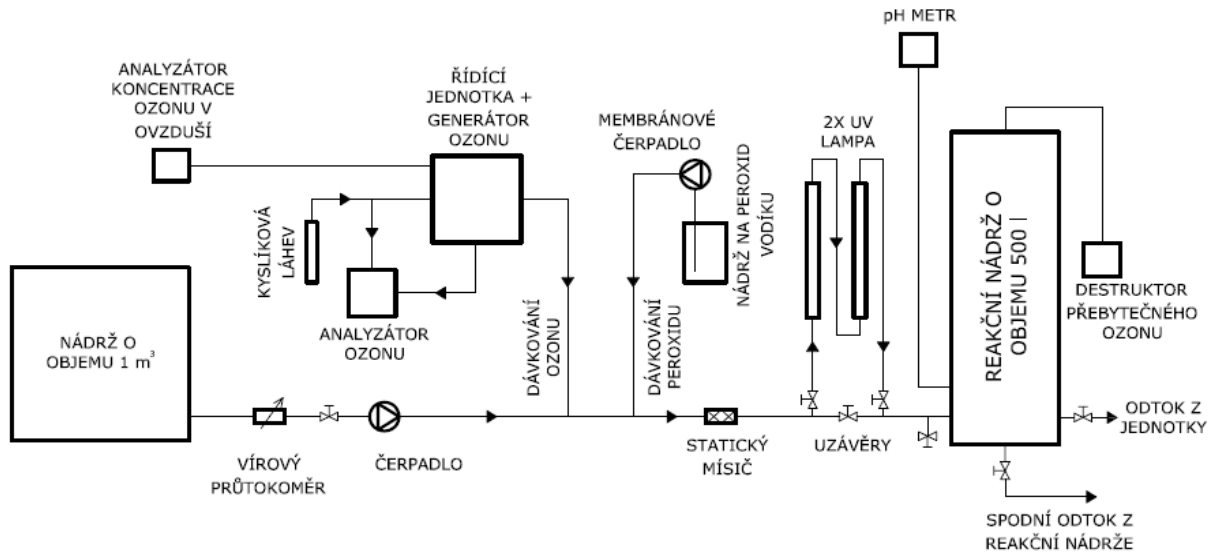
š x h x v 495 x 100 x 495 mm. Hmotnost 12 kg. Instalace na stěnu pomocí 4 šroubů. Rozhraní dodávky: 1x vstup pro hadičku PTFE 6/12 (vzorek vody z výstupu reakční nádrže ozonizace), 1x výstup pro hadičku PTFE 6/12 (odpad z měřicí cely analyzátoru – může obsahovat ozon).

- **Systém bude nový a nepoužitý.**
- **Systém bude mít zajištěn servis v České republice.**
- **Systém bude splňovat základní požadované technické specifikace.**
- **Zařízení musí správně technicky pracovat.**

Po proběhnutí veřejné soutěže byla na Vědecké centrum AdMaS dodána pilotní jednotka dle požadované specifikace a konfigurace. Konečné parametry jednotky jsou následující:

- generátor ozonu o výkonu 30 g/h, výroba ozonu z kyslíku (čistý kyslík je uskladněn v tlakové nádobě), objemu pracovního plynu max. 350 l/h,
- vnos ozonu do vody,
- dávkovací čerpadlo H₂O₂ s dávkováním v rozsahu 2,5 – 4000 ml/h,
- statický míšič pro homogenizaci nadávkovaných chemikálií a plynu,
- 2x nízkotlaké UV zařízení o vlnové délce 254 nm a výkonu 80 W,
- reakční nádrž o objemu 500 l včetně regulace tlaku a hladiny,
- destruktor ozonu,
- řídicí a napájecí rozvaděč celého systému,
- snímač úniku ozonu,
- analyzátor pH, analyzátor teploty, analyzátor koncentrace ozonu v dávkovaném plynu a analyzátor ozonu v odtoku.

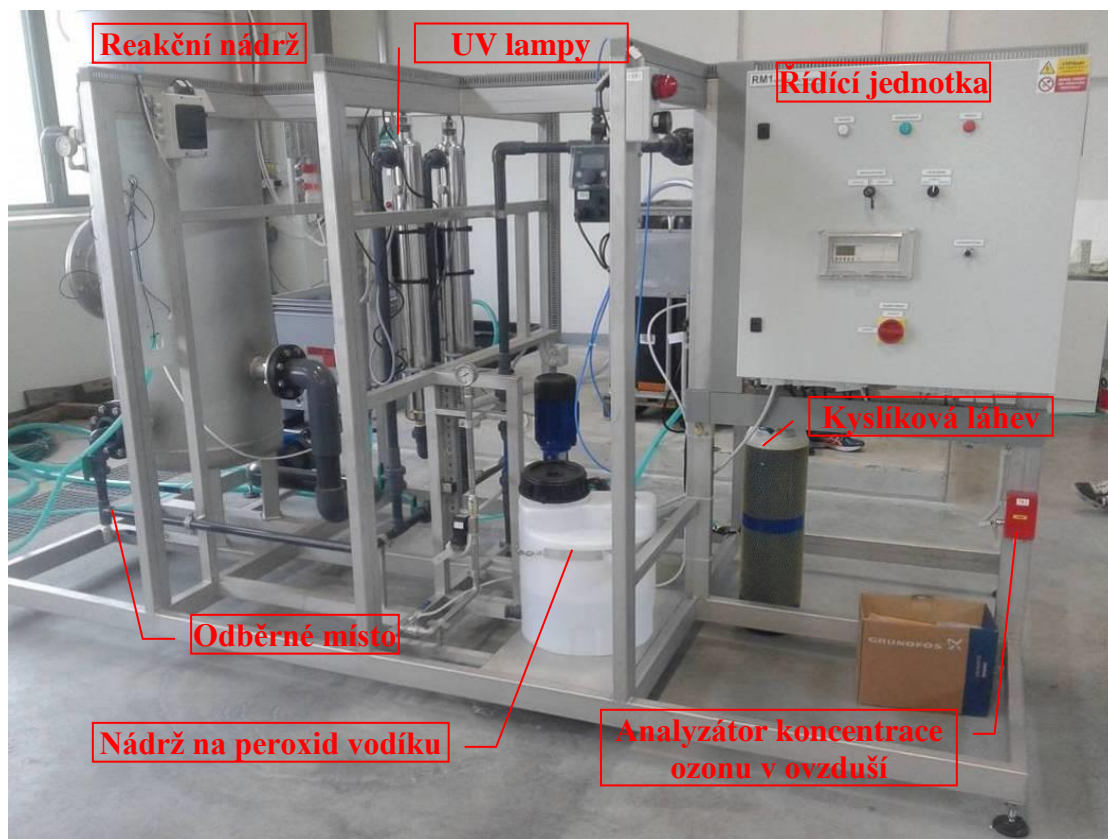
Principem pilotní jednotky AOP je chemická oxidace ozonem a peroxidem vodíku a tvorba oxidantů OH• v odpadní vodě, které mohou následně reagovat s organickými látkami včetně vybraných druhů léčiv. Hydroxylový radikál OH• (jedno z nejsilnějších oxidovadel s oxidačně redukčním potenciálem 2,80 V) vzniká např. při rozkladu O₃ a H₂O₂ iniciovaném UV zářením. I samotná ozonizace se ukazuje jako další možnost, jak účinně odstranit z odpadních vod mikropolutanty typu léčiv. V již dříve provedených studiích bylo prokázáno, že z 36 vybraných látek se ozonizací dobře odbouralo 22. Dalšími studiemi bylo dokázáno, že ozonizací lze zcela odstranit např. paracetamol v roztoku o počáteční koncentraci 5 mmol/l již během 20 min za vzniku CO₂ a jednoduchých dikarboxylových kyselin. Podobnou úspěšnost v oxidaci paracetamolu vykazoval i systém využívající kombinaci H₂O₂/UV. Tato kombinace se dá použít pro široké spektrum dalších látek. Vedlejší a velice výhodným účinkem použití ozonizace je dodatečná dezinfekce čištěné vody, brání vypouštění patogenů a mikroorganismů do povrchových vod. Také lze předpokládat, že degradační produkty vzniklé po aplikaci ozonizace ztratí svoji biologickou aktivitu (sníží se jejich škodlivý potenciál), budou lépe rozpustné ve vodě a lze tak předpokládat i zvýšení jejich dostupnosti pro další biotransformace [4]. Jednotku sestavila společnost DISA s.r.o.



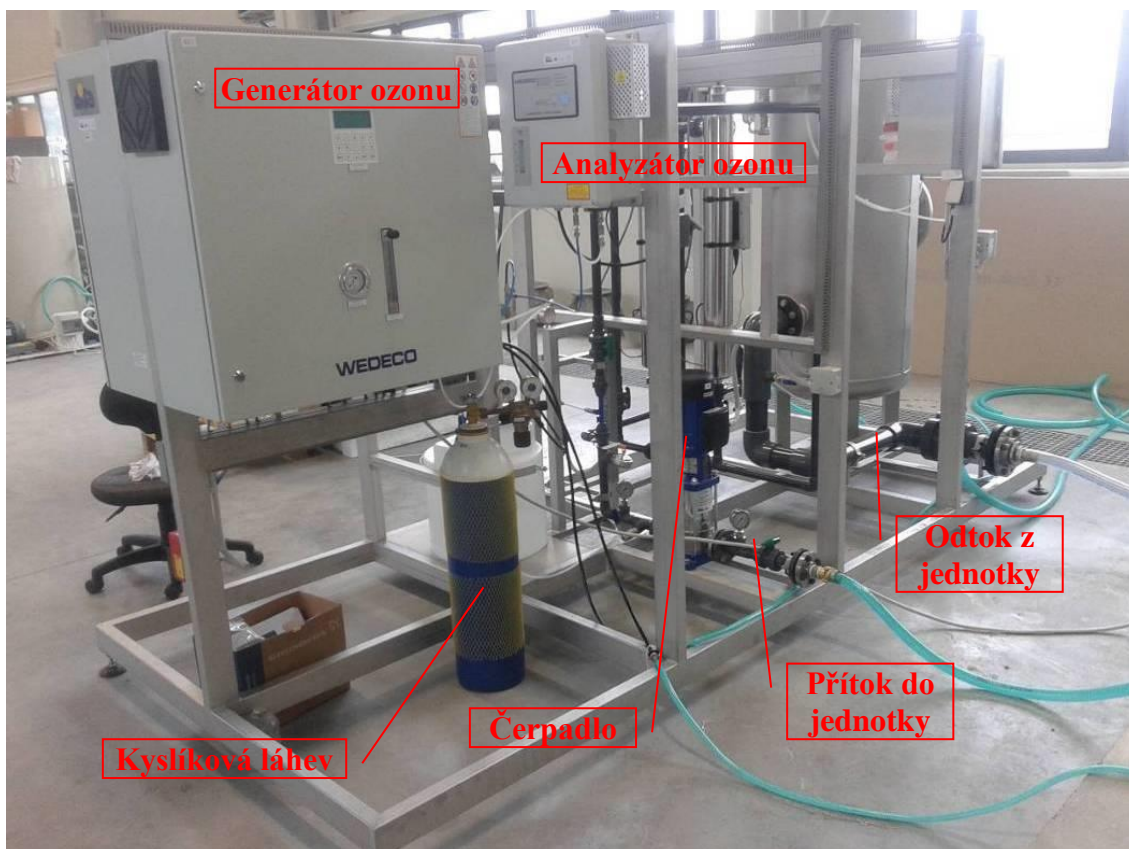
Obr. 17 Podrobné schéma jednotky AOP

6.1.1 FOTODOKUMENTACE A POPIS PILOTNÍ JEDNOTKY AOP

Níže uvedené fotografie jednotky AOP přehledně zobrazují kompletní sestavu jednotky a také podrobněji i její nejdůležitější části. Všechny důležité části jednotky jsou pro lepší přehlednost doplněny červenými popisy. Mezi hlavní části jednotky patří generátor ozonu, nádrž na peroxid vodíku a dvojice UV lamp. Tyto části jak jednotlivě, tak v kombinaci mají schopnost generovat $\text{OH}\cdot$ radikály, které jsou schopny redukovat zvolené znečištění.



Obr. 18 Čelní pohled na jednotku AOP umístěnou v hale vědeckého centra AdMaS



Obr. 19 Zadní pohled na jednotku AOP umístěnou v hale vědeckého centra AdMaS



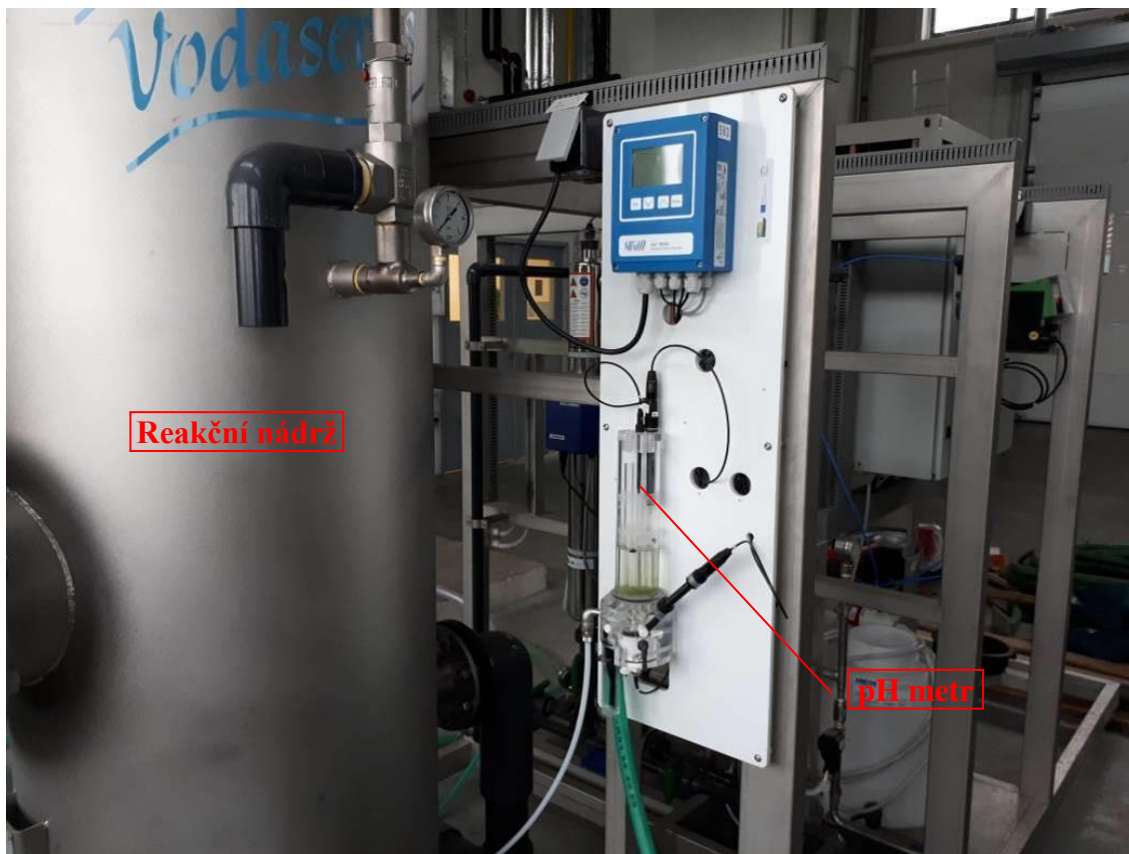
Obr. 20 Pohled na řídicí skříně s generátorem ozonu, analyzátor a kyslíkovou láhev



Obr. 21 Pohled na UV lampy



Obr. 22 Pohled na nádrž peroxidu vodíku a membránového čerpadla



Obr. 23 Pohled na reakční nádrž a pH metr



Obr. 24 Pohled na destruktory přebytečného ozonu

Destruktor ozonu je určen k destrukci přebytečného ozonu, který se během testování nahromadí v prostoru reakční nádrže. Destrukce přebytečného ozonu z reakční nádrže je nezbytná, z důvodu jeho toxicity. Případné úniky ozonu a zvýšenou koncentraci tohoto plynu v ovzduší zaznamenává i analyzátor koncentrace ozonu. Toto zařízení při překročení stanoveného limitu spustí zvukový signál a pokud se koncentrace ozonu bude neustále zvyšovat, tak je schopno samočinně vydat pokyn do řídicí jednotky k jejímu zastavení. Reakční nádrž jednotky AOP slouží k možnosti dostatečné doby reakce mezi ozonem a peroxidem vodíku. V případě zapojení i UV záření dojde k iniciaci celé reakce a může být také využito vyvolání rozkladu některých chemických látek nacházejících se ve vodě. Svou reaktivitou způsobuje UV záření i destrukci určitých chemických vazeb v molekulách. Další součástí jednotky je i pH metr. Sledování tohoto ukazatele je důležité z mnoha hledisek: například pro proces fotolýzy, který je závislý na pH a roste s rostoucím pH. Fotolýza probíhá například při kombinaci H_2O_2+UV , kdy UV záření rozkládá peroxid vodíku na $OH\cdot$ radikály.

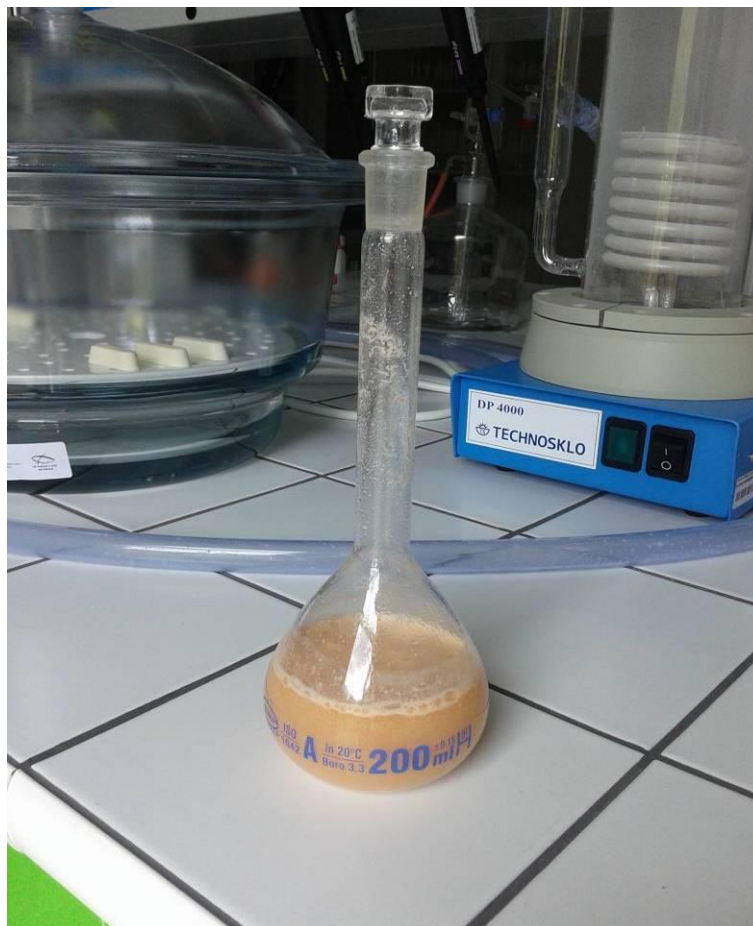
6.2 TESTOVÁNÍ JEDNOTKY AOP NA VĚDECKÉM CENTRU ADMAS

Prvotní (laboratorní) testování pilotní jednotky AOP probíhalo v hale P4 vědeckého centra AdMaS. Jako první krok testování bylo zvoleno testování jednotky AOP na syntetických vodách, kdy se pitná voda „kontaminovala” vybranými druhy léčiv. Vybraná léčiva se rozmíchala v chemických baňkách a poté byla aplikována do pitné vody v nádrži (vybraná léčiva byla k aplikaci do velkokapacitní nádrže připravena na Fakultě chemické VUT v Brně). Kontaminace pitné vody probíhala ve velkokapacitní nádrži o objemu 1000 litrů, která nebyla součástí pilotní jednotky a musela být pořízena dodatečně. Aby nedošlo k ředění počáteční hodnoty koncentrace syntetické vody v nádrži, nemohl být systém průtočný. Z tohoto důvodu byl na odtoku z nádrže umístěn virový průtokoměr napojený na displej, který zobrazoval odčerpané množství vody. Hodnotu vyčerpané vody na displeji bylo během pokusu nutné sledovat, aby nedošlo k běhu čerpadla „na sucho,„. I při značném výkonu čerpadla $3,024\text{ m}^3/\text{h}$ ($0,84\text{ l/s}$) umožňovala kapacita nádrže dostatek času pro odebrání všech vzorků ve zvolené sérii testování. Průtokoměr nebyl součástí jednotky AOP a musely být pořízeny a zapojeny dodatečně. Odtok vody ze systému jednotky byl sveden pomocí hadic do odtokového kanálu, který je v podlaze haly.



Obr. 25 Pohled na velkokapacitní nádrž o objemu 1000 litrů a vírový průtokoměr s displejem

Po naplnění velkokapacitní nádrže pitnou vodou a její kontaminace bylo možno přistoupit ke spuštění jednotky AOP. Po spuštění došlo k rozběhu čerpadla, které čerpalo vodu z nádrže do celého systému jednotky. V závislosti na daném druhu testování již mohly být nastavovány hodnoty výkonu ozonizátoru, hodnoty výkonu membránového čerpadla peroxidu vodíku a aktivovány jedna až dvě UV lampy. Množství generovaného ozonu bylo nastaveno na hlavním řídicím panelu, kde se pomocí otočného spínače upravoval procentuální výkon samotného ozonizátoru. Maximální výkon ozonizátoru je 30 g/h. Množství dávky peroxidu vodíku bylo nastavováno na membránovém čerpadle pomocí otočného spínače a rozsah množství, které čerpadlo umožňuje dávkovat je 2,5 – 4000 ml/h. UV lampy bylo možno uvést do provozu pouhým zapojením kabelu do zdroje elektrické energie. Každá ze dvou UV lamp mohla být zapojena samostatně. Samotné odběry byly prováděny na odtoku z jednotky, kdy byly plněny odběrné lahve, které byly řádně označeny a následně odvezeny do laboratoře Fakulty chemické VUT v Brně na analýzu. Výsledky všech druhů testování jsou přehledně uvedeny v tabulkách a grafech níže v textu. **Celkem bylo pro laboratorní testování vyhodnoceno 35 vzorků.** Vzhledem ke složitosti systému řízení jednotky a jejímu popisu bylo vytvořeno blokové schéma, které přehledně zobrazuje celý systém jednotky AOP viz obr. 17.



Obr. 26 Chemická baňka s rozpuštěnými vybranými léčivy, které se aplikovali do velkokapacitní nádrže o objemu 1000 l

6.2.1 TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ OZONU (O₃)

Během ozonizace je organická látka oxidována molekulárním O₃ a OH• radikálem, který vzniká rozpadem ozonu.



Nastavení výkonu ozonizátoru bylo zvoleno v pěti krocích, ve kterých byly odebrány zkušební vzorky pro chemický rozbor. Kroky nastavení výkonu ozonizátoru byly: **13 %**, **23 %**, **30 %**, **40 %** a **50 %**. V tomto rozmezí výkonu byl do testované syntetické vody dávkován ozon v rozmezí 1,15 až 5,55 mg/l.

Tab. 6 Koncentrace protizánětlivých nesteroidních látek v připravené syntetické vodě

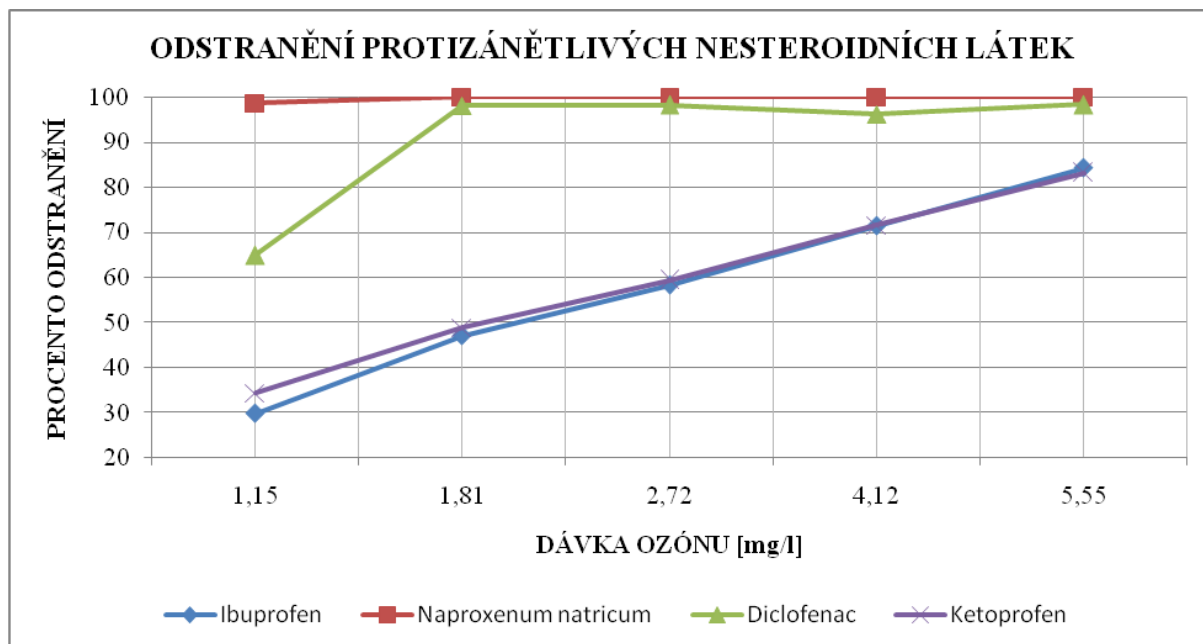
Léčivo	počáteční koncentrace	jednotka
Ibuprofen	123,7	µg/l
Naproxenum natricum	86,4	
Diklofenak	98,0	
Ketoprofen	101,5	

Tab. 7 Dávka O₃ a koncová koncentrace nesteroidních látek

Činidlo	dávka					jednotka
O ₃	1,15	1,81	2,72	4,12	5,55	mg/l
Léčivo	koncentrace na odtoku					jednotka
Ibuprofen	86,88	65,54	51,64	35,36	19,38	µg/l
Naproxenum natricum	1,18	0,00	0,00	0,00	0,00	
Diklofenak	34,34	1,83	1,71	3,73	1,61	
Ketoprofen	66,70	51,94	41,21	28,90	17,10	

Tab. 8 Procentuální odstranění léčiv při zvyšující se dávce ozonu

Léčivo	procentuální odstranění					jednotka
Ibuprofen	29,77	47,02	58,25	71,42	84,34	%
Naproxenum natricum	98,64	100,00	100,00	100,00	100,00	
Diklofenak	64,96	98,13	98,26	96,20	98,35	
Ketoprofen	34,32	48,85	59,42	71,54	83,16	



Obr. 27 Průběhy odstranění protizánětlivých nesteroidních látek pomocí zvyšující se dávky ozonu

U protizánětlivých nesteroidních látek došlo při použití samotného ozonu podle výsledků k poměrně dobrému procentu odstranění. Léčiva naproxenum natricum a diklofenak byla prakticky ve všech dávkách ozonu odstraněna velmi dobře. Léčivo ibuprofen

a ketoprofen bylo odstraněno v menší míře než ostatní dvě léčiva, ale také s poměrně dobrým výsledkem. Diklofenak zaznamenal při dávce ozonu 5,55 mg O₃/l maximální odstranění 98,38 %, ibuprofen a ketoprofen při stejné koncentraci ozonu 84,34 % a 83,16 %. Naproxenum natricum byl při dávce ozonu 5,55 mg O₃/l odstraněn úplně (99,99 %). Z výsledků je dále patrné, že i nižší dávky ozonu mohou velice účinně snížit koncentrace některých léčiv.

Doporučení: ozon velice vhodný při výskytu léčiv naproxen a diklofenak. Při výskytu léčiv ibuprofen a ketoprofen nutno zvýšit dávkované množství ozonu.

6.2.2 TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ O₃ + UV

Nastavení výkonu ozonizátoru bylo zvoleno v pěti krocích, ve kterých byly odebrány zkušební vzorky pro chemický rozbor. Kroky nastavení výkonu ozonizátoru byly: **13 %**, **18 %**, **30 %**, **40 %** a **50 %**. V tomto rozmezí výkonu byl do testované syntetické vody dávkován ozon v rozmezí 1,14 až 5,58 mg/l. Zároveň byly i spuštěny obě UV lampy pro iniciaci celé reakce tvorby hydroxidových radikálů dle rovnic (7), (8) a (9) v kapitole 5.1.3 kombinace O₃ + UV.

Tab. 9 Koncentrace protizánětlivých nesteroidních látek v připravené syntetické vodě

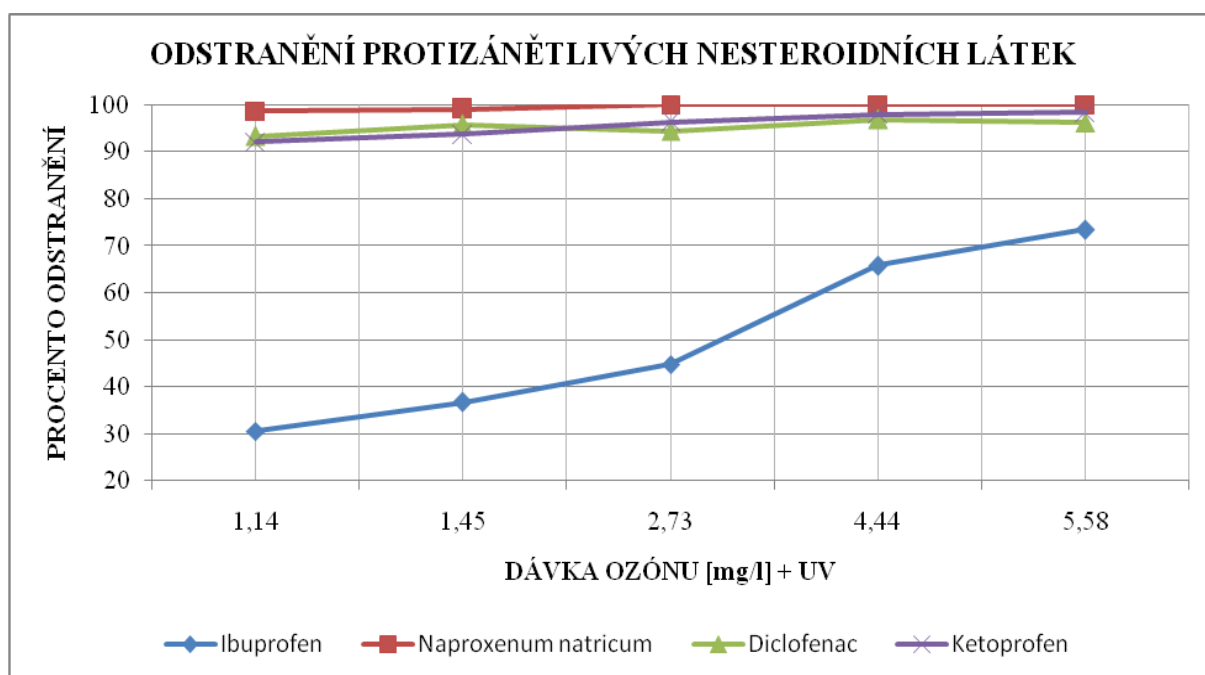
Léčivo	počáteční koncentrace	jednotka
Ibuprofen	124,8	μg/l
Naproxenum natricum	90,3	
Diklofenak	69,5	
Ketoprofen	104,2	

Tab. 10 Dávka O₃ + UV a koncová koncentrace nesteroidních látek

Činidlo	dávka					jednotka
O ₃	1,14	1,45	2,73	4,44	5,58	mg/l
Léčivo	koncentrace na odtoku					jednotka
Ibuprofen	86,65	79,03	68,90	42,70	33,14	μg/l
Naproxenum natricum	1,21	0,87	0,00	0,00	0,00	
Diklofenak	4,59	2,95	3,88	2,14	2,64	
Ketoprofen	8,23	6,50	3,76	2,08	1,62	

Tab. 11 Procentuální odstranění léčiv při zvyšující se dávce ozonu + UV záření

Léčivo	procentuální odstranění					jednotka
Ibuprofen	30,59	36,70	44,81	65,80	73,46	%
Naproxenum natricum	98,67	99,03	100,00	100,00	100,00	
Diklofenak	93,39	95,75	94,41	96,91	96,20	
Ketoprofen	92,10	93,76	96,39	98,00	98,44	



Obr. 28 Průběhy odstranění protizánětlivých nesteroidních látek pomocí zvyšující se dávky ozonu a UV záření

Při použití ozonu a UV lamp došlo u protizánětlivých nesteroidních látek podle výsledků k dalšímu dobrému procentu odstranění. Léčiva naproxenum natrium, diklofenak a ketoprofen byla již při nízkých dávkách ozonu a UV záření odstraněna velmi dobře. Léčivo ibuprofen opět vykazovalo větší míru rezistence a bylo odstraněno v menší míře než ostatní tři léčiva. Nutno podotknout, že i toto odstranění je také s poměrně dobrým výsledkem. Diklofenak zaznamenal při dávce ozonu 5,58 mg O₃/l maximální odstranění 96,20 %, ibuprofen při stejné dávce ozonu jenom 73,46 %. Naproxenum natrium byl při dávce ozonu 5,4 mg O₃/l odstraněn úplně a Ketoprofen z 98,44 %. Značné zlepšení výsledků u ketoprofenu při použití UV záření.

Doporučení: ozon v kombinaci s UV zářením velice vhodný při výskytu léčiv naproxen, diklofenak a ketoprofen. UV záření účinné na ketoprofen. Při výskytu léčiva ibuprofen nutno zvýšit dávkované množství ozonu.

6.2.3 TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ O₃ + H₂O₂

Nastavení výkonu ozonizátoru bylo zvoleno v šesti krocích, ve kterých byly odebrány zkušební vzorky pro chemický rozbor. Kroky nastavení výkonu ozonizátoru byly: **13 %**, **18 %**, **23 %**, **30 %**, **40 %** a **50 %**. V tomto rozmezí výkonu byl do testované syntetické vody dávkován ozon v rozmezí 1,35 až 5,97 mg/l. Zároveň bylo spuštěno i dávkovací čerpadlo peroxidu vodíku. Výkon dávkovacího čerpadla H₂O₂ byl nastavován v závislosti na výkonu ozonizátoru dle rovnice (12) v kapitole 5.1.4 kombinace O₃ + H₂O₂. Dávka peroxidu vodíku byla v šesti krocích v rozmezí 0,36 mg/l až 1,94 mg/l. Pro stanovení správného poměru

molekul dle rovnice (12) $H_2O_2:O_3$ (1:2) byl proveden převodní výpočet na mmol/l, který určil dávkovací množství v nastavení průtoku membránového čerpadla H_2O_2 . Hodnoty mmol/l jsou uvedeny v tab. 13. Hodnota množství H_2O_2 byla přepočtena na l/hod z důvodu přesného nastavení membránového čerpadla které ho dávkuje.

Tab. 12 Koncentrace protizánětlivých nesteroidních látek v připravené syntetické vodě

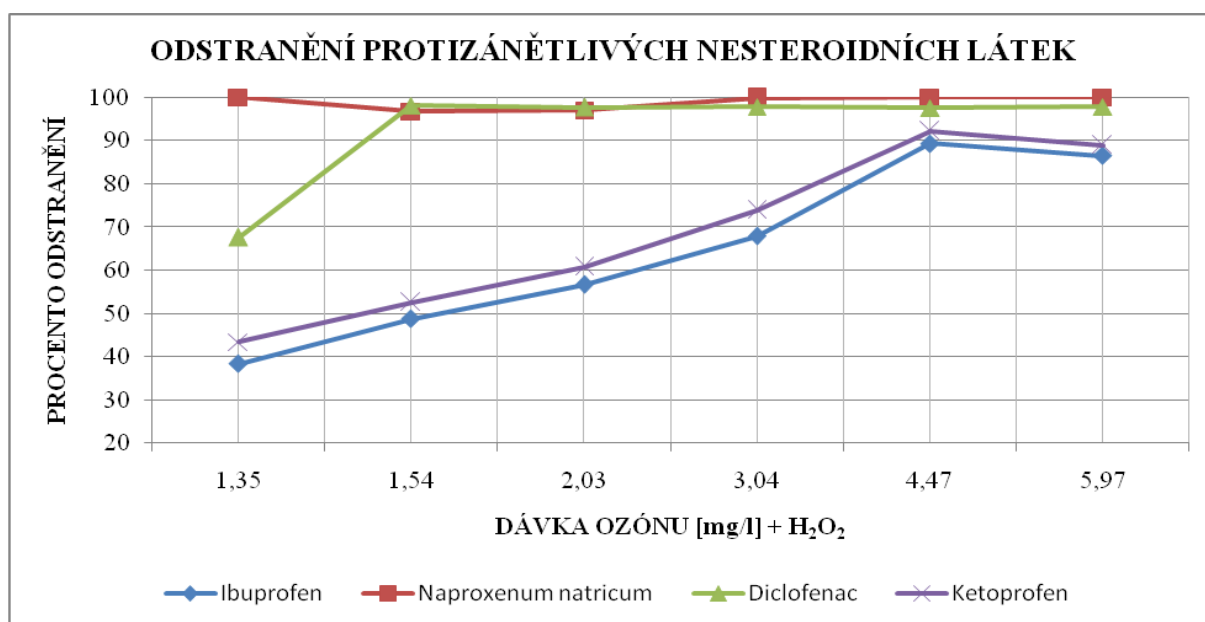
Léčivo	počáteční koncentrace	jednotka
Ibuprofen	120,21	μg/l
Naproxenum natricum	83,95	
Diklofenak	90,79	
Ketoprofen	100,53	

Tab. 13 Dávka O_3 + H_2O_2 a koncová koncentrace nesteroidních látek

Činidlo	dávka						jednotka
O_3	1,35	1,54	2,03	3,04	4,47	5,97	mg/l
	0,028	0,032	0,042	0,063	0,093	0,124	mmol/l
H_2O_2	0,36	0,57	0,79	1,09	1,52	1,94	mg/l
	0,011	0,017	0,023	0,032	0,045	0,057	mmol/l
	1,36	2,17	2,98	4,11	5,73	7,35	l/hod
Léčivo	koncentrace na odtoku						jednotka
Ibuprofen	74,07	61,61	52,01	38,52	12,85	16,24	μg/l
Naproxenum natricum	0,00	2,70	2,50	0,04	0,00	0,00	
Diklofenak	29,35	1,73	2,11	1,92	2,22	1,91	
Ketoprofen	56,87	47,63	39,46	26,27	7,77	11,05	

Tab. 14 Procentuální odstranění léčiv při zvyšující se dávce ozonu + peroxidu vodíku

Léčivo	procentuální odstranění						jednotka
Ibuprofen	38,38	48,74	56,73	67,95	89,31	86,49	%
Naproxenum natricum	100,00	96,78	97,03	99,96	100,00	100,00	
Diklofenak	67,67	98,09	97,67	97,88	97,55	97,90	
Ketoprofen	43,43	52,62	60,75	73,87	92,27	89,01	



Obr. 29 Průběhy odstranění protizánětlivých nesteroidních látek pomocí zvyšující se dávky ozonu a peroxidu vodíku

Při použití ozonu a peroxidu vodíku došlo u protizánětlivých nesteroidních látek podle výsledků u vyšších koncentrací k velmi dobrému procentu odstranění. Léčiva naproxenum natricum a diklofenak byla již při nízkých dávkách ozonu a peroxidu vodíku odstraněna opět velmi dobře. Léčiva ibuprofen a ketoprofen vykazovala větší míru rezistence a byla odstraněna až při vyšších dávkách ozonu a peroxidu vodíku. Diklofenak zaznamenal při dávce ozonu 5,97 mg O₃/l a dávce peroxidu vodíku 1,94 mg H₂O₂/l maximální odstranění 97,9 %, ibuprofen při stejné dávce ozonu a peroxidu vodíku 86,49 %. Naproxenum natricum byl při dávce ozonu 5,97 mg O₃/l a dávce peroxidu vodíku 1,94 mg H₂O₂/l odstraněn úplně a ketoprofen z 89,01 %. Hodnoty odstranění jsou velice podobné hodnotám při použití samotného ozonu. Z tohoto důvodu lze usuzovat, že H₂O₂ má minimální podíl na celkovém odstranění daných léčiv.

Doporučení: ozon v kombinaci s peroxidem vodíku má stejnou účinnost jako samotný ozon. Ozon velice vhodný při výskytu léčiv naproxen a diklofenak. Při výskytu léčiv ibuprofen a ketoprofen nutno zvýšit dávkované množství ozonu.

6.2.4 TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ H₂O₂

Při testování účinnosti samotného peroxidu vodíku byl použit 5% roztok peroxidu vodíku a dávkovací membránové čerpadlo bylo nastavováno v šesti krocích od dávky 17,13 mg/l až po dávku 103,12 mg/l, což odpovídá hodnotám 0,504 až 3,033 mmol/l, které byly převedeny na l/h kvůli nastavování výkonu (průtoku) membránového čerpadla.



Vzorec převodu: (dávka H₂O₂ (mmol/l)*průtok čerpadla (3,024 m³/hod)*1000)/(1 ml 5% roztoku H₂O₂ (mmol)).

Tab. 15 Koncentrace protizánětlivých nesteroidních látek v připravené syntetické vodě

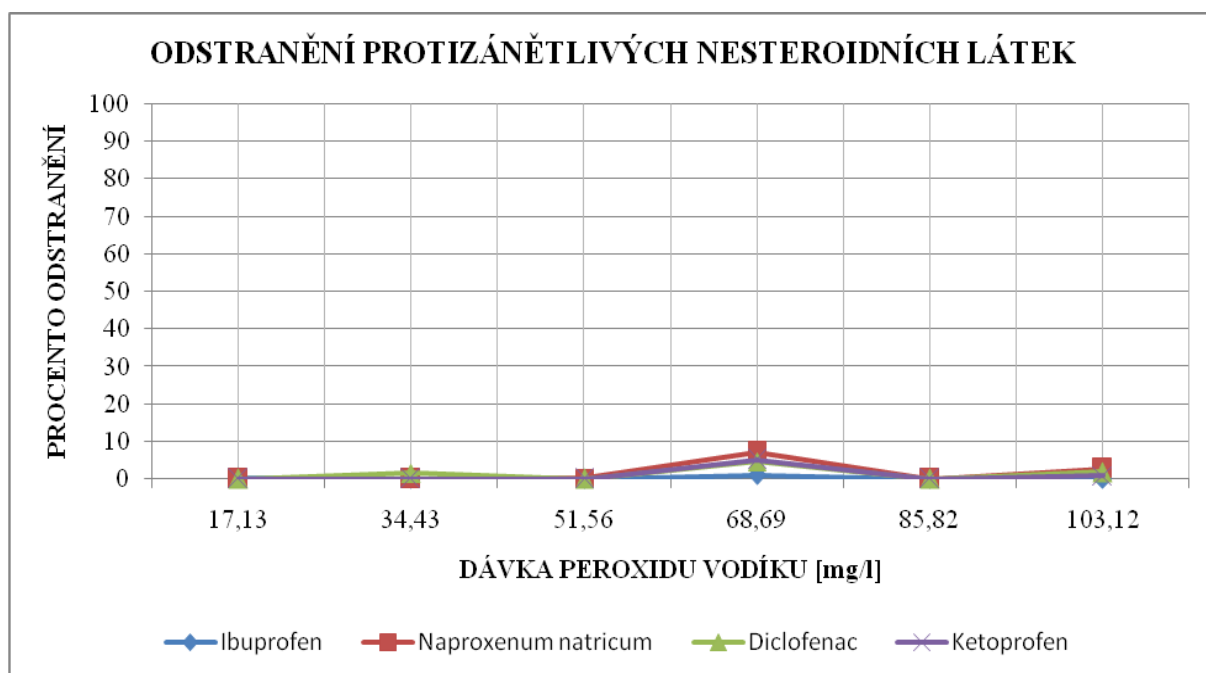
Léčivo	počáteční koncentrace	jednotka
Ibuprofen	104,34	μg/l
Naproxenum natricum	78,36	
Diklofenak	51,20	
Ketoprofen	83,73	

Tab. 16 Dávka 5% roztoku H₂O₂

Činidlo	dávka						jednotka
H ₂ O ₂	17,13	34,43	51,56	68,69	85,82	103,12	mg/l
	0,504	1,013	1,516	2,020	2,524	3,033	mmol/l
	1,02	2,05	3,07	4,09	5,11	6,14	l/h
Léčivo	koncentrace na odtoku						jednotka
Ibuprofen	103,94	104,34	104,33	103,15	104,33	104,34	μg/l
Naproxenum natricum	78,36	78,35	78,15	72,69	78,36	76,15	
Diklofenak	51,19	50,37	51,20	48,81	51,19	50,25	
Ketoprofen	83,72	83,73	83,73	79,38	83,72	82,95	

Tab. 17 Procentuální odstranění léčiv při zvyšující se dávce peroxidu vodíku

Léčivo	procentuální odstranění						jednotka
Ibuprofen	0,38	0,00	0,00	1,14	0,00	0,00	%
Naproxenum natricum	0,00	0,00	0,27	7,23	0,00	2,82	
Diklofenak	0,00	1,61	0,00	4,68	0,00	1,86	
Ketoprofen	0,00	0,00	0,00	5,19	0,00	0,93	



Obr. 30 Průběhy odstranění protizánětlivých nesteroidních látek pomocí zvyšující se dávky peroxidu vodíku

Při použití samotného 5% roztoku peroxidu vodíku se zvoleným množstvím 17,13 až 103,12 mg/l nedošlo u protizánětlivých nesteroidních látek podle výsledků k významnému procentu odstranění. Žádné z testovaných léčiv nebylo ani při nejvyšších dávkách peroxidu vodíku dostatečně odstraněno. Všechna léčiva vykazovala vysokou míru rezistence. Celkové zaznamenané míry odstranění jsou velmi nízké a s ohledem na grafické výsledky můžeme předpokládat i jistou chybu ve vyhodnocení chemických rozborů.

Doporučení: samotný peroxid vodíku nemá významný vliv na odstranění testovaných léčiv. Peroxid vodíku má nízký oxidačně redukční potenciál.

6.2.5 TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ H₂O₂ + UV

Při testování účinnosti peroxidu vodíku v kombinaci s UV zářením byl použit 5% roztok peroxidu vodíku a dávkovací membránové čerpadlo bylo nastavováno v šesti krocích od dávky 17,13 mg/l až po dávku 103,12 mg/l, což odpovídá hodnotám 0,504 až 3,033 mmol/l. Zároveň byly zapojeny i dvě UV lampy, které dle rovnice (4) v kapitole 5.1.2 kombinace H₂O₂+UV způsobují rozklad H₂O₂ za vzniku OH radikálů.

Tab. 18 Koncentrace protizánětlivých nesteroidních látek v připravené syntetické vodě

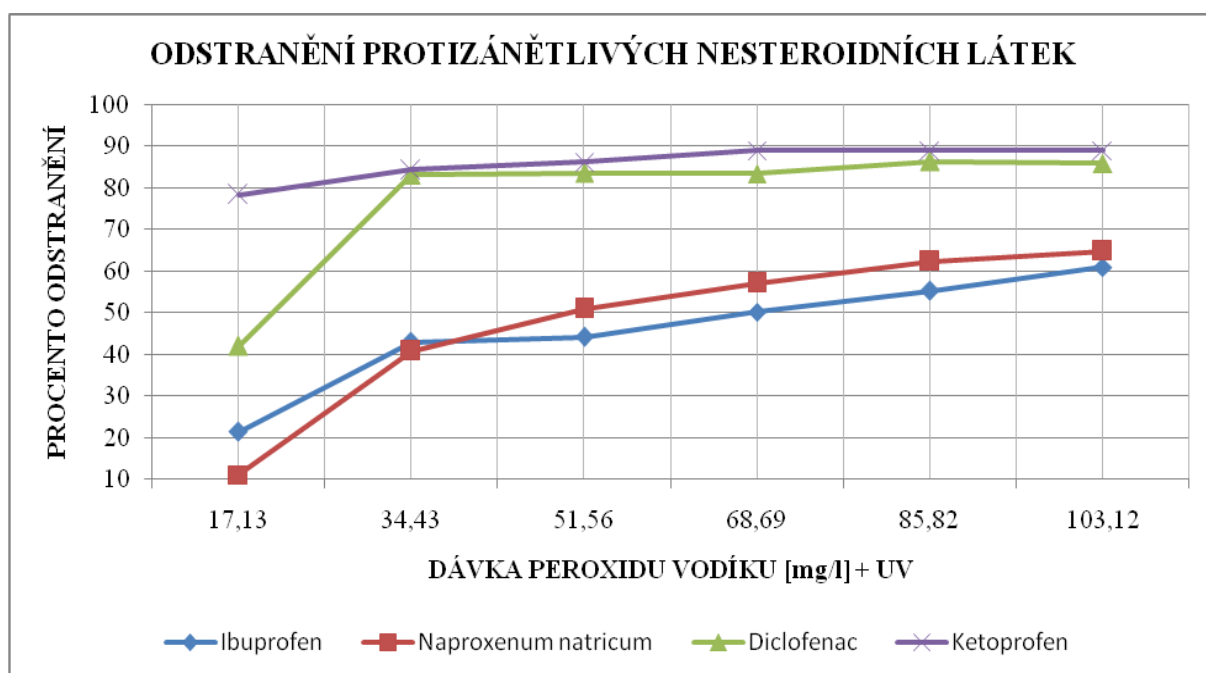
Léčivo	počáteční koncentrace	jednotka
Ibuprofen	92,57	µg/l
Naproxenum natricum	51,23	
Diklofenak	49,71	
Ketoprofen	13,01	

Tab. 19 Dávka 5% roztoku H₂O₂ + UV a koncová koncentrace nesteroidních látek

Činidlo	dávka						jednotka
H ₂ O ₂ + (UV)	17,13	34,43	51,56	68,69	85,82	103,12	mg/l
	0,504	1,013	1,516	2,020	2,524	3,033	mmol/l
	1,02	2,05	3,07	4,09	5,11	6,14	l/h
Léčivo	koncentrace na odtoku						jednotka
Ibuprofen	72,76	52,81	51,64	46,10	41,32	36,09	µg/l
Naproxenum natricum	45,52	30,31	25,11	21,93	19,29	18,05	
Diklofenak	28,84	8,41	8,18	8,21	6,77	6,98	
Ketoprofen	2,82	2,04	1,79	1,43	1,44	1,43	

Tab. 20 Procentuální odstranění léčiv při zvyšující se dávce peroxidu vodíku + UV

Léčivo	procentuální odstranění						Jednotka
Ibuprofen	21,40	42,95	44,21	50,20	55,36	61,01	%
Naproxenum natricum	11,16	40,85	51,00	57,19	62,36	64,76	
Diklofenak	41,98	83,08	83,54	83,48	86,38	85,96	
Ketoprofen	78,29	84,29	86,25	89,00	88,94	89,05	



Obr. 31 Průběhy odstranění protizánětlivých nesteroidních látek pomocí zvyšující se dávky peroxidu vodíku + UV záření

Při použití 5% roztoku peroxidu vodíku a UV záření došlo u protizánětlivých nesteroidních látek podle výsledků u vyšších koncentrací peroxidu vodíku k poměrně dobrému procentu odstranění. Léčiva diklofenak a ketoprofen byla již při nízkých dávkách peroxidu vodíku a UV záření odstraněna velmi dobře. Léčiva ibuprofen a naproxenum natricum vykazovala menší míru rezistence, ale byl zaznamenán zvyšující se trend odstranění se zvyšující se koncentrací peroxidu vodíku. Diklofenak zaznamenal při dávce peroxidu vodíku 103,12 mg H₂O₂/l a UV záření maximální odstranění 85,96 %, ketoprofen při stejné dávce peroxidu vodíku a UV záření 89,05 %. Naproxenum natricum byl při dávce peroxidu vodíku 103,12 mg H₂O₂/l a UV záření maximálně odstraněn z 64,76 % a ibuprofen z 61,01 %.

Doporučení: peroxid vodíku v kombinaci s UV zářením vhodný při výskytu léčiv ketoprofen a diklofenak. Při výskytu léčiv ibuprofen a naproxen nutno zvýšit dávkované množství H₂O₂.

6.2.6 TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ UV ZÁŘENÍ

Při tomto měření bylo využito dvou UV lamp, kterými je jednotka AOP rovněž vybavena. UV záření mělo ověřit schopnost destrukce určitých chemických vazeb v molekulách a tím podpořit vznik nízkomolekulární sloučeniny, kterou lze biologicky snadněji odbourat.

Tab. 21 Koncentrace protizánětlivých nesteroidních látek v připravené syntetické vodě

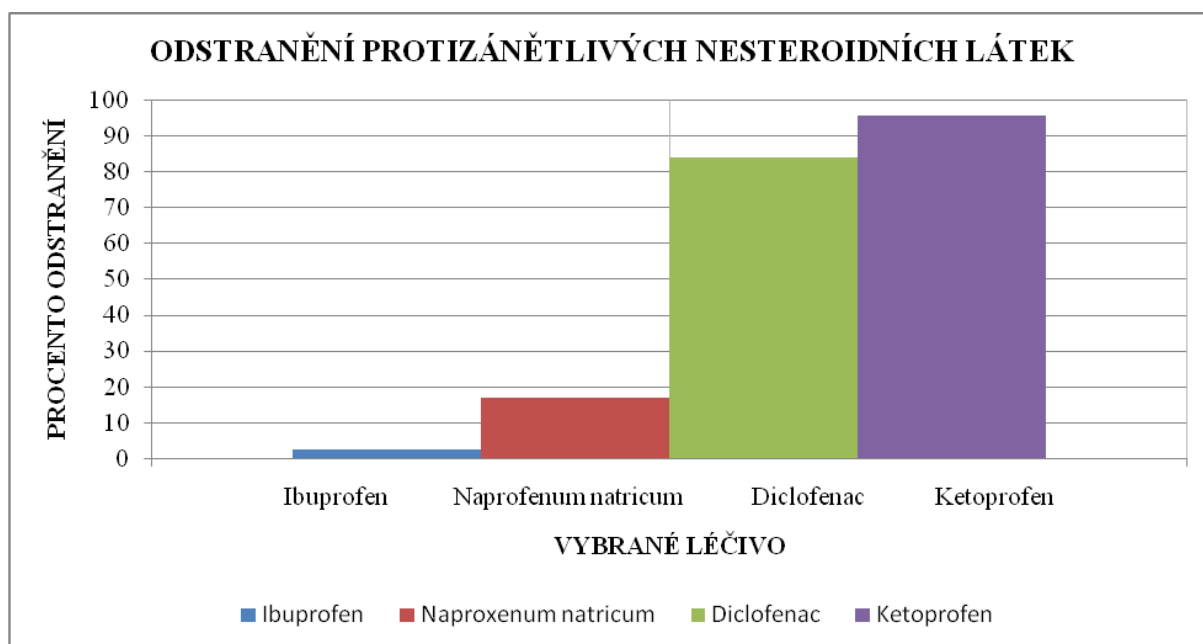
Léčivo	počáteční koncentrace	jednotka
Ibuprofen	124,84	μg/l
Naproxenum natricum	90,34	
Diklofenak	69,46	
Ketoprofen	104,16	

Tab. 22 Koncová koncentrace nesteroidních látek

Léčivo	koncentrace na odtoku	jednotka
Ibuprofen	121,66	μg/l
Naproxenum natricum	75,13	
Diklofenak	11,09	
Ketoprofen	4,47	

Tab. 23 Procentuální odstranění léčiv při použití UV lamp

Léčivo	procentuální odstranění	Jednotka
Ibuprofen	2,55	%
Naproxenum natricum	16,84	
Diklofenak	84,04	
Ketoprofen	95,71	



Obr. 32 Odstranění protizánětlivých nesteroidních látek pomocí UV záření

Při aplikaci samotného UV záření došlo u protizánětlivých nesteroidních látek podle výsledků k různému procentuálnímu odstranění. Léčiva diklofenak a ketoprofen byla při aplikaci UV záření odstraněna velmi dobře. Léčiva ibuprofen a naproxenum natricum se podařilo odstranit pouze v minimálním množství. Diklofenak zaznamenal při aplikaci UV

záření míru odstranění 84,04 % a ketoprofen 95,71 %. Naproti tomu léčivo naproxenum natricum bylo odstraněno z 16,84 % a ibuprofen jen z 2,55 %.

Doporučení: samotné UV zářením vhodné při výskytu léčiv ketoprofen a diklofenak. Při výskytu léčiv ibuprofen a naproxen nutno přidat i ozon nebo H_2O_2 .

6.3 TESTOVÁNÍ JEDNOTKY AOP NA ČISTÍRNĚ ODPADNÍCH VOD BRNO MODŘICE

Druhé testování pilotní jednotky AOP probíhalo v areálu čistírny odpadních vod Brno Modřice. Testování jednotky probíhalo na vyčištěné odpadní vodě. Část vyčištěné odpadní vody se na ČOV Modřice chloruje a dále využívá jako voda provozní. Jednotka byla umístěna u nádrží vyčištěné vody před objektem chlorovny, kde se pro účely testování pomocí ponorného čerpadla odebírala voda do velkokapacitní nádrže o objemu 1000 litrů. Nádrž byla umístěna na přívěru společně s jednotkou. Jednalo se tedy o testování na již vyčištěné odpadní vodě před chlorací. Koncentrace sledovaných léčiv ve vypouštěné odpadní vodě byly zjišťovány ze vzorků odpadní vody, které byly odebírány pomocí odběráku před začátkem každé série pokusu. **ČOV Brno Modřice byla pro testování jednotky AOP vybrána z důvodu jejího umístění (město Brno) a také z důvodu její velikosti. Na ČOV Modřice jsou přiváděny odpadní vody z města Brna a okolí. Tato skutečnost podporuje teorii detekovatelného množství vybraných léčiv v odpadní vodě.**

Čistírna odpadních vod v Modřicích slouží k čištění odpadních vod přiváděných systémem kanalizačních stok z města Brna a ve stále větší míře prostřednictvím soustavy čerpacích stanic i z širokého okolí Brna. V současné době jsou kromě Brna napojeny na ČOV i Kuřim, Modřice, obce Želešice, Česká u Brna., Šlapanice, Šlapanice-Bedřichovice, Ostopovice, Moravské Knínice, Lipůvku, Podolí, Ponětovice a Rozdrojovice. Původní ČOV Modřice byla do provozu uvedena v roce 1961, a to jako klasická dvoustupňová čistírna s anaerobní stabilizací kalu. S rozvojem města a následujícím hydraulickým i látkovým přetížením bylo postupně v průběhu 80. let prováděno rozšíření prakticky celé ČOV. V devadesátých letech již nebylo možné přetížení ČOV, a zejména poptávku okolních aglomerací po napojení na brněnský kanalizační systém, řešit dalšími dílčími úpravami, a proto v letech 2001 až 2004 proběhla celková rekonstrukce a rozšíření. V současné době je zajištěna dostatečná kapacita ČOV i pro očekávaný rozvoj Brna a blízkého okolí a čistírna odpadních vod splňuje podmínky české i evropské legislativy. Přípustné množství vypouštěných odpadních vod: $Q_{max.} = 4\,222\text{ l/s}$; $Q_{bil.} = 61\,520\text{ m}^3/\text{rok}$ [54].

Hlavním producentem odpadních vod je obyvatelstvo, které činí 422 tis. připojených trvale bydlících obyvatel. Významnou část producentů znečištění dále tvoří občanská vybavenost, lidé s přechodným bydlištěm (zejména studenti) a další významní producenti

odpadních vod. Mezi významné producenty odpadních vod (tj. producenti s produkcí nad 50 tis. m³/rok) spadají průmyslové podniky, nemocnice, školská zařízení a další. Těmito producenty jsou: Nová Mosilana, a.s.; SAKO Brno, a.s.; Fakultní nemocnice Brno; Heineken Česká republika, a.s.; Zetor, a.s. Veletrhy Brno, a.s.; Česká republika - Ministerstvo obrany; Linde Gas, a.s.; Vězeňská služba České republiky; Energo source alliance, a.s.; Vysoké učení technické v Brně; GE Power, s.r.o.; Erba Lachema s.r.o.; Fakultní nemocnice u sv. Anny v Brně; Královopolská, a.s.; Nová Mosilana, a.s.; Delta pekárny a.s.; ABB s.r.o.; Alphaduct, a.s.; Globus ČR, k.s.; IKEA Česká republika, s.r.o.; České dráhy, a.s.; a Mendelova zemědělská a lesnická univerzita [60].



Obr. 33 ČOV Brno - Modřice [54]

Před zahájením samotného testování jednotky, bylo potřeba jednotku na ČOV Brno Modřice dopravit. K tomuto účelu byl použit dvounápravový přívěs, na kterém bylo možno jednotku bezpečně přepravit na místo určení. Naložení pilotní jednotky na přívěs proběhlo v hale P4 Vědeckého centra AdMaS za použití jeřábové dráhy, která je součástí haly P4. Na přívěs byla naložena nejen jednotka AOP, ale také velkokapacitní nádrž o objemu 1000 litrů, kyslíková láhev, vírový průtokoměr a veškeré další příslušenství pro provoz jednotky. Po naložení všech věcí byla na přívěsu sestavena rámová konstrukce s vyztužovacími prvky a přívěs byl zaplachtován. Poté byla jednotka převezena na čistírnu odpadních vod Brno Modřice.

Pilotní jednotka byla do areálu ČOV přivezena na dvounápravovém přívěsu, na kterém jednotka zůstala umístěna po celou dobu testování. Z důvodu zabezpečení proti silnému větru byl přívěs ukotven pomocí ocelových lan a kotvících prvků. Jednotka i nádrž byly po celou dobu testování kryty plachtou přívěsu z důvodu ochrany jednotky před nepříznivými vlivy počasí. Instalace, testování jednotky a odběry vzorků pro následné chemické analýzy probíhaly od září 2018 do října 2018. Pro zajištění chodu jednotky AOP byla jednotka

napojena na zdroj elektrické energie přes prodlužovací kabel z rozvaděče, který byl k dispozici v hale chlorovny. Pro chlazení generátoru ozonu bylo zapotřebí konstantního přívodu čisté studené vody. Zdroj čisté vody byl také využit z haly chlorovny, kdy pomocí hadice byl zajištěn požadovaný přítok vody k účelu chlazení ozonizátoru.



Obr. 34 Pohled na naloženou jednotku AOP na dvounápravovém přívěsu v hale P4 Vědeckého centra AdMaS



Obr. 35 Příjezd s jednotkou na ČOV Modřice



Obr. 36 Konečné umístění a ukotvení přívěsu pomocí ocelových lan a kotvicích prvků z důvodu stability



Obr. 37 Pohled na jednotku AOP uvnitř přívěsu



Obr. 38 Jednotka AOP během testování

Všechna testování proběhla v měsíci říjnu. Při každém testování bylo vždy odebráno **5 vzorků** v rozsahu nastavení výkonu jednotky generátoru ozonu v hodnotách **40 %**, **50 %**, **60 %**, **70 %** a **80 %** a **pro každý rozsah ještě jeden vzorek pro určení počáteční koncentrace léčiv**. Počet opakování měření byl stanoven na **5**. Výsledkem pokusů je tedy **25 vzorků** od každé zvolené kombinace a **5 vzorků** pro určení počáteční koncentrace léčiv. Zvolené kombinace pokusů byly následující: **O₃**; **O₃+UV** a **O₃+H₂O₂**. Tyto kombinace byly zvoleny z důvodu vysoké účinnosti odstranění sledovaného znečištění již při prvním testování v hale Vědeckého centra AdMaS. **Celkový počet analyzovaných vzorků byl 90.**

Před každou sérií testování byl nejprve odebrán vzorek vody z nádrže u objektu chlorovny. Voda z nádrže byla následně čerpána pomocí ponorného čerpadla do velkokapacitní nádrže pro účely testování. Z odebrané vody pak byla určena počáteční koncentrace sledovaných léčiv.

Počáteční koncentrace diklofenaku se v jednotlivých dnech měření pohybovala v rozmezí 1018 až 1595 ng/l.

Počáteční koncentrace ibuprofenu se v jednotlivých dnech měření pohybovala v rozmezí 132 až 470 ng/l.

Výsledky testů z laboratoře ukázaly, že léčiva naproxen a ketoprofen nebylo možno detekovat z důvodu jejich minimálního množství, tj. pod hranicí detekčního limitu. Z tohoto důvodu není uveden vliv zvolených kombinací AOP na jejich míru odstranění. Níže popsaná část disertační práce popisuje pouze léčiva diklofenak

a ibuprofen, u kterých bylo možno jejich počáteční koncentraci stanovit a bylo možno stanovit vliv zvolených kombinací AOP na jejich míru odstranění.



Obr. 39 Odebírání odpadní vody před začátkem pokusu z nádrže u objektu chlorovny



Obr. 40 Odebírání odpadní vody na odtoku z jednotky AOP zpět do nádrže

Po nastavení jednotky na požadované hodnoty koncentrací ozonu, peroxidu vodíku a případně i aktivací UV lamp byla voda na odtoku z jednotky před návratem zpět do nádrže odebírána do předem připravených lahví. Tyto lahve byly po naplnění testované vody zavíčkované a popsány systémem značení (kódem) určující typ testování, číslem opakování pokusu a číslem značící použitou koncentraci. Poté byly lahve umístěny do přepravy a odvezeny do laboratoří Fakulty chemické VUT v Brně.

Pro odebírání vzorků byl vytvořen systém značení, který jednoznačně určuje, jaká kombinace testování byla použita, o jaký počet opakování jde a o jakou jde koncentraci. Např. označení vzorku **O-2-3**= testování za použití ozonu, 2. opakování, 3. koncentrace. Např. označení vzorku **U-3-4**= testování za použití ozonu a UV záření, 3. opakování, 4. koncentrace. Např. označení vzorku **H-1-2**= testování za použití ozonu a peroxidu vodíku, 1. opakování, 2. koncentrace.

6.3.1 TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ OZONU (O₃)

Pro testování odstranění léčiv za použití ozonu bylo provedeno **5 opakovaných měření**, při kterých bylo odebráno celkem **25 vzorků + 5 vzorků** pro určení počáteční koncentrace léčiv ve vodě. Vzorky byly odebrány do připravených nádob, které byly následně popsány a odvezeny na analýzy do laboratoře Fakulty chemické VUT v Brně. Níže uvedené tabulky popisují jednotlivá měření a hodnoty koncentrací ozonu, které byly při měřeních na testované odpadní vodě použity.

Jednotlivé kroky měření **O-1-1** až **O-5-5** odpovídají nastavení výkonu generátoru ozonu v rozsahu **40 %**, **50 %**, **60 %**, **70 %** a **80 %**. Tento rozsah byl zvolen z důvodu zkušeností z prvního testování jednotky AOP na Vědeckém centru AdMaS.

Objem plynu do ozonizátoru je spotřeba pracovního plynu (kyslíku) o konstantním množství 0,3 m³/h. Tato hodnota je dána samotným zařízením generátoru ozonu. Koncentrace O₃ v plynu je hodnota, kterou generátor ozonu ukazuje na displeji při ustálení výkonu na požadované hodnotě. Tato hodnota je nezbytná pro výpočet výkonu generátoru [g/h], který se stanoví jako součin objemu plynu do ozonizátoru [m³/h] a koncentrace O₃ v plynu [g/m³]. Koncentrace O₃ ve vodě [mg/l] je pak hodnota výkonu generátoru dělena průtokem vody od čerpadla jednoty AOP, které má konstantní průtok 3 m³/h. Tímto způsobem určíme koncentraci ozonu, kterou dávkuje do testované odpadní vody.



Obr. 41 Display s hodnotou koncentrace ozonu v plynu



Obr. 42 Display a otočné ovládání nastavení výkonu ozonizátoru

Tab. 24 Tabulka s nastavením koncentrace O₃ u prvního opakovaní měření

Dávkování O ₃ datum: 1.10.2018	kroky měření					jednotka
	O-1-1	O-1-2	O-1-3	O-1-4	O-1-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	49,5	61,3	74,5	87,2	99,0	[g/m ³]
Výkon generátoru	14,85	18,39	22,35	26,16	29,7	[g/h]
Koncentrace O₃ ve vodě	4,95	6,13	7,45	8,72	9,90	[mg/l]

Tab. 25 Tabulka s nastavením koncentrace O₃ u druhého opakovaní měření

Dávkování O ₃ datum: 12.10.2018	kroky měření					jednotka
	O-2-1	O-2-2	O-2-3	O-2-4	O-2-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	48,4	61,7	73,6	86,5	98,9	[g/m ³]
Výkon generátoru	14,52	18,51	22,08	25,95	29,67	[g/h]
Koncentrace O₃ ve vodě	4,84	6,17	7,36	8,65	9,89	[mg/l]

Tab. 26 Tabulka s nastavením koncentrace O₃ u třetího opakovaní měření

Dávkování O ₃ datum: 18.10.2018	kroky měření					jednotka
	O-3-1	O-3-2	O-3-3	O-3-4	O-3-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	48,8	61,9	73,8	87,3	99,2	[g/m ³]
Výkon generátoru	14,64	18,57	22,14	26,19	29,76	[g/h]
Koncentrace O₃ ve vodě	4,88	6,19	7,38	8,73	9,92	[mg/l]

Tab. 27 Tabulka s nastavením koncentrace O₃ u čtvrtého opakovaní měření

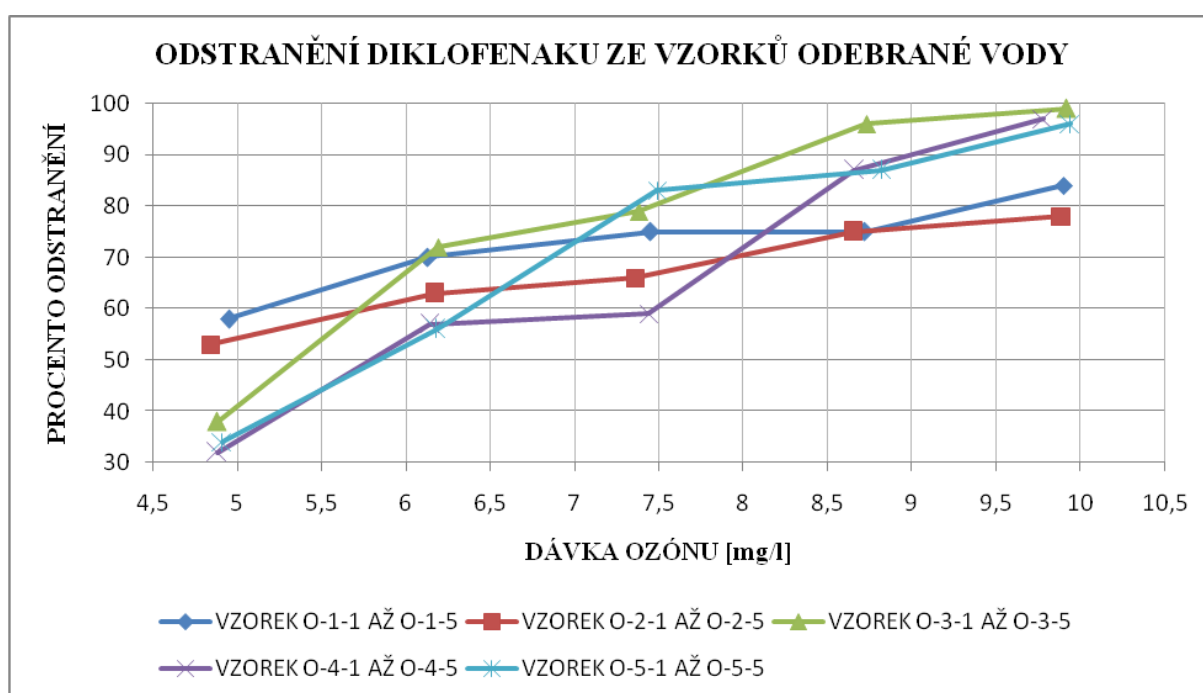
Dávkování O ₃ datum: 24.10.2018	kroky měření					jednotka
	O-4-1	O-4-2	O-4-3	O-4-4	O-4-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	48,8	61,4	74,4	86,6	97,8	[g/m ³]
Výkon generátoru	14,64	18,42	22,32	25,98	29,34	[g/h]
Koncentrace O₃ ve vodě	4,88	6,14	7,44	8,66	9,78	[mg/l]

Tab. 28 Tabulka s nastavením koncentrace O₃ u pátého opakovaní měření

Dávkování O ₃ datum: 25.10.2018	kroky měření					jednotka
	O-5-1	O-5-2	O-5-3	O-5-4	O-5-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	49,1	61,8	74,9	88,2	99,4	[g/m ³]
Výkon generátoru	14,73	18,54	22,47	26,46	29,82	[g/h]
Koncentrace O₃ ve vodě	4,91	6,18	7,49	8,82	9,94	[mg/l]

Tab. 29 Souhrnná tabulka s nastavením koncentrace O₃ u všech měření

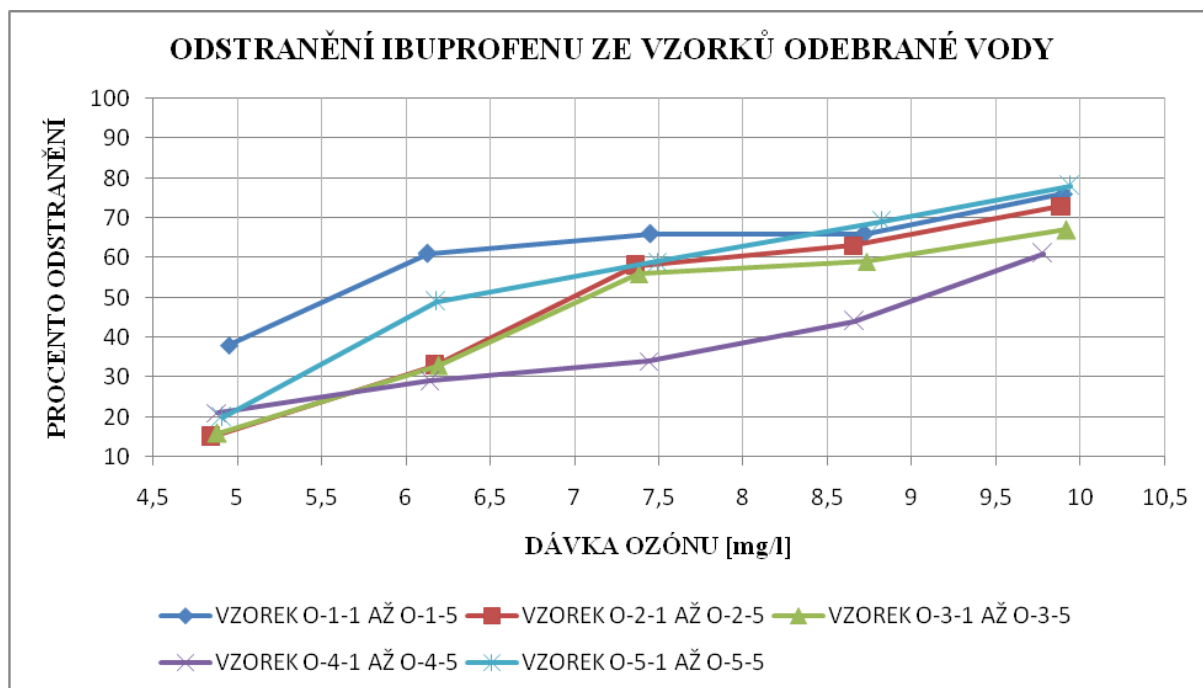
Vzorek	O-1-1	O-1-2	O-1-3	O-1-4	O-1-5	jednotka
dávka O ₃	4,95	6,13	7,45	8,72	9,90	[mg/l]
Vzorek	O-2-1	O-2-2	O-2-3	O-2-4	O-2-5	jednotka
dávka O ₃	4,84	6,17	7,36	8,65	9,89	[mg/l]
Vzorek	O-3-1	O-3-2	O-3-3	O-3-4	O-3-5	jednotka
dávka O ₃	4,88	6,19	7,38	8,73	9,92	[mg/l]
Vzorek	O-4-1	O-4-2	O-4-3	O-4-4	O-4-5	jednotka
dávka O ₃	4,88	6,14	7,44	8,66	9,78	[mg/l]
Vzorek	O-5-1	O-5-2	O-5-3	O-5-4	O-5-5	jednotka
dávka O ₃	4,91	6,18	7,49	8,82	9,94	[mg/l]



Obr. 43 Průběhy odstranění diklofenaku pomocí zvyšující se dávky ozonu

U léčiva diklofenak došlo při použití zvyšující se dávky samotného ozonu podle výsledků k velmi dobrému procentu odstranění. Léčivo diklofenak bylo prakticky ve všech měřených opakování odstraněno velmi dobře. Nejvyšší hodnoty odstranění byly naměřeny při dávkách ozonu okolo 10 mg O₃/l. V těchto hodnotách se diklofenak podařilo odstranit z 84 až 99 %. Nejnižší hodnoty odstranění byly naměřeny při dávkách ozonu okolo hodnoty 5 mg O₃/l. V těchto hodnotách se diklofenak podařilo odstranit z 32 až 58 %. Na tak malé množství ozonu je i tento výsledek poměrně dobrý. Z výsledků, které jsou uvedeny v grafu je patrné, že i nižší koncentrace ozonu mohou velice účinně odstranit tento druh léčiv.

Doporučení: ozon při vyšších dávkách okolo 10 mg/l vhodný pro odstranění diklofenaku.



Obr. 44 Průběhy odstranění ibuprofenu pomocí zvyšující se dávky ozonu

U léčiva ibuprofen došlo při použití zvyšující se dávky samotného ozonu podle výsledků k poměrně dobrému procentu odstranění. Nejvyšší hodnoty odstranění byly naměřeny při dávkách ozonu okolo 10 mg O₃/l. V těchto hodnotách se ibuprofen podařilo odstranit z 61 až 78 %. Nejnižší hodnoty odstranění byly naměřeny při dávkách ozonu okolo hodnoty 5 mg O₃/l. V těchto hodnotách se ibuprofen podařilo odstranit z 15 až 38 %. Z výsledků, které jsou uvedeny v grafu je patrné, že léčivo ibuprofen je stabilnější než léčivo diklofenak, protože při použití stejných koncentrací ozonu dosahuje znatelně nižšího procenta odstranění.

Doporučení: ozon při vyšších dávkách okolo 10 mg/l vhodný pro odstranění ibuprofenu.

6.3.2 TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ O₃+UV

Pro testování odstranění léčiv za použití ozonu a UV záření bylo provedeno **5 opakovaných měření**, při kterých bylo odebráno celkem **25 vzorků + 5 vzorků** pro určení počáteční koncentrace léčiv ve vodě. Vzorky byly odebrány do připravených nádob, které byly následně popsány a odvezeny na analýzy do laboratoře Fakulty chemické VUT v Brně. Níže uvedené tabulky popisují jednotlivá měření a hodnoty koncentrací ozonu, které byly při měřeních na testované odpadní vodě použity.

Jednotlivé kroky měření **U-1-1** až **U-5-5** odpovídají nastavení výkonu generátoru ozonu v rozsahu **40 %**, **50 %**, **60 %**, **70 %** a **80 %**. Zároveň byly zapojeny i obě UV lampy, které jsou součástí jednotky AOP. Aplikací ozonu a ozařováním vody UV zářením bylo docíleno efektivnější tvorby OH radikálů. Objem plynu do ozonizátoru je spotřeba pracovního

plynu (kyslíku) o konstantním množství 0,3 m³/h. Tato hodnota je dána samotným zařízením generátoru ozonu. Koncentrace O₃ v plynu je hodnota, kterou generátor ozonu ukazuje na displeji při ustálení výkonu na požadované hodnotě. Tato hodnota je nezbytná pro výpočet výkonu generátoru [g/h], který se stanoví jako součin objemu plynu do ozonizátoru [m³/h] a koncentrace O₃ v plynu [g/m³]. Koncentrace O₃ ve vodě [mg/l] je pak hodnota výkonu generátoru dělena průtok vody od čerpadla jednoty AOP, které má konstantní průtok cca 3 m³/h. Tímto způsobem určíme koncentraci ozonu, kterou dávkujeme do testované odpadní vody.

Tab. 30 Tabulka s nastavením koncentrace O₃+UV u prvního opakování měření

Dávkování O ₃ +UV datum: 1.10.2018	kroky měření					jednotka
	U-1-1	U-1-2	U-1-3	U-1-4	U-1-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	49,2	63,5	75,0	88,3	97,3	[g/m ³]
Výkon generátoru	14,76	19,05	22,5	26,49	29,19	[g/h]
Koncentrace O₃ ve vodě	4,92	6,35	7,50	8,83	9,73	[mg/l]

Tab. 31 Tabulka s nastavením koncentrace O₃+UV u druhého opakování měření

Dávkování O ₃ +UV datum: 12.10.2018	kroky měření					jednotka
	U-2-1	U-2-2	U-2-3	U-2-4	U-2-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	49,4	62,3	75,8	88,5	99,3	[g/m ³]
Výkon generátoru	14,82	18,69	22,74	26,55	29,79	[g/h]
Koncentrace O₃ ve vodě	4,94	6,23	7,58	8,85	9,93	[mg/l]

Tab. 32 Tabulka s nastavením koncentrace O₃+UV u třetího opakování měření

Dávkování O ₃ +UV datum: 19.10.2018	kroky měření					jednotka
	U-3-1	U-3-2	U-3-3	U-3-4	U-3-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	49,9	62,1	74,0	87,0	98,6	[g/m ³]
Výkon generátoru	14,97	18,63	22,2	26,1	29,58	[g/h]
Koncentrace O₃ ve vodě	4,99	6,21	7,40	8,70	9,86	[mg/l]

Tab. 33 Tabulka s nastavením koncentrace O₃+UV u čtvrtého opakování měření

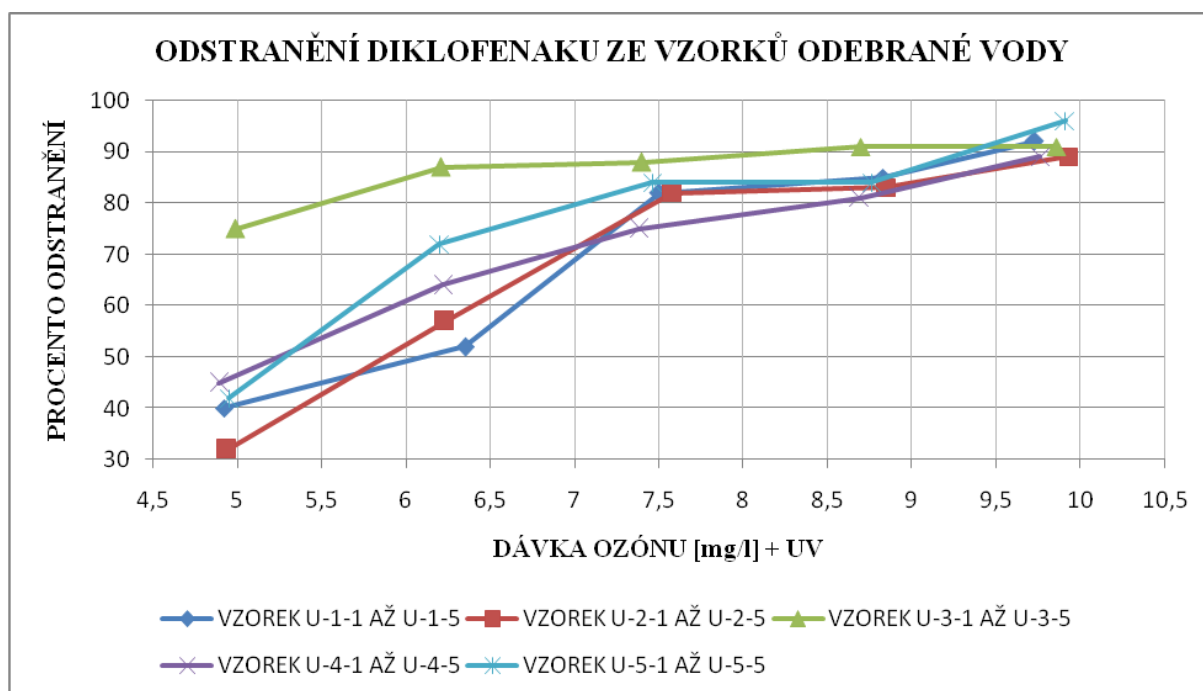
Dávkování O ₃ +UV datum: 24.10.2018	kroky měření					jednotka
	U-4-1	U-4-2	U-4-3	U-4-4	U-4-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	48,9	62,2	73,8	86,9	97,6	[g/m ³]
Výkon generátoru	14,67	18,66	22,14	26,07	29,28	[g/h]
Koncentrace O₃ ve vodě	4,89	6,22	7,38	8,69	9,76	[mg/l]

Tab. 34 Tabulka s nastavením koncentrace O₃+UV u pátého opakování měření

Dávkování O ₃ +UV datum: 25.10.2018	kroky měření					jednotka
	U-5-1	U-5-2	U-5-3	U-5-4	U-5-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	49,5	62,0	74,6	87,6	99,1	[g/m ³]
Výkon generátoru	14,85	18,6	22,38	26,28	29,73	[g/h]
Koncentrace O₃ ve vodě	4,95	6,2	7,46	8,76	9,91	[mg/l]

Tab. 35 Souhrnná tabulka s nastavením koncentrace O₃+UV u všech měření

Vzorek	U-1-1	U-1-2	U-1-3	U-1-4	U-1-5	jednotka
dávka O ₃	4,92	6,35	7,50	8,83	9,73	[mg/l]
Vzorek	U-2-1	U-2-2	U-2-3	U-2-4	U-2-5	jednotka
dávka O ₃	4,94	6,23	7,58	8,85	9,93	[mg/l]
Vzorek	U-3-1	U-3-2	U-3-3	U-3-4	U-3-5	jednotka
dávka O ₃	4,99	6,21	7,40	8,70	9,86	[mg/l]
Vzorek	U-4-1	U-4-2	U-4-3	U-4-4	U-4-5	jednotka
dávka O ₃	4,89	6,22	7,38	8,69	9,76	[mg/l]
Vzorek	U-5-1	U-5-2	U-5-3	U-5-4	U-5-5	jednotka
dávka O ₃	4,95	6,20	7,46	8,76	9,91	[mg/l]

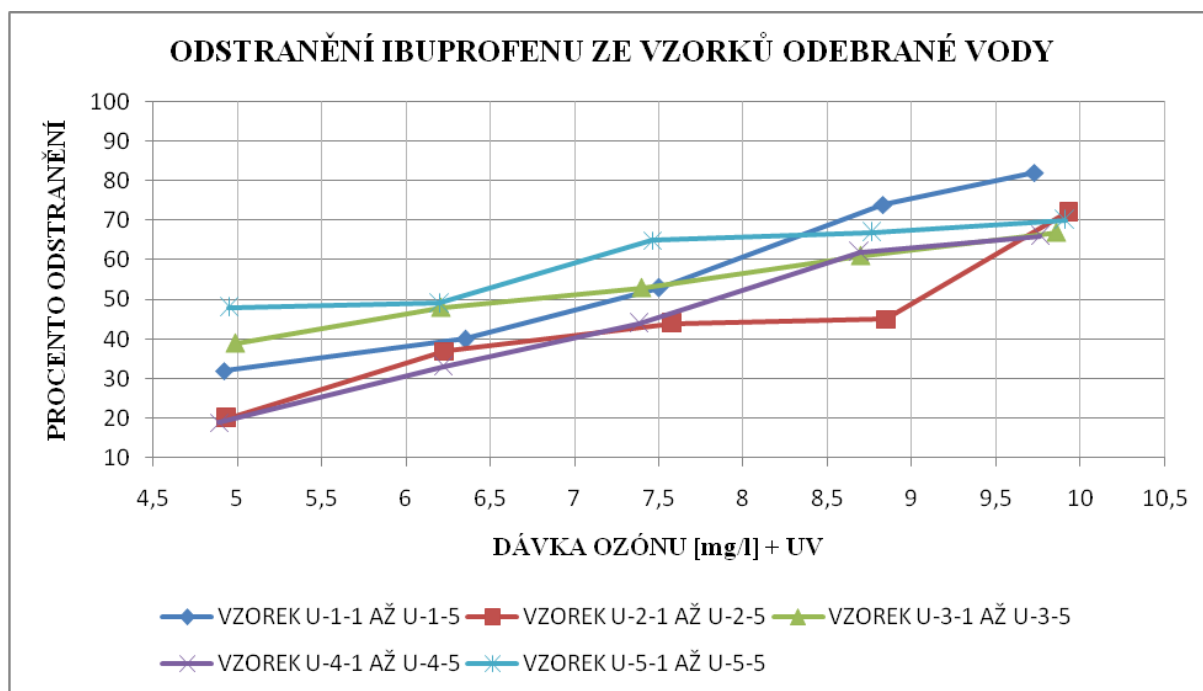


Obr. 45 Průběhy odstranění diklofenaku pomocí zvyšující se dávky ozonu + UV

U léčiva diklofenak došlo při použití zvyšující se dávky ozonu a přidaného UV záření podle výsledků k velmi dobrému procentu odstranění. Diklofenak byl prakticky ve všech měřených opakování odstraněn velmi dobře. Nejvyšší hodnoty odstranění byly naměřeny při dávkách ozonu okolo 10 mg O₃/l. V těchto hodnotách se diklofenak podařilo odstranit z 90 až 96 %. Nejnižší hodnoty odstranění byly naměřeny při dávkách ozonu okolo hodnoty 5 mg

O₃/l. V těchto hodnotách se diklofenak podařilo odstranit z 30 až 75 %. Z výsledků, které jsou uvedeny v grafu je patrné, že se hodnoty odstranění oproti použití pouze samotného ozonu celkově posunuly směrem k vyššímu procentu odstranění. Výsledky z grafu naznačují, že kombinace ozonu a UV záření má prokazatelně vyšší účinnost na odstranění diklofenaku.

Doporučení: ozon+UV záření vhodné pro odstranění diklofenaku, kombinací došlo při snížení dávky ozonu na cca 7,5 mg/l ke stejnému procentu odstranění jako při dávce 10 mg/l při použití pouze samotného ozonu.



Obr. 46 Průběhy odstranění ibuprofenu pomocí zvyšující se dávky ozonu + UV

U léčiva ibuprofen došlo při použití zvyšující se dávky ozonu a přidaného UV záření podle výsledků k poměrně dobrému procentu odstranění. Léčivo ibuprofen bylo prakticky ve všech měřených opakování odstraněno dobře. Nejvyšší hodnoty odstranění byly naměřeny při dávce ozonu okolo 10 mg O₃/l. V těchto hodnotách se ibuprofen podařilo odstranit z 66 až 82 %. Nejnižší hodnoty odstranění byly naměřeny při dávkách ozonu okolo hodnoty 5 mg O₃/l. V těchto hodnotách se ibuprofen podařilo odstranit z 19 až 48 %. Z výsledků, které jsou uvedeny v grafu je patrné, že léčivo ibuprofen je i v případě použití ozonu a UV záření stabilnější než léčivo diklofenak, protože při použití stejných koncentrací ozonu dosahuje znatelně nižšího procenta odstranění. Z výsledků, které jsou uvedeny v grafu je ovšem patrné, že se hodnoty odstranění oproti použití pouze samotného ozonu celkově posunuly směrem k vyššímu procentu odstranění pouze velmi mírně. Výsledky z grafu naznačují, že kombinace ozonu a UV záření nemá významnější vliv na účinnost odstranění ibuprofenu.

Doporučení: ozon+UV záření při odstranění ibuprofenu bez významnějšího vlivu než samotný ozon, dobré odstranění až při dávkách ozonu cca 10 mg/l.

6.3.3 TESTOVÁNÍ ODSTRANĚNÍ LÉČIV ZA POUŽITÍ O₃+H₂O₂

Pro testování odstranění léčiv za použití ozonu a peroxidu vodíku bylo provedeno **5 opakovaných měření**, při kterých bylo odebráno celkem **25 vzorků + 5 vzorků** pro určení počáteční koncentrace léčiv ve vodě. Vzorky byly odebrány do připravených nádob, které byly následně popsány a odvezeny na analýzy do laboratoře Fakulty chemické VUT v Brně. Níže uvedené tabulky popisují jednotlivá měření a hodnoty koncentrací ozonu a peroxidu vodíku, které byly při měřeních na testované odpadní vodě použity.

Jednotlivé kroky měření **H-1-1** až **H-5-5** odpovídají nastavení výkonu generátoru ozonu v rozsahu **40 %, 50 %, 60 %, 70 % a 80 %**. Zároveň bylo zapojeno i membránové čerpadlo pro aplikaci peroxidu vodíku do testované vody. Aplikací ozonu a peroxidu vodíku bylo docíleno efektivnější tvorby OH radikálů. Podle rovnice (12) je potřeba na dvě molekuly hydroxylového radikálu jedné molekuly peroxidu vodíku a dvou molekul ozonu.

Objem plynu do ozonizátoru je spotřeba pracovního plynu (kyslíku) o konstantním množství 0,3 m³/h. Tato hodnota je dána samotným zařízením generátoru ozonu. Koncentrace O₃ v plynu je hodnota, kterou generátor ozonu ukazuje na displeji při ustálení výkonu na požadované hodnotě. Tato hodnota je nezbytná pro výpočet výkonu generátoru [g/h], který se stanoví jako součin objemu plynu do ozonizátoru [m³/h] a koncentrace O₃ v plynu [g/m³]. Koncentrace O₃ ve vodě [mg/l] je pak hodnota výkonu generátoru dělena průtokem vody od čerpadla jednoty AOP, které má konstantní průtok 3 m³/h. Tímto způsobem určíme koncentraci ozonu, kterou dávkujeme do testované odpadní vody.

Pro správné nastavení výkonu (průtoku) dávkovacího membránového čerpadla peroxidu vodíku bylo potřeba stanovit množství požadovaného H₂O₂ v [l/h]. Pro sérii měření byl použit 0,2% roztok H₂O₂, který byl naředěn z 30 % roztoku H₂O₂. Převodem peroxidu vodíku a ozonu na jednotky [mmol/l] byly získány hodnoty k nastavení parametrů generátoru ozonu a dávkovacího čerpadla H₂O₂.

Tab. 36 Tabulka s nastavením koncentrace O₃+H₂O₂ u prvního opakování měření

Dávkování O ₃ +H ₂ O ₂ datum: 2.10.2018	kroky měření					jednotka
	H-1-1	H-1-2	H-1-3	H-1-4	H-1-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	50,1	61,4	75,7	89,4	99,2	[g/m ³]
Výkon generátoru	15,03	18,42	22,71	26,82	29,76	[g/h]
Koncentrace O ₃ ve vodě	0,104	0,128	0,158	0,186	0,207	[mmol/l]
Koncentrace O₃ ve vodě	5,01	6,14	7,57	8,94	9,92	[mg/l]
Roztok 30% H ₂ O ₂	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	[%]
Dávka H ₂ O ₂	0,052	0,064	0,079	0,093	0,103	[mmol/l]
Dávka H₂O₂	2,65	3,26	4,02	4,75	5,27	[l/h]

Tab. 37 Tabulka s nastavením koncentrace O₃+H₂O₂ u druhého opakování měření

Dávkování O ₃ +H ₂ O ₂ datum: 18.10.2018	kroky měření					jednotka
	H-2-1	H-2-2	H-2-3	H-2-4	H-2-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	48,8	61,9	73,8	87,3	99,2	[g/m ³]
Výkon generátoru	14,64	18,57	22,14	26,19	29,76	[g/h]
Koncentrace O₃ ve vodě	4,88	6,19	7,38	8,73	9,92	[mg/l]
Roztok 30% H ₂ O ₂	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	[%]
Dávka H₂O₂	2,59	3,29	3,92	4,63	5,23	[l/h]

Tab. 38 Tabulka s nastavením koncentrace O₃+H₂O₂ u třetího opakování měření

Dávkování O ₃ +H ₂ O ₂ datum: 19.10.2018	kroky měření					jednotka
	H-3-1	H-3-2	H-3-3	H-3-4	H-3-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	49,1	61,7	73,8	88,0	98,6	[g/m ³]
Výkon generátoru	14,73	18,51	22,14	26,4	29,58	[g/h]
Koncentrace O₃ ve vodě	4,91	6,17	7,38	8,8	9,86	[mg/l]
Roztok 30% H ₂ O ₂	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	[%]
Dávka H₂O₂	2,60	3,28	3,92	4,67	5,23	[l/h]

Tab. 39 Tabulka s nastavením koncentrace O₃+H₂O₂ u čtvrtého opakování měření

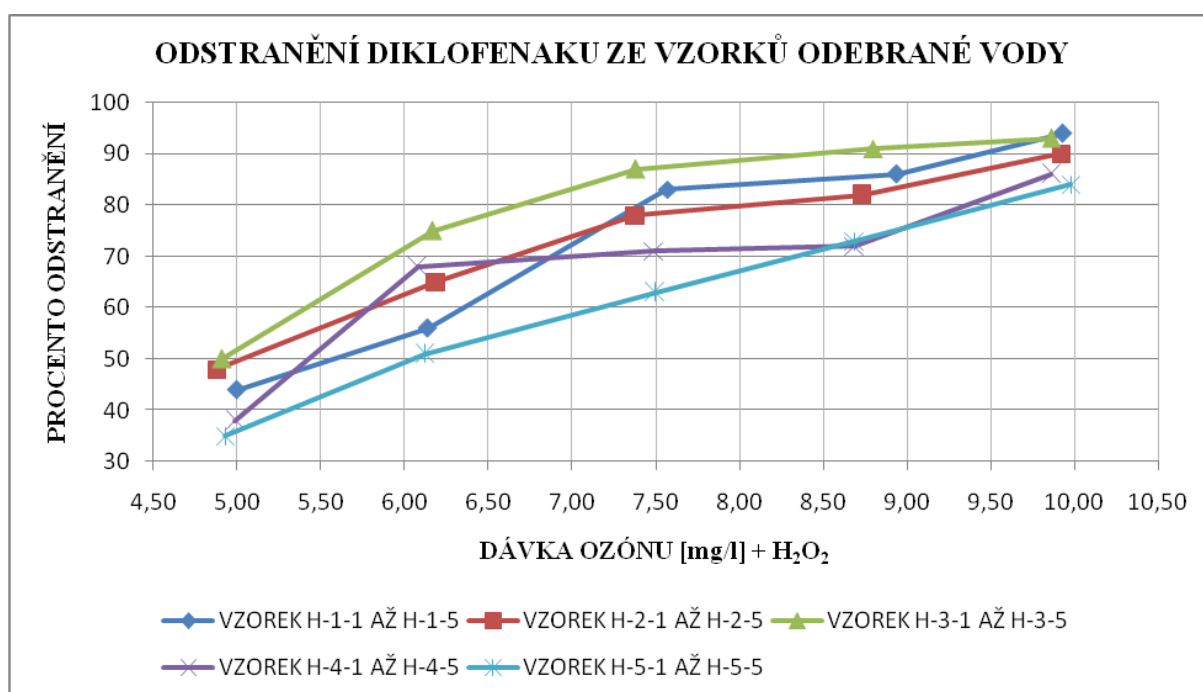
Dávkování O ₃ +H ₂ O ₂ datum: 24.10.2018	kroky měření					jednotka
	H-4-1	H-4-2	H-4-3	H-4-4	H-4-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	49,9	60,8	74,9	86,9	98,6	[g/m ³]
Výkon generátoru	14,97	18,24	22,47	26,07	29,58	[g/h]
Koncentrace O₃ ve vodě	4,99	6,08	7,49	8,69	9,86	[mg/l]
Roztok 30% H ₂ O ₂	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	[%]
Dávka H₂O₂	2,65	3,23	3,98	4,61	5,23	[l/h]

Tab. 40 Tabulka s nastavením koncentrace O₃+H₂O₂ u pátého opakování měření

Dávkování O ₃ +H ₂ O ₂ datum: 25.10.2018	kroky měření					jednotka
	H-5-1	H-5-2	H-5-3	H-5-4	H-5-5	
Nastavení výkonu ozonizátoru	40	50	60	70	80	[%]
Objem plynu do ozonizátoru	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	[m ³ /h]
Koncentrace O ₃ v plynu	49,3	61,2	75,0	86,9	99,8	[g/m ³]
Výkon generátoru	14,79	18,36	22,5	26,07	29,94	[g/h]
Koncentrace O₃ ve vodě	4,93	6,12	7,50	8,69	9,98	[mg/l]
Roztok 30% H ₂ O ₂	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	[%]
Dávka H₂O₂	2,62	3,25	3,98	4,61	5,30	[l/h]

Tab. 41 Souhrnná tabulka s nastavením koncentrace $O_3+H_2O_2$ u všech měření poměr $O_3:H_2O_2=2:1$

Vzorek	H-1-1	H-1-2	H-1-3	H-1-4	H-1-5	jednotka
dávka O_3	5,00	6,14	7,57	8,94	9,93	[mg/l]
dávka H_2O_2	2,65	3,26	4,02	4,75	5,27	[l/h]
Vzorek	H-2-1	H-2-2	H-2-3	H-2-4	H-2-5	jednotka
dávka O_3	4,88	6,19	7,38	8,73	9,92	[mg/l]
dávka H_2O_2	2,59	3,29	3,92	4,63	5,23	[l/h]
Vzorek	H-3-1	H-3-2	H-3-3	H-3-4	H-3-5	jednotka
dávka O_3	4,91	6,17	7,38	8,80	9,86	[mg/l]
dávka H_2O_2	2,60	3,28	3,92	4,67	5,23	[l/h]
Vzorek	H-4-1	H-4-2	H-4-3	H-4-4	H-4-5	jednotka
dávka O_3	4,99	6,08	7,49	8,69	9,86	[mg/l]
dávka H_2O_2	2,65	3,23	3,98	4,61	5,23	[l/h]
Vzorek	H-5-1	H-5-2	H-5-3	H-5-4	H-5-5	jednotka
dávka O_3	4,93	6,12	7,50	8,69	9,98	[mg/l]
dávka H_2O_2	2,62	3,25	3,98	4,61	5,30	[l/h]

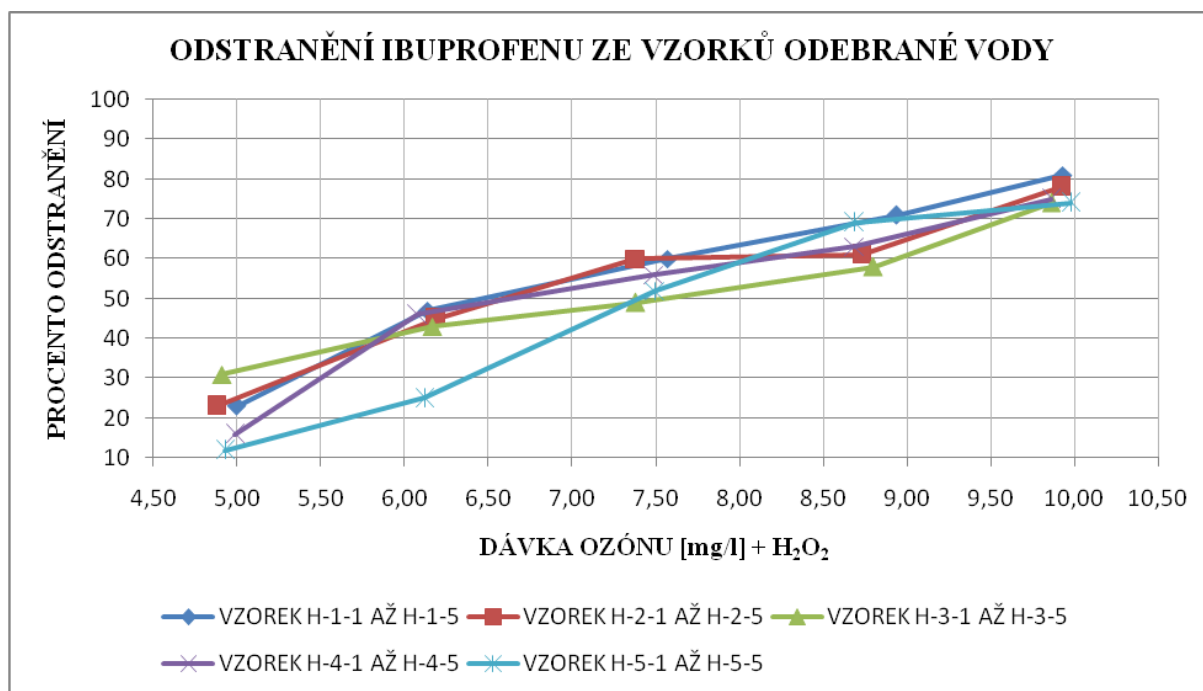


Obr. 47 Průběhy odstranění diklofenaku pomocí zvyšující se dávky ozonu + H_2O_2

U léčiva diklofenak došlo při použití zvyšující se dávky ozonu a zvyšující se dávky H_2O_2 podle výsledků k velmi dobrému procentu odstranění. Diklofenak byl prakticky ve všech měřených opakování odstraněn velmi dobře. Nejvyšší hodnoty odstranění byly naměřeny při dávce ozonu okolo 10 mg O_3/l a dávce peroxidu vodíku cca 5,25 l/h. V těchto hodnotách se diklofenak podařilo odstranit z 85 až 95 %. Nejnižší hodnoty odstranění byly naměřeny při dávce ozonu okolo hodnoty 5 mg O_3/l a dávce peroxidu vodíku cca 2,62 l/h. V těchto hodnotách se diklofenak podařilo odstranit z 35 až 50 %. Z výsledků, které jsou

uvedeny v grafu je patrné, že se hodnoty odstranění oproti použití ozonu a UV záření celkově moc neposunuly směrem k vyššímu procentu odstranění. Průběhy odstranění spíše korespondují s grafem, který zobrazuje průběhy odstranění při použití samotného ozonu. Výsledky z grafu tedy naznačují, že kombinace ozonu a peroxidu vodíku nemá prokazatelně vyšší účinnost na odstranění diklofenaku oproti jiným kombinacím.

Doporučení: ozon+H₂O₂ při odstranění diklofenaku bez významnějšího vlivu než samotný ozon, dobré odstranění až při dávkách ozonu cca 10 mg/l a cca 5,25 l/h peroxidu vodíku.



Obr. 48 Průběhy odstranění ibuprofenu pomocí zvyšující se dávky ozonu + H₂O₂

U léčiva ibuprofen došlo při použití zvyšující se dávky ozonu a zvyšující se dávky H₂O₂ podle výsledků k dobrému procentu odstranění. ibuprofen byl prakticky ve všech měřených opakování odstraněn dobře. Nejvyšší hodnoty odstranění byly naměřeny při dávce ozonu okolo 10 mg O₃/l a dávce peroxidu vodíku cca 5,25 l/h. V těchto hodnotách se ibuprofen podařilo odstranit z 75 až 80 %. Nejnižší hodnoty odstranění byly naměřeny při dávce ozonu okolo hodnoty 5 mg O₃/l a dávce peroxidu vodíku cca 2,62 l/h. V těchto hodnotách se diklofenak podařilo odstranit z 12 až 30 %. Z výsledků, které jsou uvedeny v grafu je patrné, že se hodnoty odstranění oproti použití ozonu a UV záření celkově moc neposunuly směrem k vyššímu procentu odstranění. Průběhy odstranění spíše korespondují s grafem, který zobrazuje průběhy odstranění při použití samotného ozonu. Výsledky z grafu tedy naznačují, že kombinace ozonu a peroxidu vodíku nemá prokazatelně vyšší účinnost na odstranění ibuprofenu oproti jiným kombinacím.

Doporučení: ozon+H₂O₂ při odstranění ibuprofenu bez významnějšího vlivu než samotný ozon, dobré odstranění až při dávkách ozonu cca 10 mg/l a cca 5,25 l/h peroxidu vodíku.

7 ZÁVĚR

Cíle disertační práce, které spočívaly ve zpracování rešerše současného stavu poznání, laboratorního testování jednotky AOP a testování jednotky AOP v reálných podmínkách s definováním koncepčního návrhu technologie pro vybranou ČOV byly splněny. Chemické rozborů byly zaměřeny čistě na prokázání množství jednotlivých léčiv v odpadní vodě. Toxikologické rozborů nebyly stanoveny. V rámci vytyčených cílů lze konstatovat následující:

- **Zpracování kritické rešerše současného stavu problematiky:** v rámci kapitoly 4 byla zpracována rešerše současného stavu problematiky, byla zde vysvětlena problematika léčiv v životním prostředí a uvedeny poznatky z tuzemské a zahraniční odborné literatury.
- **Testování jednotky AOP v laboratorních podmínkách:** provedl jsem dvě fáze testování jednotky AOP. První fáze testování proběhla na Vědeckém centru AdMaS, kde došlo k testování účinnosti pokročilých oxidačních procesů na syntetické odpadní vodě. Jednalo se o pitnou vodu, kterou jsem kontaminoval vybranými druhy léčiv. V první, laboratorní fázi testování jsem provedl tyto kombinace pokročilých oxidačních procesů: O₃; UV; H₂O₂; O₃+UV; H₂O₂+UV; O₃+H₂O₂. Kombinace pokročilých oxidačních procesů byly provedeny na základě rešerše odborné literatury. Celkem bylo analyzováno 35 vzorků odebrané vody. Dále byla jednotka dodatečně doplněna o důležité součásti např. velkokapacitní nádrž o objemu 1000 l, vírový průtokoměr aj.
- **Testování jednotky AOP v reálných podmínkách na vybrané ČOV:** druhá fáze testování jednotky AOP proběhla na ČOV Brno Modřice, kde došlo k testování účinnosti pokročilých oxidačních procesů na reálné odpadní vodě. Jednalo se o odpadní vodu na odtoku z ČOV Brno Modřice. Druhá fáze testování byla prováděna na základě zkušeností z testování prvního. Doplnil jsem jednotku o chybějící praktické komponenty a optimalizoval testovací kombinace pokročilých oxidačních procesů na základě výsledků z prvního testování. Optimalizace spočívala ve vybrání tří kombinací pro testování odstranění léčiv z odpadních vod. Jednalo se o kombinace: O₃; O₃+UV; O₃+H₂O₂. Tyto kombinace se v prvním testování projeví jako nejúčinnější. Odpadní voda byla čerpána pomocí ponorného kalového čerpadla do plastové velkokapacitní akumulární nádrže o objemu 1000 l, kterou jsem pořídil jako součást jednotky k jejímu možnému provozu. Z nádrže byla voda nasávána do systému jednotky AOP pomocí jejího čerpadla. Před vypouštěním testované odpadní vody zpět do nádrže byly odebírány vzorky pro následné chemické analýzy. Celkem bylo analyzováno 90 vzorků odebrané vody. Pro koncepční návrh technologie jsem stanovil doporučení pro eliminaci léčiv ibuprofen a diklofenak na ČOV Modřice.

7.1 PŘÍNOS DISERTAČNÍ PRÁCE

- v rámci disertační práce jsem se zaměřil na možnost odstraňování vybraných druhů léčiv pomocí pokročilých oxidačních procesů. Vybraným typem léčiv byly nesteroidní protizánětlivé léky, konkrétně se jednalo o léčiva typu ibuprofen, naproxen, diklofenak a ketoprofen. Tato léčiva byla vybrána z důvodu nejčastěji předepisovaných a nejužívanějších léčiv, kdy se jejich spotřeba v České republice počítá na statisíce až miliony balení ročně;
- během testování jednotky AOP byly odzkoušeny její nastavitelné parametry, byla doplněna o důležité součásti, které zaručují její provozuschopnost a byla provedena řada měření, která prokázala, že jednotka AOP dokáže redukovat vybraná léčiva z testované odpadní vody;
- veškerá měření a analýzy vzorků jsem zaznamenal do tabulek a grafů, které s popisem a fotodokumentací přehledně zaznamenávají průběh všech měření a jejich výsledky;
- bylo prokázáno, že každé z testovaných druhů léčiv má jinou míru resistance odstranění. Každé z testovaných léčiv reaguje jinak na zvolenou kombinaci pokročilých oxidačních procesů a jejich koncentrace;
- na základě rozborů odpadní vody, které byly odebrány na ČOV Brno Modřice bylo prokázáno, že odpadní voda obsahuje léčiva ibuprofen a diklofenak. Léčiva naproxen a ketoprofen se ve vzorcích odpadní vody detekovat nepodařilo;
- celkem bylo provedeno 125 chemických rozborů, které jsem vyhodnotil v grafech a doporučil jednotlivé druhy kombinací pokročilých oxidačních procesů pro nejlepší eliminaci konkrétních typů testovaných léčiv. Jako doporučení pro ČOV Brno Modřice navrhuji pro odstranění léčiva diklofenak kombinaci ozonu a UV záření. Při této kombinaci UV záření podpořilo ozonizaci a fotodegradaci diklofenaku, čímž došlo i při nižších dávkách ozonu k velice dobrému procentu odstranění. Jako doporučení pro léčivo ibuprofen navrhuji použití samotného ozonu. Jiné kombinace pokročilých oxidačních procesů neměly významnější vliv na procento odstranění.

7.2 PŘÍNOS PRO VĚDNÍ OBOR A PRAXI

Vyhodnocené výsledky mohou být použity pro návrh technologie/procesů směřujících ke zlepšení kvality vypouštěných vyčištěných odpadních vod z ČOV do recipientu. Cíle disertační práce by měly přispět ke zlepšení životního prostředí a eliminaci akumulujících se léčiv v povrchových i podzemních vodách.

Bylo provedeno testování procesů AOP k eliminaci léčiv z odpadních vod. Testování nových technologií a odzkoušení pilotní jednotky v poloprovozních i reálných podmínkách.

Zatím v České republice neexistuje legislativa, která by vyžadovala čištění odpadních vod z hlediska léčiv. Ovšem stále častěji otevírající se témata ohledně zvyšující se jejich

spotřeby, prokázaných negativních vlivech léčiv na životní prostředí, chemických výsledků rozborů povrchových i podzemních vod a diskuze na toto téma v laické i odborné veřejnosti zesilují tlak na legislativní úpravu. Lze tedy očekávat, že v budoucnu upravená legislativa povede k zařazení dalšího stupně čištění na větších ČOV. Tato očekávaná změna již vyžaduje z hlediska provozovatele ČOV hledání vhodných metod čištění, které zaručí požadovanou účinnost za ekonomicky přijatelných podmínek a pokrokové oxidační procesy jsou jednou z nich.

Novým poznatkem pro vědní obor je:

- odzkoušení jednotky AOP v laboratorních a reálných podmínkách na vybrané ČOV;
- porovnání potřeby ozonu, peroxidu vodíku a UV záření za účelem dosažení požadované účinnosti čištění vzhledem k rozdílným vlastnostem sledovaných léčiv, tj. za účelem snížení jejich spotřeby nebo jejich nutnosti využití, čímž dojde k úspoře provozních nákladů.

Výhledově by bylo žádoucí rozšířit testování pokročilých oxidačních procesů na další druhy léčiv, které jsou dle studií také velice často detekovány v životním prostředí. Dále pak rozšířit rozborů o toxikologii z důvodu látkové přeměny (metabolity), které bývají v mnohých případech toxičtější, než původní produkt. Pro eliminaci toxických metabolitů by bylo možné využít např. kombinace pokročilých oxidačních procesů a membránové technologie, aktivního uhlí nebo produktů mikrovlnné pyrolýzy nazývané biochar.

8 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 1. *Special Report on Environmental Endocrine Disruption - An Effects Assessment and Analysis*. 1997. [cit. 2016-03-03]. Dostupné z: <<http://www.epa.gov/nscep/index.html>>
- [2] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 1. *Ozone for Industrial Water and Wastewater Treatment*. 1999 [cit. 2016-03-03]. Dostupné z: <<http://www.epa.gov/nscep/index.html>>.
- [3] HERNANDEZ, Rafael, Mark ZAPPI, Jose COLUCCI a Robert JONES. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*. 2002, 92(1), 33-50. DOI: 10.1016/S0304-3894(01)00371-5. ISSN 03043894.
- [4] KOTYZA, Jan, Petr SOUDEK, Zdeněk KAFKA a Tomáš VANĚK. LÉČIVA – „NOVÝ“ ENVIROMENTÁLNÍ POLUTANT. In: *Chemické-listy.cz* [online]. Chem. Listy 103, 540-547 (2009), 2009 [cit. 2016-04-17]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_07_540-547.pdf
- [5] Benito-Peña, E., Partal-Rodera, A. I., León-González, M. E., Moreno-Bondi, M. C.: Evaluation of mixed mode solid phase extraction cartridges for the preconcentration of beta lactam antibiotics in wastewater using liquid chromatography with UV-DAD detection. *Analytica Chimica Acta*. 2006, vol. 556, pp. 415 – 422.
- [6] Yang, S., Cha, J., Carlson, K.: Simultaneous extraction and analysis of 11 tetracycline and sulfonamide antibiotics in influent and effluent domestic wastewater by solid-phase-liquid extraction and liquid chromatography - electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2005, vol. 1013, pp. 40 – 53
- [7] ZHOU, J. L., MASKAOUI, K., LUFADJEU, A. Optimization of antibiotic analysis in water by solid-phase extraction and high performance liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2012, vol. 731, s. 32–39.
- [8] ŽENATOVÁ, P. *Posouzení kontaminace kalů z čistíren odpadních vod rezidui léčiv*. Brno, 2009. 97 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [9] OLŠOVSKÁ, J., JURKOVÁ, M. Nové trendy v kapalinové chromatografii a jejich využití v analýze piva a pivovarských surovin. Část 1. Teoretický úvod. *Kvasný Průmysl*. 2012, vol. 58, no. 2, s. 30–35.
- [10] Ibuprofen – zahájeno celoevropské přehodnocení. In: Státní ústav pro kontrolu léčiv [online]. Praha: SÚKL, 2014 [cit. 2017-11-11]. Dostupné z: <http://www.sukl.cz/ibuprofen-zahajeno-celoevropske-prehodnoceni>
- [11] The Use of Ibuprofen in the Treatment of Temporomandibular Joint Disorder (TMD). In: MouthguardsforTeethGrinding.com [online]. 2017 [cit. 2017-11-11]. Dostupné z: <https://mouthguardsforTeethGrinding.com/the-use-of-ibuprofen-in-the-treatment-of-tmd/>

- [12] LEITNER, Petr. PPCPs - farmarka a produkty osobní péče a vody. In: [Http://www.enviweb.cz](http://www.enviweb.cz) [online]. Brno: Eurofert ENG, 2010 [cit. 2017-11-12]. Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/84704>
- [13] Diclofenac. In: [Http://www.stefajir.cz](http://www.stefajir.cz) [online]. [cit. 2018-02-03]. Dostupné z: <http://www.stefajir.cz/?q=diclofenac>
- [14] Podklady a data poskytnuty paní Mgr. Hanou Pavlíčkovou ze Státního ústavu pro kontrolu léčiv
- [15] Ketoprofen. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2018 [cit. 2018-02-03]. Dostupné z: <https://pl.wikipedia.org/wiki/Ketoprofen>
- [16] PITTER, P. *Hydrochemie*. 4. aktualizované vydání. Praha. VŠCHT Praha. 2009. 592 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [17] BATT, A.L., BRUCE, I.B., AGA, D.S. Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges. *Environmental Pollution*. 2006. vol. 142. no. 2. s. 295 – 302. ISSN 0043-1354.
- [18] PYTL, Vladimír. *Příručka provozovatele čistírny odpadních vod*. Druhé vydání. Libeznice: Medim, spol. s r.o., 2012. ISBN 978-80-87140-26-0.
- [19] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. Páté, aktualizované a doplněné vydání. Praha: VŠCHT Praha, 2015. ISBN 978-80-7080-928-0.
- [20] KLAVARIOTI, Maria, Dionissios MANTZAVINOS a Despo KASSINOS. Removal of residua lpharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*. 2009, 35(2), 402-417. DOI: 10.1016/j.envint.2008.07.009. ISSN 01604120. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412008001268>
- [21] GHATAK, Himadri Roy. Advanced Oxidation Processes fort he Treatment of Biorecalcitrant Organics in Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2014,44(11), 1167-1219. DOI: 10.1080/10643389.2013.763581. ISSN 1064-3389. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389.2013.763581>
- [22] AINIA. OZONECIP project. 2008. Study of theozone technology: Public report. [cit. 2016-03-05] Dostupné z: <http://www.ozonecip.net/pdf/Ozonetechnology.pdf>.
- [23] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Handbook on Advanced Non Photochemical Oxidation Processes. 2001 [cit. 2016-03-06]. Dostupné z: <http://www.epa.gov/nscep/index.html>.
- [24] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 1. Ultrax International Ultraviolet Radiation/Oxidation Technology, Application Anylysis Report. 1990 [cit. 2016-03-06]. Dostupné z: <<http://www.epa.gov/nscep/index.html>>.
- [25] HERNANDEZ, Rafael, Mark ZAPPI, Jose COLUCCI a Robert JONES. Comparingthe performance of various advanced oxidation processes fort reatment of acetone contaminated

water. *Journal of Hazardous Materials*.2002,92(1), 33-50. DOI: 10.1016/S0304-3894(01)00371-5. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389401003715>

[26] PALARČÍK, Jiří. VYUŽITÍ UV ZÁŘENÍ A OZONIZACE PŘI ODSTRAŇOVÁNÍ LÉČIV. In: <http://www.upce.cz/> [online]. Pardubice: Fakulta chemicko-technologická, 2015 [cit. 2016-04-09]. Dostupné z: <http://www.upce.cz/fcht/uechi/crp-msmt-2015/uv-ozo-lab.pdf>

[27] FÁBIÁN, I. Reactive intermediates in aqueous ozone decomposition : A mechanistic approach. *Pure Applied Chemistry*. 2006, Vol. 78, No. 8., s. 1559-1570. Dostupné z: <http://www.iupac.org/publications/pac/2006/pdf/7808x1559.pdf>.

[28] Ozon. In: www.eprojekt.gjs.cz [online]. [cit. 2018-02-04]. Dostupné z: www.eprojekt.gjs.cz/Services/Downloader.ashx?id=1138

[29] RAKNESS, K. L. *Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation, and Optimization*. 2005. 320 s. ISBN 1583213791.

[30] EPA: *Alternative Disinfectants and oxidants Guidance Manual*, United States Environmental Protection Agency, Office of Water (4607), EPA 815-R-99-014, duben 1999, Dostupný z: http://www.epa.gov/safewater/mdbp/alternative_disinfectants_guidance.pdf.

[31] Ozone decomposition. In: [Www.lenntech.com](http://www.lenntech.com) [online]. Lenntech, Delfgauw, 2018 [cit. 2018-02-04]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/library/ozone/decomposition/ozone-decomposition.htm>

[32] MARTINEC, Marek. Rychlé zjišťování léčiv a jejich reziduí v ŽP. In: [Web.vscht.cz](http://web.vscht.cz) [online]. Praha: vscht [cit. 2018-03-16]. Dostupné z: https://web.vscht.cz/~brezinam/crpweb/Martinec-lab_Rychlezjist-CRP.pdf

[33] Podklady k disertační práci od prof. Ing. Petra Hlavínka, CSc., MBA. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí.

[34] POUZAR, Miloslav. Rezidua léčiv v životním prostředí: Speciální toxikologie. In: [Mpouzar.net](http://mpouzar.net) [online]. [cit. 2018-03-18]. Dostupné z: www.mpouzar.net/prednasky/leciva.ppt

[35] SANTOS, Lúcia H.M.L.M., A.N ARAÚJO, A. PENA, C. DELERUE-MATOS a M.C.B.S.M. MONTENEGRO. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. In: [Http://citeseerx.ist.psu.edu](http://citeseerx.ist.psu.edu) [online]. Porto, Portugal: elsevier, 2010 [cit. 2018-03-18]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.459.2638&rep=rep1&type=pdf>

[36] HEBERER, Thomas. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. In: [Https://www.sciencedirect.com](https://www.sciencedirect.com) [online]. Toxicology Letters, 2002 [cit. 2018-09-16]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378427402000413>

- [37] DiTELLA, K., LEMLEY, A.T. Drugs in drinking water [online]. 2000 [cit. 2018-09-16]. Dostupné z <http://waterquality.cce.cornell.edu/publications/CCEWQ-60-DrugsInDrinkingWater.pdf>
- [38] JONES, O.A., LESTER, J.N., VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: A threat to drinking water. Trends in biotechnology. In: <https://www.sciencedirect.com> [online]. 2005, vol. 23, no. 4 [cit. 2018-09-16]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167779905000478>
- [39] ŠÍDLOVÁ, PETRA, RADKA PODLIPNÁ a TOMÁŠ VANĚK. Cytostatická léčiva v životním prostředí. In: <http://www.chemicke-listy.cz> [online]. Praha, 2010 [cit. 2018-09-16]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_01_8-14.pdf
- [40] Singletový kyslík. In: <http://lekarske.slovniky.cz> [online]. 2018 [cit. 2018-09-16]. Dostupné z: <http://lekarske.slovniky.cz/pojem/singletovy-kyslik>
- [41] Ketoprofen. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2019 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Ketoprofen>
- [42] Zákon č. 378/2007 Sb., o léčivech a o změnách některých souvisejících zákonů. In: <http://www.mzcr.cz> [online]. Praha, 2007 [cit. 2019-03-22]. Dostupné z: http://www.mzcr.cz/Legislativa/dokumenty/leciva_5619_2493_11.html
- [43] PERLÍK, František. *Základy klinické farmakologie*. Praha: Galén, c2008. Zubní lékařství. ISBN 978-80-7262-528-4.
- [44] VIŠŇOVSKÝ, Peter. *Farmakologie do kapsy: [přehledné repetitorium pro praxi]*. Praha: Maxdorf, 1998. ISBN 80-858-0045-4.
- [45] Guidance on INN. In: [Www.who.int](http://www.who.int) [online]. 2019 [cit. 2019-03-22]. Dostupné z: <https://www.who.int/medicines/services/inn/innquidance/en/>
- [46] SLÍVA, Jiří a Martin VOTAVA. *Farmakologie*. Praha: Triton, 2011. Lékařské repetitorium. ISBN 978-80-7387-500-8.
- [47] LACKO, Pavel. *Základy chemie léčiv*. 2010, 88 s.
- [48] Fent, K., A. A. Weston, a D. Caminada, *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*. Aquatic Toxicology, 2006.
- [49] Naproxen. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-03-22]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Naproxen>
- [50] Nesteroidal anti-inflammatory drugs (2). In: [Cz.depositphotos](http://cz.depositphotos.com) [online]. USA, 2019 [cit. 2019-03-22]. Dostupné z: <https://cz.depositphotos.com/50848941/stock-illustration-structural-chemical-formulas-of-group.html>
- [51] Ibuprofen. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-03-22]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Ibuprofen>

[52] DUŠEK, Libor. ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD CHEMICKOU OXIDACÍ HYDROXYLOVÝMI RADIKÁLY. In: *Chemické-listy* [online]. Pardubice, 2010 [cit. 2019-03-22]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf

[53] Fent K., Weston A. A., Caminada D.: *Aquatic Toxicol.* 76, 122 (2006).

[54] ČOV Brno - Modřice. In: *Bvk* [online]. Brno: Brněnské vodárny a kanalizace, 2019 [cit. 2019-03-24]. Dostupné z: <http://www.bvk.cz/o-spolecnosti/odvadeni-a-cistení-odpadnich-vod/cov-brno-modrice/>

[55] Vzorkovače přenosné. In: *Technoaqua* [online]. Dolní Břežany: TECHNOAQUA, 2019 [cit. 2019-03-24]. Dostupné z: <http://www.technoaqua.cz/produkty/vzorkovace/prenosne/>

[56] BOXALL, Alistair B.A. The environmental side effects of medication. In: *Ncbi.nlm.nih* [online]. USA: National Center for Biotechnology Information, 2004 [cit. 2020-04-12]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1299201/>

[57] Database - Pharmaceuticals in the environment. In: *Umweltbundesamt.de* [online]. Dessau-Roßlau, 2014 [cit. 2019-05-03]. Dostupné z: <https://www.umweltbundesamt.de/en/database-pharmaceuticals-in-the-environment-0>

[58] Evropské agentury pro životní prostředí. 2010 Farmaceutika v životním prostředí - výsledky workshopu EEA. Technická zpráva EHP č. 1/2010. Lucemburk: Úřad pro úřední tisky Evropských společenství.

[59] ARNOLD, Kathryn E., A. Ross BROWN, Gerald T. ANKLEY a John P. SUMPTER. Medicating the environment: assessing risks of pharmaceuticals to wildlife and ecosystems. In: *Royalsocietypublishing* [online]. The Royal Society, 2014 [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: <https://royalsocietypublishing.org/doi/full/10.1098/rstb.2013.0575>

[60] Ověření a vyhodnocení technologií pro terciální dočištění komunálních odpadních vod: Vyhodnocení testovaných technologií a soubor postupů k výběru vhodné technologie pro terciální dočištění komunálních odpadních vod. In: *Life2water.cz* [online]. Brno: AQUA PROCON, 2017 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: http://www.life2water.cz/dwnld/C4d1-2_souhrnna_zprava.pdf

[61] ŠÁCHA, Pavel. Jak na cholesterol. In: *Celostnimediceina.cz* [online]. 2015 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: <https://www.celostnimediceina.cz/jak-na-cholesterol.htm>

[62] CHOLESTEROL A TRIGLYCERIDY. In: *Ikem.cz* [online]. Praha, 2016 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: https://www.ikem.cz/UserFiles/Image/1461587050CHOLESTEROL_A_TRIGLYCERIDY.pdf

[63] Antiepileptika. In: *Lekarske.slovniky* [online]. Praha: Maxdorf, 2019 [cit. 2019-06-03]. Dostupné z: <http://lekarske.slovniky.cz/pojem/antiepileptika>

[64] ROSKOVÁ, Lenka: Problematika hormonální antikoncepce u mladé generace. [Rigorózní práce] / Lenka Rosková – Katolická univerzita v Ružomberku. Teologická fakulta; Katedra sociální práce. - Školitelka: Mgr. Katarína Kotradyová, PhD. - Stupeň odborné kvalifikace: Doktor filozofie. - Ružomberok: TF, 2013. Počet s 111

[65] Karen A. KIDD, Michael J. PATERSON, Michael D. RENNIE, Cheryl L. PODEMSKI, Dave L. FINDLAY, Paul J. BLANCHFIELD and Karsten LIBER: Direct and indirect responses of a freshwater food web to a potent synthetic oestrogen. In: *Royalsocietypublishing* [online]. Royal Society, 2014, 19 November 2014 [cit. 2019-12-08]. Dostupné z: <https://royalsocietypublishing.org/doi/full/10.1098/rstb.2013.0578>

[66] SÄFHOLM, Moa, Anton RIBBENSTEDT, Jerker FICK a Cecilia BERG. Risks of hormonally active pharmaceuticals to amphibians: a growing concern regarding progestagens. In: *Royalsocietypublishing* [online]. Royal Society, 2014, 19 November 2014 [cit. 2019-12-08]. Dostupné z: <https://royalsocietypublishing.org/doi/full/10.1098/rstb.2013.0577>

[67] KÜSTER, Anette a Nicole ADLER. Pharmaceuticals in the environment: scientific evidence of risks and its regulation. In: *Royalsocietypublishing* [online]. Royal Society, 2014, 19 November 2014 [cit. 2019-12-08]. Dostupné z: <https://royalsocietypublishing.org/doi/full/10.1098/rstb.2013.0587>

[68] Antidepressiva a anxiolitika v léčbě neurotických poruch: Antidepressiva. In: *Www.cmhcd.cz* [online]. Praha: Centrum pro rozvoj péče o duševní zdraví, 2017 [cit. 2019-12-23]. Dostupné z: <http://www.cmhcd.cz/stopstigma/o-dusevnich-nemocech/neuroticke-poruchy/antidepressiva-a-anxiolitika-v-lecbe-neurotickych-p/>

[69] HEBERER, T.: Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals residues in the aquatic environment: a review of recent search data. *Toxicology letters*. 2002, vol. 131, pp. 5-12.

[70] JONES, O.A., LESTER, J.N., VOULVOULIS, N.: Pharmaceuticals: A threat to drinking water. *Trends in biotechnology*. 2005, vol. 23, pp 163-167.

[71] KLAVARIOTI, M., MANTZAVINOS, D., KASSINOS, D.: Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 2009, vol. 35, pp. 402-417.

[72] STACKALBERG, P.E., et al.: Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, 2007, vol. 2007, no. 377, pp. 255-272.

[73] LINDBERG, R., et al.: Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere*, 2004, vol. 57, pp. 1479-1488.

[74] CHA, J.M., YANG, S, CARLSON, K.H.: Trace antibiotics in surface water and urban wastewater using liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2006, vol. 1115, pp. 46-57.

[75] BABIĆ, S., et al.: Solid phase extraction and HPLC determination of veterinary pharmaceuticals in wastewater. *Talanta*, 2006, vol. 70, pp. 732-738.

[76] TERNES, T. A.: Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 2001, vol. 20, pp. 419-434.

[77] Ketoprofen k místní aplikaci - omezení rizika fotosenzitivních reakcí. In: [Http://www.sukl.cz/](http://www.sukl.cz/) [online]. Praha: SÚKL. Šrobárova 48, 2010 [cit. 2019-12-30]. Dostupné z: <http://www.sukl.cz/ketoprofen-k-mistni-aplikaci-omezeni-rizika-fotosenzitivnich>

[78] FENT, Karl, Anna A. WESTON a Daniel CAMINADA. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* [online]. 2006, 76(2), 122–159 [vid. 2018-05-03]. ISSN 0166-445X. Dostupné z: doi:10.1016/J.AQUATOX.2005.09.009

[79] WISE, R. Antimicrobial resistance: priorities for action. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* [online]. 2002, 49(4), 585–586 [vid. 2018-05-03]. ISSN 0305-7453. Dostupné z: doi:10.1093/jac/49.4.585

[80] Nesteroidní antiflogistikum. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2019 [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Nesteroidn%C3%AD_antiflogistikum

[81] Diklofenak. In: *Sukl* [online]. Praha, 2010 [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: <http://www.sukl.cz/diklofenak-kardiovaskularni-riziko-obdobne-jako-u-koxibu>

[82] Pasport látky diklofenak. In: *Hydro.chmi* [online]. Praha: ČHMÚ, 2020 [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: <http://hydro.chmi.cz/pasporty/pasport.php?seq=4720789&mf=10>

[83] WANG, Jianlong. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. In: *Researchgate* [online]. 2012 [cit. 2020-04-11]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/233272746_Advanced_Oxidation_Processes_for_Wastewater_Treatment_Formation_of_Hydroxyl_Radical_and_Application

[84] NICHOLAS, Nick. How To Choose The Appropriate Advanced Oxidation Process For Wastewater Treatment. In: *Wateronline* [online]. Genesis Water Technologies, 2019 [cit. 2020-04-11]. Dostupné z: <https://www.wateronline.com/doc/how-to-choose-the-appropriate-aop-process-for-wastewater-treatment-0001>

[85] THE PROBLEM OF PHARMACEUTICAL POLLUTION. In: *Eeb* [online]. Brusel: European Environmental Bureau, 2018 [cit. 2020-04-12]. Dostupné z: <https://eeb.org/the-problem-of-pharmaceutical-pollution/>

[86] BEEK, Tim aus der, Frank-Andreas WEBER, Axel BERGMANN, Silke HICKMANN, Ina EBERT, Arne HEIN a Anette KÜSTER. Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. In: *Setac.onlinelibrary.wiley* [online]. Wiley, 2015 [cit. 2020-04-12]. Dostupné z: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/etc.3339>

[87] BARCELO, Damia. *Waste Water Treatment and Reuse in the Mediterranean Region* [online]. Spain, 2011, 2011, 1-307 [cit. 2020-04-13]. DOI: 10.1007/978-3-642-18281-5. ISSN 1867-979X. Dostupné z: https://www.pseau.org/outils/ouvrages/springer_waste_water_treatment_and_reuse_in_the_mediterranean_region_2011.pdf

[88] SARACINO, Michela, Salvatore S. EMMI a Alberto ZANELLI. WATER REMEDIATION 2.0: ADVANCED OXIDATION PROCESSES. In: *Soc.chim* [online]. la chimica e l'industria, 2015 [cit. 2020-04-13]. Dostupné z: https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2015_5_18_ca.pdf

[89] GROTE, Bill. APPLICATION OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES (AOP) IN WATER TREATMENT. In: *Wioa.org* [online]. Australia, 2012 [cit. 2020-04-13]. Dostupné z: http://wioa.org.au/conference_papers/2012_qld/documents/Bill_Grote.pdf

[90] CARDENAS, José Antonio Garrido, Belén Esteban GARCÍA, Ana AGÜERA, José Antonio Sánchez PÉREZ a Francisco Manzano AGUGLIARO. Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. In: *Mdpi* [online]. Basel, 2019 [cit. 2020-04-13]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1660-4601/17/1/170/htm>

[91] Ověření a vyhodnocení technologií pro terciární dočištění komunálních odpadních vod. In: *Life2water* [online]. 2014 [cit. 2020-04-19]. Dostupné z: <http://www.life2water.cz/>

[92] Ozone decomposition. In: *Lenntech* [online]. Netherlands: Lenntech, 2020 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/library/ozone/decomposition/ozone-decomposition.htm>

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Vztah mezi kalovým indexem a rychlostí sedimentace [33]	27
Tab. 2 Typ aktivovaného kalu v závislosti na hodnotě kalového indexu [33].....	27
Tab. 3 Dodaná balení testovaných léčiv do ČR za roky 2012-2018 [14]	32
Tab. 4 Vliv teploty vzduchu na poločas rozpadu O ₃ [92]	43
Tab. 5 Vliv teploty vody na poločas rozpadu O ₃ [92]	44
Tab. 6 Koncentrace protizánětlivých nesteroidních látek v připravené syntetické vodě	59
Tab. 7 Dávka O ₃ a koncová koncentrace nesteroidních látek	59
Tab. 8 Procentuální odstranění léčiv při zvyšující se dávce ozonu.....	59
Tab. 9 Koncentrace protizánětlivých nesteroidních látek v připravené syntetické vodě	60
Tab. 10 Dávka O ₃ + UV a koncová koncentrace nesteroidních látek	60
Tab. 11 Procentuální odstranění léčiv při zvyšující se dávce ozonu + UV záření.....	60
Tab. 12 Koncentrace protizánětlivých nesteroidních látek v připravené syntetické vodě	62
Tab. 13 Dávka O ₃ + H ₂ O ₂ a koncová koncentrace nesteroidních látek.....	62
Tab. 14 Procentuální odstranění léčiv při zvyšující se dávce ozonu + peroxidu vodíku	62
Tab. 15 Koncentrace protizánětlivých nesteroidních látek v připravené syntetické vodě	64
Tab. 16 Dávka 5% roztoku H ₂ O ₂	64
Tab. 17 Procentuální odstranění léčiv při zvyšující se dávce peroxidu vodíku	64
Tab. 18 Koncentrace protizánětlivých nesteroidních látek v připravené syntetické vodě	65
Tab. 19 Dávka 5% roztoku H ₂ O ₂ + UV a koncová koncentrace nesteroidních látek	65
Tab. 20 Procentuální odstranění léčiv při zvyšující se dávce peroxidu vodíku + UV	65
Tab. 21 Koncentrace protizánětlivých nesteroidních látek v připravené syntetické vodě	67
Tab. 22 Koncová koncentrace nesteroidních látek.....	67
Tab. 23 Procentuální odstranění léčiv při použití UV lamp.....	67
Tab. 24 Tabulka s nastavením koncentrace O ₃ u prvního opakování měření	76
Tab. 25 Tabulka s nastavením koncentrace O ₃ u druhého opakování měření	76
Tab. 26 Tabulka s nastavením koncentrace O ₃ u třetího opakování měření	76
Tab. 27 Tabulka s nastavením koncentrace O ₃ u čtvrtého opakování měření	76
Tab. 28 Tabulka s nastavením koncentrace O ₃ u pátého opakování měření.....	76
Tab. 29 Souhrnná tabulka s nastavením koncentrace O ₃ u všech měření	77
Tab. 30 Tabulka s nastavením koncentrace O ₃ +UV u prvního opakování měření	79
Tab. 31 Tabulka s nastavením koncentrace O ₃ +UV u druhého opakování měření.....	79
Tab. 32 Tabulka s nastavením koncentrace O ₃ +UV u třetího opakování měření	79
Tab. 33 Tabulka s nastavením koncentrace O ₃ +UV u čtvrtého opakování měření	79

Tab. 34 Tabulka s nastavením koncentrace O_3+UV u pátého opakování měření.....	80
Tab. 35 Souhrnná tabulka s nastavením koncentrace O_3+UV u všech měření.....	80
Tab. 36 Tabulka s nastavením koncentrace $O_3+H_2O_2$ u prvního opakování měření.....	82
Tab. 37 Tabulka s nastavením koncentrace $O_3+H_2O_2$ u druhého opakování měření.....	83
Tab. 38 Tabulka s nastavením koncentrace $O_3+H_2O_2$ u třetího opakování měření.....	83
Tab. 39 Tabulka s nastavením koncentrace $O_3+H_2O_2$ u čtvrtého opakování měření.....	83
Tab. 40 Tabulka s nastavením koncentrace $O_3+H_2O_2$ u pátého opakování měření.....	83
Tab. 41 Souhrnná tabulka s nastavením koncentrace $O_3+H_2O_2$ u všech měření poměr $O_3:H_2O_2= 2:1$	84

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Snížení redistribuce léčiv v ekosystému [12]	17
Obr. 2 Koloběh farmak ve vodním ekosystému [34]	18
Obr. 3 Zastoupení lékových skupin v ekotoxikologických studiích (popsaných v 183 článcích publikovaných v letech 1996 až 2009) [35]	20
Obr. 4 Relativní zastoupení léčiv detekovaných v životním prostředí (data byla shromážděna ze 134 článků zveřejněných v letech 1997 až 2009) [35]	22
Obr. 5 Počet léčiv detekovaných v povrchové, podzemní nebo pitné vodě po celém světě (šedá-žádná data, tyrkysová 1-3, zelená 4-10, žlutá 11-30, oranžová 31-100, červená 101-200) [86]	24
Obr. 6 Automatický vzorkovač [55]	31
Obr. 7 Trend dodaných balení ibuprofenu a diklofenaku do ČR za roky 2012-2018 [14]	33
Obr. 8 Trend dodaných balení naproxenu a ketoprofenu do ČR za roky 2012-2018 [14]	33
Obr. 9 Chemický vzorec ibuprofenu [12]	34
Obr. 10 Chemický vzorec naproxenu [50]	35
Obr. 11 Chemický vzorec diklofenaku [82]	35
Obr. 12 Chemický vzorec ketoprofenu [41]	36
Obr. 13 Zastoupení zemí s největším počtem publikací o odpadních vodách a pokročilé oxidace [90] (světle modrá 51-100, modrá 101-300, tmavě modrá 301-500)	38
Obr. 14 Přehled oxidačních činidel používaných pro úpravu vody a jejich standardních oxidačně-redukční potenciálů E° při teplotě 25 °C [52]	40
Obr. 15 Přímý a boční injekční systém směšování ozonu a vody [30]	42
Obr. 16 Pohled na přímý injekční systém jednotky AOP	43
Obr. 17 Podrobné schéma jednotky AOP	52
Obr. 18 Čelní pohled na jednotku AOP umístěnou v hale vědeckého centra AdMaS	52
Obr. 19 Zadní pohled na jednotku AOP umístěnou v hale vědeckého centra AdMaS	53
Obr. 20 Pohled na řídicí skříň s generátorem ozonu, analyzátor a kyslíkovou láhev	53
Obr. 21 Pohled na UV lampy	54
Obr. 22 Pohled na nádrž peroxidu vodíku a membránového čerpadla	54
Obr. 23 Pohled na reakční nádrž a pH metr	55
Obr. 24 Pohled na destruktory přebytečného ozonu	55
Obr. 25 Pohled na velkokapacitní nádrž o objemu 1000 litrů a vírový průtokoměr s displejem	57
Obr. 26 Chemická banka s rozpuštěnými vybranými léčivy, které se aplikovali do velkokapacitní nádrže o objemu 1000 l	58
Obr. 27 Průběhy odstranění protizánětlivých nesteroidních látek pomocí zvyšující se dávky ozonu	59

Obr. 28 Průběhy odstranění protizánětlivých nesteroidních látek pomocí zvyšující se dávky ozonu a UV záření.....	61
Obr. 29 Průběhy odstranění protizánětlivých nesteroidních látek pomocí zvyšující se dávky ozonu a peroxidu vodíku.....	63
Obr. 30 Průběhy odstranění protizánětlivých nesteroidních látek pomocí zvyšující se dávky peroxidu vodíku.....	64
Obr. 31 Průběhy odstranění protizánětlivých nesteroidních látek pomocí zvyšující se dávky peroxidu vodíku + UV záření.....	66
Obr. 32 Odstranění protizánětlivých nesteroidních látek pomocí UV záření	67
Obr. 33 ČOV Brno - Modřice [54].....	69
Obr. 34 Pohled na naloženou jednotku AOP na dvounápravovém přívěsu v hale P4 Vědeckého centra AdMaS.....	70
Obr. 35 Příjezd s jednotkou na ČOV Modřice	70
Obr. 36 Konečné umístění a ukotvení přívěsu pomocí ocelových lan a kotvicích prvků z důvodu stability	71
Obr. 37 Pohled na jednotku AOP uvnitř přívěsu	71
Obr. 38 Jednotka AOP během testování	72
Obr. 39 Odebírání odpadní vody před začátkem pokusu z nádrže u objektu chlorovny	73
Obr. 40 Odebírání odpadní vody na odtoku z jednotky AOP zpět do nádrže.....	73
Obr. 41 Display s hodnotou koncentrace ozonu v plynu	75
Obr. 42 Display a otočné ovládání nastavení výkonu ozonizátoru	75
Obr. 43 Průběhy odstranění diklofenaku pomocí zvyšující se dávky ozonu	77
Obr. 44 Průběhy odstranění ibuprofenu pomocí zvyšující se dávky ozonu.....	78
Obr. 45 Průběhy odstranění diklofenaku pomocí zvyšující se dávky ozonu + UV	80
Obr. 46 Průběhy odstranění ibuprofenu pomocí zvyšující se dávky ozonu + UV.....	81
Obr. 47 Průběhy odstranění diklofenaku pomocí zvyšující se dávky ozonu + H ₂ O ₂	84
Obr. 48 Průběhy odstranění ibuprofenu pomocí zvyšující se dávky ozonu + H ₂ O ₂	85

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AOP	advanced oxidation processes
NSAID	nesteroidní protizánětlivá léčiva
PPCPs	farmaka (léčiva) a produkty pro osobní péči
ČOV	čistírna odpadních vod
SÚKL	Státní ústav pro kontrolu léčiv
GAU	granulované aktivní uhlí
OSN	Organizace spojených národů
EU	Evropská Unie
WHO	Světová zdravotnická organizace
EO	Ekvivalentních obyvatel

SUMMARY

The aim of the dissertation work, which calculated the removal of selected drugs from wastewater by oxidation processes, was met. Within this objective, the following can be stated:

- In the dissertation thesis I focused on the possibility of removing selected types of drugs using advanced oxidation processes. The selected type of drugs were therapeutic non-steroidal anti-inflammatory drugs, specifically ibuprofen, naproxen, diclofenac and ketoprofen. These drugs were chosen with regard to the fact that these are most prescribed and most used drugs, and their consumption in the Czech Republic counts on hundreds of thousands to millions of packages per year;
- I executed two phases of AOP (Advanced Oxidation Process) testing. The first phase of testing took place at the AdMaS Science Center, in order to test per unit efficiency on synthetic waters. I used drinking water, which I contaminated by selected types of drugs. In the first phase of testing, I demonstrated the following combinations of advanced oxidation processes: O_3 ; UV; H_2O_2 ; $O_3 + UV$; $H_2O_2 + UV$; $O_3 + H_2O_2$. Unit was then completed by other important parts.
- The second phase of AOP unit testing took place at the WWTP Brno Modřice, where it is possible to test the unit on real wastewater. One of them is wastewater at the outflow from WWTP Brno Modřice. The second phase of testing was carried out on the basis of my experience from the first testing. Additional search engine and components to optimize testing of advanced oxidation processes were added based on the results of the first testing. The optimization consisted of selecting only three combinations for testing the removal of drugs from wastewater. The combinations used were O_3 ; $O_3 + UV$; $O_3 + H_2O_2$. Real wastewater was pumped through a submersible sewage pump into 1000 l plastic large-capacity storage tanks, which I acquired as part of the unit for its possible operation. From there the water was injected into the system via AOP pump. Before discharging the test wastewater back into the tank, samples were taken for subsequent analysis.