



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING

MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ SYSTÉMU REVERZNÍ OSMÓZY PRO DETEKCI ESTROGENŮ VE VODĚ

MATHEMATIC MODELLING OF REVERSE OSMOSIS SYSTEM DESIGN FOR DETECTION OF ESTROGENS
IN WATER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Siegel

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. Mgr. Michal Bittner, Ph.D.

BRNO 2017

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Biomedicínské a ekologické inženýrství**

Ústav biomedicínského inženýrství

Student: Bc. Jan Siegel

ID: 147513

Ročník: 2

Akademický rok: 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Matematické modelování systému reverzní osmózy pro detekci estrogenů ve vodě

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1) Proveďte literární rešerži aktuálních postupů odstraňování a případně i zakoncentrování estrogenních hormonů ve vodě (např. povrchové či odpadní). 2) Proveďte obecnou charakterizaci membránových separačních technik, detailněji pak techniky na principu reverzní osmózy a nanofiltrace. 3) Proveďte charakterizaci membránových separačních procesů pomocí základních matematických modelů. 4) Vytvořte matematický model experimentálního membránového separačního systému s reverzně osmotickou membránou typu DOW FILMTEC TW30-1812-75. 5) Proveďte modelování rejeckce estrogenních hormonů v systému s membránou DOW FILMTEC TW30-1812-75. 6) Dosažené výsledky diskutujte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

- 1) JAMAL, K.; KHAN, M. A.; KAMIL, M. Mathematical modeling of reverse osmosis systems. *Desalination*, 2004, 160.1: 29-42.
- 2) KOMAL, Mehta P.; PATEL, A. S. Reverse osmosis design with hydranautics design software for industrial waste water reuse. *Journal of Environmental Research and Development*, 2014, 9.2: 421.
- 3) LIU, Min; LAI, Edward PC; YANG, Yu. Removal of 17 β -estradiol by nylon filter membrane: adsorption kinetics and thermodynamics. *Int. J. Res. Rev. Appl. Sci.*, 2012, 11.1: 67-73.

Termín zadání: 6.2.2017

Termín odevzdání: 19.5.2017

Vedoucí práce: RNDr. Mgr. Michal Bittner, Ph.D.

Konzultant: Ing. Martin Mézl

prof. Ing. Ivo Provazník, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Estrogenní sloučeniny jsou podskupinou environmentálních polutantů s názvem endokrinní disruptory. Jedná se o širokou skupinu látek, schopných narušovat hormonální rovnováhu organismu a ovlivňovat jeho reprodukční, vývojové a behaviorální funkce. V životním prostředí se vyskytují ve velmi malých koncentracích (ng/l). To činí jejich detekci a odstranění značně problematické. Experimentální zařízení vyvíjené v Centru pro výzkum toxických látek v prostředí (RECETOX) využívá principu reverzní osmózy (RO) pro zakoncentrování stopových množství mikropolutantů (např. estrogenu) s cílem snížení detekčního limitu analytických metod. RO se zdá být nadějnou alternativou k doposud běžně používaným metodám, které jsou časově i finančně náročné.

Cílem diplomové práce bylo vytvořit matematický model RO, který by popisoval průběh zakoncentrování estrogenu a mohl tak přispět k optimalizaci experimentálního zařízení.

Matematický model byl vytvořen v prostředí MATLAB-simulink a jeho funkčnost byla ověřena srovnáním s třinácti experimentálními výsledky. Testovací vzorky byly pitná voda, roztoky NaCl o koncentracích 0,002–2 g/l a vodný roztok 17 α -ethinylestradiolu o koncentraci 25 ng/l. Při srovnání výsledků zakoncentrování roztoků NaCl na deskové RO-membráně byla odchylka matematického modelu a experimentálních dat 0,9–4,9 %. Analogické srovnání modelovaného a experimentálního zakoncentrování estrogenu ukázalo odchylku 3,6 %. Srovnání modelovaného a experimentálního zakoncentrování roztoků NaCl na vinuté RO-membráně ukázalo odchylku 5,9–8,7 %.

Doposud byla při výpočtu výtěžnosti zakoncentrování používána jako teoretická (referenční) hodnota poměr objemu retentátu na začátku a na konci procesu. Z výsledků diskutovaných v diplomové práci se však tento postup jeví jako nepřesný, a přesnějšího výpočtu výtěžnosti by bylo dosaženo za použití teoretické hodnoty zakoncentrování získané navrženým matematickým modelem. Pro zvýšení spolehlivosti výsledků však bude třeba provést experimentální zakoncentrování dalších estrogenu, a také zjistit příčiny odchylek modelovaných a experimentálních hodnot objemů retentátu na konci zakoncentrování.

KLÍČOVÁ SLOVA

Endokrinní disruptory, estrogeny, reverzní osmóza, matematické modelování, výtěžnost zakoncentrování.

ABSTRACT

Estrogen compounds are a subgroup of the environmental pollutants named Endocrine Disrupting Chemicals. It is a large group of chemicals which are capable of causing hormonal imbalance of an organism and affecting its reproductive, developmental or behavioral functions. In the environment, they are found in very low concentrations (below ng/l). This makes their detection and elimination highly problematic. The Research Centre for Toxic Compounds in the Environment (RECETOX) has been developing an experimental device which employs reverse osmosis (RO) to concentrate the trace amounts of micropollutants (e.g. estrogens). The aim is to lower the detection limit of subsequent analytical methods. RO seems to be a promising alternative to commonly used methods which are more time consuming and costly.

The aim of this thesis is to create a mathematical model of RO, which would describe the process of estrogen concentration and therefore could contribute to the optimization of experimental device.

The mathematical model was created in MATLAB-simulink and verified by comparison to thirteen experimental results. The solutions used to test the model were NaCl at 0.002–2 g/l and drinking water with 17 α -ethinylestradiol of 25 ng/l. In order to concentrate the retentate on a flat-sheet RO membrane the model achieves a mean relative error in the range of 0.9–4.9 % for NaCl and drinking water. For the concentration of estrogens the deflection is 3.6 %. Comparing the model and experimental concentration of NaCl on a spiral wound RO-membrane, the deviation is in the range of 5.9–8.7 %.

So far, ratio of retentate volume from the beginning to the end of the process has been used to determine the process recovery. However, due to the results obtained in the thesis, this approach appears inaccurate. A more accurate recovery would likely be achieved by using the theoretical concentration value obtained by the proposed mathematical model. However, to increase reliability, the further measurements with estrogens are needed, and also to determine the causes of deflection of model and experimental retentate volume values at the end of the concentration

KEYWORDS

Endocrine disrupting chemicals, estrogens, reverse osmosis, mathematical model, recovery.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

SIEGEL, J. *Matematické modelování systému reverzní osmózy pro detekci estrogenů ve vodě*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 101s. Diplomová práce. Vedoucí práce: RNDr. Mgr. Michal Bittner, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tuto diplomovou práci na téma matematické modelování systému reverzní osmózy pro detekci estrogenů ve vodě jsem vypracoval samostatně, pod vedením vedoucího, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

V první řadě bych rád poděkoval svému vedoucímu RNDr. Mgr. Michalu Bittnerovi, Ph.D. za jeho osobní a podporující přístup, věnovaný čas a poskytnutou odbornou pomoc. Poděkování patří také Bc. Barboře Taszkové, Mgr. Chimi Wangmo a Mgr. Aleně Otoupalíkové za provedení analýzy estrogeních vzorků. Dále bych rád poděkoval Ing. Martinu Mézlovi, za ochotný přístup a rady v oblasti matematického modelování. Na závěr děkuji také Ing. Jiřímu Cuhorkovi z Univerzity Pardubice, který v zásadních momentech přispěl svoji odborností v oblasti membránové filtrace.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

Obsah	5
Seznam obrázků	9
Seznam tabulek	10
Seznam grafů	11
Úvod	13
Teoretická část	14
1 Endokrinní disruptory	14
1.1 Následky endokrinní disrupce	14
1.1.1 Vliv na reprodukční systém	14
1.1.2 Riziko vzniku rakoviny prsu	15
1.1.3 Narušení poměru samců a samic v životním prostředí	15
1.1.4 Poruchy metabolismu	15
1.1.5 Pokles populací a snižování biodiverzity	16
1.2 Zdroje EDC	16
1.3 Estrogenní sloučeniny	17
2 Proces detekce estrogenů	20
2.1 Extrakce ze vzorku	20
2.1.1 Požadavky na techniky extrakce	20
2.1.2 Extrakce na tuhou fázi (SPE)	20
2.1.3 Extrakce s využitím reverzní osmózy	21
2.2 Metody detekce estrogenů	22
2.2.1 Biologické metody detekce estrogenů	22
2.2.2 Chemické metody detekce	23

3	Metody odstranění estrogenů z vody	25
3.1	Sorpce na aktivovaný kal	25
3.2	Sorpce na aktivní uhlí	26
3.3	Pokročilé oxidační procesy (AOP)	26
3.4	Tlaková membránová filtrace a reverzní osmóza	26
4	Reverzní osmóza	28
4.1	Princip reverzní osmózy	28
4.2	Membrána pro RO	30
4.3	Důležité veličiny systému RO	31
5	Experimentální zařízení pro zakoncentrování estrogenů	33
5.1	Blokové schéma a popis funkce experimentálního zařízení	33
5.2	Volitelné parametry zařízení a vstupního vzorku	34
	Praktická část	36
6	Matematické modelování reverzní osmózy	36
6.1	Model rozpuštění-difuze	36
6.1.1	Popis materiálové bilance ve vstupním zásobníku	37
6.1.2	Propojení materiálové bilance ve vstupním zásobníku s modelem rozpuštění-difuze	38
6.2	Vytvoření modelu a ověření funkce.....	40
7	Optimalizace modelu	43
7.1	Úpravy modelu	43
7.1.1	Koeficient osmotického tlaku	43
7.1.2	Blok řízení a ukončení simulace	44
7.1.3	Teplotní korekční faktor	45
7.1.4	Určení a popis modelových parametrů	46
7.1.5	Faktor zakoncentrování.....	48
7.2	Měření testovacích dat a ověření funkce	50

7.2.1	Desková membrána – NaCl 2 g/l.....	52
7.2.2	Desková membrána – NaCl 0,2 g/l.....	54
7.2.3	Desková membrána – TDS, pitná voda	56
7.2.4	Vinutá membrána NaCl – 2g/l.....	59
7.2.5	Vinutá membrána NaCl – 0,2 g/l,	60
7.2.6	Vinutá membrána – NaCl 0,02 g/l.....	61
7.2.7	Vinutá membrána – NaCl 0,002 g/l.....	62
7.2.8	Vývoj koncentrace solutů v permeátu	63
8	modelování průběhu zakoncentrování estrogenů	67
8.1	Úpravy modelu	67
8.1.1	Výpočet průběhu koncentrace ES.....	67
8.1.2	Modifikované vstupní parametry pro ES.....	68
8.2	Měření testovacích dat a dosahované výsledky	68
8.2.1	Zakoncentrování EE2 25 ng/l	69
8.2.2	Zakoncentrování dalších estrogenů	73
	Diskuze	77
9	Závěr	81
	Literatura	83
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	90
	Seznam příloh	93
A	Výsledky měření testovacích dat pro NaCl a TDS	94
A.1	Desková membrána – NaCl 2 g/l.....	94
A.2	Desková membrána – NaCl 0,2g/l.....	95
A.3	Desková membrána – TDS (s EE2 25 ng/l).....	96
A.4	Desková membrána – TDS (s EE2 75 ng/l).....	96
A.5	Vinutá membrána – NaCl 2g/l.....	97

A.6	Vinutá membrána – NaCl 0,2g/l.....	98
A.7	Vinutá membrána – NaCl 0,02g/l.....	98
A.8	Vinutá membrána – NaCl 0,002g/l.....	99
B	Výsledky měření testovacích dat pro estrogény	100
B.1	Desková membrána – EE2 25 ng/l ve vodě.....	100
B.2	Estrogenní sloučeniny, výsledky podle Wangmo et al.	100
C	Výpočet permeability solutů – Bs	101

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Zjednodušený diagram vstupu estrogenních sloučenin do životního prostředí (Wise et al., 2011).	18
Obr. 2: Princip osmózy (Lanxess, 2013).	28
Obr. 3: Princip RO (Lanxess, 2013).	29
Obr. 4: Princip režimu cross-flow (vlevo) a režimu dead-end (vpravo) (Hussgroup, 2016).	29
Obr. 5: Složení membrány pro RO k desalinizace mořské vody (Lanxess, 2013).	30
Obr. 6: Vinutá konfigurace RO elementu (Lanxess, 2013).	30
Obr. 7: Experimentální zařízení v laboratorních podmínkách.	33
Obr. 8 Blokové schéma experimentálního zařízení (Bittner et al., 2016).	34
Obr. 9 Vliv velikosti vstupního tlaku na průtok přes membránu (vlevo) a rejekci solí (vpravo) (Dow Filmtec TM , 1969a).	34
Obr. 10: Vliv velikosti teploty na průtok přes membránu (vlevo) a rejekci solí (vpravo) (Dow Filmtec TM , 1969a).	35
Obr. 11: Vliv vstupní koncentrace na průtok přes membránu (vlevo) a rejekci solí (vpravo) (Dow Filmtec TM , 1969a).	35
Obr. 12: Uzavřená smyčka RO pro zakoncentrování retentátu (Slater a Brooks, 2006).	37
Obr. 13: Výpočet modelových konstant.	40
Obr. 14 Výpočet koncentrace retentátu.	41
Obr. 15 Průběh zakoncentrování podle Jamal et al. (2004).	42
Obr. 16: Průběh intenzity průtoku rozpouštědla přes membránu podle Jamal et al. (2004).	42
Obr. 17: Blok pro výpočet osmotického koeficientu g v závislosti na koncentraci retentátu.	43
Obr. 18: Blok řízení a ukončení simulace.	45
Obr. 19: Měření časového průběhu zakoncentrování retentátu s NaCl.	52
Obr. 20: Blok pro výpočet koncentrace ES v čase.	68
Obr. 21: Měření časového průběhu zakoncentrování retentátu s vodním roztokem EE2.	69

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Přehled skupin endokrinních disruptorů, příklady zástupců a použití (Bergman et al., 2012).	17
Tabulka 2: Koncentrace estrogenů ve vodě v ng/l (Aris et al., 2014).	18
Tabulka 3: Vstupní parametry modelu pro ověření funkce.	41
Tabulka 4: Výsledky měření intenzity průtoku rozpouštědla pro různé hodnoty tlaku (Wangmo a Bittner, 2016).	46
Tabulka 5: Srovnání modelovaných a experimentálních dat pro zakoncentrování solutů NaCl a TDS na deskové a vinuté membráně.	51
Tabulka 6: Vstupní parametry měření a simulace na deskové membráně (NaCl 2 g/l). ..	52
Tabulka 7: Vstupní parametry měření a simulace na deskové membráně (NaCl 0,2 g/l).	55
Tabulka 8: Vstupní parametry měření a simulace na deskové membráně (TDS – pitná voda).	56
Tabulka 9: Modifikované vstupní parametry pro měření TDS vody s vyšší koncentrací EE2.....	58
Tabulka 10: Vstupní parametry měření na vinuté membráně (NaCl 2 g/l).	59
Tabulka 11: Vstupní parametry měření na vinuté membráně (NaCl 0,2 g/l).	60
Tabulka 12 Vstupní parametry měření na vinuté membráně (NaCl 0,02 g/l).	61
Tabulka 13: Vstupní parametry měření na vinuté membráně (NaCl 0,002 g/l).	62
Tabulka 14: Srovnání modelovaných a experimentálních dat pro zakoncentrování estrogenů na deskové membráně.	69
Tabulka 15: Vstupní parametry měření a simulace zakoncentrování 25 ng/l EE2.....	70
Tabulka 16: Vstupní parametry měření a simulace zakoncentrování ES podle Wangmo et al. (2017).	73

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: Modelovaný průběh zakoncentrování	42
Graf 2: Modelovaný průběh intenzity průtoku rozpouštědla přes membránu	42
Graf 3: Vývoj objemu retentátu bez kontroly ukončení simulace.	44
Graf 4: Určení permeability deskové membrány pro destilovanou vodu.	46
Graf 5: Určení permeability deskové membrány pro NaCl a TDS.	47
Graf 6: Srovnání teoretického faktoru zakoncentrování a faktoru zakoncentrování pro TDS a estrogény na konci simulace.	48
Graf 7: Srovnání teoretického faktoru zakoncentrování a změřeného faktoru zakoncentrování pro TDS a estrogény do 6 h simulace.	49
Graf 8: Vývoj objemu retentátu v čase.	49
Graf 9: Průběh koncentrace TDS a EE2.	50
Graf 10: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování retentátu na deskové membráně (NaCl 2g/l).	53
Graf 11: Srovnání modelovaného a změřeného vývoje objemu permeátu v čase (NaCl 2 g/l).	54
Graf 12: návratnost NaCl při simulaci pro NaCl 2g/l.	54
Graf 13: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování retentátu na deskové membráně (NaCl 0.2g/l).	55
Graf 14: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování TDS v retentátu na deskové membráně (kohoutková voda s 25 ng/l EE2).	57
Graf 15: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování TDS v retentátu na deskové membráně (kohoutková voda s 75 ng/l EE2).	58
Graf 16: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování retentátu (NaCl 2g/l).	59
Graf 17: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování retentátu (NaCl 0,2g/l).	60
Graf 18: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování retentátu	62

Graf 19: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování retentátu	63
Graf 20: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu koncentrace permeátu na deskové membráně (NaCl 2 g/l).	64
Graf 21: Návratnost NaCl v experimentu: desková membrána NaCl 2 g/l.	64
Graf 22: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu koncentrace permeátu na deskové membráně (NaCl – 0,2 g/l).	65
Graf 23 Návratnost NaCl v experimentu: desková membrána NaCl 0,2 g/l.	65
Graf 24: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu koncentrace v permeátu na deskové membráně (TDS).	66
Graf 25: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování EE2 v retentátu.....	71
Graf 26 Teoretický průběh koncentrace EE2 v permeátu ($B_{sEE2} = 0,17 \cdot 10^{-9} \text{ m/h}$).	71
Graf 27: Simulace pro zakoncentrování EE2 na objem 300 ml z 1 l.....	72
Graf 28: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování TDS v retentátu.....	72
Graf 29: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování TDS v permeátu.....	73
Graf 30: Modelování koncentrace estrogenních sloučenin podle Wangmo et al. (2017).	74
Graf 31: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování E2 podle (Wangmo et al., 2017).	75
Graf 32: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování EE2 podle (Wangmo et al., 2017).	75
Graf 33: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování E1 podle (Wangmo et al., 2017)	76
Graf 34: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování E2 podle (Wangmo et al., 2017).	76

ÚVOD

V životním prostředí je přítomno velké množství přírodních i syntetických látek, které mohou ovlivňovat endokrinní systém a být pro organismy toxické již při velmi nízkých koncentracích (jednotky ng/l). Tyto látky se nazývají endokrinní disruptory. Nejvýznamnější podskupinou jsou estrogenní sloučeniny, přítomné zejména v akvatickém prostředí. Jsou to látky endogenního (estrogenní hormony) nebo exogenního původu (fytoestrogeny, xenoestrogeny, mykoestrogeny, atd.). Navzájem se liší svoji estrogenitou, tj. schopností aktivovat estrogenní receptor. Tyto látky mohou ovlivňovat reprodukční a vývojové funkce, a způsobovat tak maligní nebo metabolická onemocnění. Působením na reprodukci a vývoj jedinců mohou ovlivnit celé populace a tím i celý ekosystém.

V čistírnách odpadních vod nelze tyto látky plně odstranit, a proto je nutné jejich hladinu v životním prostředí sledovat a vyvíjet nové metody k jejich odstranění. Problémem detekce je jejich nízká koncentrace (jednotky ng/l) ve vodním prostředí, která je často pod detekčním limitem analytických metod. Z toho důvodu je nezbytné vzorky estrogenních sloučenin vhodně zakoncentrovat. V současné době nejpoužívanější metodou je extrakce na tuhou fázi, která je však spojena s jistými nevýhodami (nákladnost, časová náročnost, změna charakteru vzorku).

V Centru pro výzkum toxických látek v prostředí je vyvíjeno experimentální zařízení pro zakoncentrování environmentálních vzorků s využitím reverzní osmózy. Prozatím se toto zařízení jeví jako nadějná varianta k doposud používaným metodám. Běžně se reverzní osmóza využívá k odsolování mořské vody, získávání čisté vody v laboratořích nebo k zakoncentrování mléčných produktů a ovocných šťáv. Zařízení je ve fázi vývoje a současným cílem je najít určitý faktor, který by dokázal predikovat případné ztráty analytu a s jistotou tak určit konečný faktor zakoncentrování.

K tomuto účelu by mohl přispět matematický model, který je předmětem této diplomové práce. Cílem práce je vytvořit matematický model, který by co možná nejpřesněji popisoval průběh zakoncentrování estrogenních sloučenin v experimentálním zařízení. Takto vytvořený model by mohl sloužit k výpočtu teoretického (referenčního) faktoru zakoncentrování pro následné určení výtěžnosti metody.

TEORETICKÁ ČÁST

1 ENDOKRINNÍ DISRUPTORY

Evropská komise (1999) definovala endokrinní disruptory (EDC – endocrine disrupting chemicals) jako: *Exogenní látky nebo směsi, které mají potenciální schopnost způsobit endokrinní disrupci u zasaženého organismu, jeho potomků nebo subpopulací* (Brogan & Partners, 1998).

Endokrinní disrupci lze tedy chápat jako narušení hormonální rovnováhy organismu s možnými následky pro celkovou homeostázu, reprodukční, vývojové a behaviorální funkce (Bergman et al., 2012). Mluvíme tedy o antropogenních i přírodních látkách, které přímo nebo nepřímo ovlivňují endokrinní systém. Ten je řízen malými koncentracemi endogenních hormonů (jednotky až desítky ng/l), a proto i velmi malá koncentrace EDC, může ovlivnit hormonální řízení organismu (Bergman et al., 2012; Rokyta, 2000).

1.1 Následky endokrinní disrupce

V oficiálním vyjádření Světové zdravotnické organizace (WHO – World Health Organization) (Bergman et al., 2012) je popsáno mnoho specifických účinků EDC na člověka a životní prostředí. Pro ilustraci byly vybrány některé z nich.

1.1.1 Vliv na reprodukční systém

Diethylstilbestrol (DES) je farmaceutický endokrinní disruptor používaný v letech 1940–1970 k prevenci těhotenských komplikací pro ženy v rizikovém těhotenství. Později se ukázala spojitost mezi benigními poruchami reprodukčního systému u 90 % dcer, jejichž matky užívaly během těhotenství DES (Bergman et al., 2012).

Podle výzkumu na krysích samcích, který byl proveden Pan et al. (2008), fytoestrogen daidzein zvyšuje hladinu plasmatického testosteronu a ovlivňuje tak funkci erekce. U krysích samic naopak daidzein snižují hladinu estradiolu a progesteronu v séru (Awoniyi et al., 1998).

Jobling et al. (2002) pozorovali ve znečištěných oblastech vody nahrazení samčích pohlavních znaků u samců samičími znaky a naopak. Podle Harris et al. (2011) je tento jev feminizace rybích samců více patrný ve vodách s vyšší koncentrací estrogenů.

1.1.2 Riziko vzniku rakoviny prsu

Přírodní i terapeutické estrogény, podle Travis a Key (2003), zvyšují riziko vzniku rakoviny prsu.

Po analýze širokého spektra hormonálních léků pro substituční hormonální terapii (HRT – hormonal replacement therapeutics), kterou provedl Greiser (2005) (Greiser et al., 2005), byl vyvozen závěr jednoznačného propojení mezi HRT a vznikem rakoviny prsu. I proto řadí Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC – International Agency for Research on Cancer) HRT do kategorie 1 – prokázané karcinogeny (IARC, 2012).

Ve studii UK Million Women Study (Beral et al., 2003) bylo prokázáno, že všechny formy HRT zvyšují riziko vzniku rakoviny prsu. Za poslední desetiletí je ve Velké Británii pozorován nárůst incidence o 15 000 případů ročně. Odhaduje se, že asi 2 000 z toho jsou důsledkem HRT (Beral et al., 2003).

1.1.3 Narušení poměru samců a samic v životním prostředí

Zatím nebyl objeven přímý vliv EDC na změny poměru narozených chlapců a dívek u lidské populace (Bergman et al., 2012).

Oproti tomu studie prováděné na rybách (dánio pruhované, medaka japonská) ukazuje jejich vysokou citlivost, vůči expozici EDC na změnách v jejich pohlavní diferenciaci. Při koncentraci 14 ng/l 17 β -estradiolu ve sledovaném vzorku došlo k nárůstu poměru samic k samcům ze 42 % na 75 % (Holbech et al., 2006). V případě 17-ethinylestradiolu (EE2, součást antikoncepčních léků) již při koncentraci 10 ng/l došlo k diferenciaci všech ryb v kontrolním vzorku na samice (Holbech et al., 2006).

1.1.4 Poruchy metabolismu

Některé EDC (např. Bisfenol A, ftaláty, dioxin, DDT) jsou spojovány se vznikem metabolických poruch jako diabetes mellitus (1. i 2. typu), metabolický syndrom nebo obezita (Bergman et al., 2012). Například studie od Lee et al. (2006) hovoří o 37,7x větším riziku vzniku diabetu 2. typu u lidí, kteří byly vystaveni expozici látkami perzistentních organických polutantů (POP – persistent organic pollutants).

1.1.5 Pokles populací a snižování biodiverzity

Asi dva nejvýznamnější důkazy vlivu EDC na pokles populací je případ Tributylcínu (TBT) a Dichlordifenyltrichloretanu (DDT).

TBT byl v 90. letech používán na lodní konstrukce za účelem snížení koroze a usazování vodních organismů (měkkýšů, bakterií, řas) na povrchu lodí (Ministerstvo životního prostředí, 2016). TBT je částečně rozpustný ve vodě (Ministerstvo životního prostředí, 2016). V laboratorních testech, které provedl C. Alzieu (Alzieu, 2000) bylo zjištěno ovlivnění reprodukce mlžů při koncentraci od 20 ng/l TBT. Při koncentraci blízké 1 ng/l TBT bylo možné pozorovat rozvoj samičích pohlavních orgánů u samic mořských plžů.

Druhá zmíněná situace se týká používání insekticidu DDT v letech 1945–1972. Jako první na situaci upozornila Carson (1962) v knize *Silent spring*. V tucích hlodavců docházelo k bioakumulaci¹ DDT. V těle dravců, kteří se hlodavci živí, se po pozření kořisti několikanásobně zvýšila koncentrace DDT. To vedlo ke snížení plodnosti, oslabení skořápky vajec, vývojovým vadám mláďat a postupnému vymírání druhů. V dlouhodobém experimentu, který provedli Kidd et al. (2007) byl pozorován pokles populace střevle potoční v návaznosti na kontaminaci vody ethinylestradiolem (EE2) koncentrací jednotek ng/l.

1.2 Zdroje EDC

Stovky chemikálií antropogenního i přírodního původu jsou považovány za endokrinní deskriptory. Lze je klasifikovat do dvanácti skupin. Jednotlivé příklady se liší svou schopností bioakumulace, bioobohacováním² a perzistencí³ (Bergman et al., 2012).

Všichni živočichové jsou vystaveni vlivu velkého počtu nejrůznější EDC. Jejich koncentrace v organismu závisí na faktorech environmentálních i socioekonomických. Dnes již mnoho látek, které byly v minulosti běžně používané, nejsou dostupné a byly nahrazeny jinými (např. POP, TBT, DES atd.) (Bergman et al., 2012). Tabulka 1 uvádí přehled základních skupin EDC, jejich příklady a použití.

¹ Schopnost ukládat se v organismu.

² Schopnost kumulovat se v potravním řetězci (např. těžké kovy).

³ Schopnost setrvat v aktivní formě v životním prostředí (např. POP).

Tabulka 1: Přehled skupin endokrinních disruptorů, příklady zástupců a použití (Bergman et al., 2012).

Skupina	Příklad	Použití
Persistentní organické polutanty (POP)	PCB, DDT, PFOS	izolační látky, pesticidy ⁴ , polovodiče
Persistentní a bioakumulativní chemikálie	HBCDD	zpomalovače hoření
Změkčovadla a další aditiva	Ftaláty, Trifenyl fosfát	měkké plasty, zdravotní materiál, hračky
Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH)	Benzo[a]pyren	-
Halogenfenoly (HPC)	Triclosan	kosmetika, odpadkové pytle
Fenoly	BPA (Bisfenol A)	krabičky na jídlo, PVC plast
Pesticidy	Atrazin, Vinklozolin	herbicid ⁵
Organokovové sloučeniny	TBT, Methylrtuť	barva na lodní konstrukce
Fytoestrogeny	Isoflavon	zmírnění příznaků při menopauze
Farmaceutické a kosmetické produkty	Ethinylestradiol (EE2)	HRT, kontraceptiva, antibiotika, další léky
Endogenní hormony	Estron (E1), 17β-Estradiol (E2), Estriol (E3), testosteron	fyziologické hormony savců

1.3 Estrogenní sloučeniny

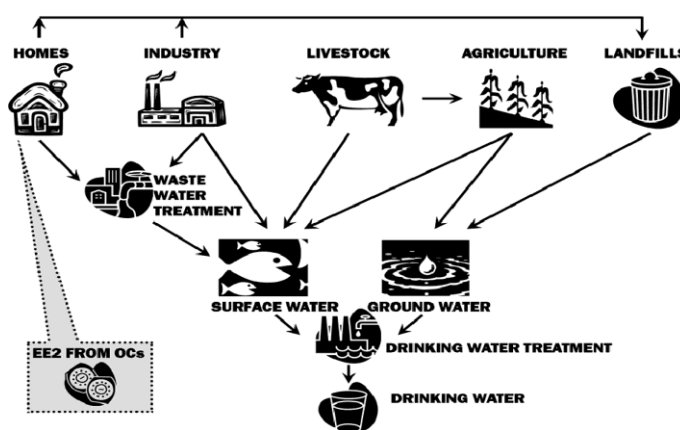
Estrogenní sloučeniny (ES) jsou podskupinou endokrinních disruptorů (Bergman et al., 2013). Jedná se o látky endogenního (estrogenní hormony) a exogenního původu (fytoestrogeny, xenoestrogeny, farmaka atd.) (Casals-Casas a Desvergne, 2011). Tyto látky jsou definovány svou estrogenitou, tedy schopností aktivovat estrogenní receptor a ovlivňovat regulační funkci hormonálního systému (Bergman et al., 2012; D'Ascenzo et al., 2003). Ze všech EDC jsou právě ES nejvýznamnější polutanty životního

⁴ Obecný název pro látky určené k hubení škodlivých rostlin a živočichů.

⁵ Označení látek pro ničení plevelu.

prostředí. Důvodem je jejich zvýšený výskyt ve srovnání s ostatními EDC (Aris et al., 2014; Auriol et al., 2006).

Největší estrogenní potenciál⁶ mezi ES mají tyto estrogeny: **estron (E1)**, **estradiol (E2)**, **estriol (E3)**, **ethinylestradiol (EE2)** (Aris et al., 2014; Cui et al., 2006). Jsou vylučovány močí lidí, hospodářského dobytka a dalších savců (Johnson a Williams, 2004). Do životního prostředí se dostávají převážně odpadními vodami (Obr. 1) (Wise et al., 2011). V čistírnách odpadních vod nelze tyto látky plně odstranit (Čechová, 2012).



Obr. 1: Zjednodušený diagram vstupu estrogenních sloučenin do životního prostředí (Wise et al., 2011).

Tabulka 2 zobrazuje koncentrace vybraných ES ve vodách v různých oblastech světa. Dovolená mezní koncentrace pro EE2 ve vodě je 0,002 ng/l (Aris et al., 2014) (detekční limit je 0,2 ng/l).

Tabulka 2: Koncentrace estrogenů ve vodě v ng/l (Aris et al., 2014).

Oblast	E1	E2	E3	EE2
oblast Jižní Florida, USA	0,7–1,20	0,56–0,83	–	3,01–4,67
město Hamadam, Iran	2,00–9,00	3,00–10,00	–	0,01–2,00
město Istambul, Turecko	1,40–5,74	1,10–5,39	2,15–5,20	11,70–14,00
řeka Labe, ČR a Německo	<0,20	<0,20	–	<0,20
řeka Dan-Shui, Taiwan	22,40–66,20	1,40–33,90	12,40–73,60	7,53–27,40
řeka Lambro, Itálie	0,05	<0,20	0,05	0,00

⁶ Síla účinku estrogenní sloučeniny vztažená k síle účinku 17 β -estradiolu.

Estron (E1)

Estron je hlavní estrogenní hormon žen po menopauze, který je syntetizován převážně z periferních tkání (tuků) konverzí androstendionu. U premenopausálních žen je většina estronu vyloučena vaječníky. Jeho funkce je podobná estradiolu, iniciují proliferaci děložní sliznice a rozvoj sekundárních ženských pohlavních znaků (Čechová, 2012). Nicméně jeho estrogenní potenciál je mnohem nižší: **0,38** (Gutendorf a Westendorf, 2001). Molární hmotnost: 270,36 g/mol (Maršálková et al., 2013).

17β-estradiol (E2)

17β-estradiol je nejvýznamnější lidský estrogen. Jeho estrogenní potenciál je **1** (Gutendorf a Westendorf, 2001). Podílí se na rozvoji reprodukčních orgánů a sekundárních pohlavních znaků. Stimuluje rozvoj první části ovariálního cyklu žen. Na úrovni hypofýzy ovlivňuje sekreci dalších hormonů (lutropin a folitropin) (Rokyta, 2000). U samců je koncentrace obvykle nízká. Při vyšší koncentraci brání apoptóze gamet (Pol et al., 2006). Molární hmotnost: 272,38 g/mol (Maršálková et al., 2013).

17α-estradiol (E2)

Na rozdíl od konformace β má výrazně nižší estrogenní potenciál (**0,005**) (Gutendorf a Westendorf, 2001). Působí jako inhibitor přeměny testosteronu na dihydrotestosteron, který negativně ovlivňuje vlasový porost. Používá se tedy k léčbě alopecia (vypadávání vlasů) (Hanson et al., 1992).

Estriol (E3)

Ve zvýšené míře je produkován v těhotenství. U těhotných žen s roztroušenou sklerózou potlačuje příznaky nemoci (Voskuhl a Hollywood, 2013). Estrogenní potenciál je **0,0024** (Gutendorf a Westendorf, 2001).

17α-ethinylestradiol (EE2)

Jedná se o syntetický derivát přirozeného hormonu 17β-estradiolu. Používá se při HRT a je hlavní složkou antikoncepčních léků. Jedna dávka léku standardně obsahuje 15–50 μg EE2 (Aris et al., 2014). Díky vysoké odolnosti proti oxidaci setrvává v životním prostředí v relativně vysokých koncentracích (viz Tabulka 2) v porovnání s ostatními ES. Z estrogenních sloučenin má nejvyšší estrogenní potenciál: **1,5–3** (Aris et al., 2014). Například feminizace rybích samců je patrná již při kontaminaci 0,1 ng/l (v případě E2 je to 1–10 ng/l) (Wang et al., 2016). Molární hmotnost: 296,44 g/mol (Maršálková et al., 2013).

2 PROCES DETEKCE ESTROGENŮ

V této kapitole bude představen proces detekce ES. Budou popsány základní techniky, jejich výhody a nevýhody a také místo, kde má reverzní osmóza potenciál celý proces zkvalitnit.

2.1 Extrakce ze vzorku

Extrakce je první fází detekce. Ze směsi vzorku o velkém objemu se extrahuje požadovaná látka, která se zde vyskytuje ve velmi malé koncentraci. V případě ES se koncentrace často pohybují pod limitem detekce analytických metod. Proto je nutné před samotnou detekcí stanovovaný analyt vhodně **zakoncentrovat** (Bittner et al., 2016; Gunatilake et al., 2016).

2.1.1 Požadavky na techniky extrakce

Následující seznam obsahuje požadavky na techniky extrakce (Bittner et al., 2016; Gunatilake et al., 2016; Wang et al., 2016):

- Maximální faktor zakoncentrování.
- Použití minimálního množství dodatečných rozpouštědel a chemikálií.
- Zachování charakteru vzorku (pouze v případě *in vitro* analýzy).
- Maximální výtěžnost metody.
- Minimální nároky na provoz, materiál a zázemí.
- Rychlý proces zakoncentrování.

2.1.2 Extrakce na tuhou fázi (SPE)

Princip metody

Extrakce na tuhou fázi je dnes nepoužívanější metoda extrakce ES (Laganà et al., 2004; Wang et al., 2016). Při extrakci na tuhou fázi je proléváno velké množství kapalného vzorku kolonkou naplněnou vhodným pevným sorbentem. Ten na svém povrchu zachytává analyt a tím vzorek zakoncentrovává. Po průchodu veškerého objemu vzorku se kolonka propláchne organickým elučním rozpouštědlem (aceton, etanol apod.), které uvolní analyt z pevné fáze do malého objemu činidla (Poole, 2003). Takto získaný analyt je použit pro následnou analýzu (Gunatilake et al., 2016).

Výhody

SPE je dobře zavedená a dostupná technika. Je poměrně snadná na manipulaci a vhodná pro extrakci nejrozličnějších solutů. V případě on-line SPE vyžaduje minimální přípravu a manipulaci se vzorkem (Wang et al., 2016). Při modifikaci metody na mikroextrakci na tuhou fázi (SPME) je vyřešen problém s nutností velkého objemu vzorku (Wang et al., 2016). Vega-Morales et al. (2010) testovali vliv různých stacionárních fází na výtěžnost ES. Výsledky pro jednotlivé estrogény se pohybovaly od 80 % do 100 %. Také podle López De Alda a Barceló (2001) dosahuje SPE výtěžnost zakoncentrování 96–112 %.

Nevýhody

Jedná se o časově náročnou a poměrně nákladnou metodu. Po extrakci je často nutné dodatečné dočištění vzorku (Wang et al., 2016). Z pohledu *in vitro* analýzy je další nevýhodou nutnost použití organických činidel, které mění přirozený charakter vzorku (změna matrice z vody na organické rozpouštědlo). Dochází k odstranění látek, které ovlivňují vstřebávání ES a v běžném prostředí jsou přítomné (Wang et al., 2016; Bittner et al., 2016).

2.1.3 Extrakce s využitím reverzní osmózy

Reverzní osmóza (RO) se zdá být možnou alternativou k běžně používané extrakci na tuhou fázi. Doposud je tato metoda využívána k odstranění ES z vody, kde představuje jednu z nejúčinnějších metod (odstraněno 90–99 % estrogenů) (Nghiem et al., 2002). Její využití k zakoncentrování bylo poprvé provedeno v diplomové práci Kamily Krejčí (Krejčí, 2013), kde metoda podávala slibné výsledky. Bližší popis experimentálního zařízení je uveden v kapitole 5.

Princip

RO využívá polopropustné membrány k separaci solutů a rozpouštědla. Principiálně je realizována jako kombinace dvou nádob oddělených polopropustnou membránou. Na straně retentátu působí vnější tlak, který vyvolá pronikání rozpouštědla do vedlejší nádoby. Zároveň soluty zůstávají na straně retentátu. Výsledkem je koncentrovaný roztok na retentátové straně membrány a čisté rozpouštědlo na straně permeátu (Bray, 1968; Lanxess, 2013; Bittner et al., 2016).

Výhody

Hlavní výhodou RO oproti SPE je ve způsobu zpracování vzorku. Při RO nejsou používána organická rozpouštědla, což kromě šetrnosti k životnímu prostředí je výhodné při *in vitro* analýze, kdy je zachován charakter vzorku (Bittner et al., 2016;

Jánová, 2015). V případě opakovaného použití RO membrány lze docílit také nižších provozních nákladů na zpracování jednoho vzorku (Jánová, 2015; Krejčí, 2013). Při optimalizaci metody se předpokládá zkrácení doby zakoncentrování (Bittner et al., 2016).

Nevýhody

Nevýhodou RO je zanášení membrány a snižování účinnosti procesu (Jánová, 2015). Dále také nepředvídatelné sorpce ES na komponentech přístroj. Podle McCallum et al. (2008) je sorpce E2 na plochu membrány asi 0,12 %/cm² z celkové vstupní koncentrace. Při optimalizaci je snahou sorpce eliminovat, případně alespoň předpovědět jejich vliv na konečnou koncentraci vzorku.

2.2 Metody detekce estrogenů

K analýze estrogenů v zakoncentrovaném vzorku se nabízí celá škála metod. Podle účelu volíme mezi chemickou nebo biologickou analýzou. Pro kvantifikaci a identifikaci jednotlivých látek ve vzorku je vhodné použít chemické metody. Naopak pro zjištění celkového estrogenního potenciálu vzorku jsou vhodnější metody biologické. (Jánová, 2015; Kujalová et al., 2007)

2.2.1 Biologické metody detekce estrogenů

Základní rozdělení biologických metod je na *in vivo* a *in vitro* testy (Jánová, 2015). Při využití živých organismů v laboratoři nebo v přírodě (myši, opice, ryby atd.) hovoříme o *in vivo* testech. *In vitro* testem je myšlena analýza mimo organismus, resp. použití pouze části organismu v umělých laboratorních podmínkách (tkáň, kultury buněk a bakterií atd.) (Albrechtová, 2013).

***In vivo* test: dánio pruhované (*Danio Rerio*)**

Dánio pruhované je často používaným *in vivo* modelem. Existuje pro něj mnoho genomických nástrojů pro fenotypovou analýzu. Další výhodou je průhledné tělo embrya po pěti dnech od oplodnění. Specifické orgány lze barvit pomocí transgenní exprese ve fluorescenčním mikroskopu (Zon a Peterson, 2005).

***In vivo* test: medaka japonská (*Oryzias Latipes*)**

Medaka japonská byla použita například k měření estrogenního potenciálu chemikálií v odpadních vodách v Ontariu v Kanadě (Metcalf et al., 2001).

***In vitro* test: afinita ligand-receptor**

Pro testy založené na vazbě ligand-receptor je nutná přítomnost estrogenního receptoru v modelové buňce, nebo izolovaného receptoru (binding assay). Ligand (estrogen, EDC apod) difunduje do buňky a váže se na estrogenní receptor. Ten způsobí disociaci proteinu teplotním šokem a aktivovaný receptor se pak váže na specifickou DNA sekvenci, kde vyvolá expresi specifického genu (Zacharewski, 1997).

***In vitro* test: proliferace buněk**

Estrogeny mají schopnost proliferovat buňky některých tkání (např. prsní tkáň) (Zacharewski, 1997). Pro analýzu estrogenity lze tedy využít buněčnou kulturu rakovinných buněk prsu, které mají nefunkční regulační mechanismy růstu. Jedná se o E-SCREEN test, který se dříve využíval jako screening estrogenního potenciálu (Soto et al., 1995).

***In vitro* test: kvasinkové biosenzory**

Současným trendem v ekotoxikologii jsou biosenzory založené na buněčných kulturách kvasinek. Buňky kvasinek jsou vystaveny působení analytu. Analyt vyvolá buněčnou reakci jako zvýšení exprimace určitého genu, metabolickou reakci nebo jiné DNA poškození. Míra odezvy je úměrná koncentraci analytu. Ta se následně převede na měřitelné veličiny (zákal, světelnost, vodivost) a pomocí přístrojové techniky je kvantifikována. Pro estrogeny se detekční limit pohybuje řádově v desítkách nM (Jarque et al., 2016).

***In vitro* test: využití reporterového genu**

Před kultivací je do buněčné linie transfekován, pomocí plazmidu, reporterový gen (například gen pro luciferázu). Při interakci estrogenu s estrogenním receptorem dojde k transkripci tohoto genu. Následně se měří množství mRNA nebo množství specifického proteinu (luciferázy) (Awoniyi et al., 1998; Giesy et al., 2002).

2.2.2 Chemické metody detekce

Metody chemické analýzy jsou určeny ke kvantitativnímu hodnocení množství analytu ve vzorku. Skládají se ze dvou fází – **separace** a **kvantifikace**. K separaci se běžně používá kapalinová chromatografie (LC, resp. HPLC) nebo plynová chromatografie (GC) (Isobe et al., 2003). K finálnímu vyhodnocení je nejčastěji používána hmotnostní spektrometrie (MS), resp. její moderní varianta vysokorozlišovací spektrometrie (HRMS) (Díaz-Cruz et al., 2003).

Kapalinová chromatografie (LC)

LC je metoda, při které dochází k separaci analytu mezi stacionární a mobilní fází (vždy kapalina). Podstatou separace je afinita analytu k mobilní a stacionární fázi. Podle fyzikálně chemických vlastností analytu je nutné volit i jednotlivé fáze (Regnier a Gooding, 1980; Volka, 2012). Vysokotlaká kapalinová chromatografie (HPLC) v kombinaci s HRMS je dnes nejrozšířenější metodou ke kvantitativnímu vyhodnocení (Wang et al., 2016).

Plynová chromatografie (GC)

Principiálně je tato metoda shodná s LC, liší se pouze v charakteru mobilní fáze, tentokrát je použitý plyn. U analytu je nutné změnit skupenství na plyn, metoda se tedy používá pro těkavé látky (Volka, 2012). V případě estrogenů je obvykle nutné látky nejprve derivatizovat pro jejich termolabilitu a nízkou těkavost (Díaz-Cruz et al., 2003). Metoda je rychlá a má vysokou separační účinnost (Volka, 2012).

Hmotnostní spektrometrie (MS)

Po separaci analytu v LC nebo GC postupuje vzorek k samotné kvantifikaci. V MS je odpařený vzorek ionizován čímž získá elektrický náboj. V hmotnostním analyzátoru dojde k rozdělení iontů podle poměru hmotnosti a náboje. Detektor následně zaznamenává signál úměrný počtu iontů o určité hmotnosti (Holčapek, 2002).

Detekční limit pro kombinaci SPE/GC/MS je v rozmezí 1–20 ng/ml. V případě varianty kapalinové chromatografie SPE/LC/MS je to obvykle méně, 0,1–20 ng/ml (Díaz-Cruz et al., 2003). Při použití tandemové MS/MS je podle Díaz-Cruz et al. (2003) detekční limit srovnatelný, zlepší se pouze selektivita.

3 METODY ODSTRANĚNÍ ESTROGENŮ Z VODY

Problém kontaminace životního prostředí estrogenními sloučeninami je spojen převážně s problémem jejich odstranění. Kromě výše zmíněných komplikací (odolnost, schopnost bioakumulace, vliv při nízkých koncentracích) je třeba také zdůraznit, že většina estrogenů pochází z každodenního života lidí a z farmaceutických preparátů určených k hormonální terapii. Dokud se neobjeví léky pro HRT, který se po zmetabolizování v organismu stanou biologicky neaktivní, jsme v řešení otázky kontaminace estrogenu odkázáni na vývoj účinnějších technik k jejich odstranění. Zvláště potom v případě, kdy běžný provoz čistíren odpadních vod není schopný estrogenu odstranit (Bergman et al., 2012).

V této kapitole jsou popsány nejpoužívanější metody čištění odpadních vod vztahované k jejich účinnosti při odstranění estrogenů. V závěru jsou popsány metody filtrace a RO, využívané k odstranění ES z vody.

3.1 Sorpce na aktivovaný kal

Stejně jako při sorpci na aktivní uhlí dojde k zachycení polutantu pevnou fází. V tomto případě je ale pevná fáze tvořená aktivovaným kalem. V čistírnách odpadních vod, se jedná o směs mikroorganismů, organických a anorganických látek (Silva et al., 2012).

Aktivovaný kal využívá přirozené funkce mikroorganismů uzavírat cyklus uhlíku, dusíku a fosforu. V procesu biodegradace transformují mikroorganismy pomocí svých enzymů nečistoty z odpadních vod do environmentálně přijatelných produktů (Silva et al., 2012). Jedná se o nejrozšířenější metodu čištění vod. Ternes et al. (1999) ve výzkumu provedeném v Německu, Kanadě a Brazíli uvádí, že tato metoda dokáže odstranit až 83,9 % E1, E2 a 78 % estrogenu EE2. Také Johnson a Sumpter (2001) dokázali pomocí této metody odstranit 85 % E2 a E3. Po naplnění sorpční kapacity se kal používá jako hnojivo nebo končí na skládkách odpadu či ve spalovnách.

3.2 Sorpce na aktivní uhlí

Tato eliminace je založena na sorpci (zachycení) kontaminantů rozpuštěných ve vodě na pevnou fázi (sorbent). Po naplnění sorpční kapacity pevné fáze se přebytečný sorbent společně s kontaminanty odstraní (Silva et al., 2012).

Pevná fáze je v tomto případě tvořena aktivním uhlím, které má vysokou sorpční kapacitu. Podle Jiuhui (2008) se jedná o efektivní a ekonomický způsob odstranění organických i anorganických polutantů. Nicméně odstranění estrogenu je výrazně proměnné a závisí na množství organické hmoty a dalších solutů přítomných ve vodě, které mohou mít vyšší afinitu k uhlí než estrogeny (Fukuhara et al., 2006). Z toho důvodu se tato metoda používá po aplikaci jiné, stabilnější, metody ke konečnému dočištění vody od estrogenů.

3.3 Pokročilé oxidační procesy (AOP)

Tyto metody jsou založeny na oxidaci organických kontaminantů pomocí reakcí s hydroxylovými radikály (OH[•]). V první fázi jsou vytvořeny volné radikály a ve druhé fázi dojde k reakci s organickými kontaminanty (Glaze et al., 1987). K vytvoření radikálů se při AOP používá mnoho různých přístupů. Fotolýza s využitím UV záření, heterogenní fotokatalýza, silná oxidační činidla nebo sonolýza s využitím ultrazvukových kavitačních bublin. (Silva et al., 2012)

AOP je považována za vysoce účinnou čisticí metodu zejména díky schopnosti odstranit i vysoce odolné a stabilní polutanty, které nelze odstranit jinou metodou (Oller et al., 2011). Vlivem vysoké reaktivity radikálů mohou ale současně vzniknout produkty, s vyšším estrogenním potenciálem, než měla jejich původní forma (Lee a Von Gunten, 2009; Nakamura et al., 2006).

3.4 Tlaková membránová filtrace a reverzní osmóza

Tlakovou membránovou filtraci můžeme obecně popsat jako proces separace roztoku založený na rozdílných fyzikálních a chemických vlastnostech solutů. Základem je polopropustná membrána, která dovoluje některým látkám volně procházet, zatímco jiné jsou zastaveny (Silva et al., 2012). Podle typu použitých membrán můžeme tlakovou membránovou filtraci rozdělit na mikrofiltraci (MF), ultrafiltraci (UF), nanofiltraci (NF) a reverzní osmózu (RO). Podle velikosti pórů membrány můžeme zmíněné metody seřadit sestupně MF > UF > NF a neporézní membrány RO (Bittner et al., 2016).

Při studii, které provedl Nghiem et al. (2004), RO prokázala téměř kompletní odstranění estrogenů z roztoku vody (odstraněno 90–99 % všech estrogenů). Současně se ukázalo, že v přítomnosti organické hmoty, se návratnost hormonů dokonce zvyšuje (Nghiem et al., 2002). Vysokou účinnost odstranění dosahovala také metoda nanofiltrace, podle studii Koyuncu et al. (2008), McCallum et al. (2008) a Weber et al. (2004) bylo odstraněno až 99 % všech typů estrogenů.

RO a NF představují jedny z neúčinnějších metod odstranění EDC z vodních roztoků. Nicméně jejich energetická náročnost při využití vysokotlaké filtrace se jeví jako neefektivní pro běžné použití v procesu čištění odpadních vod (Liu et al., 2009; Silva et al., 2012). RO dnes nachází široké využití při desalinizaci mořské vody, získávání destilované vody v průmyslu a farmacii nebo jako komerčně dostupný domácí čistič vody (Lanxess, 2013).

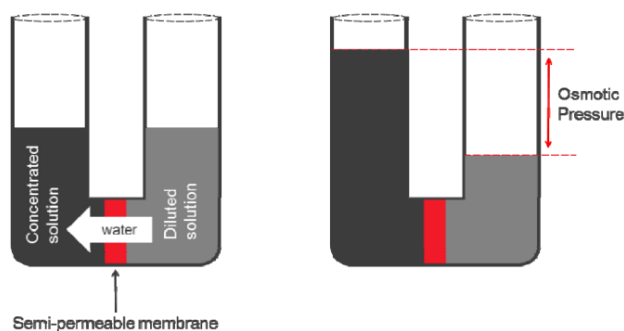
4 REVERZNÍ OSMÓZA

V této kapitole bude teoreticky popsán samotný systém RO, struktura membrány a důležité parametry systému.

4.1 Princip reverzní osmózy

RO je membránová separační technika schopná oddělit nízkomolekulární látky a jednovalentní ionty převážně z vodních roztoků. Využívá neporézní membrány s vysokým hydrodynamickým odporem a působící tlak 20–50 bar. Tlak musí být vyšší než osmotický tlak roztoku (Mikulášek a Kol., 2013).

RO principálně vyplývá z jevu přirozené osmózy, ilustrovaném na Obr. 2. Polopropustná membrána odděluje dva roztoky o různých koncentracích. Membrána je průchodná pouze pro molekuly rozpouštědla (např. voda), nikoliv pro molekuly solutů (rozpuštěné či koloidní látky, např. NaCl) (Dostál et al., 2009).



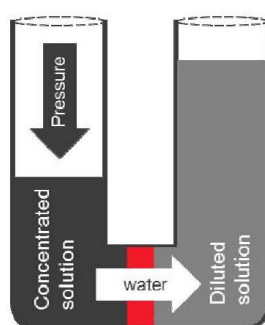
Obr. 2: Princip osmózy (Lanxess, 2013).

Snahou systému je dosáhnout termodynamické rovnováhy, tedy vyrovnání koncentrací roztoků na obou stranách polopropustné membrány, resp. vyrovnání působících sil (osmotické a gravitační) (Lanxess, 2013). Rozpouštědlo tedy proniká přes polopropustnou membránu z místa s nižší koncentrací do místa s vyšší koncentrací. Na straně koncentrátu dochází k narůstání objemu roztoku. Nárůst se zastaví ve chvíli, kdy rozdíl koncentrací klesne natolik, že se osmotická síla sníží na velikost opačně působící gravitační síly (Dow FilmtecTM, 1969a). Tlak, který by bylo nutné vyvinout na roztok, aby nedocházelo k pronikání molekul rozpouštědla přes membránu, se nazývá **osmotický tlak π** (Dostál et al., 2009). Podle van't Hoffova vztahu rov. (1) lze vypočítat teoretickou hodnotu osmotického tlaku π pro ideální (nekonečně zředěný silný elektrolyt) jako:

$$\pi = icR_gT \text{ [kg/m}\cdot\text{h}^2\text{]}, \quad (1)$$

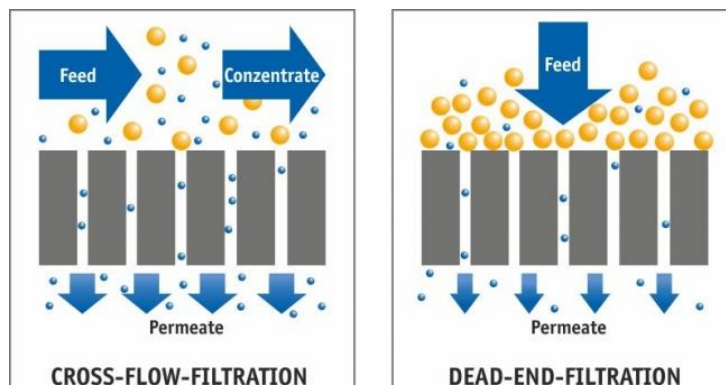
kde i je počet částic vzniklých disociací jedné molekuly rozpuštěné látky, c je látková koncentrace [mol/l], R_g je univerzální plynová konstanta [8,314 J/K·mol] a T je absolutní teplota [K] (Dostál et al., 2009).

V případě RO na Obr. 3 je aplikován vnější tlak, který způsobí pronikání molekul rozpouštědla přes membránu ve směru tlakového gradientu. Separace látek je založena na jejich rozdílné rozpustnosti a difuzivitě v membráně (Mikulášek a Kol., 2013). Přes polopropustnou membránu prochází pouze molekuly rozpouštědla a výsledkem je oddělení čistého rozpouštědla od solutů.



Obr. 3: Princip RO (Lanxess, 2013).

V praxi se RO nejčastěji používá v režimu „cross-flow“ (Obr. 4). Roztok proudí systémem pod vysokým tlakem rovnoběžně s plochou membrány. Přes membránu prochází rozpouštědlo (permeát), zatímco soluty prochází systémem dál (koncentrát) (Dow Filmtec™, 1969a). V tomto režimu je sníženo ucpávání membrány. Druhým režimem je „dead-end“, který se v praxi používá méně, právě kvůli hromadění solutů na ploše membrány a snižování toku přes membránu. Srovnání obou režimů je na Obr. 4.



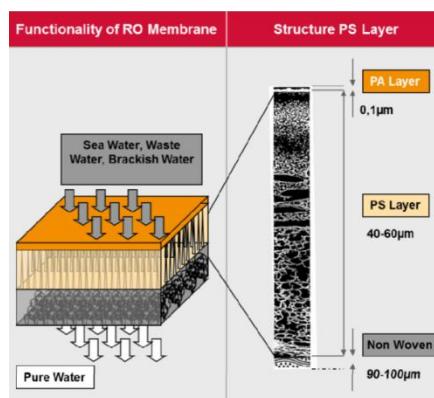
Obr. 4: Princip režimu cross-flow (vlevo) a režimu dead-end (vpravo) (Hussgroup, 2016).

4.2 Membrána pro RO

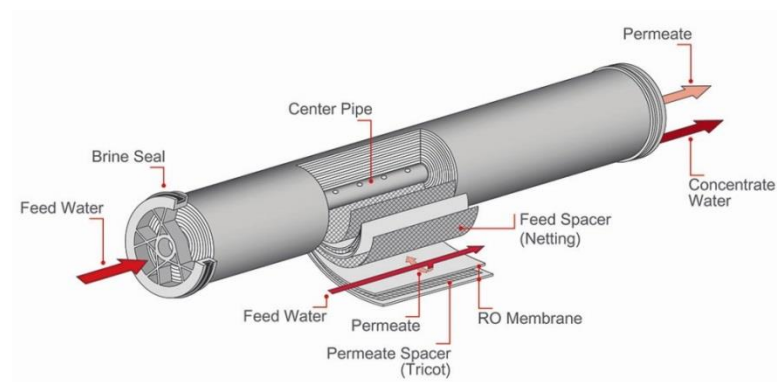
Základní jednotkou RO je polopropustná neporézní membrána. Membrána se skládá ze tří vrstev materiálu, znázorněných na Obr. 5, tj. polyamidu, polysulfanu a netkané polyesterové textilie (Lanxess, 2013). Podle uspořádání jednotlivých vrstev rozlišujeme deskovou nebo vinutou membránu.

Vinuté uspořádání (Obr. 6) umožňuje vysoký stupeň sbalení, větší filtrační plochu, větší tok permeátu přes membránu a kratší dobu nutnou k zakoncentrování (Lanxess, 2013; Wangmo a Bittner, 2016). Má však větší tendenci k zanášení membrány a větší mrtvý objem než v případě deskové konfigurace.

U deskového uspořádání je aktivní plocha menší, tím i menší tok permeátu a delší doba nutná k zakoncentrování (Lanxess, 2013; Wangmo a Bittner, 2016). Ve srovnání s vinutým uspořádáním má však menší tendenci k zanášení membrány, menší mrtvý objem a celkový vliv přístroje na vzorek je menší.



Obr. 5: Složení membrány pro RO k desalinizace mořské vody (Lanxess, 2013).



Obr. 6: Vinutá konfigurace RO elementu (Lanxess, 2013).

4.3 Důležité veličiny systému RO

Níže jsou vysvětleny veličiny, které jsou dále používány k popisu experimentálního zařízení.

Vstupní tok: Q_f [m^3/h]

Objem roztoku (V_f), který vstoupí do RO systému za jednotku času (t) (Lanxess, 2013; Dow FilmtecTM, 1969a):

$$Q_f = \frac{V_f}{t}. \quad (2)$$

Permeátový tok: Q_p [m^3/h]

Objem roztoku (V_p), který projde přes polopropustnou membránu za jednotku času (t) (Lanxess, 2013; Dow FilmtecTM, 1969a):

$$Q_p = \frac{V_p}{t}. \quad (3)$$

Retentátový tok: Q_r [m^3/h]

Objem roztoku (V_r), který neprošel přes polopropustnou membránu za jednotku času (t) (Lanxess, 2013; Dow FilmtecTM, 1969a):

$$Q_r = \frac{V_r}{t}. \quad (4)$$

Intenzita toku permeátu: J_w [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$]

Tok permeátu (Q_p) vztažený na jednotku plochy membrány (S) (Lanxess, 2013; Dow FilmtecTM, 1969a):

$$J_w = \frac{Q_p}{S}. \quad (5)$$

Intenzita toku solutů: J_s [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$]

Tok solutů (Q_s) vztažený na jednotku plochy membrány (S) (Lanxess, 2013; Dow FilmtecTM, 1969a):

$$J_s = \frac{Q_s}{S}. \quad (6)$$

Změřený faktor zakoncentrování: FZ_M [-]

Faktor vycházející z koncentrace analytu v retentátu. Udává, kolikrát se zvýšila koncentrace analytu v retentátu (C_f) oproti počáteční koncentraci analytu v nástřiku (C_{f0}). Při 100% návratnosti a nulovým ztrátám analytu je rovna teoretickému faktoru zakoncentrování:

$$FZ_M = \frac{C_f}{C_{f0}}. \quad (7)$$

Teoretický faktor zakoncentrování: FZ_T [-]

Udává předpokládaný faktor zakoncentrování při 100% návratnosti a nulovým ztrátám analytu. V této práci je uvažován jako faktor vycházející ze změny objemu. Udává tedy, kolikrát se snížil objem koncentrátu (V_k) oproti objemu nástřiku (V_{f0}):

$$FZ_T = \frac{V_{f0}}{V_k}. \quad (8)$$

Výtěžnost (recovery): Re [%]

Poměr teoretického (FZ_T) a skutečného (FZ_M) faktoru zakoncentrování. Udává procentuální koncentraci analytu, která se nachází v koncentrátu oproti očekávané hodnotě:

$$R = \left(\frac{FZ_M}{FZ_T} \right) \cdot 100. \quad (9)$$

Návratnost (rejekce): R [%]

Procentuální část solutů, která neprošly přes membránu a zůstává v systému jako koncentrát. C_p je koncentrace solutů v permeátu a C_f je koncentrace solutů v retentátu. (Lanxess, 2013; Dow FilmtecTM, 1969a):

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \cdot 100. \quad (10)$$

Trans membránový tlak: ΔP [bar]

Tlakový spád mezi stranou retentátu (P_f) a stranou permeátu (P_p) (Lanxess, 2013):

$$\Delta P = P_f - P_p. \quad (11)$$

Počáteční objem nástřiku: V_{f0} [l]

Objem Původního roztoku určeného k zakoncentrování.

Mrtvý objem: V_d [l]

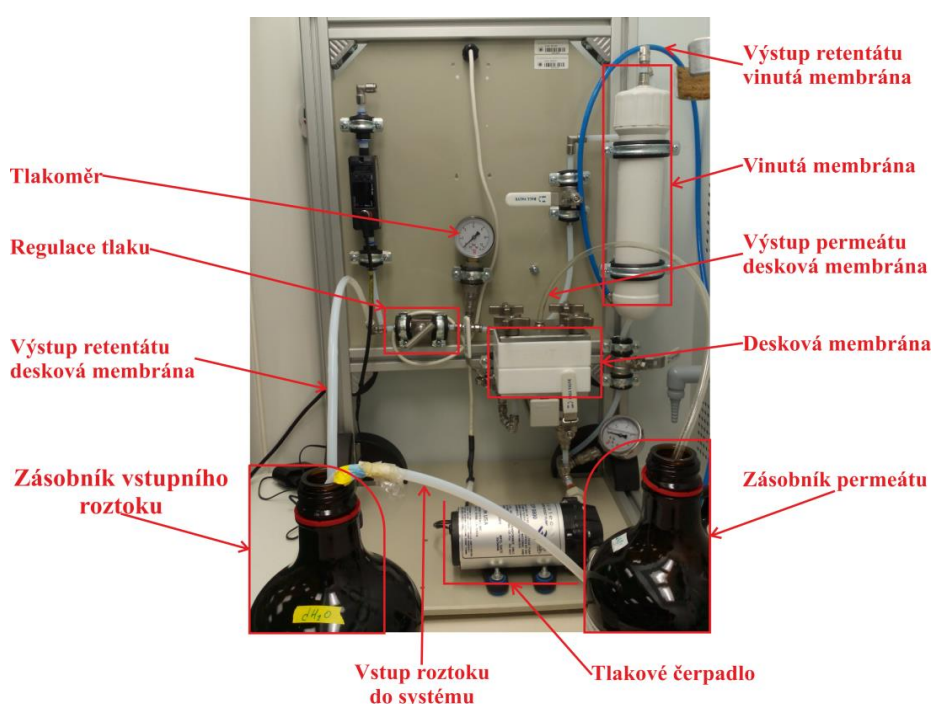
Postupným zakoncentrováním se snižuje objem retentátu. Mrtvý objem je konečný objem retentátu, který zůstane v systému při vyčerpání roztoku ve vstupním zásobníku do minima. Pro deskovou membránu je asi 120 ml, pro vinutou membránu asi 430 ml.

Sorpce: Sp [%/cm²]

Udává procentuální množství rozpuštěných látek, které jsou zachyceny na ploše membrány. Podle McCallum et al. (2008) je sorpce E2 na plochu membrány asi 0,12 %/cm².

5 EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ PRO ZAKONCENTROVÁNÍ ESTROGENŮ

Experimentální zařízení na Obr. 7 vyvíjené Centrem pro výzkum toxických látek v prostředí (RECETOX) využívá principu RO k zakoncentrování estrogenů ve vzorcích vody. Estrogenní sloučeniny se ve vodě vyskytují ve velmi malé koncentraci, často pod limitem detekce analytických metod (Bittner et al., 2016; Gunatilake et al., 2016). Proto je nutné tyto vzorky vhodně zakoncentrovat, ideálně bez jakýchkoliv ztrát estrogenních sloučenin a se známým faktorem zakoncentrování.



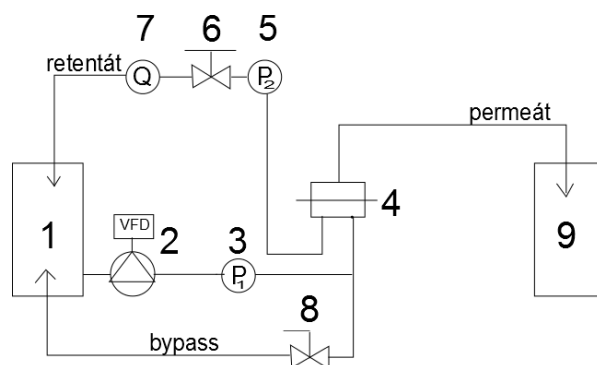
Obr. 7: Experimentální zařízení v laboratorních podmínkách.

5.1 Blokové schéma a popis funkce experimentálního zařízení

V blokovém schématu na Obr. 8 jsou zobrazeny základní komponenty a důležité parametry zařízení (Bittner et al., 2016). Vodný vzorek je umístěn ve vstupním zásobníku (č. 1). Vstupuje do systému pomocí tlakového čerpadla (č. 2), které vytváří tlakový spád mezi retentátem a permeátem. Dalším blokem je filtrační membrána (č. 4), přičemž pomocí uzavíracích kohoutů je možné volit zda jde o membránu deskovou nebo vinutou. Zde dochází pronikání permeátu (vody) do zásobníku (č. 9), zatímco

retentát (ES) je zpětnou vazbou udržován v systému a postupně zakoncentrováván. Ve zpětnovazební větvi je umístěn jehlový ventil (č. 6) pro regulaci tlaku v systému. (Bittner et al., 2016)

Kontrolní manometry snímají tlak na vstupu (P1) a výstupu (P2) filtrační membrány. Při správné funkci udávají totožnou hodnotu. V případě ucpávání membrány se tlak P1 zvyšuje zatímco P2 se snižuje. Ultrazvukový průtokoměr (Q) snímá tok retentátu zpět do vstupního zásobníku. (Bittner et al., 2016)



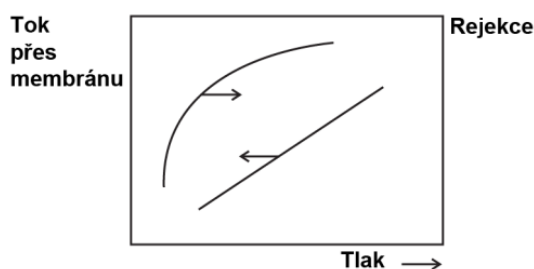
Obr. 8 Blokové schéma experimentálního zařízení (Bittner et al., 2016).

5.2 Volitelné parametry zařízení a vstupního vzorku

Níže jsou vysvětleny veličiny, které ovlivňují výkon membrány, její permeabilitu a filtrační schopnost.

Vstupní tlak: P_f [bar]

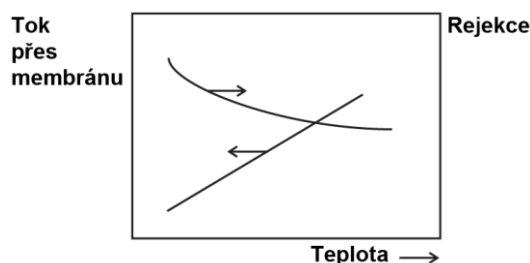
Tlak je nastavitelný parametr. Zvýšení vstupního tlaku znamená zvýšení návratnosti a zvýšení toku přes membránu (Dow FilmtecTM, 1969a). Maximální provozní tlak je ovlivněn typem membrány: desková – 41, baru vinutá – 21 baru (Dow FilmtecTM, 1969b). Minimální tlak je dán velikosti osmotického tlaku vstupního roztoku. Vliv vstupního tlaku na tok přes membránu a rejekci solí je ilustrován na Obr. 9.



Obr. 9 Vliv velikosti vstupního tlaku na průtok přes membránu (vlevo) a rejekci solí (vpravo) (Dow FilmtecTM, 1969a).

Teplota: T [$^{\circ}\text{C}$]

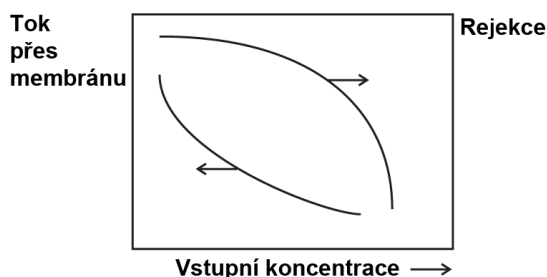
Zvýšení teploty při zachování ostatních faktorů konstantních má za následek zvýšení toku přes membránu, společně se snížením rejekce (Dow FilmtecTM, 1969a). Maximální limitní teplota je 45°C (Dow FilmtecTM, 1969c).



Obr. 10: Vliv velikosti teploty na průtok přes membránu (vlevo) a rejekci solí (vpravo) (Dow FilmtecTM, 1969a).

Koncentrace vstupního vzorku: C_f [ng/l]

Se zvyšující koncentrací vstupního roztoku, klesá tok permeátu přes membránu i rejekce podle Obr. 11 (Dow FilmtecTM, 1969a). V důsledku zpětné vazby retentátu na vstup zařízení dochází k postupnému zvyšování koncentrace osmoticky aktivních solutů ve vodě (Bittner et al., 2016).



Obr. 11: Vliv vstupní koncentrace na průtok přes membránu (vlevo) a rejekci solí (vpravo) (Dow FilmtecTM, 1969a).

Plocha membrány: S [m^2]

Je stacionární parametr zařízení. Větší plocha membrány zvyšuje tok přes membránu a zkracuje proces zakoncentrování (Wangmo a Bittner, 2016). Současně větší plocha membrány znamená celkově větší vliv přístroje na vzorek. Což je třeba zohlednit právě v případě, že je sledovaný analyt ve stopovém množství. Pro vinutou membránu TW30 je plocha membrány 2572 cm^2 , desková membrána BW30 LE má plochu 42 cm^2 .

PRAKTICKÁ ČÁST

6 MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ REVERZNÍ OSMÓZY

Jedno z možných rozdělení modelů popisujících transport hmoty membránou je podle charakteru membrány, na **porézní a neporézní** (Mikulášek a Kol., 2013).

V prvním případě model předpokládá póry o velikosti okolo 0,5 nm. To se vztahuje zejména na modelování systému nanofiltrace.

Do druhé skupiny patří modely založené na difuzi látek neporézní membránou. Tyto modely předpokládají prvotní sorpci látek na povrchu membrány a následnou difuzi těchto látek membránou. Často používaným je právě model **rozpuštění-difuze**.

V této části bude popsán obecný model RO v konfiguraci cross-flow a uzavřené smyčce pro retentát.

6.1 Model rozpuštění-difuze

K modelování RO je často využíván právě model rozpuštění-difuze (Jamal et al., 2004; Slater a Brooks, 2006; Jiang et al., 2014). Model předpokládá, že membrána má neporézní a homogenní charakter. Složky rozpouštědla a solutů samostatně difundují membránou na základě svých koncentračních a tlakových gradientů. Intenzita toku membránou tak závisí na rozpustnosti jednotlivých složek v membráně a jejich difuzivitě (Mikulášek a Kol., 2013).

Intenzitu toku rozpouštědla (vody) přes membránu při konstantním tlaku lze definovat jako:

$$J_w = A_w(\Delta P - \Delta\pi) = \frac{Q_p}{S} C_{wp}, \quad (12)$$

kde A_w je permeabilita membrány pro rozpouštědlo (vodu), ΔP je tlakový gradient mezi stranou retentátu a stranou permeátu a $\Delta\pi$ je rozdíl osmotických tlaků na straně retentátu a straně permeátu. Současně Q_p je tok permeátu o koncentraci rozpouštědla C_{wp} přes membránu o ploše S .

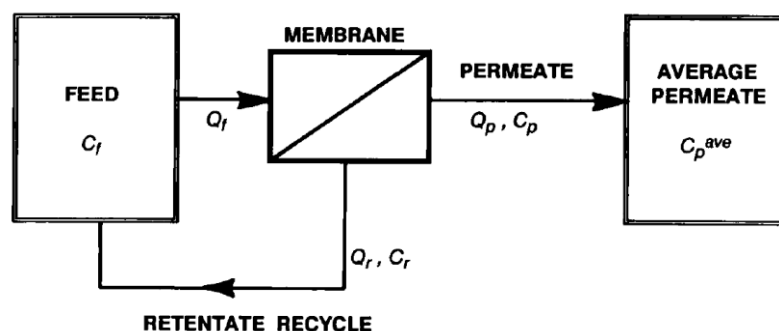
Intenzita toku solutů přes membránu je závislá na jejich permeabilitě membránou a koncentračním spádu mezi stranou retentátu a stranou permeátu:

$$J_S = B_S \Delta C = B_S (C_f - C_p), \quad (13)$$

kde B_S je permeabilita solutů přes membránu, C_f je koncentrace solutů na straně koncentrátu a C_p koncentrace solutů na straně permeátu.

6.1.1 Popis materiálové bilance ve vstupním zásobníku

Při zavedení zpětné vazby retentátu zpět do vstupního zásobníku dojde k vytvoření uzavřené smyčky, ve které se vstupní roztok postupně zakonzcentrovává (Obr. 12).



Obr. 12: Uzavřená smyčka RO pro zakonzcentrování retentátu (Slater a Brooks, 2006).

Průběh koncentrace retentátu v uzavřené smyčce je odvozen z rovnice pro bilanci materiálu ve vstupním zásobníku:

$$Q_p C_p = Q_f C_f - Q_r C_r, \quad (14)$$

kde Q je objemový tok a koncentrace C v jednotlivých větvích v Obr. 12; f – vstup, r – retentát, p – permeát.

Změna objemu dV_f a koncentrace dC_f vstupního zásobníku za čas dt je rovna rozdílu:

$$-\frac{d(V_f C_f)}{dt} = Q_f C_f - Q_r C_r, \quad (15)$$

Dosazením rov. (15) do rov. (14) dostáváme po derivaci:

$$Q_p C_p = -\left(\frac{dV_f}{dt} C_f + \frac{dC_f}{dt} V_f\right), \quad (16)$$

Protože změna (pokles) objemu vstupního zásobníku dV_f za čas dt je rovna toku permeátu přes membránu Q_p :

$$-\frac{dV_f}{dt} = Q_p, \quad (17)$$

Lze po integraci od 0 do t určit objem roztoku ve vstupním zásobníku v čase t :

$$\frac{V_f - V_{f0}}{t} = -Q_p, \quad (18) \quad \rightarrow \quad V_f = V_{f0} - Q_p t, \quad (19)$$

Po dosazení rov. (19) do rov. (16) dostáváme diferenciální rovnici, která reprezentuje časovou změnu vstupní koncentrace C_f a tedy průběh zakonzentrování (Slater a Brooks, 2006):

$$\frac{dC_f}{dt} = \frac{Q_p(C_f - C_p)}{V_{f0} - Q_p t}, \quad (20)$$

kde V_{f0} je známý parametr a $\frac{dC_f}{dt}$ je hledaný průběh zakonzentrování. Pro jeho vypočet je třeba odvodit vztahy pro Q_p a C_p jako funkce koncentrace vstupního zásobníku C_f . Pro odvození těchto vztahů je využito modelu rozpuštění-difuze.

6.1.2 Propojení materiálové bilance ve vstupním zásobníku s modelem rozpuštění-difuze

Lze dokázat, že platí rovnost:

$$J_S C_{wp} = J_w C_p, \quad (21)$$

kde C_{wp} je koncentrace rozpouštědla na straně permeátu. Pokud je rozpouštědlem voda, platí $C_w = C_{wp}$.

Po dosazení rov. (12) a rov. (13) do rov. (21), dostáváme:

$$B_s(C_f - C_p)C_w = A_w(\Delta P - \Delta\pi)C_p, \quad (22)$$

tj. pro rozdíl osmotických tlaků $\Delta\pi$ můžeme vycházet z van't Hoffova vztahu (rov. (1)) a rozšířit jej pro neideální roztoky o konstantu g :

$$\Delta\pi = gR_g T \sum_i \Delta c_i, \quad (23)$$

kde g je koeficient osmotického tlaku popisující odchylku osmotického tlaku reálného roztoku od teoretického, $g = \frac{\pi_{skut}}{\pi_{teor}}$, a je závislý na koncentraci a typu solutů (pro vodní roztok NaCl nabývá hodnot v intervalu $\langle 0,988; 1,281 \rangle$ (Hamer a Wu, 1972)). Δc je rozdíl molárních koncentrací solutů na straně retentátu C_f a permeátu C_p , $\Delta c = C_f - C_p$.

Pro nízké koncentrace solutů a za konstantní teploty, můžeme považovat g , R_g , T a i za konstantní. Při použití hmotnosti koncentrace [g/l] na místo molární koncentrace [mol/l] a po korekci jednotek pro model podle Slater et al. (1985), lze rozdíl osmotického tlaku vyjádřit jako:

$$\Delta\pi = \frac{1000 \cdot 3600^2 \cdot gR_gTi}{M} (C_f - C_p) = \psi(C_f - C_p), \quad (24)$$

kde ψ je konstanta modelu.

Po dosazení rov. (24) do rov. (22) a úpravě (22) dostáváme rovnici pro výpočet koncentrace solutů na straně koncentrátu C_f :

$$C_f = \left(\frac{A_w \Delta P C_p}{B_s C_{wp}} - \frac{A_w \psi C_f C_p}{B_s C_{wp}} + \frac{A_w \psi C_p^2}{B_s C_{wp}} + C_p \right), \quad (25)$$

a protože v případě vysoké návratnosti platí $\frac{A_w \Delta P}{B_s} \gg \frac{A_w \psi}{B_s}$ a $C_f \gg C_p$, můžeme rov. (25) zjednodušit:

$$C_f = C_p \left(\frac{A_w \Delta P}{B_s C_{wp}} - \frac{A_w \psi C_f}{B_s C_{wp}} + 1 \right), \quad (26)$$

a tedy pro C_p jako funkci C_f platí:

$$C_p = C_f \left(\frac{A_w \Delta P}{B_s C_w} - \frac{A_w \psi C_f}{B_s C_w} + 1 \right)^{-1} \quad (27)$$

Po dosazení rov. (27) do rov. (12) dostaneme výraz pro intenzitu toku permeátu J_w nutný pro odvození toku permeátu Q_p z rov. (12):

$$Q_p = \frac{SA_w}{C_w} \left(\Delta P - \psi C_f + \frac{\psi C_f}{1 + \frac{A_w \Delta P}{B_s C_w} - \frac{A_w \psi C_f}{B_s C_w}} \right). \quad (28)$$

Po dosazení rovnic pro C_p (27), a Q_p (28) do rovnice (20) pro časový průběh zakoncentrování dostáváme základní rovnici modelu:

$$\frac{dC_f}{dt} = \frac{Q_p(C_f - C_p)}{V_{f0} - Q_p t} = \frac{\left[\frac{SA_w \Delta P}{C_w} - \frac{SA_w \psi}{C_w} C_f + \frac{\frac{SA_w \psi C_f}{C_w}}{1 + \frac{A_w \Delta P}{B_s C_w} - \frac{A_w \psi C_f}{B_s C_w}} \right] \cdot \left[C_f - \frac{C_f}{1 + \frac{A_w \Delta P}{B_s C_w} - \frac{A_w \psi C_f}{B_s C_w}} \right]}{V_{f0} - \frac{SA_w \Delta P}{C_w} t + \frac{SA_w \psi}{C_w} C_f t - \frac{\frac{SA_w \psi C_f}{C_w}}{1 + \frac{A_w \Delta P}{B_s C_w} - \frac{A_w \psi C_f}{B_s C_w}} t}, \quad (29)$$

Po zjednodušení pomocí modelových konstant a_1 – a_5 , odvodili Slater et al. (1985) výraz pro změnu koncentrace dC_f na straně retentátu v čase dt :

$$\frac{dC_f}{dt} = \frac{\left[a_1 - (a_2 C_f) + \frac{a_2 C_f}{a_3 - a_4 C_f} \right] \cdot \left[C_f - \frac{C_f}{a_3 - a_4 C_f} \right]}{a_5 - a_1 t + a_2 C_f t - \frac{a_2 C_f t}{a_3 - a_4 C_f}}, \quad (30)$$

kde C_f je koncentrace solutů ve vstupním zásobníku a konstanty a_1 – a_5 jsou konstanty modelu, definované jako:

$$a_1 = \frac{SA_w\Delta P}{C_w}, \quad (31) \quad a_4 = \frac{A_w\psi}{B_s C_w}, \quad (34)$$

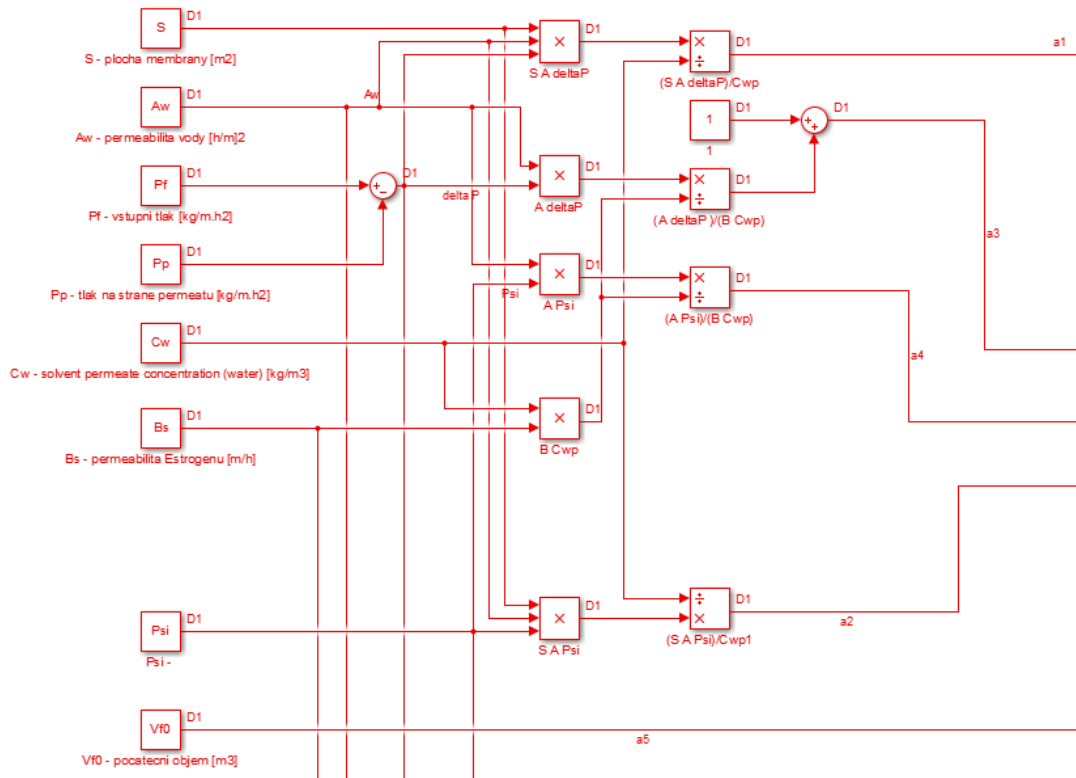
$$a_2 = \frac{SA_w\psi}{C_w}, \quad (32) \quad a_5 = V_{f0}. \quad (35)$$

$$a_3 = 1 + \frac{A_w\Delta P}{B_s C_w}, \quad (33)$$

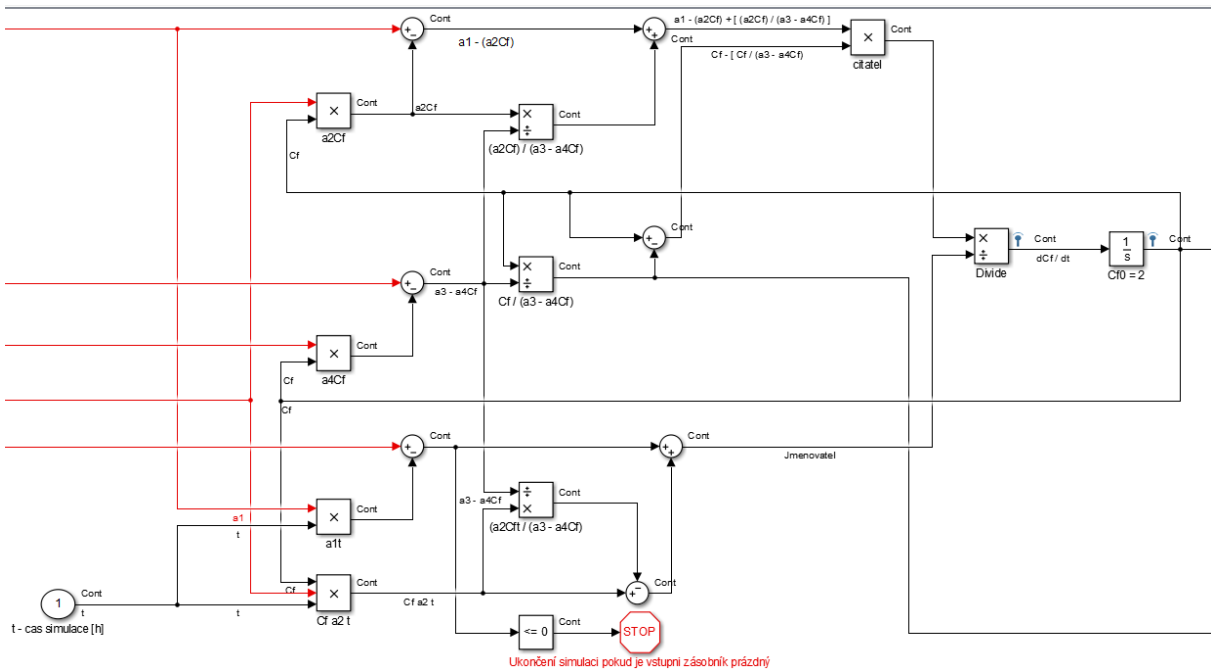
6.2 Vytvoření modelu a ověření funkce

Podle výše uvedené rovnice (30) byl vytvořen matematický model v prostředí MATLAB[®]-simulink 2012 (Math Works, Inc., MA, USA). Výsledky byly srovnány s modelem podle Jamal et al. (2004).

V levé části modelu (Obr. 13) jsou vypočteny modelové konstanty a_1 – a_5 . Střední část modelu (Obr. 14 Výpočet koncentrace retentátu.) potom realizuje samotný výpočet koncentrace solutů v retentátu v čase.



Obr. 13: Výpočet modelových konstant.

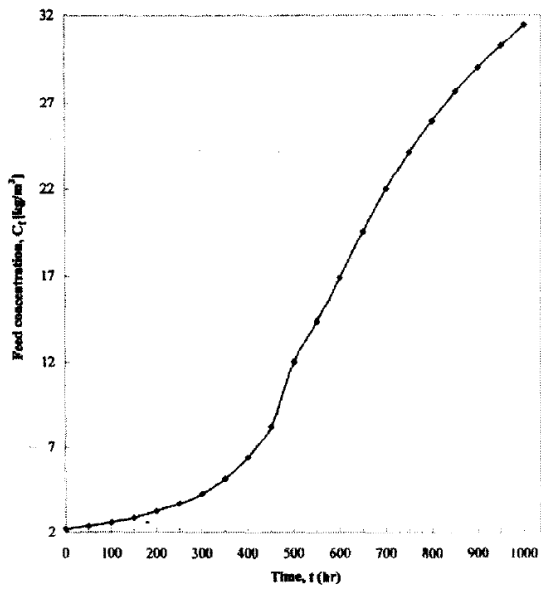


Obr. 14 Výpočet koncentrace retentátu.

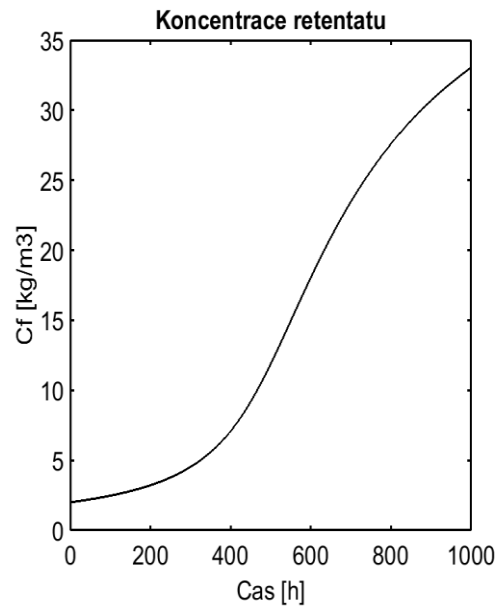
Na Obr. 15 je průběh zakoncentrování podle Jamal et al. (2004), kteří ve svém matematickém modelu vycházeli ze stejného modelu rozpuštění-difuze jako Slater et al.(1985). Při vložení totožných vstupních parametrů uvedených v Tabulce 3, bylo dosaženo totožných průběhů zakoncentrování retentátu viz Obr. 15 a Graf 1 a intenzity průtoku rozpouštědla, viz Obr. 16 a Graf 2.

Tabulka 3: Vstupní parametry modelu pro ověření funkce.

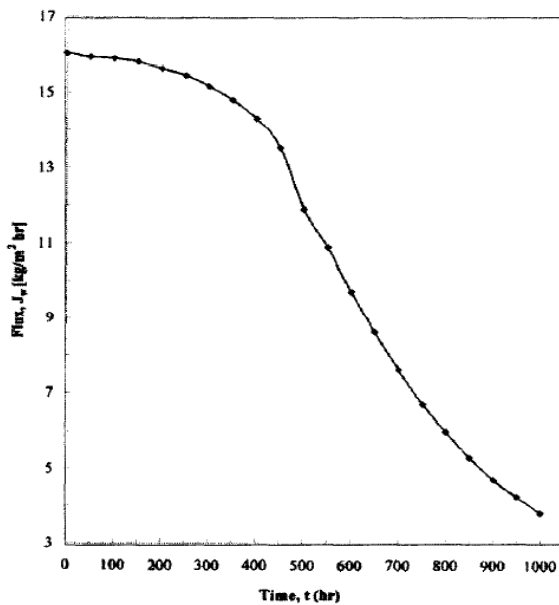
$C_{f0} = 2,00 \text{ kg/m}^3$	$\Delta P = 4,02 \cdot 10^{13} \text{ kg/m.h}^2$
$V_{f0} = 1,5 \text{ m}^3$	$A_w = 4,20 \cdot 10^{-13} \text{ h/m}$
$C_w = 1000 \text{ kg/m}^3$	$B_s = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ m/h}$
$S = 0,181 \text{ m}^2$	$\Psi = 1,02 \cdot 10^{12} \text{ m}^2/\text{h}^2$
Roztok NaCl	



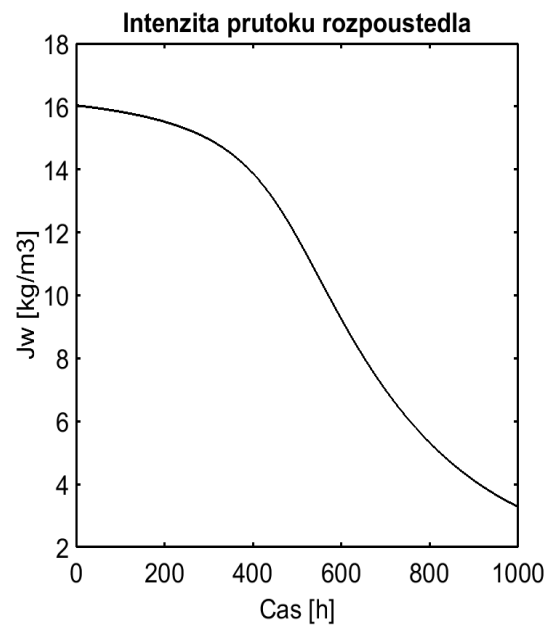
Obr. 15 Průběh zakoncentrování podle Jamal et al. (2004).



Graf 1: Modelovaný průběh zakoncentrování



Obr. 16: Průběh intenzity průtoku rozpouštědla přes membránu podle Jamal et al. (2004).



Graf 2: Modelovaný průběh intenzity průtoku rozpouštědla přes membránu

7 OPTIMALIZACE MODELU

V této kapitole je cílem optimalizovat vytvořený matematický model pro konkrétní přístroj používaný v RECETOX (viz kapitole 5). Pro optimalizaci byl zvolen roztok NaCl s různými vstupními koncentracemi C_{f0} a pitná voda.

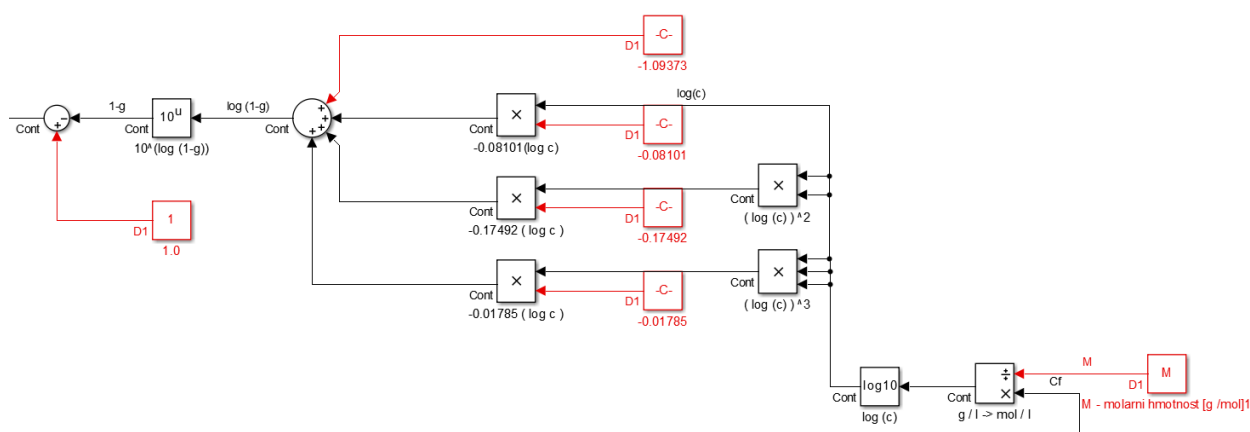
7.1 Úpravy modelu

Matematický model vytvořený Slater et al.(1985) a Jamal et al. (2004) byl rozšířen o některé výpočetní bloky tak, aby přesněji popisoval konkrétní přístroj RO.

7.1.1 Koeficient osmotického tlaku

Slater et al. (1985) i Jamal et al.(2004) uvažovali statický koeficient osmotického tlaku g z rov. (23). Jedná se o koeficient závislý na koncentraci (Crittenden et al., 2012; Hamer a Wu, 1972; Urama a Marinas, 1997). Podle autora Urama (1997) lze pro koncentraci v rozmezí 0,0001 až 0,3 mol/l určit koeficient g jako:

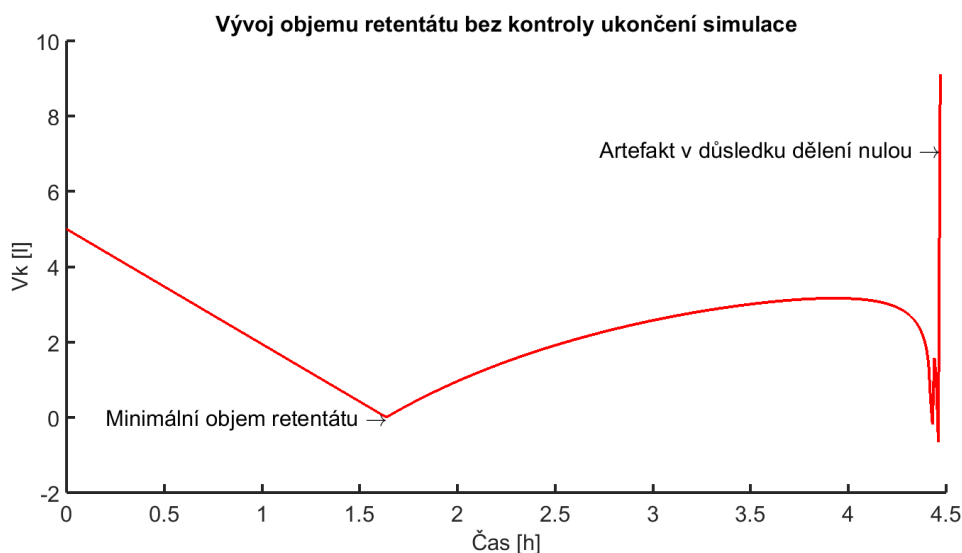
$$\log(1 - g) = -1,09373 - 0,08101 \log(C_f) - 0,17492 [\log(C_f)]^2 - 0,01785[\log(C_f)]^3. \quad (36)$$



Obr. 17: Blok pro výpočet osmotického koeficientu g v závislosti na koncentraci retentátu.

7.1.2 Blok řízení a ukončení simulace

Jamal et al. (2004) a zřejmě také Slater et al. (1985) uvažovali ukončení simulace uplynutím stanoveného času. V Grafu 3 je vidět časový vývoj objemu retentátu v případě, že je simulace řízena pouze uplynutím času.

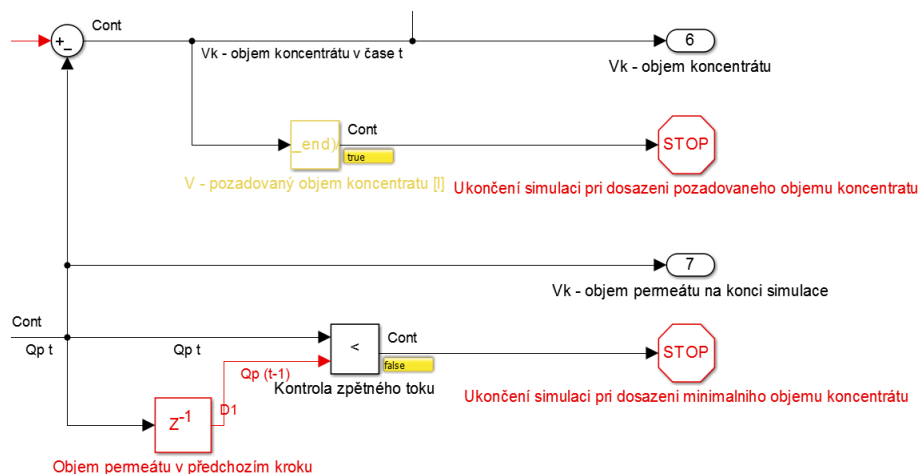


Graf 3: Vývoj objemu retentátu bez kontroly ukončení simulace.

Při poklesu objemu retentátu pod minimální hranici dochází ke zpětnému narůstání objemu a následnému vzniku artefaktů v důsledku dělení nulou. Koncentrace retentátu však stále narůstá, jak lze pozorovat v Grafu 1 a Obr. 15. Je zřejmé, že se nejedná o reálné chování systému RO.

V systému RO dochází při narůstání koncentrace k narůstání osmotického tlaku. V důsledku toho se snižuje celková hnací síla, která je dána rozdílem tlaků ($\Delta P - \Delta \pi$), jak popisuje rov. (12). Tok permeátu Q_p se snižuje až do určité minimální hodnoty. Následně převládne vliv osmotického tlaku, který nedovolí klesnout objemu na nulu a na místo toho začne objem retentátu znovu narůstat. V tomto místě je nejzazší moment ukončení simulace.

Součástí modelu se tedy stal blok řízení a ukončení simulace (na Obr. 18) a také další vstupní parametr, **konečný objem koncentráту**, neboli objem, na který se zakoncentruje retentát v procesu RO (včetně mrtvého objemu). V případě, že je konečný objem nižší než minimální objem, který dovoluje osmotický tlak, simulace se ukončí při dosažení minimálního možného objemu. Minimální objem je nejvíce závislý na koncentraci osmoticky aktivních solutů v retentátu (vyšší koncentrace, větší minimální objem) a vnějším působícím tlaku čerpadla (vyšší tlak, nižší minimální objem).



Obr. 18: Blok řízení a ukončení simulace.

7.1.3 Teplotní korekční faktor

Podle informací výrobce DOW FILMTEC™ (1969d) je permeabilita membrány závislá mimo jiné také na teplotě, viz Obr. 10. Rov. (28) pro výpočet toku permeátu byla rozšířena o teplotní korekční faktor (TKF). Tvar rovnice po úpravě je:

$$Q_p = \frac{S A_w T K F}{C_w} \left(\Delta P - \psi C_f + \frac{\psi C_f}{1 + \frac{A_w \Delta P}{B_s C_w} - \frac{A_w \psi C_f}{B_s C_w}} \right), \quad (37)$$

a tedy úprava modelových konstant $a1$ a $a2$ je:

$$a_1 = \frac{S A_w T K F \Delta P}{C_w}, \quad (38) \quad a_2 = \frac{S A_w \psi T K F}{C_w}. \quad (39)$$

Obecně platí, že při nižší teplotě je tok permeátu nižší a doba zakoncentrování tak delší, ale současně je vyšší návratnost, tedy dochází k menším ztrátám solutů přes membránu. Teplotní korekční faktor lze vypočítat podle následujících rovnic:

$$TKF = EXP \left[3020 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T} \right) \right]; \quad T \leq 25^\circ C, \quad (40)$$

$$TKF = EXP \left[2640 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T} \right) \right]; \quad T \geq 25^\circ C. \quad (41)$$

Pro model byla zvolena rov. (41). Při prováděných měřeních byla průměrná teplota roztoku do $25^\circ C$. Při práci na deskové membráně dochází k značnému zahřívání roztoku, proto byl vstupní zásobník chlazen v ledové lázni. Jako teplota T pro simulaci byla zvolena průměrná teplota během experimentu.

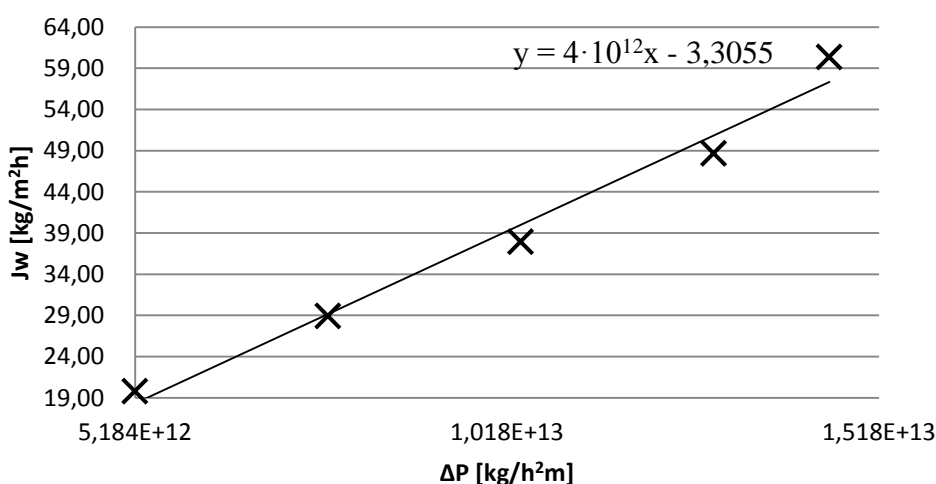
7.1.4 Určení a popis modelových parametrů

Kromě běžných parametrů, vycházejících z nastavení a podmínek experimentu (působící tlak P [bar], resp. tlakový spád ΔP mezi retentátem a permeátem, teplota T [°C], koncentrace v nástřiku C_{j0} [g/l], vstupní objem nástřiku V_{j0} [l], konečný objem koncentráту V_k [ml], aktivní plocha membrány S [m²] a směrnice kalibrační křivky pro převod vodivosti na koncentraci k [-]) byly určeny další parametry závislé na vlastnostech konkrétního přístroje a membrány. Jedná se o **permeabilitu rozpouštědla** A_w [h/m] a **permeabilitu solutů** B_s [m/h].

V případě zjištění A_w je vstupním roztokem čisté rozpouštědlo (destilovaná voda). Pro různé hodnoty působícího tlaku ΔP jsou následně odečteny velikosti intenzity průtoku rozpouštědla J_w . Protože platí, že osmotický tlak destilované vody $\pi = 0$, můžeme ze směrnice funkce $J_w = f(\Delta P)$ určit A_w (Graf 4). Z měření (Tabulka 4), které provedli Wangmo a Bittner (2016) na deskové membráně byla určena permeabilita $A_w = 4 \cdot 10^{12}$ h/m (následně zkorigována na $2,9 \cdot 10^{12}$ h/m).

Tabulka 4: Výsledky měření intenzity průtoku rozpouštědla pro různé hodnoty tlaku (Wangmo a Bittner, 2016).

ΔP [bar]	ΔP [kg/h ² m]	J_w [kg/m ² h]
4	$5,184 \cdot 10^{12}$	19,81
6	$7,776 \cdot 10^{12}$	28,93
8	$1,0368 \cdot 10^{13}$	37,92
10	$1,296 \cdot 10^{13}$	48,67
11,2	$1,45152 \cdot 10^{13}$	60,34



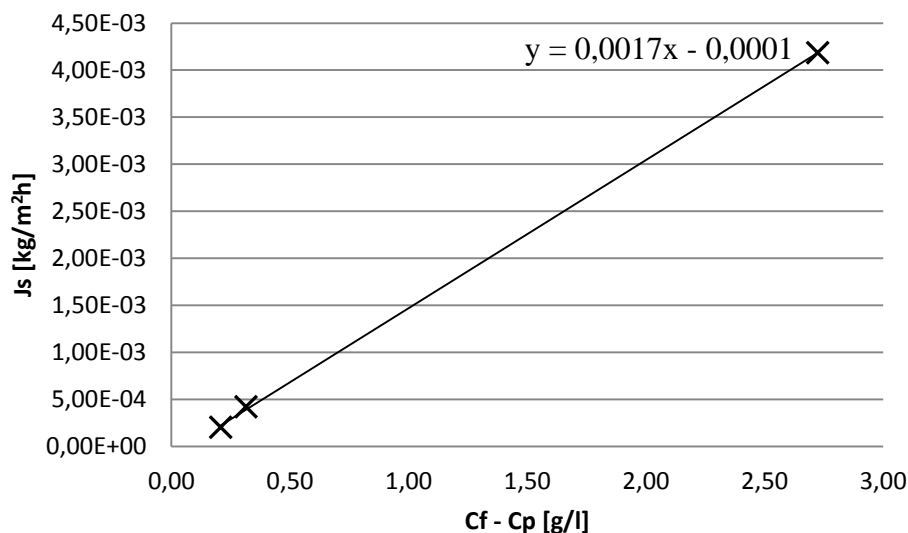
Graf 4: Určení permeability deskové membrány pro destilovanou vodu.

Wangmo a Bittner (2016) prováděli měření na předešlé verzi přístroje s čerpadlem Verder VGS120 (VERDER s.r.o., ČR). Kvůli sorpci estrogenů na plastových dílech bylo čerpadlo vyměněno za Aquatec 8800 (Aquatec International, Inc., USA), jehož maximální stabilní tlak je 7,2 bar. Hodnota permeability byla pomocí modelu upravena na $2,9 \cdot 10^{12}$ h/m.

Pro určení permeability solutů B_s [m/h] pracuje systém při konstantním tlakovém spádu ΔP . Pro různé koncentrace solutů ΔC je sledována intenzita průtok J_s . Z rovnic (13) a (21) platí:

$$B_s(C_f - C_p) = \frac{Q_p C_p}{S C_w}, \quad (42)$$

a tedy ze směrnice funkce $J_s = f(C_f - C_p)$ lze určit velikost permeability solutů B_s . Průtokoměr na přístroji nedokáže přímo změřit průtok menší než 1 l/min, proto byla velikost J_s vypočtena ze změny objemu permeátu (měřeno váhou) za jednotku času na jednotku plochy membrány. Pro tři různé koncentrace nástríku (0,2 g/l NaCl, 2 g/l NaCl a vodu) byl určen průtok permeátu jako průměrná hodnota pěti měření (Příloha 11). Vykreslením do Grafu 5 pak byla určena velikost permeability solutů jako $B_s = 1,7 \cdot 10^{-3}$. Pro spolehlivější určení by bylo vhodné provést více měření, nicméně tato hodnota se ukázala jako dostatečně přesná a byla ověřena v kapitole 7.2.8.



Graf 5: Určení permeability deskové membrány pro NaCl a TDS.

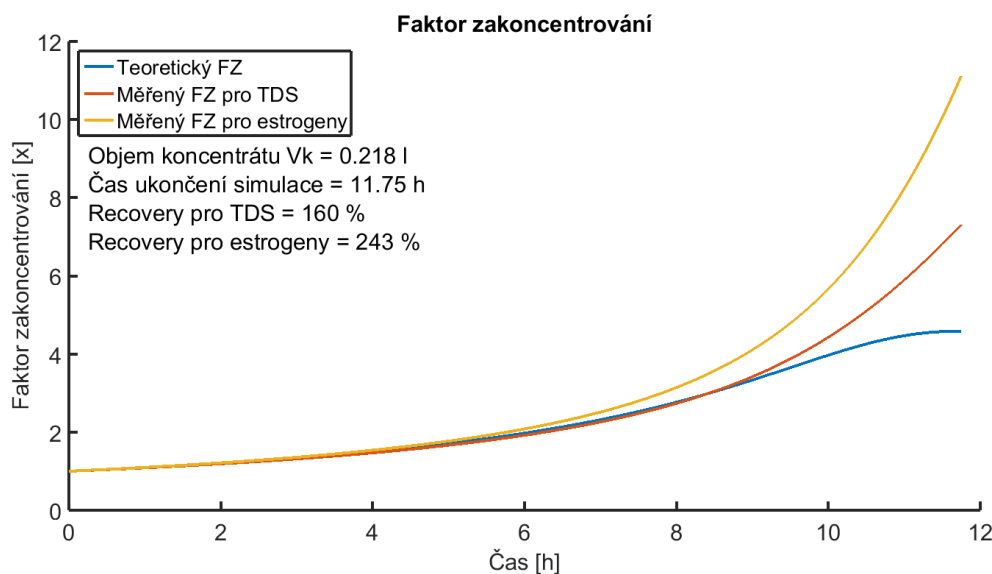
Parametry vycházející z vlastností roztoku jsou: koncentrace rozpouštědla C_w [g/l], univerzální plynová konstanta R_g [J/K·mol], disociační konstanta roztoku i [-] a molární hmotnost solutů M [g/mol].

7.1.5 Faktor zakoncentrování

V průběhu optimalizace modelu byla vyslovena otázka, zda je možné pro výpočet výtěžnosti zakoncentrování používat, jako teoretický faktor zakoncentrování, poměr počátečního objemu ke konečnému objemu koncentrátu.

Změřený faktor zakoncentrování udává, kolikrát se zvýšila koncentrace solutů v koncentrátu oproti jejich koncentraci v počátečním roztoku (koncentrace v nástřiku), viz rov. (7). Jako teoretický faktor zakoncentrování se nyní používá poměr objemu počátečního roztoku (objem nástřiku) k objemu koncentrátu na konci procesu. Předpokládá se, že teoretický faktor zakoncentrování a změřený faktor zakoncentrování jsou si rovny za předpokladu 100% návratnosti estrogenů a nulových ztrát vlivem sorpce na částech zařízení.

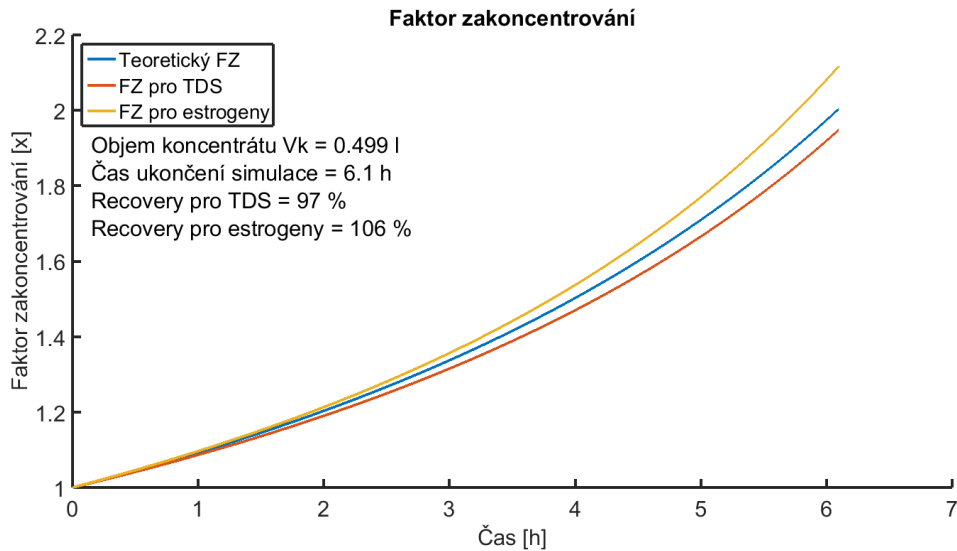
Z Grafu 6 je ale patrné, že teoretický faktor zakoncentrování určený z objemu nabývá na konci simulace nejnižších hodnot, zatímco faktor zakoncentrování pro estrogeny i TDS na konci procesu exponenciálně roste. V takovém případě by výtěžnost metody byla větší než 100 % viz Graf 6.



Graf 6: Srovnání teoretického faktoru zakoncentrování a faktoru zakoncentrování pro TDS a estrogeny na konci simulace.

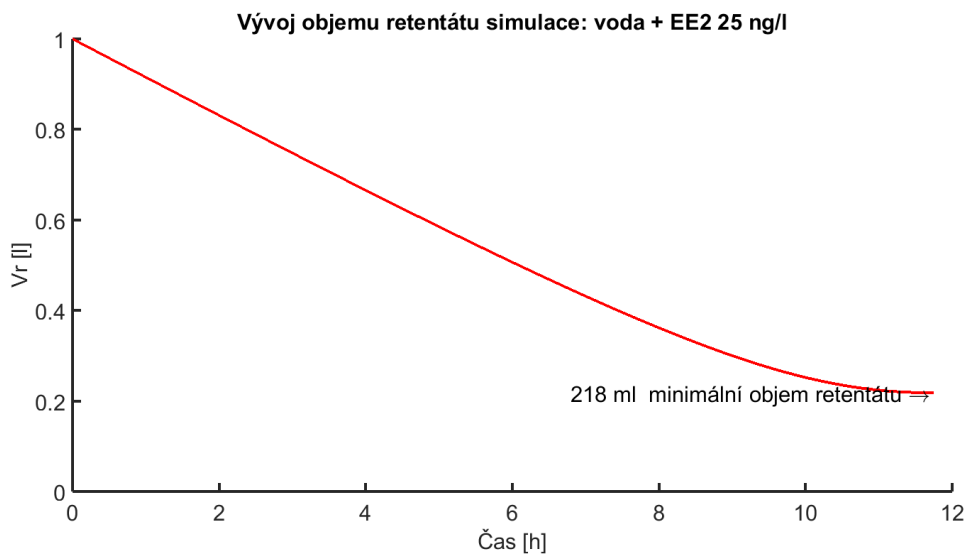
Výrazná odchylka jednotlivých faktorů zakoncentrování je patrná zejména na konci procesu (Graf 7). Z počátku se průběhy vyvíjí prakticky shodně. Faktor zakoncentrování pro estrogeny se začíná odchylovat po 6 h simulace při objemu 500 ml v retentátu. Důvodem dřívějšího odchýlení estrogenů ve srovnání s TDS je zřejmě osmotický tlak, který je v případě estrogenů nulový. Proces zakoncentrování tak není zpomalován

osmotickým tlakem (v důsledku narůstající koncentrace) jako tomu je v případě TDS. Vliv může mít také permeabilita solutů, která je pro estrogény řádově 5x nižší.



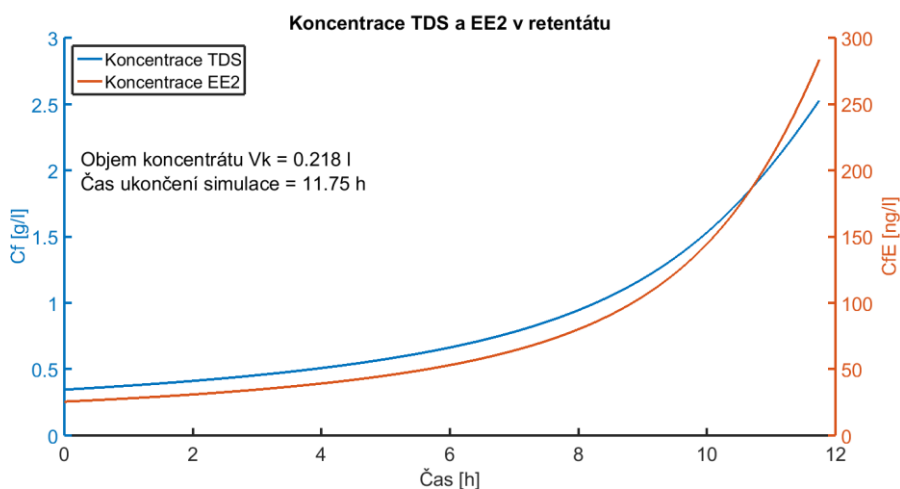
Graf 7: Srovnání teoretického faktoru zakoncetrování a změřeného faktoru zakoncetrování pro TDS a estrogény do 6 h simulace.

Důvodem zastavení růstu teoretického faktoru zakoncetrování, je podle všeho zpomalení poklesu objemu retentátu. Nárůst koncentrace TDS v retentátu způsobí nárůst osmotického tlaku, který snižuje celkovou hnačí sílu procesu. Ve výsledku se sníží permeátový tok a pokles objemu retentátu se zastaví. Změna objemu v čase tak není lineární, což je patrné také z výsledků simulace v Grafu 8.



Graf 8: Vývoj objemu retentátu v čase.

Příčinou prudkého nárůstu faktoru zakoncentrování pro estrogény a TDS je zcela určitě exponenciální nárůst jejich koncentrace v závěru simulace (Graf 9).



Graf 9: Průběh koncentrace TDS a EE2.

Při výpočtu teoretického faktoru zakoncentrování ze změny objemu je odchylka od změřeného faktoru zakoncentrování (počítaný z koncentrace) významná především v závěru simulace. Pro estrogény jde o absolutní odchýlení o 6,5 jednotek a pro TDS o 2,7 jednotek. Pokud ukončíme simulaci před dosažením minimálního objemu, například při objemu retentátu 500 ml, je odchylka faktorů zakoncentrování pouze 0,12. Pro účely modelu nelze proto teoretický faktor zakoncentrování určovat z poměru objemů. Pro ověření této skutečnosti v samotném experimentálním zařízení je třeba provést další srovnávací testy se zaměřením na vývoj objemu retentátu během procesu zakoncentrování.

7.2 Měření testovacích dat a ověření funkce

Na experimentálním zařízení bylo změřeno osm časových průběhů zakoncentrování solutů, čtyři pro vinutou membránu a čtyři pro membránu deskovou. Výstupem každé simulace je srovnání časových průběhů a faktoru zakoncentrování pro modelovaná a měřená dat. K objektivnímu zhodnocení odlišnosti je využito průměrné relativní odchylky. Výpočet odchylky podle rov. (43):

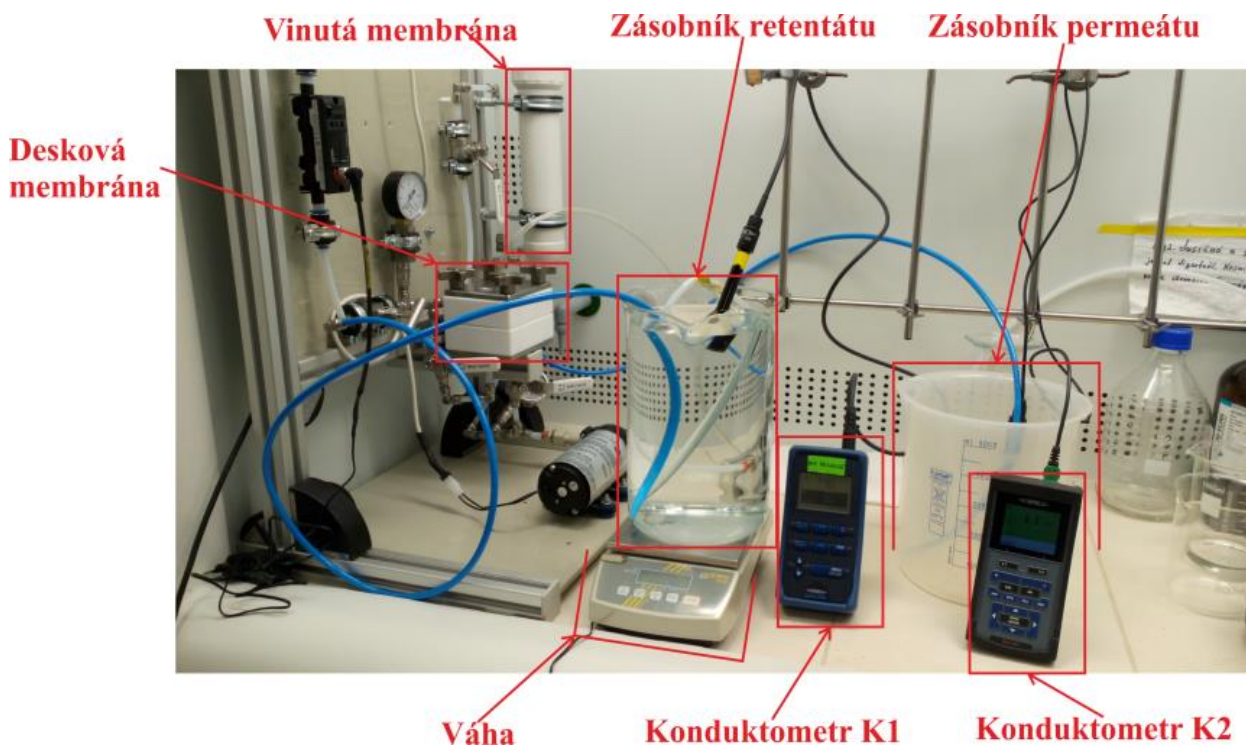
$$Odchylka = \frac{100}{n} \sum_t^n \left| \frac{Experiment(t) - Simulace(t)}{Experiment(t)} \right|, \quad (43)$$

kde n je počet bodů srovnání. $Experiment(t)$ je změřená hodnota koncentrace v čase t . $Simulace(t)$ je hodnota modelovaných dat v čase t .

Testovacím roztokem byl elektrolyt NaCl o různých koncentracích a dva roztoky pitné vody. Průběh zakoncentrování byl měřen konduktometry K1 (pro retentát) a K2 (pro permeát). Změny objemu retentátu byly měřeny váhou. Uváděné hodnoty objemu jsou včetně mrtvého objemu. V případě vinuté membrány hovoříme zhruba o 380 ml, v případě deskové to je asi 120 ml. Změřená vodivost byla pomocí lineárních kalibračních křivek přepočtena na hmotností koncentraci. Směrnice kalibrační křivky byla určena pro každé měření z prvního známého vzorku, hodnota kalibrace je uvedena v tabulkách vstupních parametrů. Souhrn výsledků měření je v Tabulce 5.

Tabulka 5: Srovnání modelovaných a experimentálních dat pro zakoncentrování solutů NaCl a TDS na deskové a vinuté membráně.

			Doba zakoncentrování	V_k	FZ_M	FZ_T	Relativní odchylka
			[h]	[ml]	[-]	[-]	[%]
Desková membrána	NaCl 2 g/l	Experiment	11,66	293	2,8	3,4	0,9
		Simulace	11,70	470	2,8	2,1	
		Absolutní odchylka	0,04	177	0,00	1,30	
	NaCl 0,2 g/l	Experiment	9,29	235	4,5	4,5	1,5
		Simulace	9,10	230	4,5	4,4	
		Absolutní odchylka	0,19	5,00	0,00	0,10	
	TDS (s EE2 25 ng/l)	Experiment	7,50	400	2,9	2,5	2,9
		Simulace	8,00	350	2,8	2,9	
		Absolutní odchylka	0,50	50	0,10	0,40	
	TDS (s EE2 75 ng/l)	Experiment	7,32	430	2,7	2,3	4,9
		Simulace	7,70	370	2,7	2,7	
		Absolutní odchylka	0,38	60	0,00	0,40	
Vinutá membrána	NaCl 2 g/l	Experiment	0,50	1130	3,7	4,4	6,7
		Simulace	0,50	1970	3,7	2,5	
		Absolutní odchylka	0,00	840	0,00	1,90	
	NaCl 0,2 g/l	Experiment	0,33	580	5,7	8,4	5,9
		Simulace	0,30	990	5,1	6,0	
		Absolutní odchylka	0,03	410	0,60	2,40	
	NaCl 0,02 g/l	Experiment	0,29	440	12,4	11,3	7,7
		Simulace	0,30	400	12,8	12,5	
		Absolutní odchylka	0,01	40	0,40	1,20	
	NaCl 0,002 g/l	Experiment	0,28	350	13,4	14,4	8,7
		Simulace	0,30	330	13,5	15,3	
		Absolutní odchylka	0,02	20	0,10	0,90	



Obr. 19: Měření časového průběhu zakonzentrování retentátu s NaCl.

7.2.1 Desková membrána – NaCl 2 g/l

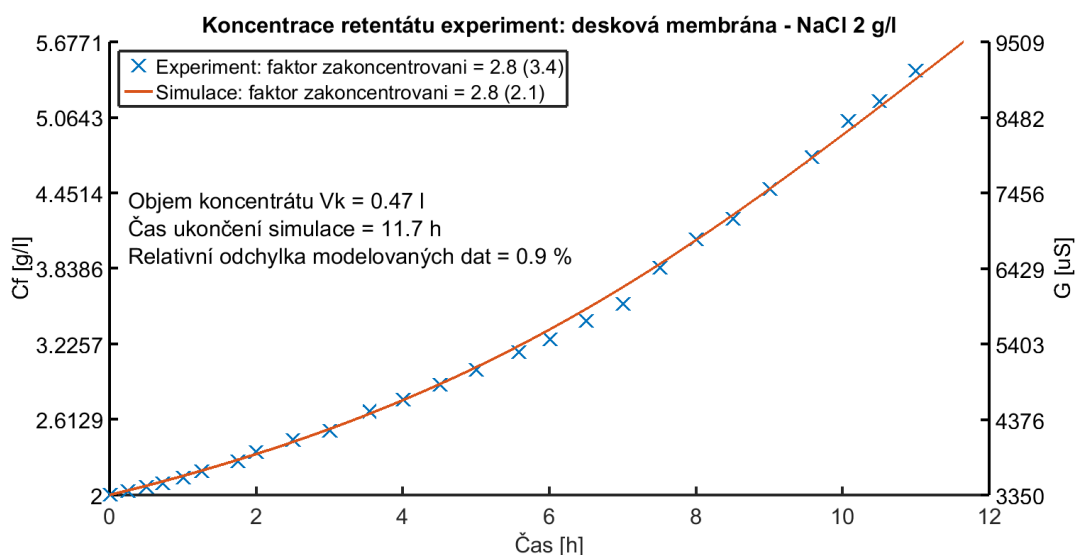
Měření provedené na deskové membráně Dow Filmtec (BW30 LE) (Tabulka 6). Membrána byla ponořena v destilované vodě po dobu 24 h. Nástříkem je roztok NaCl o koncentraci 2 g/l, na jehož přípravu byla použita destilovaná voda s vodivostí 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Výsledky měření viz Příloha 1.

Tabulka 6: Vstupní parametry měření a simulace na deskové membráně (NaCl 2 g/l).

$C_{f0} =$	2	g/l	$\Delta P =$	6,9	baru
$V_{f0} =$	1	l	$A_w =$	$2,9 \cdot 10^{-12}$	h/m
$C_w =$	1000	g/l	$B_s =$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	m/h
$S =$	0,2572	m ²	$R_g =$	8,31445	J/K·mol
$M_{\text{NaCl}} =$	58,44	g/mol	$i =$	2	
$T =$	22,5	°C	$k =$	1675	
$V_k =$	0,47	l			

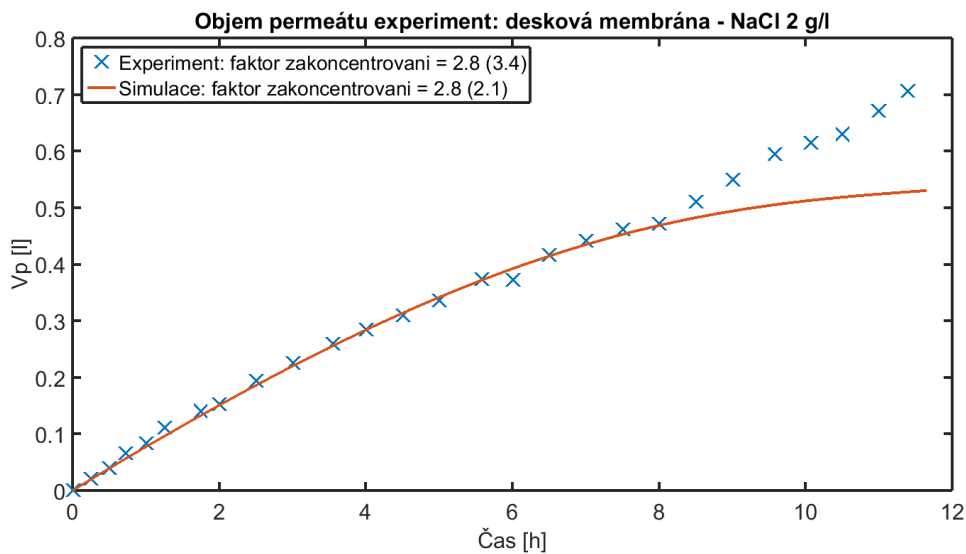
Doba zakoncentrování v experimentu byla 11 hodin a 40 minut. Měření bylo po sedmi hodinách přerušeno a pokračovalo druhý den. Objem koncentrátu byl na konci měření 293 ml (včetně mrtvého objemu asi 130 ml). Teoretický faktor zakoncentrování byl 3,4. Změřený faktor zakoncentrování NaCl byl 2,8. V důsledku vyšší koncentrace vstupního roztoku trval experiment celkově déle.

Simulace byla ukončena v čase 11 h a 42 min. Objem koncentrátu byl na konci simulace 470 ml. Absolutní odchylka objemu koncentrátu od měřené hodnoty je 177 ml. Změřený faktor zakoncentrování z modelovaných hodnot byl stejný jako změřený faktor zakoncentrování experimentu (2,8). Odchýlení lze vidět v teoretickém faktoru zakoncentrování (simulace: 2,1 a experiment: 3,4). Srovnání modelovaného a experimentálního průběhu zakoncentrování je v Grafu 10.

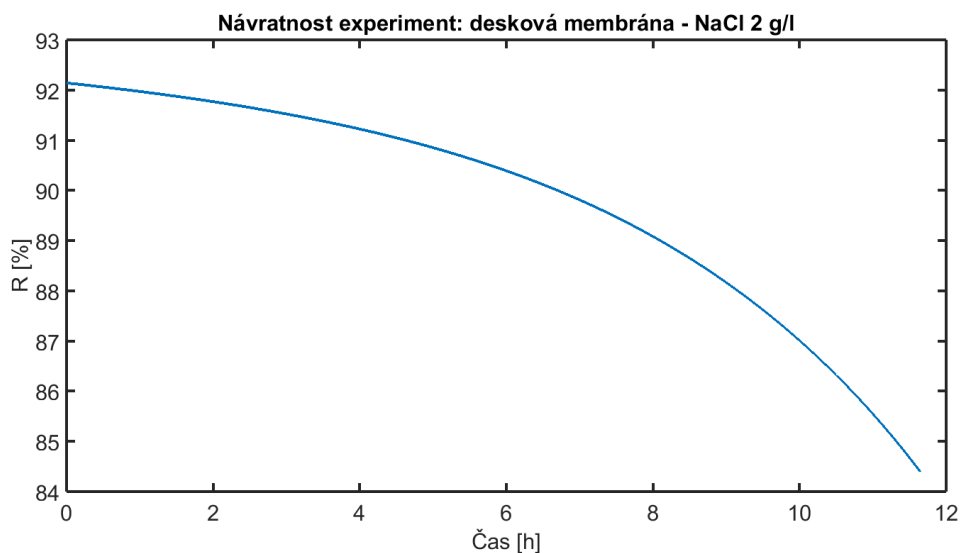


Graf 10: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování retentátu na deskové membráně (NaCl 2g/l).

Odchýlení způsobuje fakt, že v reálném systému dochází ke snižování objemu retentátu i po překročení teoreticky minimální hodnoty objemu určené osmotickým tlakem. Zatímco v modelu se snižuje permeátový tok (zpomaluje se nárůst objemu permeátu), v reálném systému docházelo ke zvyšování objemu permeátu téměř lineárně (Graf 11). To může být způsobeno odchylkou měření vlivem přepočtu váhy retentátu na objem permeátu, ale současně může jít o nepřesnost modelu způsobenou zanedbáním členu v rovnici (25), která předpokládá vysokou návratnost solutů. V závěru simulace se návratnost pohybovala okolo 85 % (Graf 12).



Graf 11: Srovnání modelovaného a změřeného vývoje objemu permeátu v čase (NaCl 2 g/l).



Graf 12: Návratnost NaCl při simulaci pro NaCl 2g/l.

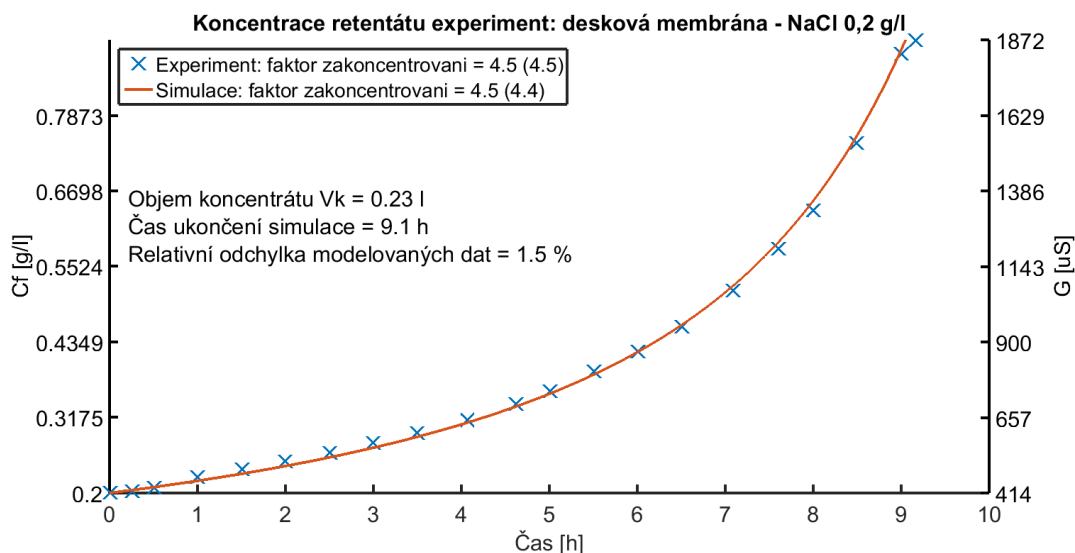
7.2.2 Desková membrána – NaCl 0,2 g/l

Měření provedené na deskové membráně Dow Filmtec (BW30 LE) (Tabulka 7). Membrána byla ponořena v destilované vodě po dobu 24 h. Nástřikem je roztok NaCl o koncentraci 0,2 g/l, na jehož přípravu byla použita destilovaná voda s vodivostí 2 $\mu\text{S/cm}$. Výsledky měření viz Příloha 2.

Tabulka 7: Vstupní parametry měření a simulace na deskové membráně (NaCl 0,2 g/l).

$C_{f0} =$	0,2	g/l	$\Delta P =$	7,3	baru
$V_{f0} =$	1	l	$A_w =$	$2,80 \cdot 10^{-12}$	h/m
$C_w =$	1000	g/l	$B_s =$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	m/h
$S =$	0,0042	m^2	$R_g =$	8,31445	J/K·mol
$M_{NaCl} =$	58,44	g/mol	$i =$	2	
$T =$	19	$^{\circ}C$	$k =$	2070	
$V_k =$	0,255	l			

Experiment trval 9 hodin a 17 minut. Retentát se v průběhu měření zahříval. Podle výrobce (Dow FilmtecTM, 1969a) způsobuje vyšší teplota snížení návratnost. Pro udržení konstantní nízké teploty byl zásobník retentátu chlazen. Průměrná teplota retentátu byla 19°C. Objem koncentrátu byl na konci měření 235 ml. Simulace dosáhla konečného objemu 230 ml po uplynutí 9 h a 6 minut. Faktory zakoncentrování ukazují shodu teoretické (4,5) i změřené hodnoty (4,5) pro experimentální a simulovaná data. Relativní odchylka je 1,5 %. Drobné odchýlení času a teoretického faktoru zakoncentrování simulace (4,4) je způsobeno časovým vzorkováním modelu (Graf 13).



Graf 13: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování retentátu na deskové membráně (NaCl 0.2g/l).

Pro koncentraci 0,2 g/l NaCl vykazuje model dobrou shodu vypočtených a skutečných dat. Díky nízké koncentraci se v menší míře projevují další ovlivňující faktory, například zanášení membrány nebo osmotický tlak. Důvodem může být také to,

že se jednalo o poslední měření, při kterém již byla dobře nastavená metodika měření. Jako vhodnější pro měření objemu retentátu se ukázalo sledování váhy permeátu s následným přepočtem na objem retentátu. Zejména v závěru experimentu se předešlo významným chybám měření způsobených nízkým objemem ve vstupním zásobníku a mrtvým objemem přístroje.

7.2.3 Desková membrána – TDS, pitná voda

Měření provedené na deskové membráně Dow Filmtec (BW30 LE) (Tabulka 8). Sledovaným parametrem je celkový obsah rozpuštěných látek (TDS – total dissolved solids) měřený konduktometrem (WTW Multi 350i Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG, WTW, Germany). Membrána byla ponořena v destilované vodě po dobu 24 h. Výsledky měření viz Příloha 3.

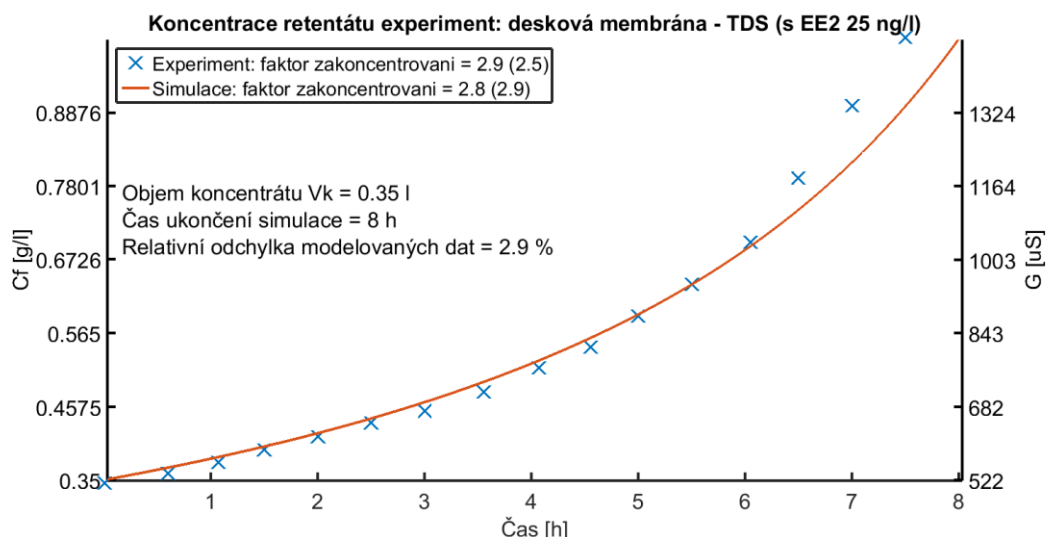
Tabulka 8: Vstupní parametry měření a simulace na deskové membráně (TDS – pitná voda).

TDS _{f0} =	0,35	g/l	G _{f0} =	516	μS/cm
V _{f0} =	1	l	ΔP =	7,2	baru
C _w =	1000	g/l	A _w =	2,90 · 10 ⁻¹²	h/m
S =	0,0042	m ²	B _s =	1,7 · 10 ⁻³	m/h
M _{TDS} =	30,68	g/mol	R _g =	8,31445	J/K·mol
T =	18,3	°C	i =	1	
V _k =	0,350	l	k =	1492	

V nástřiku je roztok pitné vody s 25 ng/l EE2. Sledovaným parametrem je vodivost roztoku, která dává informaci o celkovém obsahu rozpuštěných látek (TDS). Podle WHO (1996) jde nejčastěji o anorganické soli vápníku, hořčíku, sodíku, hydrogenuhličitanů atd. Jedná se o osmoticky aktivní látky a představují tedy hlavní vliv roztoku vody a EE2, na hnací sílu procesu. Protože EE2 je v roztoku pouze ve stopové koncentraci, není osmoticky aktivní, ani nenese elektrický náboj, můžeme jeho vliv při měření vodivosti vody a TDS zanedbat a uvažovat tedy pouze čistý roztok pitné vody. Obsah TDS v pitné vodě se běžně pohybuje v rozmezí 100–450 mg/l (WHO, 1996). Převodní koeficient pro vodivost je podle D. Chapman z WHO (1996) v rozmezí 0,55 až 0,75 μS/cm = 1 mg/l. Pro prováděný experiment byla zvolena hodnota 0,67 μS/cm. Výsledky měření TDS viz Příloha 1.

Experiment trval celkově 7 hodina a 30 minut. V průběhu experimentu byl každých 30 minut odebrán vzorek 15 ml na chemickou a biologickou analýzu pro zjištění koncentrae EE2. Celkově bylo odebráno 10 vzorků (Příloha 9). Objem koncentrátu na konci experimentu byl 400 ml včetně mrtvého objemu a odebraných vzorku (130 ml). Z původního objemu 1 l je tedy teoretický faktor zakoncentrování 2,5. Koncentrace TDS se zvýšila 2,9x z 0,32 g/l na 0,94 g/l. Roztok ve vstupním zásobníku byl během experimentu chlazen pro udržení konstantní nízké teploty. Průměrná teplota retentátu byla 18°C.

Simulace uvádí dobu trvání 8 h a objem retentátu na konci simulace 350 ml. Ve srovnání s objemem koncentrátu v experimentu (400 ml) jde o rozdíl 50 ml, který je způsoben o 30 minut delší dobou trvání simulace ve srovnání s experimentem. Odchylení koncentrace posledních tří měření může být způsobeno úbytkem objemu retentátu vlivem odebírání vzorků. Simulace uvažuje 500 ml ve vstupním zásobníku, zatímco reálný objem je 370 ml, navíc po odečtení mrtvého objemu zůstává 240 ml. Při měření vodivosti mohla tato odchylka způsobit nepřesnost. Jako molární hmotnost pro simulaci byla zvolena průměrná hmotnost nejběžnějších iontů v pitné vodě (Chapman, 1996; WHO, 1996). Právě pro tuto konfiguraci (Tabulka 8) a roztok pitné vody s estrogenními sloučeninami je snahou model optimalizovat. Relativní odchylka měřených dat je 2,9 % (Graf 14).



Graf 14: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování TDS v retentátu na deskové membráně (kohoutková voda s 25 ng/l EE2).

Pro ověření tvrzení, že vyšší koncentrace EE2 nemá zásadní vliv na průběh zakoncentrování kohoutkové vody, byl proveden další experiment s roztokem kohoutkové vody a EE2, tentokrát s trojnásobnou koncentrací, tj. 75 ng/l. Vstupní

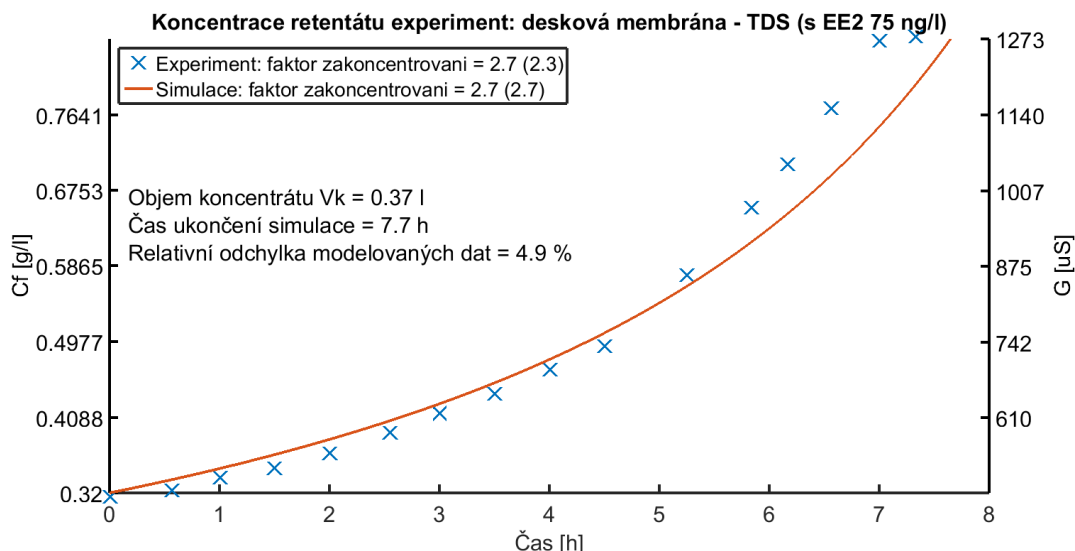
parametry, které byly pro další měření změněny, jsou v Tabulce 9. Výsledky měření viz Příloha 4.

Tabulka 9: Modifikované vstupní parametry pro měření TDS vody s vyšší koncentrací EE2.

T =	18,1	°C
G_{f0} =	501	$\mu\text{S}/\text{cm}$
TDS_{f0} =	0,32	g/l
V_k =	0,400	l

Simulace byla ukončena při dosažení objemu 370 ml v retentátu. Objem retentátu na konci experimentu byl 430 ml. Opět lze pozorovat odchylení posledních měření v důsledku snižování objemu odebíráním vzorků na chemickou analýzu EE2. Důsledkem je delší doba trvání simulace o 23 minut, odčerpání o 60 ml většího objemu permeátu (v modelu) a ve výsledku odchylení teoretického faktoru zakoncentrování modelu a experimentu o 0,4.

Podle očekávání, model popisuje průběh zakoncentrování TDS bez většího odchylení také pro vyšší koncentraci EE2 (Graf 15). Relativní odchylka se zvýšila o 2 %. Pro popis vlivu osmotického tlaku na hnací sílu procesu RO, tak lze v modelu uvažovat osmotický tlak TDS vody. Pro určení výchozí koncentrace TDS je nutné zadat počáteční vodivost pitné vody G_{f0} [$\mu\text{S}/\text{cm}$].



Graf 15: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování TDS v retentátu na deskové membráně (kohoutková voda s 75 ng/l EE2).

7.2.4 Vinutá membrána NaCl – 2g/l

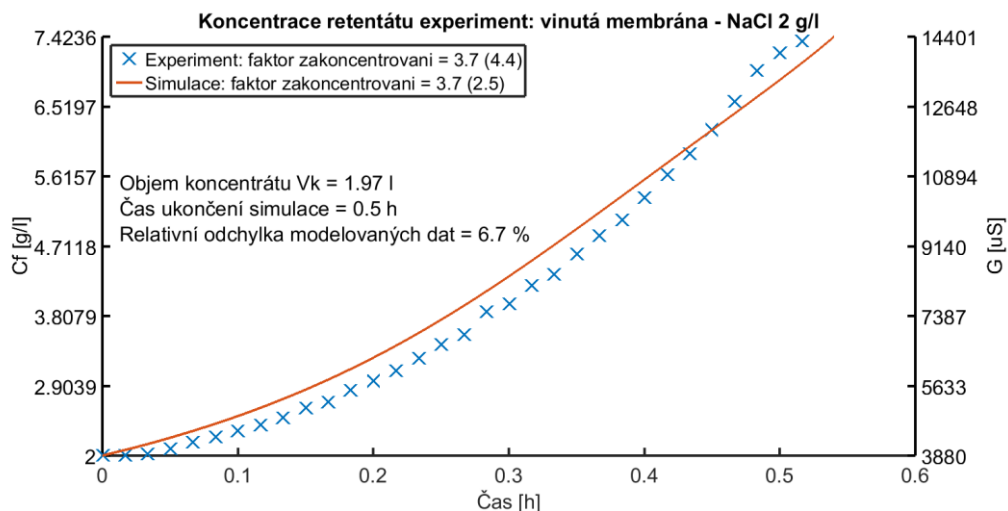
Měření provedené na vinuté membráně Dow Filmtec (TW30-1812-75) (Tabulka 10). Vstupní roztok je NaCl o koncentraci 2 g/l, na jehož přípravu byla použita destilovaná voda s vodivostí 2,5 $\mu\text{S/cm}$. Výsledky měření viz Příloha 5.

Tabulka 10: Vstupní parametry měření na vinuté membráně (NaCl 2 g/l).

$C_{f0} =$	2	g/l	$\Delta P =$	6,8	baru
$V_{f0} =$	5	l	$A_w =$	$6,8 \cdot 10^{-12}$	h/m
$C_w =$	1000	g/l	$B_s =$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	m/h
$S =$	0,2572	m ²	$R_g =$	8,31445	J/K.mol
$M_{\text{NaCl}} =$	58,44	g/mol	$i =$	2	
$T =$	22	°C	$k =$	1940	
$V_k =$	2	l			

Experiment trval 30 minut. Z počátečních 5 l byl retentát zakonzentrován 4,4x na 1,13 l. Koncentrace NaCl se zvýšila z 2 g/l na 7,37 g/l což znamená změřený faktor zakonzentrování 3,7.

Simulace byla ukončena po 30 minutách při dosažení objemu 1,97 l v retentátu (Graf 16). Relativní odchylka časového průběhu koncentrace modelu a experimentu je 6,7 %. Značné odchýlení lze pozorovat v konečném objemu koncentrátu. Model předpokládá o 840 ml větší objem retentátu. Kromě nepřesnosti v měření objemu je odchýlení pravděpodobně způsobeno také vlivem osmotického tlaku, který v modelu významně snižuje intenzitu toku permeátu a určuje minimální možný objem na který lze roztok zakonzentrovat.



Graf 16: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakonzentrování retentátu (NaCl 2g/l).

7.2.5 Vinutá membrána NaCl – 0,2 g/l

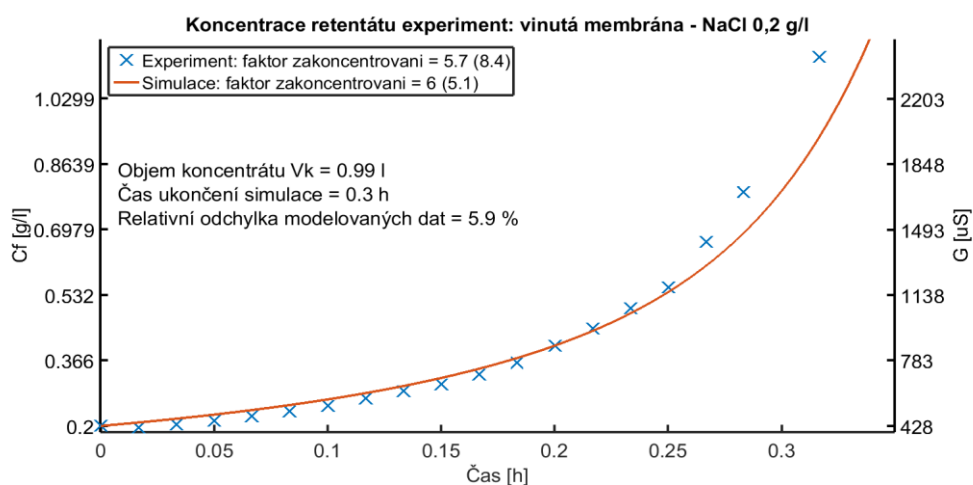
Nástřikem je roztok NaCl o koncentraci 0,2 g/l, na jehož přípravu byla použita destilovaná voda s vodivostí 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Měření probíhalo na vinuté membráně Dow Filmtec (TW30-1812-75) (Tabulka 11). Výsledky měření viz Příloha 6.

Tabulka 11: Vstupní parametry měření na vinuté membráně (NaCl 0,2 g/l).

$C_{f0} =$	0,2	g/l	$\Delta P =$	6,9	baru
$V_{f0} =$	5,02	l	$A_w =$	$6,8 \cdot 10^{-12}$	h/m
$C_w =$	1000	g/l	$B_s =$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	m/h
$S =$	0,2572	m ²	$R_g =$	8,31445	J/K.mol
$M_{\text{NaCl}} =$	58,44	g/mol	$i =$	2	
$T =$	21	°C	$k =$	2140	
$V_k =$	1	l			

Experiment trval 20 minut. Konečný objem v zásobním tanku byl 0,58 l. Z původních 4,9 l to znamená teoretický faktor zakoncentrování 8,4. Změřený faktor zakoncentrování byl 5,7, z původních 0,2 g/l se koncentrace zvýšila na 1,14 g/l.

Průběh zakoncentrování NaCl byl modelován podle vstupních dat v Tabulce 11. Modelování bylo ukončeno při dosažení 1 l retentátu ve vstupním zásobníku. Modelovaný průběh v Grafu 17 se odchyľuje o 5,9 %. Drobné odchyľení v první polovině je způsobeno naředěním zásobního roztoku kvůli nedostatečně odčerpanému proplachu. To dokazuje pokles vodivosti prvního měřeného vzorku oproti nultému (Příloha 6). Odchyľení v posledním měření je zřejmě způsobeno časovou nepřesností odběru vzorku. Z důvodu malého objemu koncentrátu ve vstupním zásobníku, byla prodleva měření posledních vzorků delší ve srovnání s ostatními vzorky. Odchyľka je asi 30 s.



Graf 17: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování retentátu (NaCl 0,2g/l).

7.2.6 Vinutá membrána – NaCl 0,02 g/l

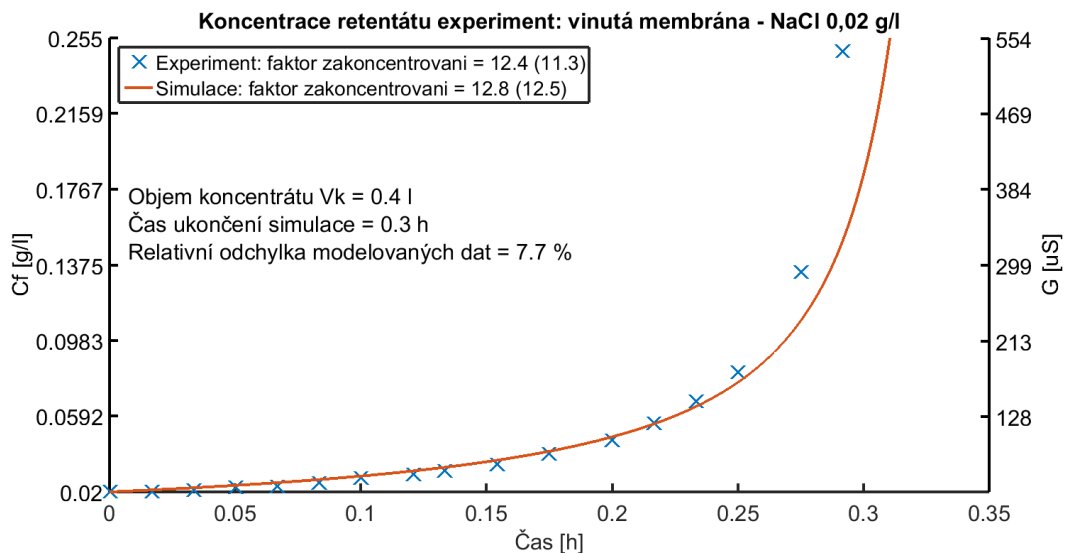
Měření provedené na vinuté membráně Dow Filmtec (TW30-1812-75) (Tabulka 12). Nástřikem je roztok NaCl o koncentraci 0,02 g/l, na jehož přípravu byla použita destilovaná voda s vodivostí 2,5 $\mu\text{S/cm}$. Výsledky měření viz Příloha 7.

Tabulka 12 Vstupní parametry měření na vinuté membráně (NaCl 0,02 g/l).

$C_{f0} =$	0,02	g/l	$\Delta P =$	7,2	bar
$V_{f0} =$	5	l	$A_w =$	$6,8 \cdot 10^{-12}$	h/m
$C_w =$	1000	g/l	$B_s =$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	m/h
$S =$	0,2572	m ²	$R_g =$	8,31445	J/K.mol
$M_{\text{NaCl}} =$	58,44	g/mol	$i =$	2	
$T =$	23	°C	$k =$	2175	
$V_k =$	0,4	l			

Experiment trval 17,5 minuty. Objem v zásobním tanku byl na konci měření 0,44 l. Teoretický faktor zakoncentrování je 11,3. Faktor zakoncentrování změřený z koncentrace je 12,4. Z časového průběhu v Grafu 18 je vidět až dvojnásobný nárůst koncentrace během jedné minuty mezi posledním a předposledním vzorkem. Zatímco koncentrace v retentátu v závěru procesu exponenciálně narůstá, objem retentátu oproti tomu exponenciálně klesá. Zdá se tedy, že teoretický faktor zakoncentrování nelze odvozovat z počátečního a konečného objemu, protože v závěru zakoncentrování jsou oba časové průběhy nesrovnatelné. Malá změna objemu retentátu znamená vysoký nárůst koncentrace.

Podobný trend je vidět v modelovaném průběhu, kde je stejně jako v experimentálních datech změřený faktor zakoncentrování (12,8) vyšší než teoretická předpokládaná hodnota (12,5). V Grafu 18 je srovnání modelovaného průběhu zakoncentrování s výstupy experimentu. Simulace byla ukončena při dosažení 0,4 l v zásobním objemu. Modelovaná data se odchyľují o 7,7 %. Větší odchýlení je patrné v posledních dvou měření, kde jde pravděpodobně o nepřesnost v časovém označení vzorku. Časová odchýlka je asi 20 s.



Graf 18: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování retentátu (NaCl 0,02g/l).

7.2.7 Vinutá membrána – NaCl 0,002 g/l

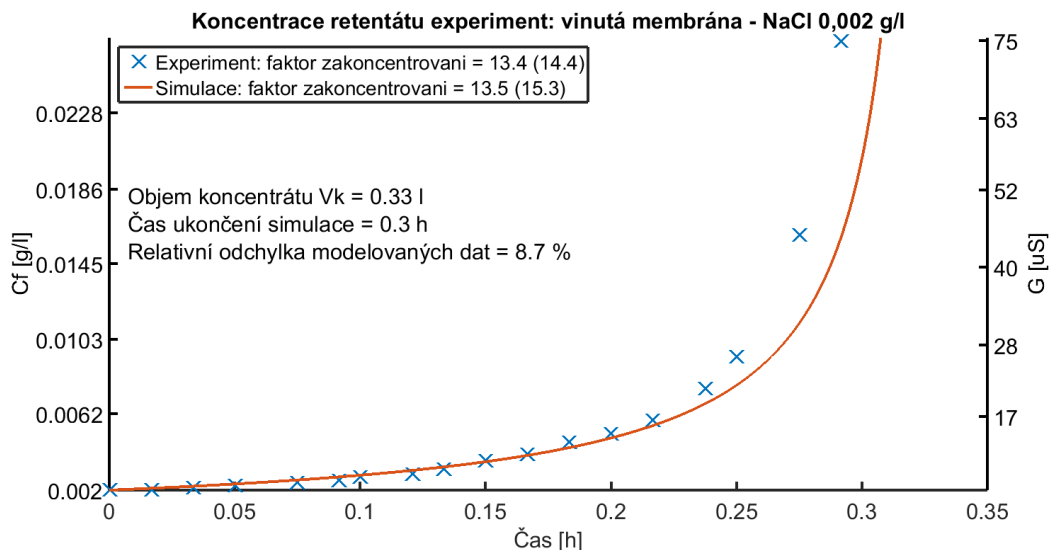
Měření na vinuté membráně Dow Filmtec (TW30-1812-75) (Tabulka 13). Nástřikem je roztok NaCl o koncentraci 0,002 g/l, na jehož přípravu byla použita destilovaná voda s vodivostí 1,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Výsledky měření viz Příloha 8.

Tabulka 13: Vstupní parametry měření na vinuté membráně (NaCl 0,002 g/l).

$C_{f0} =$	0,002	g/l	$\Delta P =$	7,2	baru
$V_{f0} =$	5	l	$A_w =$	$6,8 \cdot 10^{-12}$	h/m
$C_w =$	1000	g/l	$B_s =$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	m/h
$S =$	0,2572	m ²	$R_g =$	8,31445	J/K.mol
$M_{\text{NaCl}} =$	58,44	g/mol	$i =$	2	
$T =$	23	°C	$k =$	2800	
$V_k =$	0.32	l			

Experiment trval 17 minuty. Objem v zásobním tanku byl zcela vyčerpán a v systému zůstal pouze mrtvý objem asi 350 ml. Opět je patrný prudký nárůst koncentrace v retentátu u dvou posledních vzorků. Teoretický faktor zakoncentrování je 14,4. Změřený faktor zůstal tentokrát menší než teoretický (13,4), přestože se jedná o roztok s velmi nízkou koncentrací a exponenciálním průběhem zakoncentrování.

Modelovaný průběh zakonzentrování NaCl v Grafu 19 se odchyľuje o 8,7 % od experimentu. Modelování bylo ukončeno při dosažení objemu retentátu 330 ml. Absolutní odchylka měřeného a experimentálního objemu na konci procesu je tedy 20 ml. Změřený faktor zakonzentrování (13,5) je stejně jako v experimentu menší než teoretický (15,3). Odchylka posledního měření je opět zřejmě způsobena časovou nepřesností odběru vzorku. Jde o odchylku asi 30 s.

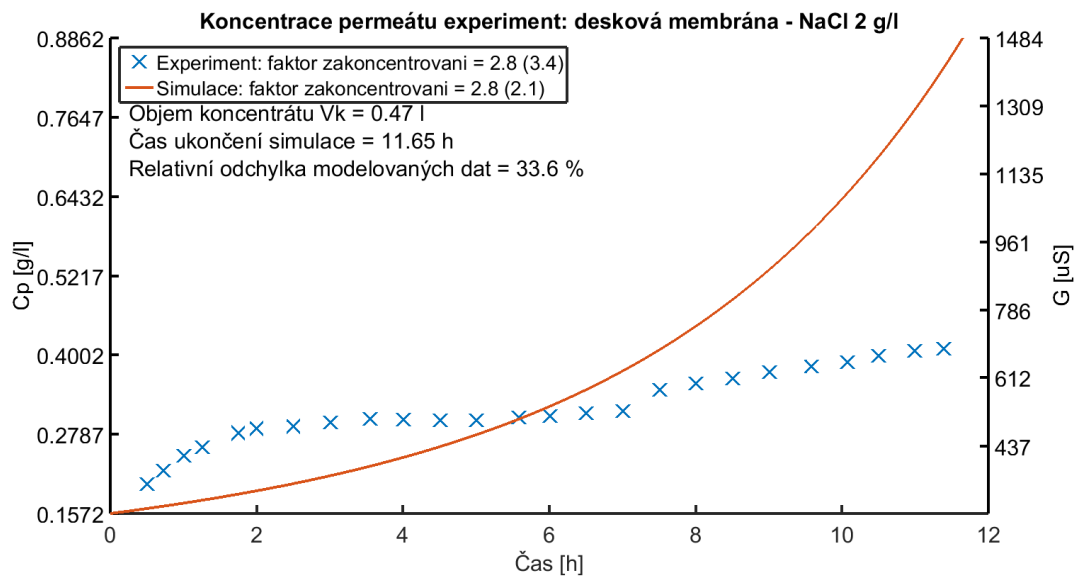


Graf 19: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakonzentrování retentátu (NaCl 0,002g/l).

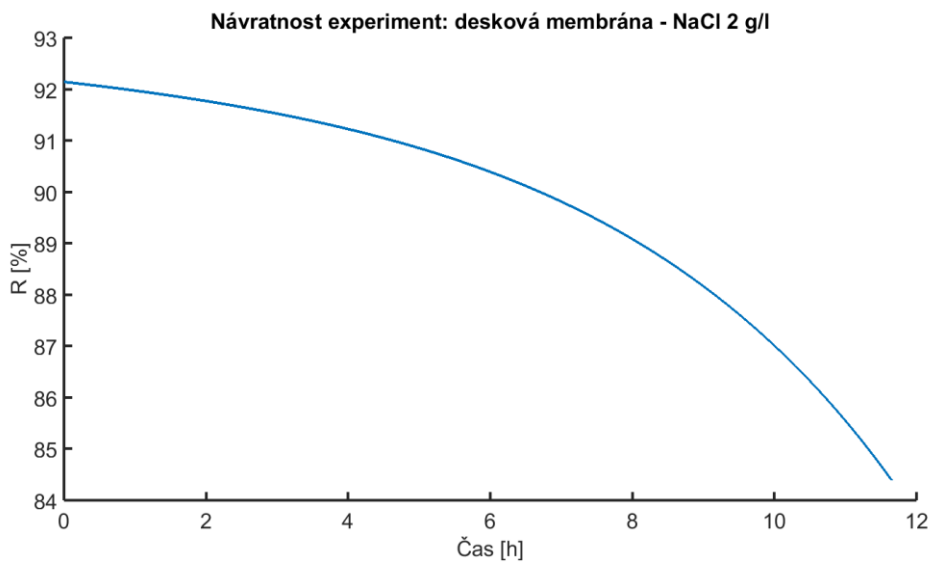
7.2.8 Vývoj koncentrace solutů v permeátu

Konzentrace v permeátu vlastně určuje ztráty solutů, resp. množství solutů, které prošlo přes membránu. V ideálním přístroji je snahou, aby byla koncentrace solutů v permeátu co možná nejmenší. V tomto konkrétním přístroji je koncentrace permeátu řádově asi 10x menší než v retentátu. Parametr, který popisuje přestup solutů přes membránu je permeabilita solutů B_s . Hodnota je odlišná pro různé typy membrán. Její velikost pro deskovou membránu byla určena v kapitole 7.1.4..

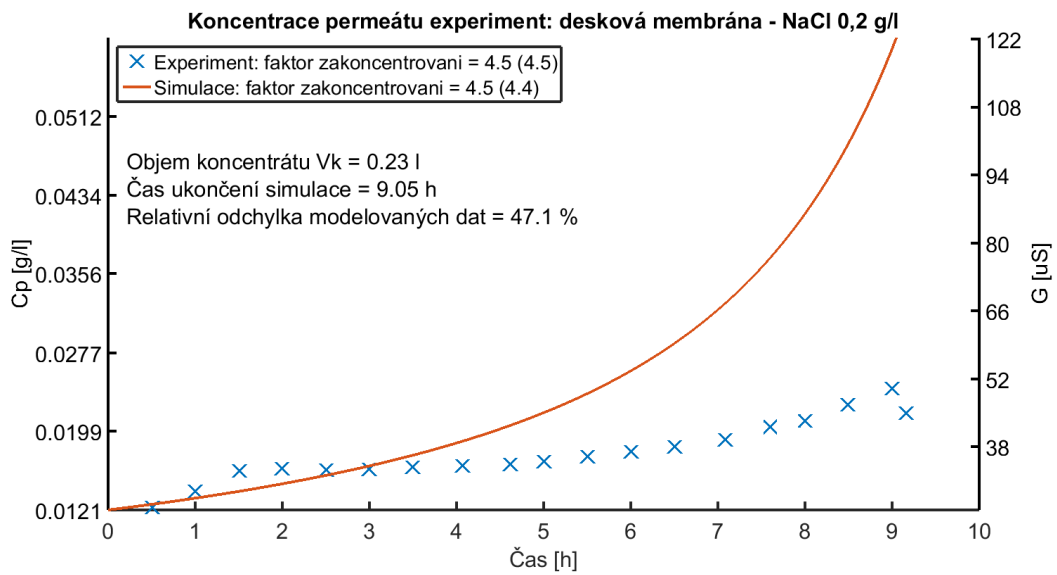
Srovnání modelovaných průběhů koncentrace permeátu a několika vybraných experimentů je v následujících grafech (Graf 19, Graf 20, Graf 21, Graf 22).



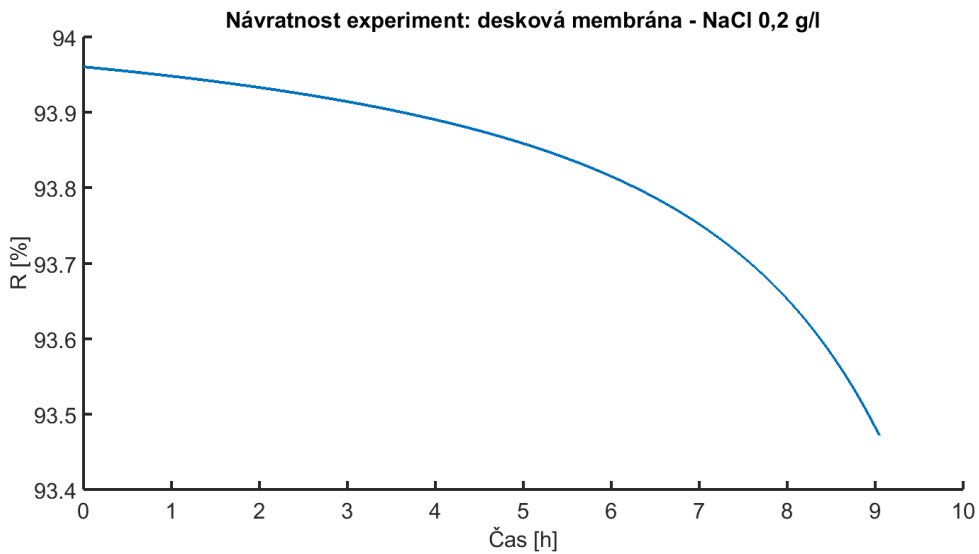
Graf 20: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu koncentrace permeátu na deskové membráně (NaCl 2 g/l).



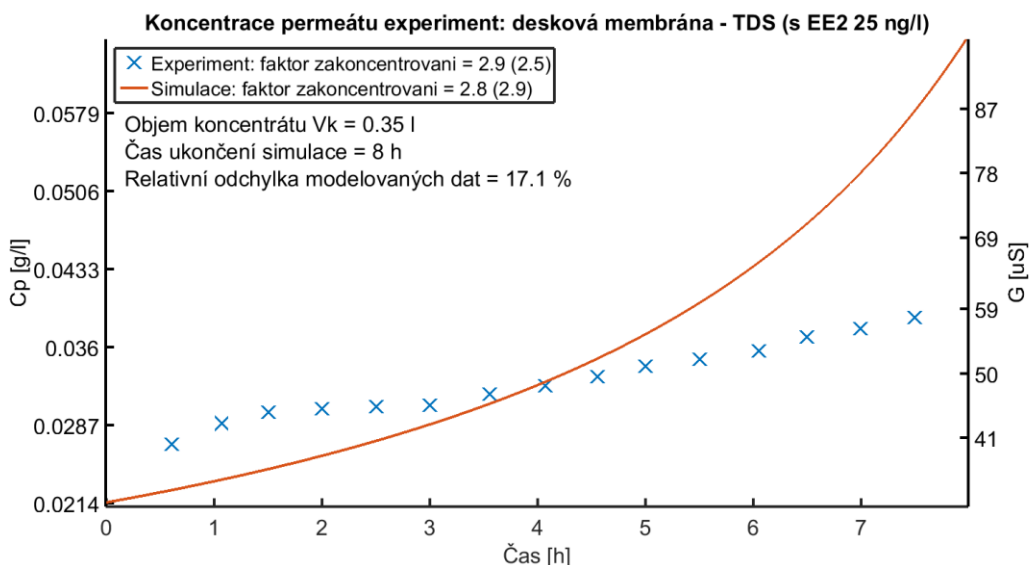
Graf 21: Návratnost NaCl v experimentu: desková membrána NaCl 2 g/l.



Graf 22: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu koncentrace permeátu na deskové membráně (NaCl – 0,2 g/l).



Graf 23 Návratnost NaCl v experimentu: desková membrána NaCl 0,2 g/l.



Graf 24: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu koncentrace v permeátu na deskové membráně (TDS).

Je patrné, že model vykazuje vyšší odchýlení měřených a simulovaných dat (17–47 %) než v případě modelování retentátu (0,9–1,5%). Nárůst koncentrace permeátu v reálném experimentu byl lineární s počáteční iniciační fází (první 2 hodiny). Model zobrazuje průběh spíše exponenciální. Důvodem je zřejmě zjednodušení původního modelu podle Slater et al. (1985), který v rovnici (25) zanedbává poslední člen popisující snížení toku solutů do permeátu vlivem zvýšení koncentrace v permeátu. Jeho význam je zanedbatelný při vysoké návratnosti, kdy nepředpokládáme významné pronikání solutů do permeátu. Nicméně při snížení návratnosti a narůstání koncentrace jeho vliv roste s druhou mocninou. Při koncentraci 0,2 g/l NaCl v retentátu byla návratnost v rozmezí 93–94 % (Graf 23). Při vyšší koncentraci NaCl v retentátu (2 g/l) klesla návratnost k hodnotám 92–83 %.

Zakomponování i takto rámcového průběhu koncentrace solutů v permeátu, mělo znatelný vliv na přesnost modelovaných dat zakoncentrování v retentátu. Je vidět, že model s přesností 0,01 g/l určil iniciační koncentraci permeátu. Vhodným rozšířením modelu by tedy bylo zařazení zmíněného členu do rov. (29), která zřejmě povede na parciální diferenciální rovnici.

8 MODELOVÁNÍ PRŮBĚHU ZAKONCENTROVÁNÍ ESTROGENŮ

V této kapitole jsou popsány výsledky modelování zakoncentrování estrogenu a úpravy dosavadního modelu pro konkrétní aplikaci.

V současné době se k zakoncentrování estrogenních vzorku v kohoutkové vodě využívá pouze modulu s deskovou membránou. Plocha deskové membrány je 63x menší než plocha membrány vinuté. Z toho vyplývá čas nutný k zakoncentrování 1 l nástřiku je v průměru 10 hodin. To je asi 100x déle než v případě použití vinuté membrány. Nicméně pro zakoncentrování stopových množství (ng/l) je snahou minimalizovat vliv parazitních vlastností přístroje, aby nedocházelo ke ztrátám analytu. Při prvních testech, které provedli Wangmo a Bittner na vinuté membráně docházelo ke značným ztrátám ES vlivem jejich chemických vlastností (sorpce na plastových dílech přístroje). Další měření probíhalo výhradně na deskové membráně.

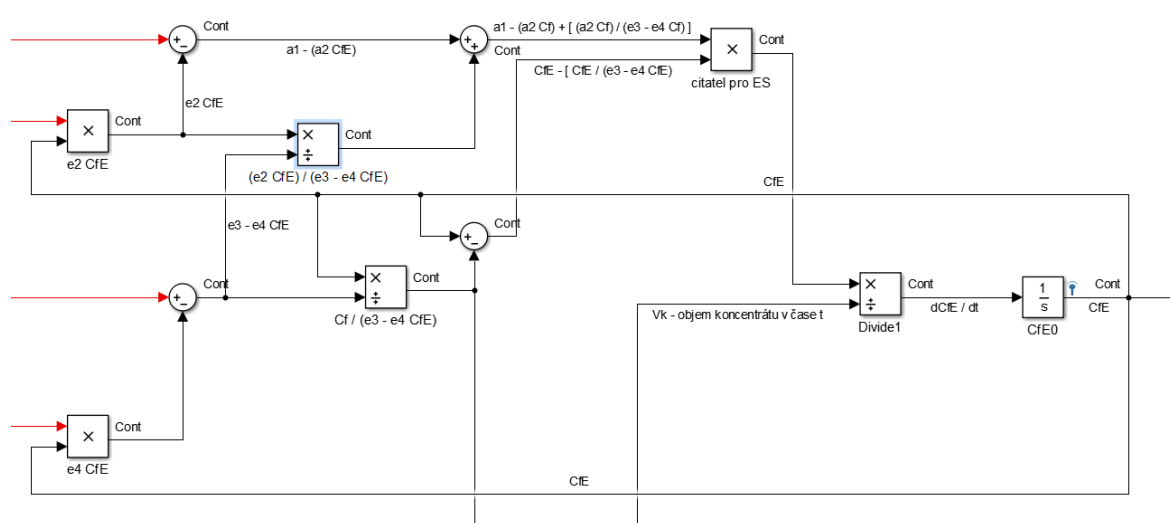
8.1 Úpravy modelu

Model optimalizovaný pro konkrétní přístroj, byl rozšířen pro aplikaci modelování průběhu koncentrace ES.

8.1.1 Výpočet průběhu koncentrace ES

Hnací silou membránové filtrace je aplikovaný tlak P_f (resp. tlakový rozdíl ΔP mezi koncentrátem a permeátem). Ten je snížen o tlak osmotický podle rov. (12). Estrogeny jsou látky osmoticky neaktivní, ale kohoutková voda použitá jako rozpouštědlo, obsahuje osmoticky aktivní anorganické soli (vápník, sodík, magnesium, apod.) (WHO, 1996). Z toho důvodu nelze uvažovat pouze zakoncentrování estrogenu samotných, ale v modelu musí figurovat také vliv osmoticky aktivních částic vody. Souhrnně lze obsah rozpuštěných látek popsat parametrem TDS v jednotkách částic na milion (ppm – parts per million). Kde 1 ppm je koncentrace 1 mg/l TDS (WHO, 1996). Alternativně je možné vyjít z vodivosti roztoku, kde 1 mg/l TDS je $K \cdot 1 \mu\text{S}/\text{cm}$, kde K je konstanta převodu a pro běžnou vodu se pohybuje v rozmezí 0,55–0,75 (Chapman, 1996). V rámci prováděných experimentů byla zvolena hodnota 0,67 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Výpočetní blok (Obr. 20) pro zakoncentrování TDS ve vodě byl zachován – určuje objem retentátu v zásobníku. Objem retentátu je využit k výpočtu koncentrace estrogenu v čase podle rov. (29).



Obr. 20: Blok pro výpočet koncentrace ES v čase.

8.1.2 Modifikované vstupní parametry pro ES

Pro výpočetní blok koncentrace ES byly modifikovány následující parametry:

- permeabilita solutů B_s [m/h], je v případě estrogenu blízká 0. Důsledkem je jejich vysoká molekulová hmotnost, 272 Da (Diagnostics, 2015), ve srovnání s ionty (řádově desítky Da).
- Koeficient osmotického tlaku g [-], je roven 0, protože ES jsou látky osmoticky neaktivní.

8.2 Měření testovacích dat a dosahované výsledky

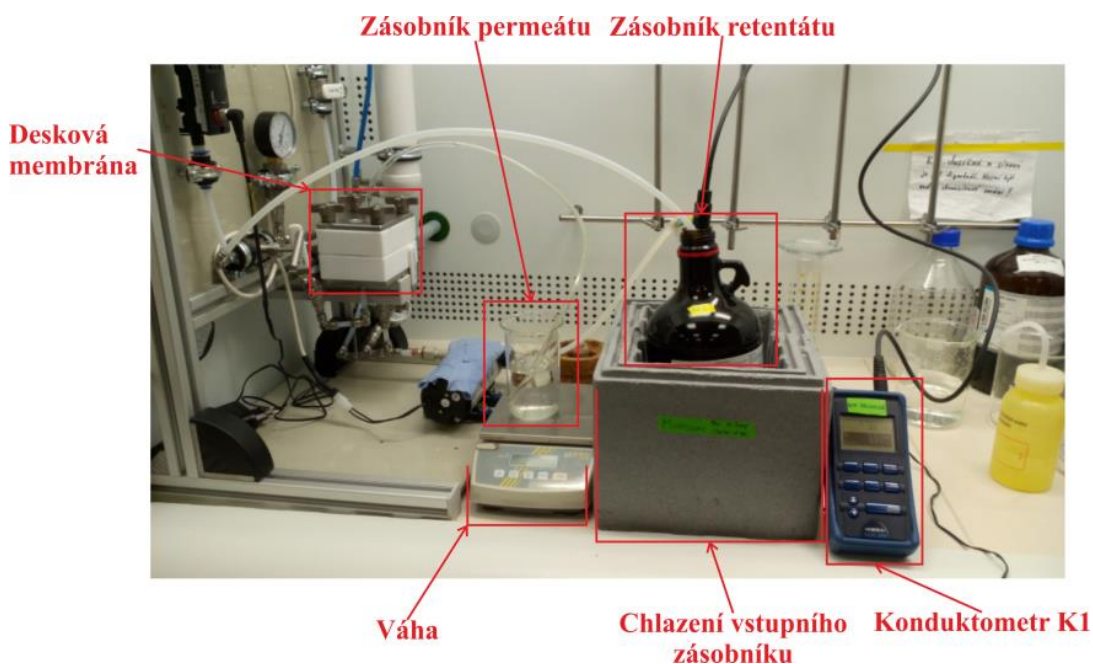
Pro ověření modelu byl změřen časový průběh zakoncentrování EE2. Výsledky měření jsou srovnány s modelovaným průběhem v Grafu 25. Dále byly využity výsledky měření autorů Wangmo et al. (2017). K zhodnocení odlišnosti je opět využito průměrné relativní odchylky podle rov. (43). Souhrn výsledků měření je v Tabulce 14.

Tabulka 14: Srovnání modelovaných a experimentálních dat pro zakoncentrování estrogenů na deskové membráně.

			Doba zakoncentrování	V_k	Relativní odchylka	FZ_M	FZ_T
			[h]	[ml]	[%]	[-]	[-]
Desková membrána	17 α -ethinylestradiol (EE2) 25,00 ng/l	experiment	5,2	540	3,6	1,8	1,9
		simulace	5,2	569			
(Wangmo et al., 2017)	17 β -estradiol (E2) 25,19 ng/l	experiment	8-10	90-160	1		
		simulace	9,7	245			
	17 α -ethinylestradiol (EE2) 8,27 ng/l	experiment	8-10	90-160	2		
		simulace	10,5	230			
	Estrone (E1) 152 ng/l	experiment	8-10	90-160	6,9		
		simulace	11,15	225			
	Estriol (E3) 69,40 ng/l	experiment	8-10	90-160	4,9		
		simulace	10,5	230			

8.2.1 Zakoncentrování EE2 25 ng/l

Do jednoho litru vody bylo přidáno 120 μ l 1 μ M roztoku 17 α -ethinylestradiolu (EE2), v metanolu. Teoretická koncentrace EE2 v nástřiku je 35,5 ng/l. Skutečná koncentrace zjištěná chemickou analýzou je 25 ng/l. Výsledky chemické analýzy viz Příloha 9.



Obr. 21: Měření časového průběhu zakoncentrování retentátu s vodním roztokem EE2.

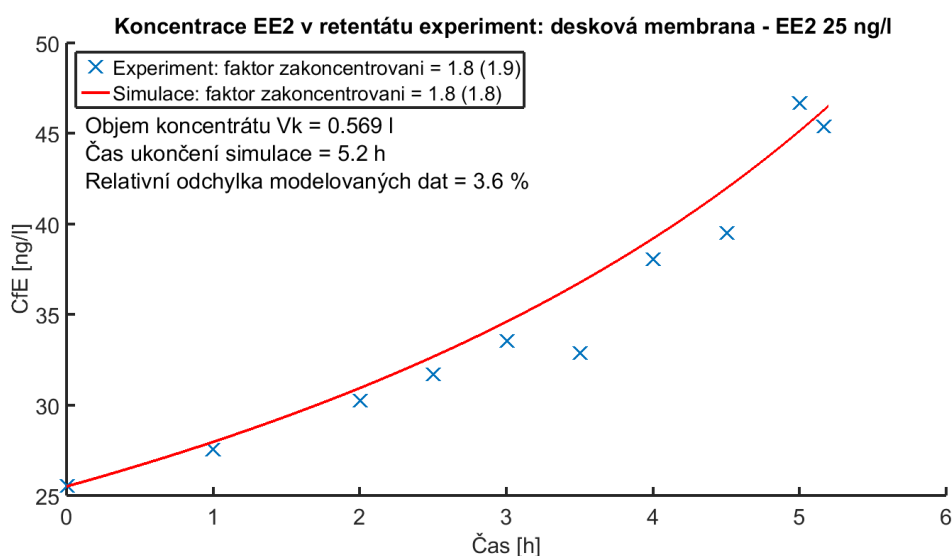
Experiment probíhal na deskové membráně Dow Filmtec (BW30 LE), ponořené v destilované vodě po dobu 24h. Vstupní parametry experimentů jsou uvedeny v Tabulce 15. Zásobník retentátu byl chlazen ledovou lázní pro udržení konstantní teploty okolo 18,5°C. Během experimentu byla měřena vodivost konduktometrem K1 (WTW Multi 350i Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG, WTW, Germany) pro výpočet TDS. Každých 30 min byl odebrán vzorek (20 ml) pro následnou chemickou analýzu. Chemickou analýzu provedli Chimi Wangmo a Alena Otoupalková v RECETOX.

Tabulka 15: Vstupní parametry měření a simulace zakoncentrování 25 ng/l EE2.

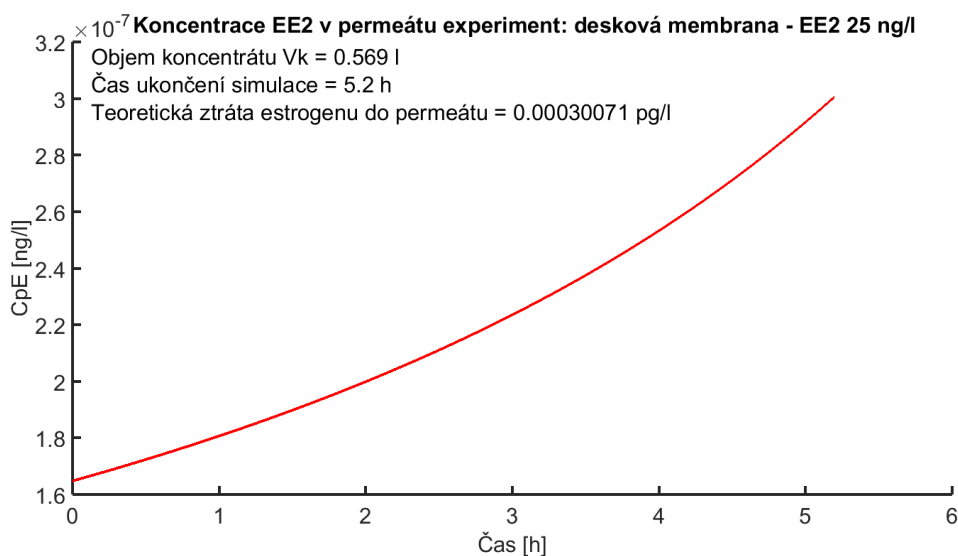
$V_{f0} =$	1	l	$G_{f0} =$	516	$\mu\text{S}/\text{cm}$
$C_w =$	1000	g/l	$A_w =$	$2,90 \cdot 10^{-12}$	h/m
$S =$	0,0042	m^2	$B_s =$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	m/h
$M_{\text{TDS}} =$	30,68	g/mol	$R_g =$	8,31445	J/K·mol
$T =$	18,5	°C	$i =$	1	
$\Delta P =$	7	baru	$k =$	1492	
$V_k =$	0,570	l	$M_{\text{EE2}} =$	296,44	g/mol
$C_{fE_0} =$	25	ng/l	$B_{\text{S}_{\text{EE2}}} =$	$0,17 \cdot 10^{-9}$	m/h
$\pi =$	0	$\text{kg}/\text{m} \cdot \text{h}^2$			

Simulace byla ukončena v čase 5,2 h při dosažení objemu 569 ml ve vstupním zásobníku. Experiment trval 5,2 h, a konečný objem ve vstupním zásobníku byl 540 ml. Absolutní odchylka konečného objemu modelovaných a experimentálních dat je tedy 29 ml. Změřený faktor zakoncentrování pro experimentální data je 1,78. Estrogeny byly zakoncentrovány z původních 25,5 ng/l na 45,4 ng/l. K totožné hodnotě faktoru zakoncentrování bylo dosaženo také v matematickém modelu. Rozdíl teoretického a změřeného faktoru zakoncentrování v experimentu je pouze 0,07, což odpovídá výtěžnosti 96,2 %. Takto dobrá shoda by mohla znamenat téměř nulové ztráty estrogenů v systému. To může být díky tomu, že experiment trval celkově kratší dobu a nedošlo tak k významnějším sorpcím ES v přístroji (roztok byl zakoncentrován na 540 ml včetně mrtvého objemu a odebraných vzorků za 5 h). Při delších experimentech (cca 9 h), které provedli Wangmo et al. (2017) je konečný objem koncentráту mezi 90 až 160 ml a dosahované výtěžnosti 47–79 %.

Podle modelu by teoretická ztráta estrogenu do permeátu měla být maximálně $0,3 \cdot 10^{-3}$ pg/l (Graf 26). Jak bylo popsáno výše, předpokládá se, že estrogenu neprocházejí přes membránu kvůli jejich vysoké molekulové hmotnosti, spíše se sorbují (například na plastových dílech) díky jejich hydrofobní povaze. Model tedy uvažuje téměř nulovou permeabilitu membrány B_{sEE2} pro estrogenu ($0,17 \cdot 10^{-9}$ m/h) (to však nezahrnuje sorpční faktor, který není doposud znám). Graf 25 zobrazuje celkovou shodu modelovaných a experimentálních dat. Průměrná relativní odchylka je 3,1 %. Odchylení některých izolovaných hodnot je způsobeno chybou chemické analýzy.

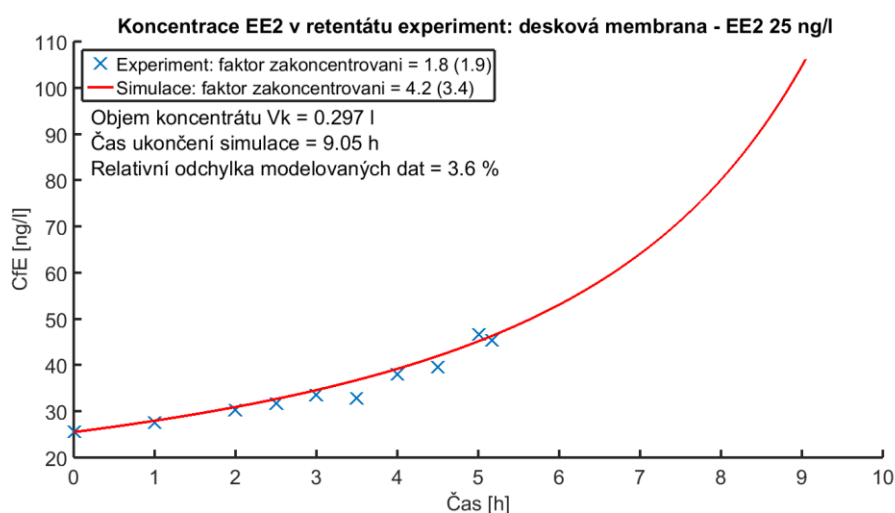


Graf 25: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování EE2 v retentátu.



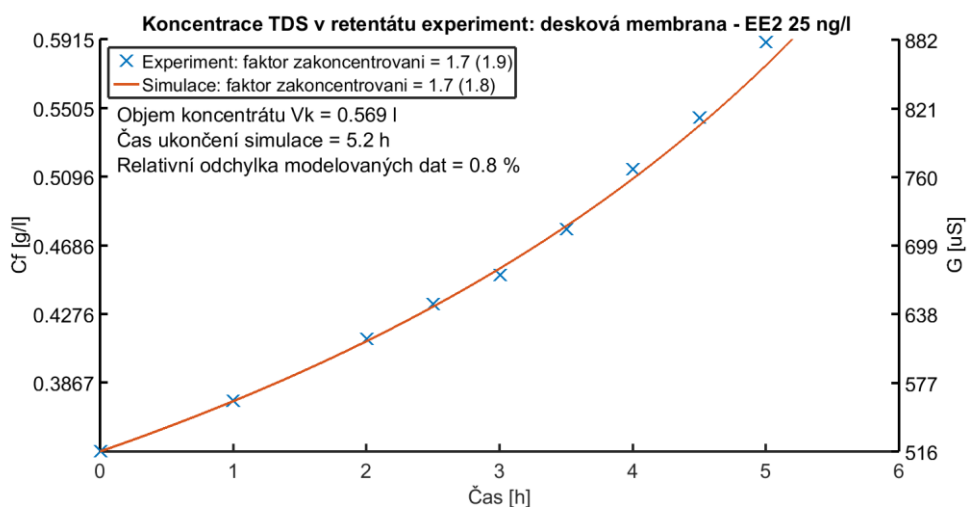
Graf 26 Teoretický průběh koncentrace EE2 v permeátu ($B_{sEE2} = 0,17 \cdot 10^{-9}$ m/h).

Pokud by takto nastavený experiment trval delší dobu, která je běžná pro zakoncentrování roztoku na 300 ml, bylo by dosaženo teoretické koncentrace 106 ng/l. To by znamenalo faktor zakoncentrování 4,2. Teoretický faktor zakoncentrování počítaný z objemu by však byl pouze 3,4, viz Graf 27. Za předpokladu nízké permeability membrány pro ES a optimalizovaného zařízení s nulovou sorpcí bychom tedy dostali výslednou výtěžnost 123 %. To samozřejmě není možné, nicméně předpoklad nízké permeability membrány pro ES a nulové sorpce jsou reálné požadavky na optimalizované zařízení. Proto se zdá, že pro výpočet teoretického faktoru zakoncentrování nelze použít poměru objemů na začátku a na konci procesu.



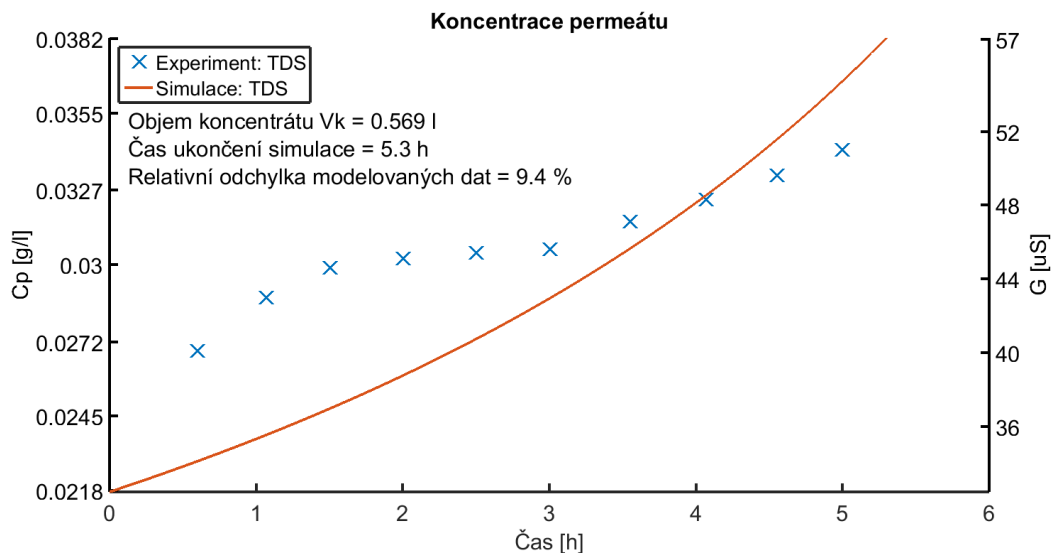
Graf 27: Simulace pro zakoncentrování EE2 na objem 300 ml z 1 l.

Ve stejném experimentu byl současně měřen časový průběh zakoncentrování TDS. Výsledek srovnání s modelem je v Grafu 28. Relativní odchylka je 0,8 %.



Graf 28: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování TDS v retentátu.

Průběh koncentrace TDS v permeátu zobrazuje Graf 29. Odchylka modelovaných dat je tentokrát 9 %. Důvodem je zřejmě zjednodušení původního modelu podle Slater et al. (1985), které bylo více popsáno v kapitole 7.2.8.



Graf 29: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování TDS v permeátu.

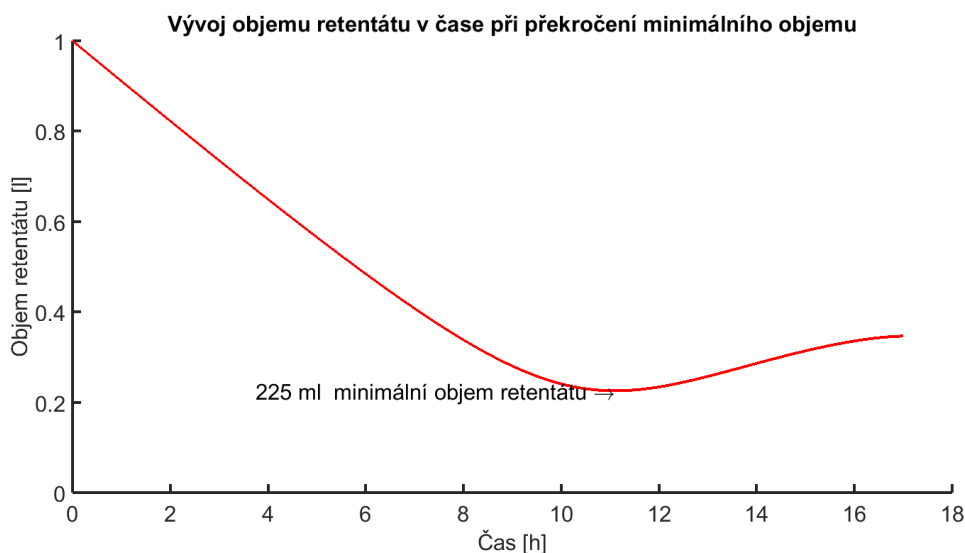
8.2.2 Zakoncentrování dalších estrogenů

Wangmo et al. (2017) uvádějí u jednotlivých experimentů koncentraci i objem retentátu na začátku a na konci procesu. Vstupní parametry jsou popsány v Tabulce 16. Čtyřmi měřenými vzorky byly vzorky estronu (E1), 17 β -estradiolu (E2), 17 α -ethinylestradiolu (EE2) a estriolu (E3). Výsledky měření viz Příloha 10. Srovnání experimentálních a modelovaných dat zobrazuje Graf 31 až Graf 34.

Tabulka 16: Vstupní parametry měření a simulace zakoncentrování ES podle Wangmo et al. (2017).

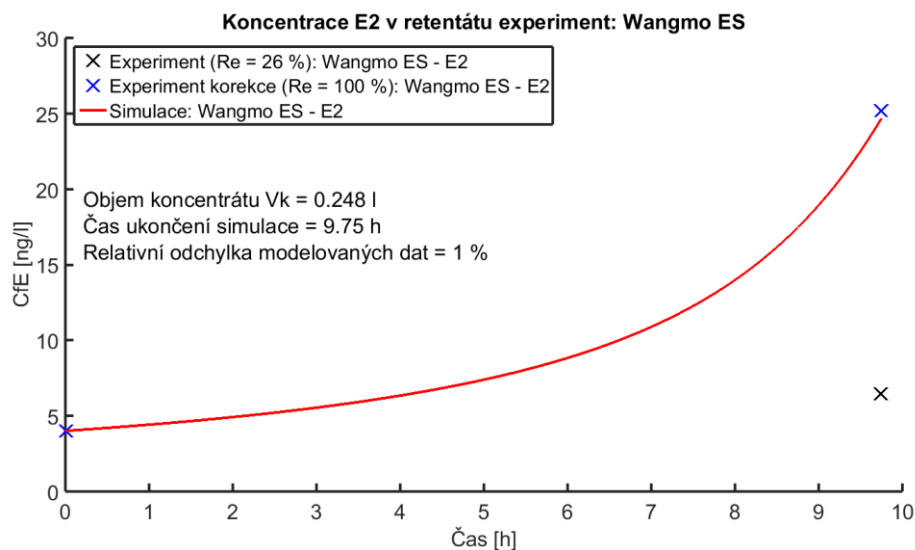
$V_{f0} =$	1	l	$G_{f0} =$	550	$\mu\text{S/cm}$
$C_w =$	1000	g/l	$A_w =$	$2,90 \cdot 10^{-12}$	h/m
$S =$	0,0042	m^2	$B_s =$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	m/h
$M_{\text{TDS}} =$	30,68	g/mol	$R_g =$	8,31445	J/K·mol
$T =$	20	$^{\circ}\text{C}$	$i =$	1	
$\Delta P =$	7	baru	$k =$	1492	
$V_k =$	různé	l	$\pi =$	0	$\text{kg/m} \cdot \text{h}^2$
$C_{fE_0} =$	různé	ng/l	$B_{S_{EE2}} =$	$0,17 \cdot 10^{-9}$	m/h
$M_{EE2} =$	různé	g/mol			

Podle Wangmo et al. (2017) proběhlo zakoncentrování vzorků s nízkou výtěžností. Pro účely ověření modelu byly získané hodnoty korigovány na 100% výtěžnost. Wangmo et al.(2017) uvažuje konečný objem koncentráту mezi 90 až 160 ml. Takto nízkého objemu nebylo možné v simulaci dosáhnout. Při poklesu objemu pod hranici 225 ml dochází v modelu ke zpětnému toku permeátu do retentátu viz Graf 30. Tento jev byl ošetřen blokem řízení simulace v kapitole 7.1.2. Jedná se o důsledek narůstajícího osmotického tlaku solí v retentátu. Teoretický model tento jev dokáže zohlednit, avšak v reálném systému dochází k pronikání retentátu až do úplného vyčerpání zásobníků (resp. dosažení mrtvého objemu). Důvodem by mohlo být, že membrána systému je propustná pouze jedním směrem a nedovoluje zpětný tok permeátu do retentátu, to dokáží pouze moderní systémy dopředné osmózy.

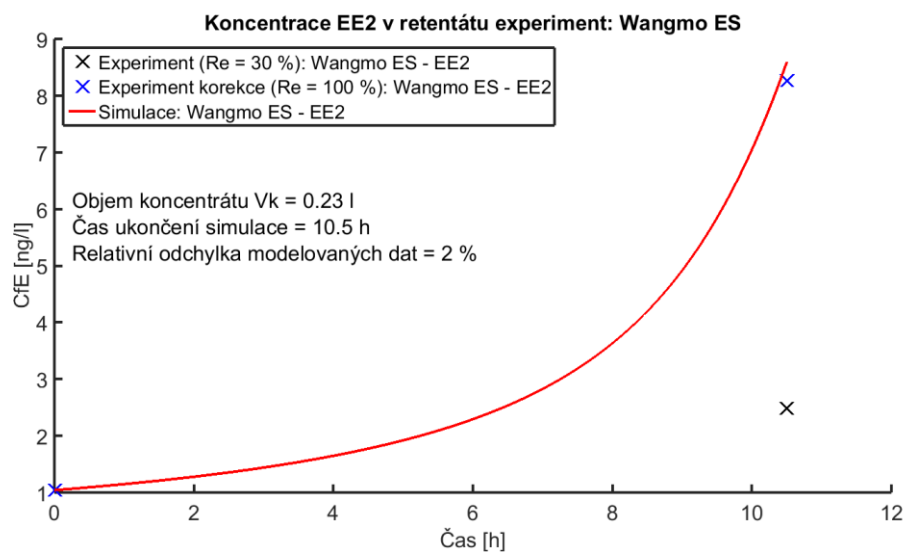


Graf 30: Modelování koncentrace estrogenních sloučenin podle Wangmo et al. (2017).

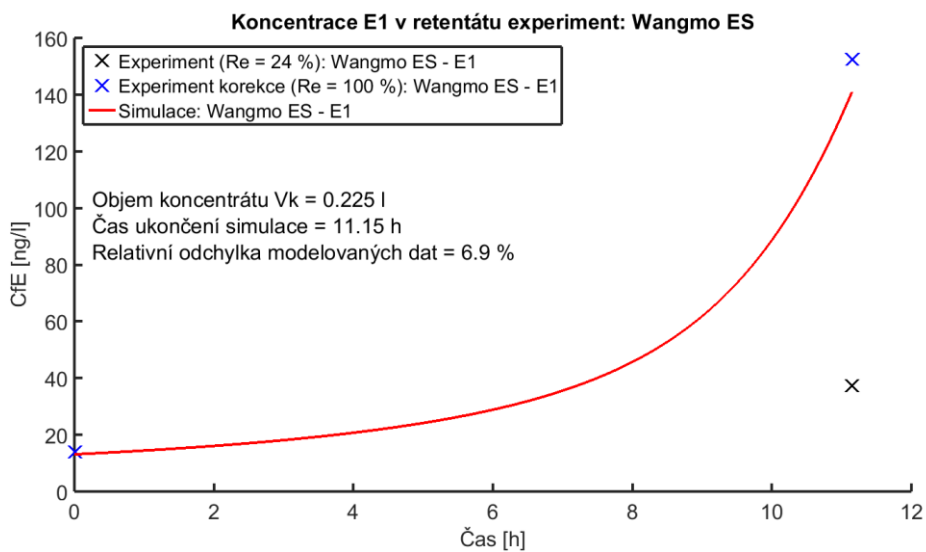
Data získaná z měření Wangmo et al. (2017) obsahují pouze přibližný údaj o době trvání experimentu, 8–10, proto hodnota relativní odchylky je pouze orientační. Při teoreticky 100% návratnosti vykazuje model dobrou schopnost predikce průběhu zakoncentrování estrogenu. Nejnížší relativní odchylka 1 % je v případě E2, naopak nejvyšší odchylku 6,9 % lze pozorovat při zakoncentrování E1, kde je chyba způsobena zmíněným překročením minimálního objemu.



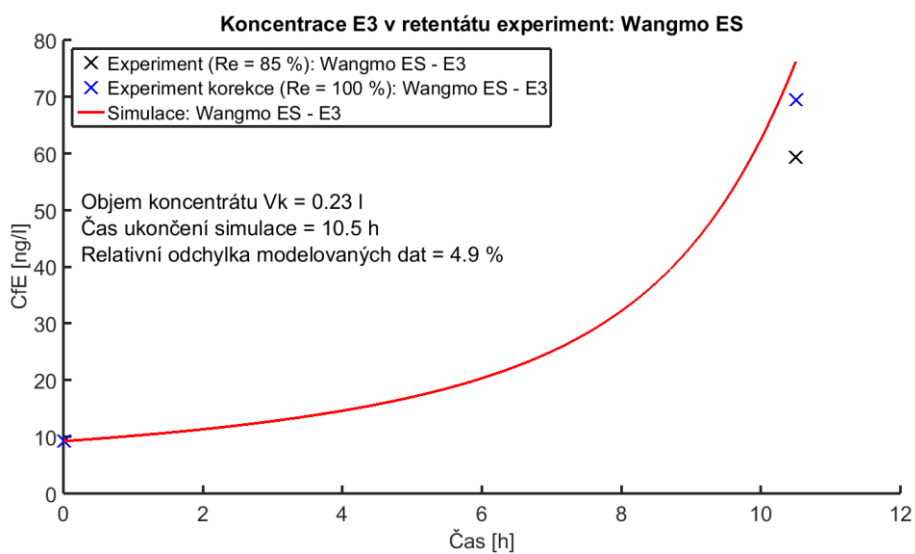
Graf 31: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování E2 podle (Wangmo et al., 2017).



Graf 32: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování EE2 podle (Wangmo et al., 2017).



Graf 33: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování E1 podle (Wangmo et al., 2017) .



Graf 34: Srovnání modelovaného a změřeného průběhu zakoncentrování E2 podle (Wangmo et al., 2017).

DISKUZE

Cílem diplomové práce bylo vytvořit matematický model experimentálního přístroje využívajícího principu reverzní osmózy (RO) pro zakoncentrování stopových množství mikropolutantů (např. estrogenů), za účelem snížení detekčního limitu analytických metod. Zařízení je vyvíjeno v Centru pro výzkum toxických látek v prostředí (RECETOX) a prozatím metoda dosahuje nadějných výsledků (Krejčí, 2013; Jánová, 2015; Bittner et al., 2016; Wangmo et al., 2017). Současnou snahou je nalézt určitý faktor, který by dokázal predikovat případné ztráty analytu a s jistotou tak určit konečný faktor zakoncentrování. K tomuto účelu by mohl přispět matematický model, který je předmětem této diplomové práce.

Výchozí představou pro modelování koncentrace retentátu je model rozpuštění-difúze. Propojením s popisem materiálové bilance odvodili Slater et al. (1985) diferenciální rovnici pro výpočet koncentrace retentátu v čase, viz rov. (29). Po zjednodušení odvodil Slater et al. (1985) modelové konstanty $a1$ až $a5$. Pro ověření funkce byl modelován průběh zakoncentrování se stejnými parametry jako Jamal et al. (2004), který vychází z totožného matematického popisu jako Slater et al. (1985). Graf 1 a Graf 2 zobrazuje shodu modelovaných průběhů koncentrace a intenzity toku s modelem podle Jamal et al. (2004). Model vytvořený v MATLAB[®]-simulink 2012 tedy pracuje shodně jako model podle Jamal et al. (2004).

Matematický model RO podle Slater et al.(1985) a Jamal et al. (2004) byl rozšířen o další výpočetní bloky:

- Koeficient osmotického tlaku: Slater et al.(1985) i Jamal et al. (2004) uvažovali statický koeficient osmotického tlaku g z rov. (23). Ale podle autorů Crittenden et al. (2012); Hamer a Wu (1972); Urama a Marinas (1997) se jedná o koeficient závislý na koncentraci. Podle Urama (1997) lze pro koncentraci v rozmezí 0,0001 až 0,3 mol/l určit koeficient g z rov. (33). Tato rovnice byla zařazena do výpočtu modelu.
- Dalším rozšířením byl blok řízení a ukončení simulace. V původním modelu autoři Jamal et al. (2004) uvažovali ukončení simulace uplynutím stanoveného času. V takovém případě dojde v modelu k dělení nulou a tedy chybnému výpočtu koncentrace v retentátu (Graf 3). Tento jev byl ošetřen blokem řízení a ukončení simulace, který ukončuje simulaci při dosažení zvoleného objemu retentátu nebo dosažení minimálního možného objemu retentátu.
- Podle informací výrobce je permeabilita membrány závislá na teplotě vstupního roztoku (Dow FilmtecTM, 1969d). Faktor teplotní korekce nabývá hodnot

z intervalu $\langle 0;1 \rangle$ pro teploty do 25°C. Pro jeho výpočet výrobce uvádí rovnice (40) a (41). Modelové konstanty a_1 , a_2 byly rozšířeny o teplotní korekční faktor *TKF*.

- Pro deskovou membránu byly vypočítány membránové koeficienty: permeabilita rozpouštědla A_w a permeabilita solutů B_s . Postup pro výpočet koeficientů, popsal ve své publikaci Slater et al. (1985). S využitím dat experimentálního měření, které provedli Bittner et al. (2016) byla vypočítána hodnota permeability deskové membrány pro čisté rozpouštědlo. Pomocí modelu byla hodnota zkorigována na $2,9 \cdot 10^{-12}$ h/m. Permeabilita membrány pro NaCl a TDS byla vypočítána z výsledků měření na deskové membráně pro vodu a pro roztoky NaCl o koncentracích 0,2 g/l a 2 g/l. Výsledná velikost B_s je $1,7 \cdot 10^{-3}$ m/h. Pro spolehlivější určení velikosti B_s by bylo vhodné provést další měření na deskové membráně s různými koncentracemi NaCl.

Pro ověření funkce modelu bylo na experimentálním zařízení změřeno osm časových průběhů zakoncentrování solutů, čtyři pro vinutou membránu a čtyři pro membránu deskovou. Změřené průběhy byly srovnány s výstupy modelu při stejných vstupních parametrech jako experimenty. Pro optimalizaci modelu byl zvolen roztok NaCl. Následně byl model upraven pro modelování koncentrace estrogenů v pitné vodě a jeho funkce byla ověřena srovnáním s experimentem.

Celkově bylo dosaženo dobré shody modelovaných a experimentálních dat pro zakoncentrování retentátu. Nejnižší relativní odchylka byla při modelování koncentrace na deskové membráně. Při zakoncentrování 2 g/l NaCl byla odchylka 0,9 %, pro roztok 0,2 NaCl potom 1,5 % a pro zakoncentrování pitné vody byla odchylka 2,9 %. Maximální relativní odchylka byla 8,7 % při zakoncentrování 0,002 g/l NaCl na vinuté membráně. Ve většině simulací se významněji odchylojí poslední dva až tři vzorky zejména v případě vinuté membrány (Graf 17, Graf 18, Graf 19). Pravděpodobně jde o chybu měření času, při měření vodivosti posledních vzorků. Simulace se zpožďuje asi o 30 sekund. V závěru zakoncentrování dochází u nižších koncentrací k rychlému exponenciálnímu nárůstu koncentrace na úseku několika sekund, snadno tak vzniknou nepřesnosti v určení času.

Z matematického modelu se podařilo získat informaci o vývoji objemu permeátu a retentátu. Při srovnání modelovaných a experimentálních hodnot objemů retentátu na konci procesu, se absolutní odchylka pohybuje v rozmezí 5–840 ml. Především při prvních měřeních na vinuté membráně jsou odchylky objemu koncentráty výraznější (840 ml a 410 ml) viz Tabulka 5. Důvodem je zpočátku nevhodně nastavená metodika měření objemu. Další odchýlení způsobuje také mrtvý objem přístroje, který není přesně

znám. V případě deskové membrány je asi 120 ml, a pro vinutou membránu asi 430 ml. V případech, kdy byl objem retentátu určen odečtením objemu permeátu od původního objemu nástríku (měření na deskové membráně: NaCl 0,2 g/l a TDS s EE2) se dosahovalo přesnějších výsledků (odchylka experiment-model je 5 a 50 ml).

Je otázkou, zda lze poměr objemu retentátu na začátku a na konci experimentu využít k určení teoretického faktoru zakoncentrování a následnému výpočtu výtěžnosti. Ve většině případů model dosahoval mírně vyššího změřeného faktoru zakoncentrování (vypočítaný jako poměr koncentrace solutů v retentátu na konci a na začátku procesu), než teoretického faktoru zakoncentrování. To by znamenalo výtěžnost vyšší než 100 %. Otázkou tedy zůstává, zda se tyto dva faktory dají srovnávat – pokud nárůst koncentrace v retentátu v závislosti na čase je exponenciální, zatímco pokles objemu retentátu je lineární a v závěru experimentu se stává exponenciální (vlivem vyšší koncentrace osmoticky aktivních solutů v retentátu, Graf 8). Pro zodpovězení této otázky je třeba provést další měření s důrazem na sledování vývoje objemu v čase.

Při modelování nárůstu koncentrace solutů v permeátu se průměrná relativní odchylka pohybuje v rozmezí 17 až 47 %. Ve srovnání s modelováním koncentrace solutů v retentátu je odchylka znatelně vyšší. Důvodem je zřejmě zjednodušení původního modelu podle Slater et al. (1985), který v rovnici (25) zanedbává poslední člen popisující snížení toku solutů do permeátu vlivem zvýšení koncentrace v permeátu. Jeho význam je zanedbatelný při vysoké návratnosti, kdy nepředpokládáme významné ztráty solutů do permeátu. Nicméně při snížení návratnosti a narůstání koncentrace v permeátu jeho vliv roste s druhou mocninou. Počáteční návratnost se v modelu pohybovala v rozmezí 93–94 % a v průběhu zakoncentrování postupně klesá (Graf 12). Ve výsledku mělo zakomponování i takto rámcového průběhu koncentrace solutů v permeátu, znatelný vliv na přesnost modelovaných dat zakoncentrování v retentátu. Graf 20, Graf 22 a Graf 24 ukazují, že model určil iniciační koncentraci permeátu s přesností asi 0,01 g/l. Vhodným rozšířením modelu by tedy bylo zařazení zmíněného členu do rovnice (29), která zřejmě povede na parciální diferenciální rovnici.

V dalším kroku byl optimalizovaný model rozšířen o blok pro výpočet koncentrace estrogenů v čase. Estrogeny mají hydrofobní charakter a molekulovou hmotnost okolo 272 Da (ionty jsou řádově desítky Da). Teoreticky lze RO-membránu uvažovat pro estrogeny nepropustnou a tedy $B_s \approx 0$.

Estrogeny jsou také látky osmoticky neaktivní, nicméně pitná voda použitá jako rozpouštědlo, obsahuje osmoticky aktivní anorganické soli (vápník, sodík, hořčík atd.) (WHO, 1996). Z toho důvodu nelze uvažovat pouze zakoncentrování estrogenů samotných, ale v modelu musí figurovat také vliv osmoticky aktivních solutů ve vodě.

Souhrnně lze celkový obsah rozpuštěných látek popsat parametrem TDS (total dissolved solids) v jednotkách částic na milion (ppm – parts per million), kde 1 ppm značí koncentraci 1 mg/l TDS. Obsah TDS v pitné vodě se běžně pohybuje v rozmezí 100–450 mg/l (WHO, 1996). Koncentrace TDS lze určit z vodivosti roztoku a podle D. Chapman z WHO (1996) se převodní koeficient pohybuje v rozmezí 0,55–0,75 $\mu\text{S}/\text{cm} = 1 \text{ mg}/\text{l}$. V provedených experimentech byla zvolena hodnota 0,67 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Pro ovlivnění hnačí síly procesu se v modelu uvažuje narůstající koncentrace TDS v retentátu.

Pro ověření modelu byly provedeny tři experimenty zakoncentrování 17 α -ethinylestradiolu (EE2) na deskové membráně. EE2 byl připraven v koncentracích 25 – 75 ng/l EE2 v pitné vodě. Pro zajištění vyšší spolehlivosti výsledků chemické analýzy, byla zvolena vyšší koncentrace EE2 než bývá pro environmentální vzorky běžná (environmentálně relevantní hladiny EE2 na úrovni jednotek ng/l jsou blízké limitu detekce analytické metody, a tak zatíženy velkou chybou měření). Z důvodu většího množství vzorků a časové náročnosti chemické analýzy jsou v práci zahrnuty jen výsledky jednoho experimentu zakoncentrování EE2 o koncentraci 25 ng/l (další vzorky jsou průběžně zpracovávány a do termínu odevzdání této diplomové práce nebyly k dispozici). Konečný objem zakoncentrovaného retentátu byl při experimentu 540 ml. Simulace matematického modelu byla ukončena při dosažení objemu retentátu 569 ml. Faktor zakoncentrování experimentu i simulace byl prakticky totožný a to 1,8. Relativní odchylka modelovaných dat od experimentálních je 3,6 %. Teoretický faktor zakoncentrování vypočtený z objemu byl při tomto experimentu totožný se změřeným faktorem získaným z koncentrace EE2. Domnívám se, že důvodem shody je kratší doba trvání experimentu a tedy lineární pokles objemu retentátu a téměř lineární nárůst koncentrace EE2 v retentátu. Z Grafu 7 je patrné, že v takovém případě, se teoretický i změřený faktory zakoncentrování vyvíjí prakticky lineárně a lze je tedy vzájemně srovnávat.

Pokud by simulace zakoncentrování EE2 pokračovala dále (Graf 27), tak se s postupem času linearita snižování objemu ztrácí (Graf 8), a současně koncentrace EE2 narůstá více exponenciálně. V konečné fázi simulace by tak byla výtěžnost vyšší než 100 %, což není realistická hodnota. V dalších měřeních je třeba tento jev ověřit a zhodnotit, zda je možné teoretický faktor zakoncentrování počítat z poměru objemu retentátu na začátku a na konci procesu, nebo zda je přítomen nějaký další faktor ovlivňující průběh zakoncentrování, např. vysrážení rozpuštěných látek v roztoku, sorpce EE2 apod.

Model dosahuje nadějných výsledků, pro vyšší spolehlivost by ovšem bylo vhodné

provést více srovnávacích experimentů s dalšími estrogenními sloučeninami. Pokud by se podařilo přesněji určit permeabilitu membrány pro estrogény (podobně jako byla určena pro NaCl), model by mohl lépe popisovat ztrátový faktor estrogénů přes membránu. Případně by výstupy modelu mohly být použity k přesnějšímu určení teoretického faktoru zakoncentrování a konečnému posouzení výtěžnosti metody.

9 ZÁVĚR

V teoretické části diplomové práce byla představena problematika endokrinních disruptorů. Jsou popsány negativní dopady EDC na jedince a populace spolu s důvody, proč má smysl zabývat se jejich sledováním v životním prostředí. Bližší pozornost byla věnována estrogenním sloučeninám, které jsou sledovaným analytem pro optimalizaci experimentálního zařízení. EDC se v životním prostředí vyskytují v koncentracích až desítek ng/l., kde předpokládaná neefektivní koncentrace 17 α -ethinylestradiolu (EE2) je pouze 0,002 ng/l. Detekční limit současných analytických metod se pohybuje okolo 0,2 ng/l. Při detekci estrogenu je tedy prvním nutným krokem zvýšení koncentrace analytu ve sledovaném vzorku vhodnou metodou zakoncentrování. Právě zde by mohla reverzní osmóza (RO) najít své využití. Za použití nově vyvíjeného experimentálního zařízení s deskovou RO-membránou bylo dosahováno faktorů zakoncentrování 1,6–6 při výtěžnostech 24–85 % podle typu estrogenní sloučeniny. Pro zvýšení výtěžnosti je nutné zařízení dále optimalizovat a vyřešit náhodné ztráty způsobené sorpcí ES na plastových dílech přístroje. Jedním z dalších cílů je nalézt určitý způsob, který by dokázal predikovat případné ztráty ES a umožnil tak přesněji určit skutečný faktor zakoncentrování. Ten je nezbytný pro určení výchozí koncentrace estrogénů v případě neznámého vzorku.

Pro tento účel by mohl posloužit vytvořený matematický model. Při srovnání simulace a experimentu pro zakoncentrování pitné vody a roztoků NaCl na deskové membráně, bylo dosaženo průměrné relativní odchylky v rozmezí 0,9–2,9 %. Při srovnání výsledků simulace a experimentu pro zakoncentrování roztoku vody s EE2 byla odchylka 3,6 %. Změřený objem koncentráту EE2 byl 540 ml. Objem koncentráту na konci simulace byl 565 ml. Při srovnání modelovaných a experimentálních průběhů zakoncentrování na vinuté membráně, byly odchylky celkově vyšší. Pohybovaly se v rozmezí 5,9–8,7 %.

V průběhu testování byla vyslovena otázka, zda lze teoretický faktor zakoncentrování určovat z poměru objemů na počátku a na konci experimentu tak, jak bylo doposud předpokládáno. Vývoj objemu ani vývoj koncentrace nejsou lineární

(zejména v závěru procesu zakoncentrování), naopak koncentrace exponenciálně roste, zatímco vývoj objemu se zpomaluje. Pro ověření této skutečnosti by však bylo třeba provést další měření.

Model dosahuje dobrou shodu modelovaných a experimentálních dat. Vhodným rozšířením by mohlo být obnovení původního tvaru rovnice pro výpočet koncentrace solutů v permeátu a odstranění zjednodušení, které zavedli Slater et al. (1985). Dále přesněji určit permeabilitu rozpuštěných solí ve vodě a případně permeabilitu estrogenů. Pro vyšší spolehlivost modelu je třeba provést další experimentální zakoncentrování dalších estrogenních sloučenin.

LITERATURA

ALBRECHTOVÁ, Barbara, 2013. *In vitro metody a jejich relevance vůči situaci in vivo – nové trendy v experimentech s tkáňovými kulturami*. B.m. Masarykova Univerzita.

ALZIEU, Claude, 2000. Impact of Tributyltin on Marine Invertebrates. *Ecotoxicology* [online]. roč. 9, s. 71–79. ISSN 09639292. Získáno z: doi:10.1023/A:1008968229409

ARIS, Ahmad Zaharin, Aida Soraya SHAMSUDDIN a Sarva Mangala PRAVEENA, 2014. Occurrence of 17 β -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: A review. *Environment International* [online]. B.m.: Elsevier Ltd, roč. 69, s. 104–119. ISSN 18736750. Získáno z: doi:10.1016/j.envint.2014.04.011

AURIOL, Muriel, Youssef FILALI-MEKNASSI, Rajeshwar D. TYAGI, Craig D. ADAMS a Rao Y. SURAMPALLI, 2006. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry* [online]. roč. 41, č. 3, s. 525–539. ISSN 13595113. Získáno z: doi:10.1016/j.procbio.2005.09.017

AWONIYI, Caleb A., Dawn ROBERTS, D. N. RAO VEERAMACHANENI, Bradley S. HURST, Kathleen E. TUCKER a William D. SCHLAFF, 1998. Reproductive sequelae in female rats after in utero and neonatal exposure to the phytoestrogen genistein. *Fertility and Sterility* [online]. roč. 70, č. 3, s. 440–447. ISSN 00150282. Získáno z: doi:10.1016/S0015-0282(98)00185-X

BERAL, V, E BANKS, D BULL a G REEVES, 2003. Breast cancer and hormone replacement therapy in the Million Women Study. *Lancet*. roč. 362, s. 419–427.

BERGMAN, Åke, Jerrold J. HEINDEL, Tim KASTEN, Karen A. KIDD, Susan JOBLING, Maria NEIRA, R. Thomas ZOELLER, Georg BECHER, Poul BJERREGAARD, Riana BORNMAN, Ingvar BRANDT, Andreas KORTENKAMP, Derek MUIR, Marie Noël Brune DRISSE, Roseline OCHIENG, Niels E. SKAKKEBAEK, Agneta Sundén BYLÉHN, Taisen IGUCHI, Jorma TOPPARI a Tracey J. WOODRUFF, 2013. The impact of endocrine disruption: A consensus statement on the state of the science. *Environmental Health Perspectives* [online]. roč. 121, č. 4, s. 104–107. ISSN 00916765. Získáno z: doi:10.1289/ehp.1205448

BERGMAN, Åke, Jerrold HEINDEL, Susan JOBLING, Karen KIDD a R. Thomas ZOELLER, 2012. *State of the science of endocrine disrupting chemicals, 2012* [online]. ISBN 9789280732740. Získáno z: doi:10.1016/j.toxlet.2012.03.020

BITTNER, Michal, Ondřej ŠKORVAN a Chimi WANGMI, 2016. *Development of experimental device for dilute concentration by pressure membrane processes*.

BRAY, D T, 1968. Reverse osmosis purification apparatus [online]. USA, US 3,417,870. 1968. Získáno z: <https://www.google.com/patents/US3417870?hl=cs>

BROGAN & PARTNERS, 1998. The State of the Science on Endocrine Disruptors. *Environmental Health Perspectives*. roč. 106, č. 7.

CARSON, Rachel, 1962. *Silent spring* [online]. ISBN 0618249060. Získáno z: doi:10.1093/forestry/36.2.195

CASALS-CASAS, Cristina a Béatrice DESVERGNE, 2011. Endocrine Disruptors: From Endocrine to Metabolic Disruption. *Annu. Rev. Physiol* [online]. roč. 73, s. 135–62. ISSN 0066-4278. Získáno z: doi:10.1146/annurev-physiol-012110-142200

CRITTENDEN, John C., R. Rhodes TRUSSELL, David W. HAND, Kerry J. HOWE a George TCHOBANOHOUS, 2012. *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. 3. vydání. United States of America: John Wiley & Sons. ISBN 978-0-470-40539-0.

CUI, C. W., S. L. JI a H. Y. REN, 2006. Determination of steroid estrogens in wastewater treatment plant of a contraceptives producing factory. *Environmental Monitoring and Assessment* [online]. roč. 121, č. 1–3, s. 407–417. ISSN 01676369. Získáno z: doi:10.1007/s10661-005-9139-8

ČECHOVÁ, Eliška, 2012. *Stanovení estrogenů v odpadních vodách*. B.m. Masarykova univerzita.

D'ASCENZO, G., Antonio DI CORCIA, A. GENTILI, R. MANCINI, R. MASTROPASQUA, M. NAZZARI a R. SAMPERI, 2003. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. *Science of the Total Environment* [online]. roč. 302, č. 1–3, s. 199–209. ISSN 00489697. Získáno z: doi:10.1016/S0048-9697(02)00342-X

DIAGNOSTICS, Roche, 2015. *Estradiol III* [online]. Získáno z: http://www.rochecanada.com/content/dam/roche_canada/en_CA/documents/package_inserts/ES TRADIOL III_06656021190_CAN_V4_EN-final.pdf

DÍAZ-CRUZ, M. Silvia, María J. LÓPEZ DE ALDA, Ramón LÓPEZ a Damià BARCELÓ, 2003. Determination of estrogens and progestogens by mass spectrometric techniques (GC/MS, LC/MS and LC/MS/MS). *Journal of Mass Spectrometry* [online]. roč. 38, č. 9, s. 917–923. ISSN 10765174. Získáno z: doi:10.1002/jms.529

DOSTÁL, Jiří, Hana PAULOVÁ, Jiří SLANINA a Eva TÁBORSKÁ, 2009. *Biochemie pro posluchače bakalářských oborů*. 1. Brno: Masarykova univerzita. ISBN 978-80-210-5020-4.

DOW FILMTEC™, 1969a. *Basics of RO and NF: Principle of Reverse Osmosis and Nanofiltration*.

DOW FILMTEC™, 1969b. *Product Information: BW30* [online]. Získáno z: <https://goo.gl/COL9F8>

DOW FILMTEC™, 1969c. *Product Information: TW30. DataSheet* [online]. Získáno z: <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Filmtec-TW30-1812-75.pdf>

DOW FILMTEC™, 1969d. *System Design: System Performance Projection* [online]. Získáno z: <https://goo.gl/tFucPn>

FUKUHARA, Tomoko, Satoshi IWASAKI, Makoto KAWASHIMA, Osamu SHINOHARA a Ikuo ABE, 2006. Adsorbability of estrone and 17 β -estradiol in water onto activated carbon. *Water Research* [online]. roč. 40, č. 2, s. 241–248. ISSN 00431354. Získáno z: doi:10.1016/j.watres.2005.10.042

GIESY, J. P., K. HILSCHEROVA, P. D. JONES, K. KANNAN a M. MACHALA, 2002. Cell bioassays for detection of aryl hydrocarbon (AhR) and estrogen receptor (ER) mediated activity in environmental samples. *Marine Pollution Bulletin* [online]. roč. 45, č. 1–12, s. 3–16. ISSN 0025326X. Získáno z: doi:10.1016/S0025-326X(02)00097-8

GLAZE, William H, Joon Wun KANG a Douglas H CHAPIN, 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association* [online]. roč. 9, č. 9, s. 335–352. ISSN 0191-9512. Získáno z: doi:10.1080/01919518708552148

GREISER, Claudia M., Eberhard M. GREISER a Martina DÖREN, 2005. Menopausal hormone therapy and risk of breast cancer: A meta-analysis of epidemiological studies and

randomized controlled trials. *Human Reproduction Update* [online]. roč. 11, č. 6, s. 561–573. ISSN 13554786. Získáno z: doi:10.1093/humupd/dmi031

GUNATILAKE, Sameera R., Vihanga K. MUNASINGHE, Ruchiranga RANAWEERA, Todd E. MLSNA a Kang XIA, 2016. Recent advancements in analytical methods for the determination of steroidal estrogen residues in environmental and food matrices. *Anal. Methods* [online]. roč. 8, č. 28, s. 5556–5568. ISSN 1759-9660. Získáno z: doi:10.1039/C6AY01422D

GUTENDORF, Brigitte a Johannes WESTENDORF, 2001. Comparison of an array of in vitro assays for the assessment of the estrogenic potential of natural and synthetic estrogens, phytoestrogens and xenoestrogens. *Toxicology* [online]. roč. 166, č. 1–2, s. 79–89. ISSN 0300483X. Získáno z: doi:10.1016/S0300-483X(01)00437-1

HAMER, Walter J a Yung-chi WU, 1972. Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25°C. č. 4.

HANSON, W. R., A. E. PELKA, A. K. NELSON a F. D. MALKINSON, 1992. Subcutaneous or topical administration of 16,16 dimethyl prostaglandin E2 protects from radiation-induced alopecia in mice. *International Journal of Radiation Oncology, Biology, Physics* [online]. roč. 23, č. 2, s. 333–337. ISSN 03603016. Získáno z: doi:10.1016/0360-3016(92)90750-C

HARRIS, Catherine A., Patrick B. HAMILTON, Tamsin J. RUNNALLS, Veronica VINCIOTTI, Alan HENSHAW, Dave HODGSON, Tobias S. COE, Susan JOBLING, Charles R. TYLER a John P. SUMPTER, 2011. The consequences of feminization in Breeding groups of wild fish. *Environmental Health Perspectives* [online]. roč. 119, č. 3, s. 306–311. ISSN 00916765. Získáno z: doi:10.1289/ehp.1002555

HOLBECH, Henrik, Karin KINBERG, Gitte I. PETERSEN, Petra JACKSON, Ketil HYLLAND, Leif NORRGREN a Poul BJERREGAARD, 2006. Detection of endocrine disruptors: Evaluation of a Fish Sexual Development Test (FSDT). *Comparative Biochemistry and Physiology - C Toxicology and Pharmacology* [online]. roč. 144, č. 1, s. 57–66. ISSN 15320456. Získáno z: doi:10.1016/j.cbpc.2006.05.006

HOLČAPEK, Michal, 2002. *Experimentální metody strukturálního výzkumu Hmotnostní spektrometrie* [online]. Získáno z: <http://holcapek.upce.cz/>

HUSSGROUP, 2016. *Dead-End and Cross-Flow Filtration* [online]. Získáno z: <http://www.hussgroup.com/cdc-liquid/en/infocenter/Dead-End.php>

CHAPMAN, Deborah, 1996. *Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring - Second Edition* Edited by. Second edi. London: E&FN Spon. ISBN 0 419 21590 5 (HB) 0 419 21600 6 (PB).

IARC, 2012. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1 – 104. *IARC Monographs* [online]. Získáno z: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>

ISOBE, Tomohiko, Hiroaki SHIRAISHI, Masaru YASUDA, Akiko SHINODA, Hiroshi SUZUKI a Masatoshi MORITA, 2003. Determination of estrogens and their conjugates in water using solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* [online]. roč. 984, č. 2, s. 195–202. ISSN 00219673. Získáno z: doi:10.1016/S0021-9673(02)01851-4

JAMAL, K., M. A. KHAN a M. KAMIL, 2004. Mathematical modeling of reverse osmosis systems. *Elsevier* [online]. roč. 160, č. 1, s. 29–42. ISSN 00119164. Získáno z: doi:10.1016/S0011-9164(04)90015-X

JÁNOVÁ, Kristýna, 2015. *Využití reverzní osmózy s in vitro detekcí v analýze estrogenních látek v povrchových vodách*. B.m. Masarykova univerzita.

JARQUE, Sergio, Michal BITTNER, Ludek BLAHA a Klara HILSCHEROVA, 2016. Yeast Biosensors for Detection of Environmental Pollutants: Current State and Limitations. *Trends in Biotechnology* [online]. B.m.: Elsevier Ltd, roč. 34, č. 5, s. 408–419. ISSN 18793096. Získáno z: doi:10.1016/j.tibtech.2016.01.007

JIANG, Aipeng, Qiang DING, Jian WANG, Shu JIANGZHOU, Wen CHENG a Changxin XING, 2014. Mathematical Modeling and Simulation of SWRO Process Based on Simultaneous Method. *Applied Mathematics* [online]. roč. 2014, s. 11. Získáno z: doi:10.1155/2014/908569

JIUHUI, Q U, 2008. Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review. *Journal of environmental sciences (China)* [online]. roč. 20, s. 1–13. ISSN 1001-0742. Získáno z: doi:10.1016/S1001-0742(08)60001-7

JOBLING, S., S. COEY, J.G. WHITMORE, D.E. KIME, K.J.W. VAN LOOK, B.G. MCALLISTER, N. BERESFORD, A.C. HENSHAW, G. BRIDHTY, C.R. TYLER a J.P. SUMPTER, 2002. Wild Intersex Roach (*Rutilus rutilus*) Have Reduced Fertility. *Biology of Reproduction* [online]. roč. 67, č. 2, s. 515–524. ISSN 0006-3363. Získáno z: doi:10.1095/biolreprod67.2.515

JOHNSON, Andrew C. a John P. SUMPTER, 2001. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environmental Science & Technology* [online]. roč. 35, č. 24, s. 4697–4703. ISSN 0013-936X. Získáno z: doi:10.1021/es010171j

JOHNSON, Andrew C. a Richard J. WILLIAMS, 2004. A Model To Estimate Influent and Effluent Concentrations of Estradiol Sewage Treatment Works. *Environmental science & technology* [online]. roč. 38, č. 13, s. 3649–3658. ISSN 0013-936X. Získáno z: doi:10.1021/es035342u

KIDD, Karen. A., Paul J. BLANCHFIELD, Kenneth H. MILLS, Vince P. PALACE, Robert E. EVANS, James M. LAZORCHAK a Robert W. FLICK, 2007. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. roč. 104, č. 21, s. 8897–8901. ISSN 0027-8424. Získáno z: doi:10.1073/pnas.0609568104

KOYUNCU, Ismail, Osman A. ARIKAN, Mark R. WIESNER a Clifford RICE, 2008. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. roč. 309, č. 1–2, s. 94–101. ISSN 03767388. Získáno z: doi:10.1016/j.memsci.2007.10.010

KREJČÍ, Kamila, 2013. *Originální využití reverzní osmózy při testování toxicity environmentálních vzorků*. B.m. Masarykova univerzita.

KUJALOVÁ, Hana, Vladimír SÝKORA a Pavel PITTER, 2007. Látky s estrogením účinkem ve vodách. *Chemické Listy*. roč. 101, č. 9, s. 706–711. ISSN 00092770.

LAGANÀ, Aldo, Alessandro BACALONI, Ilaria DE LEVA, Angelo FABERI, Giovanna FAGO a Alessandra MARINO, 2004. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. *Analytica Chimica Acta* [online]. roč. 501, č. 1, s. 79–88. ISSN 00032670. Získáno z: doi:10.1016/j.aca.2003.09.020

LANXESS, 2013. *Reverse Osmosis theory: Principles of Reverse Osmosis Membrane Separation* [online]. Získáno z: <https://goo.gl/eOOV7I>

LEE, Duk-Hee, In-Kyu LEE, Kyungeun SONG, Michael STEFFES, William TOSCANO, Beth a BAKER a David R JACOBS, 2006. A strong dose-response relation between serum concentrations of persistent organic pollutants and diabetes: results from the National Health and Examination Survey 1999-2002. *Diabetes care* [online]. roč. 29, č. 7, s. 1638–1644. ISSN 0149-5992. Získáno z: doi:10.2337/dc06-0543

LEE, Yunho a Urs VON GUNTEN, 2009. Transformation of 17 α -ethinylestradiol during water chlorination: Effects of bromide on kinetics, products, and transformation pathways. *Environmental Science and Technology* [online]. roč. 43, č. 2, s. 480–487. ISSN 0013936X. Získáno z: doi:10.1021/es8023989

LIU, Ze hua, Yoshinori KANJO a Satoshi MIZUTANI, 2009. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment - physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of the Total Environment* [online]. B.m.: Elsevier B.V., roč. 407, č. 2, s. 731–748. ISSN 00489697. Získáno z: doi:10.1016/j.scitotenv.2008.08.039

LÓPEZ DE ALDA, Maria J. a Damià BARCELÓ, 2001. Use of solid-phase extraction in various of its modalities for sample preparation in the determination of estrogens and progestogens in sediment and water. *Journal of Chromatography A* [online]. roč. 938, č. 1–2, s. 145–153. ISSN 00219673. Získáno z: doi:10.1016/S0021-9673(01)01223-7

MARŠÁLKOVÁ, Eliška, Blahoslav MARŠÁLEK, Valentina ENDO, Paula GODOY a Daniel JANČULA, 2013. *Možnosti odstranění estrogenů z vody pomocí „green technology“, nanotechnologií a biotechnologií* [online]. Získáno z: <https://goo.gl/9ZYP3p>

MCCALLUM, Edward A., Hoon HYUNG, Tien Anh DO, Ching Hua HUANG a Jae Hong KIM, 2008. Adsorption, desorption, and steady-state removal of 17 β -estradiol by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. roč. 319, č. 1–2, s. 38–43. ISSN 03767388. Získáno z: doi:10.1016/j.memsci.2008.03.014

METCALFE, C D, T L METCALFE, Y KIPARISSIS, B G KOENIG, C KHAN, R J HUGHES, T R CROLEY, R E MARCH a T POTTER, 2001. Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by in vivo assays with Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Environmental toxicology and chemistry / SETAC* [online]. roč. 20, č. 2, s. 297–308. ISSN 0730-7268. Získáno z: doi:10.1002/etc.5620200210

MIKULÁŠEK, Pavel a A KOL., 2013. *Tlakové membránové procesy*. první. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7080-862-7.

MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ, 2016. *Integrovaný registr znečišťování - Tributylcín a sloučeniny* [online]. Získáno z: <https://goo.gl/txhdHE>

NAKAMURA, Hideyuki, Tatsushi SHIOZAWA, Yoshiyasu TERAOKA, Fujio SHIRAIISHI a Hitoshi FUKAZAWA, 2006. By-Products Produced by the Reaction of Estrogens with Hypochlorous Acid and their Estrogen Activities. *Journal of Health Science* [online]. roč. 52, č. 2, s. 124–131. ISSN 1344-9702. Získáno z: doi:10.1248/jhs.52.124

NGHIEM, L. D., A. MANIS, K. SOLDENHOFF a A. I. SCHÄFER, 2004. Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. roč. 242, č. 1–2, s. 37–45. ISSN 03767388. Získáno z: doi:10.1016/j.memsci.2003.12.034

NGHIEM, L. D., A. I. SCHÄFER a T. D. WAITE, 2002. Adsorptive interactions between membranes and trace contaminants. *Desalination* [online]. roč. 147, č. 1–3, s. 269–274. ISSN 00119164. Získáno z: doi:10.1016/S0011-9164(02)00550-7

OLLER, I., S. MALATO a J. A. SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment* [online]. B.m.: Elsevier B.V., roč. 409, č. 20, s. 4141–4166. ISSN 00489697. Získáno z: doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.061

PAN, Lianjun, Xinyi XIA, Yao FENG, Chunxia JIANG, Yingxia CUI a Yufeng HUANG, 2008. Exposure of juvenile rats to the phytoestrogen daidzein impairs erectile function in a dose-related manner in adulthood. *Journal of andrology* [online]. roč. 29, č. 1, s. 55–62. ISSN

0196-3635. Získáno z: doi:10.2164/jandrol.107.003392

POL, H. E. H., P. T. COHEN-KETTENIS, N. E. M. VAN HAREN, J. S. PEPPER, R. G. H. BRANS, W. CAHN, H. G. SCHNACK, L. J. G. GOOREN a R. S. KAHN, 2006. Changing your sex changes your brain: influences of testosterone and estrogen on adult human brain structure. *European Journal of Endocrinology* [online]. roč. 155, č. suppl_1, s. S107–S114. ISSN 0804-4643. Získáno z: doi:10.1530/eje.1.02248

POOLE, Colin F., 2003. New trends in solid-phase extraction. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* [online]. roč. 22, č. 6, s. 362–373. ISSN 01659936. Získáno z: doi:10.1016/S0165-9936(03)00605-8

REGNIER, Fred E. a Karen M. GOODING, 1980. High-performance liquid chromatography of proteins. *Analytical Biochemistry* [online]. roč. 103, č. 1, s. 1–25. ISSN 10960309. Získáno z: doi:10.1016/0003-2697(80)90229-8

ROKYTA, Richard, 2000. *Fyziologie pro bakalářská studia v medicíně, přírodovědných a tělovýchovných oborech*. ISBN 80-85866-45-5.

SILVA, Carla Patrícia, Marta OTERO a Valdemar ESTEVES, 2012. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review. *Environmental Pollution* [online]. B.m.: Elsevier Ltd, roč. 165, s. 38–58. ISSN 02697491. Získáno z: doi:10.1016/j.envpol.2012.02.002

SLATER, C.S., J.M. ZIELINSKI, R.G. WENDEL a C.G. UCHRIN, 1985. Modeling of small scale reverse osmosis systems. *Desalination*, [online]. roč. 52, č. 3, s. 267–284. Získáno z: doi:https://doi.org/10.1016/0011-9164(85)80037-0

SLATER, C. S. a C.A. BROOKS, 2006. Development of a Simulation Model Predicting Performance of Reverse Osmosis Batch Systems. *Separation Science and Technology* [online]. s. 37–41. Získáno z: http://dx.doi.org/10.1080/01496399208019431

SOTO, A. M., C. SONNENSCHNEIN, K. L. CHUNG, M. F. FERNANDEZ, N. OLEA a F. OLEA SERRANO, 1995. The E-SCREEN assay as a tool to identify estrogens: An update on estrogenic environmental pollutants. *Environmental Health Perspectives* [online]. roč. 103, č. SUPPL. 7, s. 113–122. ISSN 00916765. Získáno z: doi:10.1289/ehp.95103s7113

TERNES, T. A., M. STUMPF, J. MUELLER, K. HABERER, R. D. WILKEN a M. SERVOS, 1999. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Science of the Total Environment* [online]. roč. 225, č. 1–2, s. 81–90. ISSN 00489697. Získáno z: doi:10.1016/S0048-9697(98)00334-9

TRAVIS, Ruth C a Timothy J KEY, 2003. Oestrogen exposure and breast cancer risk. *Breast cancer research: BCR* [online]. roč. 5, č. 5, s. 239–47. ISSN 1465-542X. Získáno z: doi:10.1186/bcr628

URAMA, Richard I a Benito J. MARINAS, 1997. Mechanistic interpretation of solute permeation through a fully aromatic polyamide reverse osmosis membrane. *Membrane Science* [online]. roč. 123, s. 267–280. Získáno z: doi:S0376-7388(96)00230-X

VEGA-MORALES, T., Z. SOSA-FERRERA a J. J. SANTANA-RODRÍGUEZ, 2010. Determination of alkylphenol polyethoxylates, bisphenol-A, 17 β -ethynylestradiol and 17 β -estradiol and its metabolites in sewage samples by SPE and LC/MS/MS. *Journal of Hazardous Materials* [online]. B.m.: Elsevier B.V., roč. 183, č. 1–3, s. 701–711. ISSN 03043894. Získáno z: doi:10.1016/j.jhazmat.2010.07.083

VOLKA, Karel, 2012. *Analytická chemie II*. Praha: VŠCHT. ISBN 9788070802274.

VOSKUHL, Rhonda R a West HOLLYWOOD, 2013. Estriol therapy for multiple sclerosis and other autoimmune diseases [online]. The United States of America, US 8372826

B2. 2013. Získáno z: <https://www.google.com/patents/US8372826>

WANG, Shuo, Wei HUANG, Guozhen FANG, Yan ZHANG a Hao QIAO, 2016. Analysis of steroidal estrogen residues in food and environmental samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* [online]. roč. 7319, č. February, s. 1–25. ISSN 0306-7319. Získáno z: doi:10.1080/03067310701597293

WANGMO, C., E. ROZMÁNKOVÁ a M. BITTNER, 2017. International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE). In: *Determinations of estrogens in water using novel reverse osmosis enrichment method with subsequent in vitro analysis*.

WANGMO, Chimi a Michal BITTNER, 2016. *Novel Technologies in assessment of Endocrine Disruptors in Contaminated Water*.

WEBER, S, M GALLENKEMPER, T MELIN, W DOTT a J HOLLENDER, 2004. Efficiency of nanofiltration for the elimination of steroids from water. *Water Science and Technology* [online]. 1.9., roč. 50, č. 5, s. 9 LP-14. Získáno z: <http://wst.iwaponline.com/content/50/5/9.abstract>

WHO, 1996. Total dissolved solids in Drinking-water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. *Guidelines for drinking-water quality*. roč. 2.

WISE, Amber, Kacie O&APOS;BRIEN a Tracey WOODRUFF, 2011. Are oral contraceptives a significant contributor to the estrogenicity of drinking water? *Environmental Science and Technology* [online]. roč. 45, č. 1, s. 51–60. ISSN 0013936X. Získáno z: doi:10.1021/es1014482

ZACHAREWSKI, Tim, 1997. In vitro bioassays for assessing estrogenic substances. *Environmental Science and Technology* [online]. roč. 31, č. 3, s. 613–623. ISSN 0013936X. Získáno z: doi:10.1021/es960530o

ZON, Leonard I a Randall T PETERSON, 2005. In vivo drug discovery in the zebrafish. *Nature reviews. Drug discovery* [online]. roč. 4, č. 1, s. 35–44. ISSN 1474-1776. Získáno z: doi:10.1038/nrd1606

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

ΔC	Rozdíl koncentrací na straně retentátu a na straně permeátu
ΔP	Tlakový gradient mezi stranou retentátu a stranou permeátu [bar]
$\Delta \pi$	Rozdíl osmotických tlaků na straně retentátu a straně permeátu
$^{\circ}C$	Jednotka teploty, stupeň celsia
a1 - a5	Konstanty modelu
AOP	Pokročilé oxidační procesy (advanced oxidation processes)
A_w	Permeabilita rozpouštědla přes RO-membránu [h/m]
bar	Jednotka tlaku
BPA	Bisfenol A
B_s	Permeabilita solutů přes RO-membránu [m/h]
B_{sEE2}	Permeabilita estrogenu EE2 přes RO-membránu
c	Látková koncentrace [mol/l]
C_f	Koncentrace vstupního roztoku [g/l]
C_fE	Koncentrace estrogenů v koncentrátu [g/l]
C_{fE_0}	Počáteční koncentrace estrogenů [g/l]
$C_{fE_{Re100}}$	Koncentrace estrogenů v koncentrátu po korekci na Re = 100 % [g/l]
C_{fo}	Počáteční koncentrace vstupního roztoku [g/l]
C_p	Koncentrace solutů na straně permeátu
C_r	Koncentrace solutů na straně retentátu [g/l]
C_w	Koncentrace rozpouštědla (vody) [g/l]
C_{wp}	Koncentrace rozpouštědla na straně permeátu [g/l]
ČR	Česká republika
DDT	Dichlordifenyltrichloretan
DES	Diethylstilbestrol
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
E1	Estron
E2	17 β -estradiol
E3	Estriol
EDC	Endokrinní disruptory (endocrine disrupting chemicals).
EE2	17 α -ethinylestradiol
ES	Estrogenní sloučeniny
E- SCREEN	Test dříve využívaný jako screening estrogenního potenciálu
FZ_M	Teoretický faktor zakoncentrování [-]
FZ_T	Změřený faktor zakoncentrování [-]
g	Koeficient osmotického tlaku [-]
g	Jednotka hmotnosti, gram

G	Vodivost retentátu [S/cm]
g/l	Jednotka hmotností koncentrace, gram na litr
GC	Plynová chromatografie (gas chromatography)
G_{f0}	Počáteční vodivost vody (nástríku) [S/cm]
G_p	Vodivost permeátu [S/cm]
h	Jednotka času, hodina
HBCDD	Cyklická organická sloučenina bromu (hexabromocyklododekan)
HPC	Halogenfenoly
HPLC	Vysokoučinná kapalinová chromatografie (high-performance liquid chromatography)
HRMS	Vysokorozlišovací spektrometrie (high-resolution mass spectrometry)
HRT	substituční hormonální terapii (hormonal replacement therapeutics)
i	Počet částic vzniklých disociací jedné molekuly rozpuštěné látky [-]
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (International Agency for Research on Cancer)
J_p	Intenzita toku permeátu [m^3/m^2h]
J_w	Intenzita toku rozpouštědla [m^3/m^2h]
K	Jednotka teploty, kelvin
l	Jednotka objemu, litr
LC	Kapalinová chromatografie (liquid chromatography)
M	Molární hmotnost [g/mol]
m^2	Jednotka plochy, metr čtvereční
m^3	Jednotka objemu, metr krychlový
M_{EE2}	Molární hmotnost estrogenu EE2 [g/mol]
MF	Mikrofiltrace
M_{NaCl}	Molární hmotnost NaCl [g/mol]
mol/l	Jednotka molární koncentrace, mol na litr
mRNA	Ribonukleová kyselina
MS	Hmotnostní spektrometrie (mass spectrometry)
M_{TDS}	Průměrná molární hmotnost nejběžnějších iontů pitné vody
NF	Nanofiltrace
OH \cdot	Hydroxylový radikál
P1	Označení tlakoměru na vstupu RO v blokovém schématu
P2	Označení tlakoměru na výstupu RO v blokovém schématu
PAH	Polycyklické aromatické uhlovodíky
PCB	Polychlorované bifenyly
P_f	Tlak na straně retentátu [bar]
PFOS	Perfluoroktansulfonan
pH	Záporný dekadický logaritmus číselné hodnoty koncentrace vodíkových iontů v roztoku (power of hydrogen)
POP	Perzistentní organické polutanty (persistent organic pollutants)

P_p	Tlak na straně permeátu [bar]
PVC	Polyvinylchlorid
Q_f	Tok na roztoku na vstupu RO [m^3/h]
Q_p	Tok permeátu [m^3/h]
Q_r	Tok retentátu [m^3/h]
R	Návratnost (rejekce) [%]
Re	Výtěžnost (recovery) [%]
RECETO X	Centrum pro výzkumu toxických látek v prostředí
R_g	Univerzální plynová konstanta [J/K.mol]
RO	Reverzní osmóza
S	Plocha membrány [m^2]
S/cm	Jednotka vodivosti elektrolytu siemens na centimetr
S_p	Sorpce [%/cm ²]
SPE	Extrakce na tuhou fázi (solid phase extraction)
SPME	Mikro extrakce na tuhou fázi (solid phase mikroextraction)
T	Teplota [°C]
t	Čas [h]
T_A	Absolutní teplota [K]
TBT	Tributylcín
TDS	celkový obsah rozpuštěných látek (total dissolved solids)
TDS_f	celkový obsah rozpuštěných látek v retentátu [g/l]
TDS_{f_0}	celkový obsah rozpuštěných látek v nástřiku [g/l]
TDS_p	celkový obsah rozpuštěných látek v permeátu [g/l]
TKF	Teplotní korekční faktor
UF	Ultrafiltrace
USA	Spojené Státy Americké (United States of America)
UV	Ultrafialové záření
V_d	Mrtvý objem [l]
V_f	Objem vstupního roztoku [l]
V_{f_0}	Počáteční objem [l]
V_k	Objem koncentráту [l]
V_p	Objem permeátu [l]
V_r	Objem retentátu [l]
WHO	Světové zdravotnické organizace (World Health Organization)
π	Osmotický tlak [kg/m·h ²]
ψ	Poměr osmotického tlaku k intenzitě toku solutů [m^2/h^2]

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku v retentátu a permeátu při zakoncentrování NaCl 2g/l.	94
Příloha 2: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku v retentátu a permeátu při zakoncentrování NaCl 0,2g/l.	95
Příloha 3: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku v retentátu a permeátu při zakoncentrování TDS s 25 ng/l EE2.	96
Příloha 4: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku v retentátu a permeátu při zakoncentrování TDS se 75 ng/l EE2.	96
Příloha 5: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku v retentátu a permeátu při zakoncentrování NaCl 2g/l na vinuté membráně.	97
Příloha 6: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku v retentátu a permeátu při zakoncentrování NaCl 0,2g/l na vinuté membráně.	98
Příloha 7: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku v retentátu a permeátu při zakoncentrování NaCl 0,02g/l na vinuté membráně.	98
Příloha 8: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku v retentátu a permeátu při zakoncentrování NaCl 0,002 g/l na vinuté membráně.	99
Příloha 9: Výsledky chemické analýzy EE2 v retentátu a měření vodivosti roztoku pitné vody a 25 ng/l EE2.	100
Příloha 10: Výsledky zakoncentrování ES ve vodě, převzato z (Wangmo et al., 2017).	100
Příloha 11: Průměrné hodnoty měření intenzity toku solutů a rozdílu koncentrace solutů v retentátu a permeátu pro výpočet permeability solutů.	101

A VÝSLEDKY MĚŘENÍ TESTOVACÍCH DAT PRO NaCl a TDS

A.1 Desková membrána – NaCl 2 g/l

Příloha 1: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku v retentátu a permeátu při zakoncentrování NaCl 2g/l.

čas [h]	G _f [mS/cm]	G _f [μS/cm]	C _f [g/l]	C _p [g/l]	V _f [l]	V _p [l]
0	3,35	0	2,000	0,000	1000	0
0,25	3,40	0,207	2,030	0,124	979	21
0,50	3,46	0,339	2,066	0,202	960	40
0,72	3,51	0,374	2,096	0,223	934	66
1,00	3,59	0,411	2,143	0,245	917	83
1,25	3,67	0,434	2,191	0,259	889	111
1,75	3,81	0,47	2,275	0,281	860	140
2,00	3,93	0,481	2,346	0,287	848	152
2,50	4,10	0,487	2,448	0,291	806	194
3,00	4,22	0,498	2,519	0,297	775	225
3,55	4,48	0,507	2,675	0,303	741	259
4,00	4,65	0,505	2,776	0,301	716	284
4,50	4,85	0,503	2,896	0,300	691	309
5,00	5,05	0,503	3,015	0,300	664	337
5,58	5,29	0,509	3,158	0,304	626	374
6,00	5,47	0,514	3,266	0,307	628	372
6,50	5,72	0,52	3,415	0,310	584	416
7,00	5,95	0,527	3,552	0,315	559	441
7,50	6,44	0,581	3,845	0,347	539	461
8,00	6,82	0,597	4,072	0,356	528	472
8,50	7,10	0,61	4,239	0,364	490	510
9,00	7,51	0,626	4,484	0,374	451	549
9,58	7,94	0,641	4,740	0,383	406	594
10,08	8,43	0,652	5,033	0,389	385	615
10,50	8,70	0,668	5,194	0,399	370	630
11,00	9,12	0,681	5,445	0,407	329	671
11,40	9,53	0,686	5,690	0,410	293	707

A.2 Desková membrána – NaCl 0,2g/l

Příloha 2: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku v retentátu a permeátu při zakoncentrování NaCl 0,2g/l.

čas [h]	G_f [μ S/cm]	G_f [μ S/cm]	C_f [g/l]	C_p [g/l]	V_f [ml]	V_p [ml]
0	414	0	0,2	0,0000	1000	0
0,25	420	22	0,2029	0,0106	970	30
0,50	432	25,5	0,2087	0,0123	950	50
1,00	465	28,8	0,2246	0,0139	900	100
1,50	490	33,1	0,2367	0,0160	852	148
2,00	515	33,5	0,2488	0,0162	819	181
2,50	544	33,2	0,2628	0,0160	775	225
3,00	575	33,3	0,2778	0,0161	730	270
3,50	608	33,8	0,2937	0,0163	688	312
4,07	649	34,0	0,3135	0,0164	643	357
4,62	700	34,4	0,3382	0,0166	600	400
5,00	742	35,0	0,3585	0,0169	560	440
5,50	805	36,0	0,3889	0,0174	523	477
6,00	870	37,0	0,4203	0,0179	487	513
6,50	950	38,0	0,4589	0,0184	449	551
7,08	1066	39,4	0,5150	0,0190	405	595
7,60	1200	42,0	0,5797	0,0203	363	637
8,00	1324	43,4	0,6396	0,0210	333	667
8,50	1540	46,7	0,7440	0,0226	293	707
9,00	1828	50,0	0,8831	0,0242	250	750
9,17	1872	45,0	0,9043	0,0217	235	765

A.3 Desková membrána – TDS (s EE2 25 ng/l)

Příloha 3: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku při zakoncentrování TDS s 25 ng/l EE2.

čas [h]	G _f [μS/cm]	G _p [μS/cm]	TDS _f [g/l]	TDS _p [g/l]	V _k [ml]	V _p [ml]
0,0	516	0,0	0,35	0,025	1000	0
0,6	536	40,1	0,36	0,027	941	59
1,1	561	43,0	0,38	0,029	902	98
1,5	588	44,6	0,39	0,030	855	145
2,0	616	45,1	0,41	0,030	826	174
2,5	647	45,4	0,43	0,030	790	210
3,0	673	45,6	0,45	0,031	758	242
3,6	714	47,1	0,48	0,032	727	273
4,1	767	48,3	0,51	0,032	697	303
4,6	813	49,6	0,54	0,033	591	409
5,0	880	51,0	0,59	0,034	551	449
5,5	950	52,0	0,64	0,035	526	474
6,1	1041	53,2	0,70	0,036	491	509
6,5	1181	55,1	0,79	0,037	462	538
7,0	1340	56,3	0,90	0,038	431	569
7,5	1489	57,8	1,00	0,039	400	600

A.4 Desková membrána – TDS (s EE2 75 ng/l)

Příloha 4: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku při zakoncentrování TDS se 75 ng/l EE2.

čas [h]	G _f [μS/cm]	G _p [μS/cm]	TDS _f [g/l]	TDS _p [g/l]	V _k [ml]	V _p [ml]
0	501	0,0	0,32	0,00	1000	0
0,57	513	26,4	0,32	0,02	960	40
1,00	537	33,4	0,34	0,02	915	85
1,50	554	35,5	0,35	0,02	876	124
2,00	582	36,6	0,37	0,02	837	163
2,55	620	38,0	0,39	0,02	795	205
3,00	655	38,3	0,41	0,02	764	236
3,50	692	39,1	0,44	0,02	733	267
4,00	737	40,0	0,46	0,03	702	298
4,50	781	41,0	0,49	0,03	674	326
5,25	914	42,6	0,58	0,03	608	392
5,83	1040	45,0	0,66	0,03	543	457
6,17	1120	45,8	0,71	0,03	525	475
6,57	1225	47,1	0,77	0,03	489	511
7,00	1350	49,2	0,85	0,03	449	551
7,33	1359	52,4	0,86	0,03	433	567

A.5 Vinutá membrána – NaCl 2g/l

Príloha 5: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku v retentátu a permeátu při zakoncentrování NaCl 2g/l na vinuté membráně.

čas [h]	G_f [mS/cm]	G_p [mS/cm]	C_f [g/l]	C_p [g/l]	V_f [l]	V_p [l]
0,00	3,88	0,00	2,00	0,00	5,00	0,00
0,02	3,88	0,00	2,00	0,18	4,70	0,30
0,03	3,92	0,40	2,02	0,21	4,63	0,37
0,05	4,05	0,43	2,09	0,22	4,50	0,50
0,07	4,21	0,49	2,17	0,25	4,33	0,67
0,08	4,35	0,52	2,24	0,27	4,17	0,83
0,10	4,50	0,53	2,32	0,27	4,10	0,90
0,12	4,65	0,57	2,40	0,29	3,95	1,05
0,13	4,83	0,57	2,49	0,29	3,80	1,20
0,15	5,07	0,58	2,61	0,30	3,65	1,35
0,17	5,23	0,61	2,70	0,31	3,67	1,33
0,18	5,52	0,61	2,85	0,32	3,53	1,47
0,20	5,75	0,64	2,96	0,33	3,40	1,60
0,22	6,02	0,65	3,10	0,34	3,48	1,52
0,23	6,33	0,66	3,26	0,34	3,37	1,63
0,25	6,67	0,69	3,44	0,36	3,25	1,75
0,27	6,91	0,70	3,56	0,36	3,13	1,87
0,28	7,49	0,84	3,86	0,43	3,30	1,70
0,30	7,70	0,98	3,97	0,51	3,20	1,80
0,32	8,15	1,19	4,20	0,62	3,10	1,90
0,33	8,44	1,31	4,35	0,68	3,00	2,00
0,35	8,95	1,08	4,61	0,56	2,90	2,10
0,37	9,40	1,14	4,85	0,59	2,62	2,38
0,38	9,80	1,23	5,05	0,63	2,51	2,49
0,40	10,36	1,32	5,34	0,68	2,40	2,60
0,42	10,94	1,33	5,64	0,68	2,29	2,71
0,43	11,46	1,39	5,91	0,72	1,97	3,03
0,45	12,07	1,45	6,22	0,74	1,81	3,20
0,47	12,78	1,70	6,59	0,88	1,64	3,36
0,48	13,55	1,66	6,98	0,85	1,47	3,53
0,50	14,00	1,56	7,22	0,80	1,30	3,70
0,52	14,30	1,71	7,37	0,88	1,13	3,88

A.6 Vinutá membrána – NaCl 0,2g/l

Příloha 6: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku v retentátu a permeátu při zakoncentrování NaCl 0,2g/l na vinuté membráně.

čas [h]	G_f [$\mu\text{S/cm}$]	G_p [$\mu\text{S/cm}$]	C_f [g/l]	C_p [g/l]	V_f [l]	V_p [l]
0,00	428	0,0	0,20	0,00	4,90	0,00
0,02	420	17,6	0,20	0,01	4,43	0,47
0,03	436	26,4	0,20	0,01	4,22	0,68
0,05	456	33,0	0,21	0,02	3,93	0,97
0,07	479	41,5	0,22	0,02	3,68	1,22
0,08	506	43,9	0,24	0,02	3,40	1,50
0,10	536	44,4	0,25	0,02	3,18	1,73
0,12	576	46,8	0,27	0,02	2,88	2,03
0,13	615	49,2	0,29	0,02	2,65	2,25
0,15	654	51,5	0,31	0,02	2,42	2,48
0,17	706	53,1	0,33	0,02	2,17	2,73
0,18	770	55,7	0,36	0,03	1,90	3,00
0,20	863	58,8	0,40	0,03	1,63	3,28
0,22	957	59,1	0,45	0,03	1,40	3,50
0,23	1065	62,0	0,50	0,03	1,14	3,76
0,25	1180	65,0	0,55	0,03	1,03	3,87
0,27	1426	70,5	0,67	0,03	0,85	4,05
0,28	1698	74,2	0,79	0,03	0,68	4,22
0,30	2430	77,4	1,14	0,04	0,58	4,32

A.7 Vinutá membrána – NaCl 0,02g/l

Příloha 7: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku v retentátu a permeátu při zakoncentrování NaCl 0,02g/l na vinuté membráně.

čas [h]	G_f [$\mu\text{S/cm}$]	G_p [$\mu\text{S/cm}$]	C_f [mg/l]	C_p [mg/l]	V_f [l]	V_p [l]
0	43,50	0,00	20,00	0,00	5,02	0,00
0,02	43,60	2,90	20,05	1,33	4,70	0,30
0,03	45,70	3,40	21,01	1,56	4,39	0,61
0,05	48,30	4,00	22,21	1,84	4,17	0,84
0,07	49,10	4,30	22,57	1,98	3,90	1,10
0,08	53,80	4,40	24,74	2,02	3,71	1,29
0,10	59,00	4,60	27,13	2,11	3,33	1,67
0,12	63,10	4,80	29,01	2,21	3,10	1,90
0,13	67,20	4,90	30,90	2,25	2,96	2,04
0,15	74,60	5,20	34,30	2,39	2,73	2,27
0,18	86,00	5,40	39,54	2,48	2,42	2,58
0,20	101,80	5,60	46,80	2,57	2,24	2,76
0,22	120,30	5,70	55,31	2,62	1,86	3,14
0,23	145,20	5,90	66,76	2,71	1,62	3,38
0,25	178,00	6,10	81,84	2,80	1,17	3,83
0,28	291,00	6,60	133,79	3,03	0,79	4,21
0,29	540,00	7,20	248,28	3,31	0,44	4,56

A.8 Vinutá membrána – NaCl 0,002g/l

Příloha 8: Výsledky měření vodivosti a objemu roztoku v retentátu a permeátu při zakoncentrování NaCl 0,002 g/l na vinuté membráně.

čas [h]	G_f [μ S/cm]	G_p [μ S/cm]	C_f [mg/l]	C_p [mg/l]	V_f [l]	V_p [l]
0	5,6	0,00	2,00	0,00	5,00	0,00
0,02	5,7	1,20	2,04	0,43	4,71	0,29
0,03	6,0	1,20	2,14	0,43	4,37	0,63
0,05	6,3	1,30	2,25	0,46	4,13	0,87
0,08	6,8	1,30	2,43	0,46	3,79	1,21
0,09	7,1	1,40	2,54	0,50	3,52	1,48
0,10	7,6	1,45	2,71	0,52	3,34	1,66
0,12	8,1	1,50	2,89	0,54	3,02	1,98
0,13	8,8	1,50	3,14	0,54	2,81	2,19
0,15	10,1	1,60	3,61	0,57	2,58	2,42
0,17	11,1	1,60	3,96	0,57	2,41	2,59
0,18	13,0	1,60	4,64	0,57	2,13	2,87
0,20	14,3	1,60	5,11	0,57	1,92	3,08
0,22	16,4	1,70	5,86	0,61	1,68	3,32
0,24	21,3	1,70	7,61	0,61	1,36	3,64
0,25	26,2	1,80	9,36	0,64	1,17	3,83
0,28	45,0	1,90	16,07	0,68	0,62	4,38
0,29	75,0	1,90	26,79	0,68	0,35	4,65

B VÝSLEDKY MĚŘENÍ TESTOVACÍCH DAT PRO ESTROGENY

B.1 Desková membrána – EE2 25 ng/l ve vodě

Příloha 9: Výsledky chemické analýzy EE2 při zakoncentrování na deskové membráně a měření vodivosti roztoku pitné vody s 25 ng/l EE2.

čas [h]	Cf _{EE2} [ng/l]	G _f [μS/cm]	G _p [μS/cm]	TDS _f [g/l]	TDS _p [g/l]	V _k [ml]	V _p [ml]
0	25,52	516	0,0	0,35	0,000	1000	0
1,00	27,52	561	43,0	0,38	0,027	902	98
2,00	30,25	616	45,1	0,41	0,028	826	174
2,50	31,69	647	45,4	0,43	0,029	790	210
3,00	33,53	673	45,6	0,45	0,029	758	242
3,50	32,85	714	47,1	0,48	0,030	727	273
4,00	38,06	767	48,3	0,51	0,030	697	303
4,50	39,51	813	49,6	0,54	0,031	591	409
5,00	46,68	880	51,0	0,59	0,032	551	449
5,17	45,41	890	51,0	0,60	0,032	540	460

B.2 Estrogenní sloučeniny, výsledky podle Wangmo et al.

Příloha 10: Výsledky zakoncentrování ES ve vodě, převzato z Wangmo et al. (2017).

Estrogenní sloučenina	CfE ₀ [ng/l]	Cf _E [ng/l]	Re [%]	CfE _{Re100} [ng/l]	V _k [l]	M [g/mol]
17β-estradiol (E2)	4,01	6,48	25,71	25,19	0,25	272,38
17α-ethinylestradiol (EE2)	1,04	2,49	30,11	8,27	0,23	296,44
Estrone (E1)	13,98	37,21	24,42	152,39	0,22	270,36
Estriol (E3)	9,23	59,32	85,47	69,40	0,25	288,38

C VÝPOČET PERMEABILITY SOLUTŮ – Bs

Příloha 11: Průměrné hodnoty měření intenzity toku solutů a rozdílu koncentrace solutů v retentátu a permeátu pro výpočet permeability solutů.

Roztok	čas [h]	Vf [ml]	Vp [ml]	Cf [g/l]	Cp [g/l]	Qp [l/h]	Js [kg/m ² h]	Cf-Cp [g/l]
NaCl 0,2 g/l	0,25	970	30	0,20	0,011	0,080	2,02E-04	0,19
	0,50	950	50	0,21	0,012	0,080	2,35E-04	0,20
	1,00	910	90	0,22	0,014	0,058	1,92E-04	0,21
	2,00	852	148	0,25	0,016	0,044	1,70E-04	0,23
	2,50	830	170			Průměr:	2,00E-04	0,21
Voda - TDS	1,07	902	98,3	0,31	0,02	0,11	6,07E-04	0,28
	1,50	855	145	0,32	0,02	0,06	3,39E-04	0,30
	2,00	826	174	0,34	0,02	0,07	4,25E-04	0,31
	2,50	790	210	0,36	0,02	0,06	3,80E-04	0,33
	3,00	758	242	0,37	0,03	0,06	3,37E-04	0,35
	3,55	727	273			Průměr	4,18E-04	0,31
NaCl 2 g/l	3,55	688	312	2,67	0,303	0,084	6,09E-03	2,37
	4,00	650	350	2,78	0,301	0,088	6,32E-03	2,47
	5,00	577	423	3,01	0,300	0,043	3,06E-03	2,71
	6,00	512	488	3,27	0,307	0,026	1,90E-03	2,96
	6,50	499	501	3,41	0,310	0,048	3,55E-03	3,10
	7,00	475	525			Průměr:	4,18E-03	2,72

S 0,0042 m²

Cw 1000 g/l