

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Fakulta rybářství a ochrany vod

Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Bakalářská práce

**Ověření účinnosti filtrace přes granulové uhlí při odstraňování
mikropolutantů na vybraných úpravkách pitné vody**

Autor: Andrea Martanová

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Helena Švecová, Ph.D.

Konzultant bakalářské práce: Ing. Petra Nováková

Studijní program a obor: B1601 Ekologie a ochrana vod, Ochrana vod

Forma studia: Prezenční

Ročník: 3.

České Budějovice, 2020

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím literatury a zdrojů uvedených v seznamu citované literatury. Prohlašuji, že, v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění, souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě. Zveřejnění probíhá elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

Datum:

.....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji své vedoucí Ing. Heleně Švecové, Ph.D. a konzultantce Ing. Petře Novákové za odbornou pomoc, vedení a za cenné rady při vypracování bakalářské práce. Děkuji Vodárně Plzeň a.s. a Jihočeskému vodárenskému svazu za vynikající spolupráci.

Tato bakalářská práce vznikla za finanční podpory CENAKVA VVI – projekt LM2018099.

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

Fakulta rybářství a ochrany vod

Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Andrea MARTANOVÁ**
Osobní číslo: **V17B042P**
Studijní program: **B1601 Ekologie a ochrana prostředí**
Studijní obor: **Ochrana vod**
Téma práce: **Ověření účinnosti filtrace přes granulové uhlí při odstraňování mikropolutantů na vybraných úpravách pitné vody.**
Zadávací katedra: **Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický**

Zásady pro vypracování

Pitná voda je v České republice získávána z 50 % z podzemních zdrojů a stejným dílem ze zdrojů povrchových vod. Do povrchových vod se lidským přispěním dostávají různé polutanty, které je potřeba při čistících procesech v úpravách pitných vod odstranit. Jedná se především o pesticidy či farmaka a další látky denní potřeby.

Cílem práce: Posoudit účinnost odstranění mikropolutantů na vybraných úpravách pitné vody v závislosti na používané technologii čištění.

Metodický postup: Ve spolupráci s vybranými úpravami vod (ÚV Plav, ÚV Plzeň) budou umístěny pasivní vzorkovače POCIS na vstupu a výstupu z úpravy. Vzorkovače budou po definované době expozice opět vjmuty. Současně budou odebrány bodové vzorky vody. V extraktech z pasivních vzorkovačů a vzorcích vod budou pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií v laboratoři LECHB FROV JU stanoveny koncentrace vybraných pesticidů, léčiv a jejich metabolitů. Získané informace pomohou při hodnocení rizik vlivu environmentálních polutantů na čistotu zdrojů pitné vody. Dále budou porovnány stanovené koeficienty odstranění s výsledky z předchozích let a vyhodnoceny z hlediska použité technologie úpravy pitné vody.

Rozsah pracovní zprávy: **30-50 stran**
Rozsah grafických prací: **dle potřeby (do 10 stran)**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

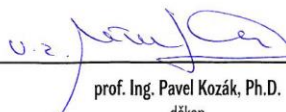

- Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F. and Getting, D.T. (2007) Chapter 8: Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS), Elsevier.
- Fedorova, G., Randak, T., Golovko, O., Kodes, V., Grabicova, K. and Grabic, R. (2014) A passive sampling method for detecting analgesics, psycholeptics, antidepressants and illicit drugs in aquatic environments in the Czech Republic. *Sci. Total Environ.* 487(0), 681-687.
- Grabic, R., Grabicová, K., Fedorova, G., Golovko, O., Randák, T. (2015) Metodika sledování kontaminace povrchových vod organickými cizorodými látkami pomocí pasivních vzorkovačů. Edice Metodik, FROV JU, Vodňany, č. 158, ISBN 978-80-7514-031-9
- Dolejš, P. (2016) Role adsorpce na aktivním uhlí v současném vodárenství. Sborník konference Pitná voda 2016, s 97-104. W&ET Team, Č. Budějovice, ISBN 978-80-905238-2-1
- Kalač, P., Tríska, J., Kolář, L., Jírovcová, E. (2010). *Chemie životního prostředí*. JU v Českých Budějovicích, ZF, 171 s. ISBN 978-80-7394-232-8

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Helena Švecová, Ph.D.**
Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Petra Nováková**
Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Datum zadání bakalářské práce: **11. ledna 2019**
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. května 2020**

V Českých Budějovicích dne 25. února 2019

 
JIHOČESKÁ UNIVERZITA
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
FAKULTA RYBÁŘSTVÍ A LISHRANY VOD
Zařízení 726/II
389 25 Vodňany (2)
prof. Ing. Pavel Kozák, Ph.D. děkan
prof. Ing. Tomáš Randák, Ph.D. ředitel

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	LEGISLATIVA.....	8
2.2	ÚPRAVA PITNÉ VODY	10
2.2.1	PROCESY VE VODÁRENSTVÍ.....	10
2.2.2	AKTIVNÍ UHLÍ	11
2.3	PASIVNÍ VZORKOVÁNÍ.....	12
2.3.1	PASIVNÍ VZORKOVAČE	12
2.3.2	CHEMICKÁ ANALÝZA.....	14
2.4	MIKROPOLUTANTY	14
2.4.1	PESTICIDY	15
2.4.2	FARMACEUTICKÉ LÁTKY	15
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	17
3.1	MATERIÁL	17
3.2	METODIKA.....	18
3.2.1	ÚPRAVNA VODY PLAV	18
3.2.2	ÚPRAVNA VODY PLZEŇ	19
3.2.3	EXTRAKCE POCIS.....	20
3.2.4	ANALYZOVANÉ MIKROPOLUTANTY	21
3.2.5	LC-MS/MS ANALÝZA	22
4	VÝSLEDKY	23
4.1.1	JARNÍ A PODZIMNÍ KAMPAŇ	23
5	DISKUZE	29
6	ZÁVĚR	32
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	33
8	PŘÍLOHY	37
9	ABSTRAKT	43
10	ABSTRACT	44

1 ÚVOD

Voda je nedílnou součástí života na Zemi. Tvoří 71 % naší planety. Slaná voda představuje přibližně 97 % a zhruba 3 % představuje sladká voda, která je využitelná pro úpravu vody na pitnou. Je důležité zachovat její stav a množství pro budoucí generace.

Vodu pro úpravu získáváme z vodních zdrojů. U nás se pitná voda získává téměř stejným dílem z podzemních i povrchových zdrojů vody.

Pitná voda by měla být dostupná v dostatečném množství a v náležitě kvalitě, čímž se rozumí nejen zdravotní nezávadnost, ale také chuť. Aby voda splňovala všechny limity, snaží se vodárenské společnosti minimalizovat možná rizika kontaminace, omezovat je a kontrolovat. Vodárenské společnosti také informují veřejnost o jakosti vody, procesech její úpravy a kontrolách nezávadnosti. Normy na hodnocení kvality pitné vody, zacházení s pitnou vodou a její kontroly jsou ukotveny v legislativě stanovené třemi ministerstvy.

Kvůli zvyšující se lidské činnosti se ve vodě vyskytuje stále více škodlivých látek. Mezi tyto látky můžeme zařadit léčiva, pesticidy a přípravky pro osobní péči a mnoho dalších (Loučka, 2014). Při úpravě pitné vody je potřeba sledované cizorodé látky odstranit pod limitní koncentrace. Existují nejrůznější technologické metody pro jejich odstraňování. Ve své bakalářské práci se budu zabývat účinností filtrace přes granulované aktivní uhlí (GAU) při odstraňování těchto nežádoucích mikropolutantů na vybraných úpravárnách pitné vody, konkrétně na úpravně pitné vody (ÚV) Plav a úpravně v Plzni. Jedná se poměrně o novou metodu, která se začíná dostávat do popředí veřejného zájmu, jelikož dokáže separovat cizorodé látky (Dolejš, 2016) a to díky své struktuře s velikým vnitřním povrchem.

V bakalářské práci se věnuji stanovení koncentrace vybraných mikropolutantů v průběhu úpravy pitné vody a zjišťování účinnosti filtrace přes granulované aktivní uhlí v souvislosti s ostatními používanými technologiemi. Z výsledků analýzy očekávám, že se potvrdí vysoká účinnost GAU.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 LEGISLATIVA

Podle kompetencí se výroba a zásobování pitnou vodou rozděluje mezi tři ministerstva, a to mezi ministerstvo zemědělství, ministerstvo zdravotnictví a ministerstvo životního prostředí (Kožíšek a kol., 2007).

Hygienické požadavky na pitnou vodu a její kontrolu upravuje vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu, četnost a rozsah kontrol pitné vody. Tuto oblast spravuje ministerstvo zdravotnictví. Pitná voda je definována jako voda s upravenými fyzikálně-chemickými vlastnostmi tak, aby nepředstavovaly ohrožení pro člověka. Pitná voda nesmí obsahovat mikroorganismy, parazity a látky jakéhokoliv druhu, které ohrožují lidské zdraví. Mikroorganismy a látky musí být pod limity dané vyhláškou. Radiologické ukazatele pitné vody a jejich limity jsou stanovovány vyhláškou č. 422/2016 Sb., o radiační ochraně a zabezpečení radionuklidového zdroje. U některých surových nebo pitných vod se úpravou snižuje obsah vápníku nebo hořčíku. Obsah hořčíku musí být po úpravě nižší než 10 mg.l^{-1} a obsah vápníku pod 30 mg.l^{-1} (§ 3, odstavec 1 vyhlášky č. 252/2004 Sb.). Dle vyhlášky č. 252/2004 Sb., lze za surovou vodu považovat vodu odebíranou z povrchového či podzemního zdroje pro úpravu na pitnou. Podle této vyhlášky je upravená voda ta, která prošla jistými technologickými procesy.

Dle vyhlášky č. 252/2004 Sb., parametry systému zásobování pitnou vodou (technologie úpravy, počínaje dezinfekcí vody, výsledky posouzení rizika a kvalita neupravené vody) určují místa, velikosti a počty kontrol, měření a odběrů vzorků. Podle zvláštního předpisu se v průběhu úpravy pitné vody provádí rozbory, kterými se kontroluje jakost surové, upravované, upravené a dodávané pitné vody (vyhláška č. 428/2001 Sb., ze zákona č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích). Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách za účelem zjištění stavu vod využívá pro hodnocení jakosti neupravené vody také výsledky sledování jakosti podzemní a povrchové vody.

Pro kontrolu jakosti se provádí krácené nebo úplné rozbory vody. Krácený rozbor má za úkol ověřit, zda jsou odběratelem dodržovány vybrané limity mikrobiologických, fyzikálně-chemických a organoleptických ukazatelů, které stanovuje vyhláška č. 252/2004 Sb., anebo příslušný orgán veřejného zdraví na základě zákona. Úplný rozbor

má za úkol ověřit, zda jsou dodržovány limity všech ukazatelů. Odebírají se reprezentativní vzorky pitné vody určující její jakost na výstupu z úpravný, z distribuční sítě, u spotřebitele (§ 5, odstavec 1 vyhlášky č. 252/2004 Sb.).

Zákon č. 254/2001 sb., o vodách stanovuje ochranu vodních zdrojů. Tato část spadá do kompetence ministerstva životního prostředí. Zákon vymezuje dva stupně ochranných pásem, která vyhláší vodoprávní úřad. Ochranná pásma slouží pro zajištění zdravotní nezávadnosti, kvality a vydatnosti vodních zdrojů.

Vyhláška č. 252/2004 Sb., vymezuje i některé pojmy jako mezní hodnota a nejvyšší mezní hodnota. Obě hodnoty jsou používané pro hodnocení kvality pitné vody. Mezní hodnota neznamena při překročení ohrožení zdraví, avšak při překročení nejvyšší mezní hodnoty už voda není považována za pitnou. Zákon č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů vymezuje pojem doporučená hodnota a touto hodnotou se stanovuje biologická kvalita pitné vody.

Znečištění pitné vody je z významné části způsobeno xenobiotickými mikropolutanty, které částečně řeší Stockholmská úmluva (nařízení č. 850/2004 Sb., o perzistentních organických znečišťujících látkách a o změně směrnice 79/117/EHS), která zakazuje nebo upravuje použití perzistentních organických látek (POPs). Mezi POPs například patří pesticidy (aldrin, heptachlor, chlordan, mirex a další). Stockholmská úmluva byla přijata v květnu roku 2001 a v České republice byla přijata roku 2004. Každá země, která přistoupila na úmluvu, musí pravidelně aktualizovat národní implementační plán. V České republice se o to stará Národní centrum pro toxické látky (www.mzp.cz). Odstraňováním léčiv se okrajově zabývá zákon č. 378/2007 Sb., o léčivech. Zákon zadává odstraňování léčiv s prošlou lhůtou použitelnosti nebo nevypotřebované balení tak, aby nedošlo k ohrožení zdraví lidí a zvířat a životního prostředí.

2.2 ÚPRAVA PITNÉ VODY

2.2.1 PROCESY VE VODÁRENSTVÍ

Úpravna vody je zařízení, které slouží k výrobě pitné vody z vody surové, která je odebírána z vodního zdroje.

Úprava pitné vody se rozděluje do čtyř stupňů. Do prvního stupně patří filtrování hrubých mechanických nečistot pomocí česel (Kalač a kol., 2010). Dále do prvního stupně úpravy vody spadá číření neboli koagulace, kdy se do vody dávkuje koagulanty z důvodu srážení zbylých nečistot ve vodě za vzniku separovaných vloček. Jako koagulanty se využívají například: síran železitý ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) a síran hlinitý ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) (Hlaváč a Látal, 2008). Vytvořené vločky sedimentují na dně nádrže a usadí se zde přes 70 % nečistot (Kalač a kol., 2010). Do tohoto stupně patří i odstraňování železa a manganu vysrážením do jejich nerozpustných forem, avšak tento způsob je využíván spíše pro čištění podzemních vod (Klimtová a kol., 2018).

Druhým stupněm je objemová nebo náplavní (přes filtrační přepážku) filtrace pro odstranění jemných nečistot (vodovod.info, 2014). Objemová filtrace je dále rozdělena na pomalou a rychlou, která probíhá za pomoci pískových filtrů (Kalač a kol., 2010). Účinnost filtrace určují parametry filtračních materiálů, kdy se hodnotí chemická stálost, stejnozrnnost, měrná hmotnost a tvar zrn, odolnost proti otěru atd. (vodovod.info, 2014). Některé úpravny jsou za filtrací vybavené ozonizací, která je považována za jednu z nejstarších technik pro čištění vody. Dříve se pro dezinfekci využíval především ozon ze stlačeného vzduchu. V současné době se do popředí dostává výroba ozonu z kyslíku, a to buď z kyslíku vyrobeného na místě či ze zásobníku s kapalným kyslíkem (Hořava a Beneš, 2010).

Stále více úpraven pitné vody doplňuje technologii o třetí separační stupeň (např. filtrace přes granulované aktivní uhlí, membránová filtrace a další), z důvodu zvýšení efektivity odstranění specifických polutantů jako jsou léčiva, pesticidy atd. Filtry naplněné GAU je nutné pravidelně regenerovat praním, aby se zajistila správná funkčnost. Využívá se na to upravená voda nazývaná prací a ta poté bývá odváděná do kalového hospodářství (Jindra, 2018). Pod pojmem kalové hospodářství si většinou můžeme představit usazovací nádrže. V těchto nádržích dochází k usazení kalu na dně nádrží. Takto usazený kal je dobré ještě odvodnit, a to se provádí pomocí kalolisu (www.jvs.cz). Tento vodárenský kal už je poté možné využít pro další zpracování jako

je například zakrytí skládek odpadů anebo se odváží na čistírny odpadních vod k dalšímu zpracování. Voda z kalového hospodářství bývá přepouštěna zpátky do procesů úpravy.

Ve čtvrtém stupni čištění se pro zajištění hygienické nezávadnosti dávkuje plynný chlor, chloramin nebo oxid chloričitý, eventuálně se používá UV dezinfekce. Jako poslední se dávkuje oxid uhličitý a vápenná voda pro ztvrzení vody z důvodu prevence koroze trubek (Klimtová a kol., 2018).

2.2.2 AKTIVNÍ UHLÍ

Aktivní uhlí je pojem používaný pro vyjádření skupiny amorfních uhlíkatých látek, které jsou schopny na sebe vázat pevné částice z roztoků a plynů. Je považováno za nepolární sorbent, ale při kontaktu s vodou nabývá polárního charakteru. Díky tomu dokáže vázat polární látky, mezi které řadíme například karboxylové kyseliny, kovy, alkoholy a další skupiny látek (Pitter, 1999). Aktivní uhlí ve srovnání s dalšími sorbenty je považováno za nejdostupnější sorbent s vysokým spektrem záběru (Šesták, 2018). Separuje i základní látky pro organismy a zbytkové částice, které pronikly filtrací naplněnou zrnitým materiálem. Vyrábí se ze dřeva, kokosových ořechů, uhlí a ropných zbytků (Dolejš, 2016).

Aktivní uhlí se podle způsobu zpracování rozděluje na práškové a granulované. Dle vyráběné formy se rozděluje na tkaninové, impregnované, sférické a kryté polymery (Kopecký, 2003).

Granulované aktivní uhlí dokáže díky své pórovité struktuře odstraňovat detergenty, pesticidy, léčiva, perfluorované látky a další mikropolutanty (Pitter, 1999). Používá se jako sorbent, který na sebe váže pevné, plynné i kapalné látky a zlepšuje senzorické vlastnosti vody (Šesták, 2018).

Granulované aktivní uhlí se může využít jako samostatný separační stupeň především v oblastech s velmi znečištěnou vodou. Dále se využívá ve dvouvrstvé filtraci, kde je uhlí smícháno s jiným materiálem (Dolejš, 2016). Granulované uhlí je možné využít i v pomalé filtraci. Pomalá neboli anglická filtrace se používala především pro odstranění zákalu, ale také eliminuje kvantitu bakterií ve vodě (Ambrožová a kol., 2008).

Pro každou úpravnu je zapotřebí vybrat správný druh granulovaného uhlí. Druhy uhlí se vybírají dle dlouhodobých testů, kde se hodnotí výška náplně, hydraulické zatížení, doba zdržení při prázdném loži, schopnost odstranění konkrétních látek a další parametry (Dolejš, 2016). Vhodný typ GAU se také vybírá podle sorpčního stupně úpravy, kdy lze použít například otevřený filtr nebo tlakový filtr (Dobiáš a Dolejš, 2018). Testy provádějí chemičtí technologové tým, že vyplní několik válců různými typy uhlí. Výsledkem testů většinou bývají dva typy uhlí, kteří zkoumanou vodu dokážou nejlépe vyčistit od nežádoucích látek zejména pesticidů. Plány na přidání třetího sorpčního stupně poté zařizuje projektant (Šesták, 2018).

2.3 PASIVNÍ VZORKOVÁNÍ

2.3.1 PASIVNÍ VZORKOVAČE

Pasivní vzorkování je poměrně jednoduchá a levná metoda pro sledování znečišťujících látek v mnoha složkách životního prostředí. Vhodné jsou například pro monitoring kontaminantů ve vodním ekosystému, kdy je umožněn komplexní pohled vystavení organismů cizorodým látkám (Grabic a kol., 2015).

Vzorkovače můžeme rozdělit na tři základní typy. Patří sem semipermeabilní membránové zařízení (SPMD), integrační vzorkovač polárních organických látek (POCIS) a zařízení založené na difuzním gradientu v tenkém filmu (DGT) (Alvarez a kol., 2004). SPMD je zařízení, které funguje na principu polopropustné membrány. Slouží pro stanovení organických látek rozpustných v tucích. DGT funguje na principu difuze. Slouží pro stanovení kationtů kovů (Čáslavský, 2012).

2.3.1.1 POCIS

POCIS (polar organic chemical integrative sampler) je vzorkovač používaný pro polární organické látky vyvinutý Alvarezem a kol. (2004). Za polární látky jsou považovány látky rozpustné ve vodě, tedy například pesticidy, hormony, drogy, léčiva a jejich metabolity a některé uměle vyrobené organické sloučeniny, jako jsou například perfluoruhlovodíky.

Je složený ze dvou membrán z polyethersulfonového materiálu a mezi nimi se nachází adsorpční prostředí – sorbent různého charakteru dle cílených látek (Fedorova a kol., 2014). Vzhled POCISu je vyobrazen na Obr. 1.

Pro vzorkování jsou dostupné dva typy POCISů. První typ se označuje jako pesticidní POCIS. Tímto typem se stanovují středně polární látky, a jak už z názvu vyplívá, jedná se o pesticidy. Druhý typ je farmaceutický POCIS a stanovují se jím polární látky, tedy léčiva. Tyto dva typy se od sebe liší dobou vzorkování a využitelným potenciálem (Grabic a kol., 2015). Také se od sebe odlišují používaným sorbentem. Farmaceutický POCIS má Oasis HLB – polymer s hydrofilně-lipofilní rovnováhou. Pesticidní POCIS má třífázový sorbent (Isolute ENV, Oasis HLB a Ambersorb 1500) (Kočí a Grabic, 2008).



Obr. 1: POCIS (foto Andrea Martanová)

POCISy se většinou instalují na vzorkovací lokalitu po dobu dvou až tří týdnů. Ideální doba expozice však záleží nejvíce na teplotě (Fedorova a kol., 2013). Nejideálnější stav nabývá tehdy, kdy jsou všechny hledané látky v lineární fázi kumulace ve vzorkovači. Z hlediska praxe je tento stav zpravidla obtížně dosažitelný (Alvarez a kol., 2004). Z terénních dat se určují vzorkovací konstanty, umožňující přepočítání mezi koncentracemi látek zachycených v POCISu a koncentracemi látek obsažených ve vodě (Grabic a kol., 2018).

2.3.2 CHEMICKÁ ANALÝZA

Pro analýzu POCIS extraktů se využívá kapalinová chromatografie spojená s tandemovou hmotnostní spektrometrií (LC-MS/MS) nebo kapalinová chromatografie spojená s vysokorozlišující hmotnostní spektrometrií (LC-HRMS) (Grabic a kol., 2015). Chromatografie je metoda založená na izolování látek mezi dvěma fázemi. Jedna z fází se nazývá separační a je nepohyblivá, ta druhá (mobilní) je pohyblivá. V našem případě se mobilní fáze stává kapalinou. Hmotnostní spektrometrie je přesná analytická metoda, která rozlišuje ionty dle hmoty a náboje (Klapková a kol., 2011). Díky spojení těchto dvou metod můžeme zároveň separovat i stanovit látky ve vzorku (Lee a Kerns, 1999).

Pro analýzu se používá malé množství z extraktu POCIS, pouhých 250 μl z 1 ml (Fedorova a kol., 2014). Extrakt se naředí tak, aby nedošlo k poškození chromatografické separace. Ředění se provádí vodou v poměru 1:1 s extraktem a přidáním vnitřního standardu. Vnitřní standard značně snižuje matricový efekt – rozdíl v působení ionizace a extrakce (Klapková a kol., 2011).

2.4 MIKROPOLUTANTY

Polutant je chemická látka pevného, plynného či kapalného charakteru nepřírodně se vyskytující v životním prostředí. Tyto látky mohou samostatně či ve směsi působit škodlivě na živé organismy i jejich prostředí. Jedná se o látky běžně užívané člověkem například v zemědělství či průmyslu. Prostřednictvím odpadních vod se dostávají do vodního prostředí. Ze zemědělství se do vody dostávají zejména při splachu z polí po aplikaci a přes půdní průsak (Velíšek a kol., 2014). Polutanty obecně rozdělujeme na makropolutanty a mikropolutanty. Mezi mikropolutanty se řadí látky vyskytující se v prostředí v nízkých koncentracích, často i na hranici meze detekce (to znamená v řádech $\text{ng}-\mu\text{g.l}^{-1}$). Mezi primární mikropolutanty se řadí například perzistentní organické polutanty (POPs), polycyklické aromatické uhlovodíky, prostředky pro osobní péči, fenoly, kovy, pesticidy, léčiva a spousta dalších (Loučka, 2014). POPs jsou uhlíkaté organické látky, které mají dlouhý poločas rozpadu v prostředí (Jones a Voogt, 1999). Sekundárními mikropolutanty jsou degradační a transformační produkty primárních polutantů, které například degradují v půdě vlivem činnosti půdních bakterií, podléhají fotodegradaci nebo se metabolizují.

Polutanty se také rozdělují dle původu, a to na přirozené nebo antropogenní. Polutanty antropogenního původu se do prostředí dostávají v důsledku lidské činnosti. To znamená, že pocházejí ze spalovacích procesů v průmyslu a automobilové dopravě, dále také z činnosti v zemědělství při používání fosforečných a dusíkatých hnojiv a z nedokonale vyčištěných odpadních vod (Velíšek a kol., 2014).

2.4.1 PESTICIDY

Podle Food and Agriculture Organization (FAO) se pesticidy považují za chemické sloučeniny či jejich směsi, které se využívají pro ochranu, kontrolu, likvidaci nebo potlačení činitelů poškozujících prostředí. Mezi takové činitele se řadí mikroorganismy, rostliny i živočichové (Loučka, 2014).

Pesticidní látky se podle nebezpečnosti rozdělují do pěti skupin, které se řídí hodnotou střední smrtelné dávky (LD50) pro jednotlivé činitele (Vlček a Pohanka, 2011). LD50 je dávka zkoumané látky, která způsobí 50 % úmrtnost testovaných organismů. Látky s prokázanou zvýšenou toxicitou by měly být opatřeny omezením nebo zákazem používání.

Největší objem pesticidů je využíván v zemědělství. Nejčastěji používanými jsou pesticidy na bázi organofosfátů, chlorovaných uhlovodíků, pyrethroidů a derivátů triazinů (Loučka, 2014).

Pesticidy se fluktuují hlavně díky difuzi, a to nejčastěji v půdním či vodním prostředí. Jejich stálost v prostředí závisí na mnoha degradačních faktorech – teplotě, vlhkosti vzduchu, působení slunečního záření, činnosti mikroorganismů (Vlček a Pohanka, 2011). Za rok 2018 činila celková spotřeba pesticidů v České republice 4 322 245 kg (Eagri.cz).

2.4.2 FARMACEUTICKÉ LÁTKY

Léčivé látky se do prostředí dostávají v původní podobě anebo jako metabolity. Hlavní příčinou jejich rozšíření jsou lidé užívající léky a také hospodářská zvířata, kterým jsou léky podávány (Velíšek a kol., 2014). Léky a metabolity jsou vylučovány z těla a dostávají se na čistírny odpadních vod a odtud se dostávají přímo do recipientů anebo pomocí stabilizovaných kalů do půdy a z té opět do vody (Šíbllová a Biela, 2019). Nadměrný kontinuální přívod farmak do prostředí může způsobovat jejich kumulaci i přes poměrně snadnou degradaci (Kotýza a kol., 2009).

Vedlejší účinky léčivých látek působí na organismy chronickým nebo akutním efektem. Akutní účinky se hodnotí dle standardizovaných testů a na laboratorních organismech (zooplankton, ryby a řasy). Chronické účinky nejvíce ovlivňují reprodukci organismů. Dochází ke snížení plodnosti a nedochází k vývinu sekundárních pohlavních znaků u samců. Při dlouhodobé expozici působí léčiva i na ledviny, játra a kardiovaskulární systém (Fent a kol., 2006).

Léčiva se rozdělují dle stálosti v prostředí na lipofilní, hydrofilní a lehce odbouratelné. Nejrizikovější skupinou jsou látky lipofilní, které mají vysokou bioakumulaci (Kotyza a kol., 2009). Za rok 2018 činila celková spotřeba farmaceutických látek v České republice 918 978 kg (sukl.cz).

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Práce je zaměřená na „Ověření účinnosti filtrace přes granulové uhlí při odstraňování mikropolutantů na vybraných úpravách pitné vody“. Probíhala ve spolupráci s LECHB FROV JU ve Výzkumném ústavu rybářském a hydrobiologickém ve Vodňanech. Spolupráce probíhala s ÚV Plzeň a ÚV Plav.

3.1 MATERIÁL

Při experimentu byly exponovány pesticidní POCISy (Nya, Exposmeter AB, Švédsko). Pro přefiltrování vody byly použity injekční stříkačky s filtry 0,20 μm RC (Sartorius, Germany). Voda se přefiltrovala do šroubovacích vialek o objemu 10 ml a extrakty z POCISů se přefiltrovaly do šroubovacích vialek o objemu 2 ml. Na extrakci byla použita skleněná kolona o délce 420 mm a průměru 12 mm a silanizovaná skelná vata (Supelco). Při extrakci se dále používaly nálevky, srdcové baňky, kádinky, pipety, pinzeta, hliníková folie a nářadí na rozšroubování POCISů.

Z chemikálií byl použit metanol (MeOH), extrakční směs (metanol, toluen a dichlormetan v objemovém poměru 1:1:8) a acetonitril (vše Merck, Německo), ultra čistá voda (Aqua-MAX-Ultra systém Younglin, Korea) a pitná voda (Dobrá voda, Nové Hrady, ČR). Pro analýzu LC-MS byly použity nativní standardy (NS) (Sigma-Aldrich spol. s.r.o., ČR) a izotopicky značený vnitřní standardy (IS) (Labicom s.r.o., ČR).

Z přístrojů byla použita vakuová odparka Heidolph. Analýza extraktů z POCISů byla uskutečněna na sestavě TSQ Quantiva Triple-Stage Mass Spectrometer spojeném s Accela 1250 a Accela 600 LC pumpou (všechno Thermo Fisher Scientific, USA) a s HTS XT-CTC autosamplerem (CTC Analytics AG, Švýcarsko). Byla použita kolona Hypersil Gold aQ (50 mm \times 2.1 mm i.d., 5 μm , Thermo Fisher Scientific).

Analýza vzorků vody byla provedena metodou in-line extrakce na koloně Hypersil Gold aQ o rozměrech 20 mm \times 2.1 mm i.d., 12 μm (Thermo Fisher Scientific) s následnou analýzou LC-MS/MS popsanou v předchozím odstavci.

3.2 METODIKA

Vzorkovací místa byla na každé úpravně na nátoku do úpraven, před GAU filtry a na výstupu z úpraven při dvou vzorkovacích kampaních na jaře a na podzim 2019. Vzorkovače na ÚV v Plzni byly instalovány na jaře v termínu 5.4.2019 a odebrány 18.4.2019. Na podzim bylo vzorkování provedeno v termínu od 21.10.-4.11.2019. Současně první a poslední den expozice byly odebrány bodové vzorky vody. Na ÚV Plav byly vzorkovače instalovány na jaře v termínu 25.4.2019 a odebrány 9.5.2019 a na podzim v termínu od 2.-16.10.2019. Opět při tom byly odebrány bodové vzorky vody. Vzorkovače se tedy umísťovaly na úpravnách pitné vody po dobu 14 dnů, poté se vyjmuly, zamrazily do doby zpracování v laboratoři. Vzorky vody se na místě odběru přefiltrovaly přes injekční stříkačky s filtry do skleněných vialek (zhruba 7 ml). Vyobrazení filtrace vody na ÚV Plav je na Obr. 2 v příloze č. 1. V laboratoři se vialky s vodou zvažily a zamrazily do doby analýzy.

Při vzorkování byly vzorkovače umístěny do ochranného nosiče, aby nedošlo k jejich poškození. Nosič je vyobrazen na obr. 3 v příloze č. 2. POCISy se skladují při rozmezí teplot -18 až -20 °C. Membrána u POCISu je ve zmrzlém stavu křehká, proto se s nimi musí zacházet opatrně – vkládá se mezi ně karton. Zmražené POCISy vydrží řadu let, protože v tomto stavu je degradace analytu značně pomalá (Grabic a kol., 2015).

3.2.1 ÚPRAVNA VODY PLAV

ÚV Plav je centrálním zdrojem vodárenské soustavy pro Jižní Čechy a je druhou největší úpravnou v České republice. Úpravna Plav byla uvedena do provozu v roce 1982 a pitnou vodu dodává až do vzdálenosti 80 km (www.jvs.cz).

Vodu čerpá z vodní nádrže Římov, která je umístěná na řece Malši a kapacita úpravy činí 1 400 l.s⁻¹, ale v současnosti je její průměrná denní produkce kolem 500 l.s⁻¹ (Jindra, 2018).

Surová voda do úpravy natéká pomocí elektrárny. Poté dochází k úpravě pH vody pomocí vápenné vody. Dále se dává železitý koagulant (Fe₂(SO₄)₃). Při zhoršení kvality surové vody se nadává vápenné mléko. Voda se převádí do usazovacích nádrží, kde dochází k pomalému míchání a dále se dostává do sekce filtrace na čtrnácti pískových filtrech, které jsou naplněné křemičitým pískem ve výšce 135 cm (www.jvs.cz). Po pískové filtraci se dává oxid uhličitý, který slouží pro ztvrzení vody. V roce 2015 byla úpravna doplněna o třetí separační stupeň – filtry naplněné

aktivním granulovaným uhlím, které v nádržích dosahuje výšky 205 cm. Celkem bylo zabudováno pět filtrů umístěných mezi pískovou filtrací a akumulací upravené vody. Každý filtr má nad vodou nátokový žlab a dva žlaby pro odvod prací vody (Jindra, 2018). Prací voda je přepouštěna do kalového hospodářství. Kalové hospodářství je tvořené sedimentačními nádržemi, ve kterých se usazuje kal a voda z nich je vypouštěna do vodoteče (www.jvs.cz).

Jako poslední krok se do upravené vody dává chloran sodný (NaClO). Na přečerpávacích stanicích dochází k dávkování chloraminu z důvodu zabezpečení hygienické nezávadnosti i na dlouhé vzdálenosti (www.pubchem.com).

3.2.2 ÚPRAVNA VODY PLZEŇ

Plzeňská úprava pitné vody se nachází pod kopcem Homolka na Slovanech a je díky svému výkonu a spotřebě nejvýznamnější pro celý Plzeňský kraj (Klimtová a kol., 2018). Její kapacita činí $1000 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$, ale po značnou část roku pracuje zhruba na poloviční výkon (www.vodarna.cz). V roce 2015 prošla rozsáhlou modernizací, včetně doplnění technologie o filtraci přes GAU (Klimtová a kol., 2018). Voda pro úpravu je odebírána z řeky Úhlavy v nejhlubším místě před soutokem s řekou Radbuzou na 108 říčním kilometru (www.vodarna.cz). Voda se odebírá v místě, kde už je zřetelné zatížení lidskou činností. Očekává se tedy, že její kvalita je značně proměnlivá a je zde nutná kombinace více typů vodárenských úprav (Klimtová a kol., 2018).

Prvním procesem úpravy je předalkalizace. Poté dochází k dávkování hlinitého koagulantu (síran hlinitý – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) (www.vodarna.cz). Dříve se používal železitý koagulant ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), ale ovlivňoval barvu vody, a proto se od jeho užívání upustilo. Po dávkování následuje sedimentace v šesti sedimentačních nádržích, kde se díky pomalému míchání a koagulantu vytvářejí vločky (Klimtová a kol., 2018). Poté voda natéká do šesti filtrů, které obsahují Filtralite (granulový filtrační materiál). Jeho pórovitá struktura je vhodná pro odstraňování železa a manganu z vody. Před úpravou na filtrech se dává manganistan draselný (kvůli možné oxidaci manganu). Následuje ozonizace (Klimtová a kol., 2018), kdy se ozon vyrábí z čistého kyslíku (Hořava a Beneš, 2010), který je přiváděn do ozonizačních nádržích a s upravovanou vodou se mísí až v reakčních nádržích. Ozonizovaná voda je čerpána na třetí separační stupeň linky, která zahrnuje čtyři filtry naplněné granulovaným aktivním uhlím. Pomocí GAU-filtrů se izolují rozpuštěné organické polutanty (Klimtová a kol., 2018). Po této

filtraci přechází voda přes UV zářiče, které hubí případné viry a bakterie, do akumulární nádrže. V ní se dávkuje oxid uhličitý s vápennou vodou a poté chlor pro zajištění hygienické nezávadnosti. Po všech procesech může být voda přečerpána do vodojemů a odváděna ke spotřebitelům (www.vodarna.cz).

ÚV Plzeň a ÚV Plav se od sebe liší používanými technologiemi, zdroji surové vody, počtem odběratelů a denní produkcí. Hlavní rozdíl v technologii činí náplň filtrů ve druhém separačním stupni – v Plzni používají náplň Filtralite a v Plavu křemičitý písek. Dalším důležitým rozdílem je použití ozonizace před GAU filtry v Plzni, na rozdíl od Plavu (Švecová a kol., 2019).

3.2.3 EXTRAKCE POCIS

Postup extrakce se provádí dle postupu vyvinutého Alvarezem a kol. (2004).

Před vlastní extrakcí si připravím kolonu se skelnou silanizovanou vatou o tloušťce 1 cm. Navrch kolony umístím nálevku.



Obr. 4: Skleněná kolona připravená pro extrakci (foto Andrea Martanová)

Takto připravenou kolonu (viz Obr. 4) promyji 10 ml metanolu. Po promytí ho vyleji do odpadu (do kádinky). Poté tam umístím srdcovou baňku (v té extrakt později odpařuji). Nyní si rozeberu vzorkovač POCIS. Všechn sorbent z membrány spláchnu přes nálevku do kolony pomocí metanolu. Kolonu promyji elučním činidlem. Poté extrakt odpařím na vakuové odparce na 1 ml. Vakuová odparka je vyobrazena na Obr. 5 v příloze č. 3. Dále vzorek převedu přes Pasteurovu pipetu naplněnou skelnou

silanizovanou vatou (vrstva 1 cm) do předem zvážené vialky a opět zvážím a uchovám ho při -20 °C do analýzy.

3.2.4 ANALYZOVANÉ MIKROPOLUTANTY

Stanovované pesticidy spadají do skupiny vysoce toxických látek pro vodní prostředí dle globálně harmonizovaného systému pro chemikálie (GHS). Byly k nim přidány i některé jejich metabolity, jelikož vykazují vysoký poločas rozpadu v prostředí. Stanovovaná farmaka jsou také dle GHS zdraví škodlivé a zvyšují hladinu aminotransferázy, a to v některých případech může vést až k poškození jater při opakované expozici (www.pubchem.com). Jsou to látky, které jsou do prostředí vypouštěné z čistíren odpadních vod nepřetržitě a v relativně vysokých koncentracích. Stanovované mikropolutanty jsou uvedené v Tab. 1.

Tab. 1: Informace o analyzovaných mikropolutantech (www.pubchem.cz). Zkratky: M.HM. = molekulová hmotnost; M. VZOREC = molekulární vzorec; ESA = kyselina sulfonová; OA = kyselina šťavelová

TYP	SLOUČENINY	POUŽITÍ	M. HM. (g.mol ⁻¹)	M. VZOREC	SPOTŘEBA ZA 2018 (kg)	STANOVOVANÉ METABOLITY
PESTICIDY	Atrazin	herbucid	215,68	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	zakázán	2-hydroxy atrazin Desethyl atrazin Desethyl-2-hydroxy atrazin Desisopropyl atrazin
	Metazachlor	herbucid	277,75	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	150615,1	Metazachlor ESA Metazachlor OA
	Metolachlor	herbucid	283,79	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	51439,4	Metazachlor ESA Metolachlor OA
FARMAKA	Karbamazepin	antileptikum	236,27	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	3107,8	10,11-dihydrokarbamazepin 10,11-trans-dihydroxy 10,11- dihydrokarbamazepin 10,11-epoxide karbamazepin Oxkarbazepin
	Irbesartan	léčba hypertenze	428,5	C ₂₅ H ₂₈ N ₆ O	1324	
	Metoprolol	léčba hypertenze	267,36	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	9912,9	Kyselina metoprololová
	Telmisartan	léčba hypertenze	514,6	C ₃₃ H ₃₀ N ₄ O ₂	3409,7	
	Valsartan	léčba hypertenze	435,5	C ₂₄ H ₂₉ N ₅ O ₃	1605,8	

3.2.5 LC-MS/MS ANALÝZA

Před vlastní analýzou jsem připravila kalibrační řadu s vnitřními a nativními standardy. Z připravených POCIS extraktů byly za pomoci LC-MS/MS stanoveny koncentrace vybraných léčiv a jejich metabolitů, pesticidů a jejich metabolitů.

Bodové vzorky vody jsem před analýzou rozmrazila. Po jejich rozmrznutí jsem ke každému přidala 0,5 ng izotopicky značeného standardu. Analýza vzorků vody byla provedena in-line extrakcí na pevné fázi, kde došlo ke zkoncentrování analytů, a následnou separací na analytické koloně (SPE-LC-MS/MS). K detekci analytů se použila tandemová hmotnostní spektrometrie.

Ze získaných hodnot koncentrací ve vodě nebo ve vzorkovači jsem vypočítala koeficienty odstranění (RE – removal efficiency) dle rovnice:

$$RE = C_n - \frac{C_o}{C_n}$$

C_n je koncentrace analytu vzatá z nátoky na úpravnu a C_o je koncentrace analytu vzatá z odtoku z úpravny (Švecová a kol., 2019).

4 VÝSLEDKY

4.1.1 JARNÍ A PODZIMNÍ KAMPAŇ

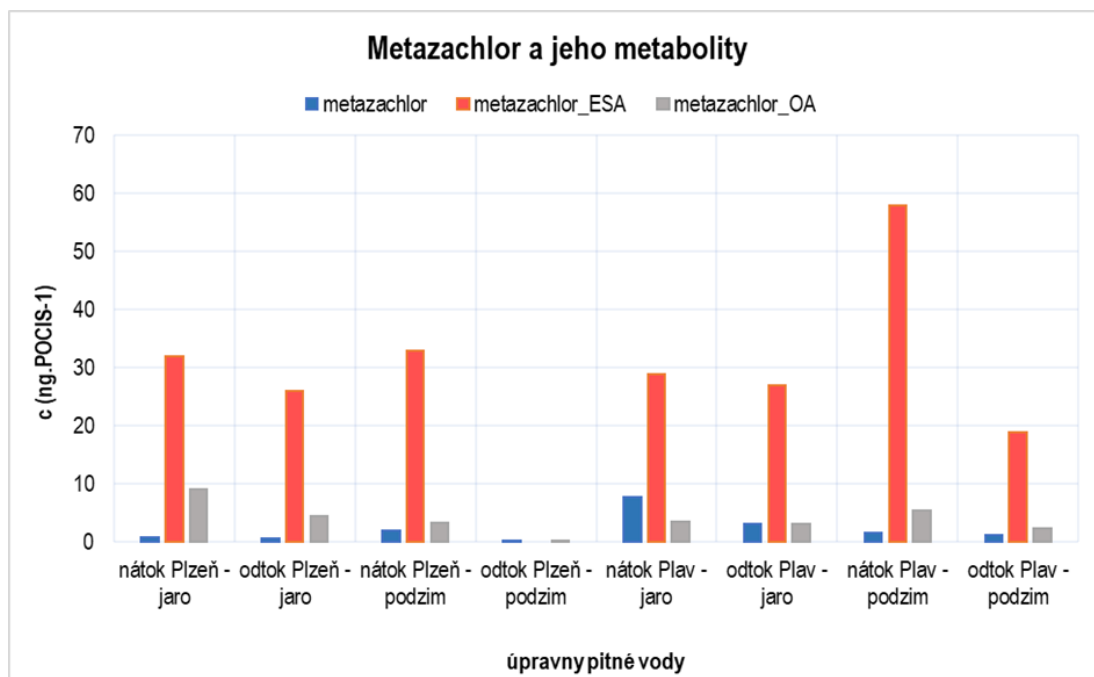
Pro vybrané mikropolutanty byly stanoveny koncentrace v extraktech ze vzorkovačů a bodových vzorcích vody. Naměřené koncentrace mikropolutantů z jarní kampaně z ÚV Plzeň jsou uvedené v Tab. 2 v příloze č. 4 a z podzimní kampaně v Tab. 3 v příloze č. 5. Naměřené koncentrace vybraných mikropolutantů z jarní kampaně na ÚV Plav jsou uvedeny v Tab. 4 v příloze č. 6 a z podzimní kampaně v Tab. 5 v příloze č. 7. Vzorkovací kampaně se měly lišit teplotou vody a vstupním množstvím stanovovaných látek. Teplota vody v obou kampaních byla téměř vyrovnaná. Na ÚV Plav byla teplota vody zhruba o 3 °C nižší než na ÚV Plzeň. Vstupní množství stanovovaných látek činilo na ÚV Plav 102 ng.POCIS⁻¹ v jarní kampani a v podzimní 100 ng.POCIS⁻¹. Na úpravě pitné vody Plzeň toto množství činilo v jarní kampani 150 ng.POCIS⁻¹ a v podzimní 367 ng.POCIS⁻¹. Přehled sum koncentrací stanovovaných látek na úpravě pitné vody je uveden v Tab. 6.

Tab. 6: Přehled sum koncentrací stanovovaných látek z pasivních vzorkovačů (ng.POCIS⁻¹) na ÚV Plzeň a ÚV Plav.

Suma	Plzeň jaro			Plzeň podzim			Plav jaro			Plav podzim		
	nátok	před GAU	odtok	nátok	před GAU	odtok	nátok	před GAU	odtok	nátok	před GAU	odtok
Pesticidy	76	130	49	66	9	2	75	84	46	80	40	29
Farmaka	74	257	11	301	4	0,1	27	33	10	20	17	4
Celkem	150	387	60	367	13	2,1	102	117	56	100	57	33

Z koncentrací z jarní i podzimní kampaně bylo zjištěno, že pesticid atrazin a jeho metabolity jsou stále ve vodním prostředí. Porovnání koncentrace atrazinu a jeho metabolitů z obou kampaní na úpravě pitné vody je zobrazeno v Grafu 1 v diskuzi. Dále byly zjištěny vyšší koncentrace některých sloučenin. Z pesticidů se jednalo o metabolity metazachloru a metolachloru. Avšak koncentrace mateřských sloučenin byly nízké. V jarní kampani na ÚV Plzeň byla nátoková koncentrace metazachloru ESA 32 ng.POCIS⁻¹ a metolachloru ESA 15 ng.POCIS⁻¹. V podzimní kampani byla koncentrace metazachloru ESA téměř stejná a metolachloru ESA byla pouhých 7 ng.POCIS⁻¹. V jarní kampani byla i zpozorována vyšší koncentrace metazachloru ESA

na odtoku na ÚV Plzeň (26 ng.POCIS⁻¹). Koncentrace metazachloru ESA na odtoku byla v podzimní kampani nízká (pod 1 ng.POCIS⁻¹). Na ÚV Plav byla nátoková koncentrace metazachloru ESA v jarní kampani 29 ng.POCIS⁻¹ a metolachloru 15 ng.POCIS⁻¹. Opět zde byla i vysoká odtoková koncentrace metazachloru ESA (27 ng.POCIS⁻¹). V podzimní kampani byla koncentrace metazachloru ESA 58 ng.POCIS⁻¹ a metolachloru ESA 7 ng.POCIS⁻¹. Koncentrace metazachloru z jarní i podzimní kampaně na ÚV Plzeň a Plav jsou znázorněny v Grafu 2.



Graf 2: Metazachlor a jeho metabolity na ÚV Plzeň a ÚV Plav – jarní a podzimní kampaň 2019

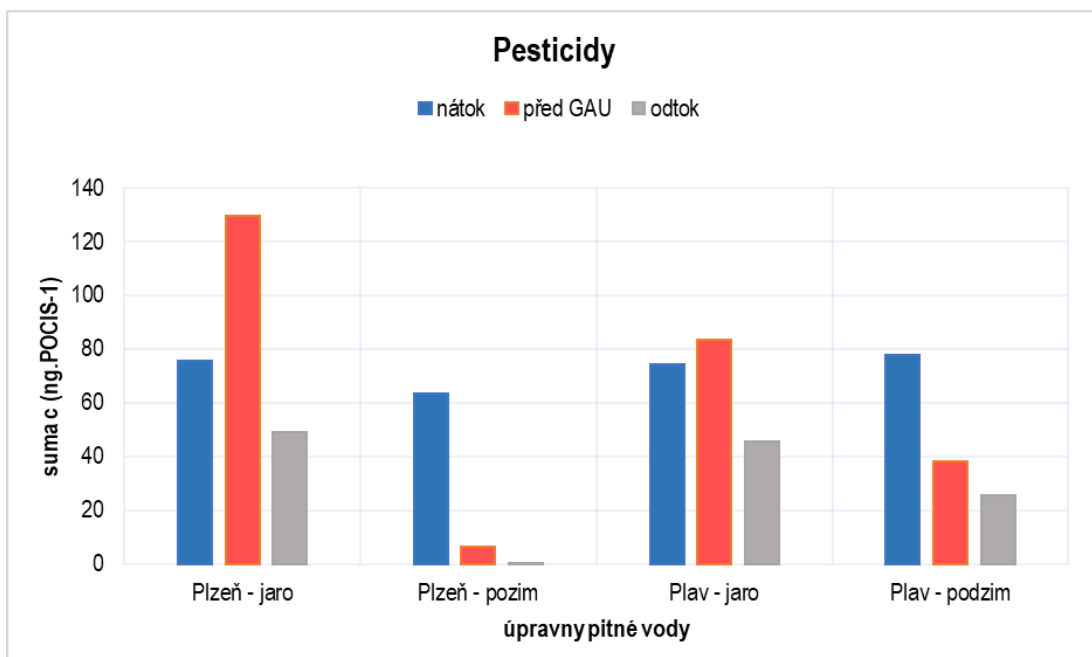
Koncentrace mikropolutantů byly sledovány i v místě po pískové filtraci před nátokem na GAU filtry, kde u některých sloučenin byly naměřeny vyšší koncentrace než na nátoku na úpravnu, a to hlavně v pasivních vzorkovačích. V bodových vzorcích vody byly téměř u všech sledovaných sloučenin koncentrace změřené před GAU nižší než na nátoku na úpravny. V jarní kampani na ÚV Plzeň se jednalo o metazachlor ESA (40 ng.POCIS⁻¹) a metolachlor ESA (25 ng.POCIS⁻¹). Na ÚV Plav byly koncentrace před GAU filtry vyšší hlavně u metazachloru ESA (31 ng.POCIS⁻¹). Koncentrace změřené ve vzorkovačích a bodových vzorcích vody na ÚV Plav byly velmi podobné, zatímco na ÚV Plzeň byly spíše rozdílné. V podzimní kampani nebyly zjištěny téměř u žádné ze sloučenin vyšší koncentrace před GAU filtry oproti nátoku na úpravnu.

Z farmak s vysokou koncentrací se jednalo převážně o telmisartan, kdy jeho koncentrace dosahovaly desítek až stovek ng.POCIS⁻¹ (200 ng.POCIS⁻¹ v podzimní

kampani) hlavně na ÚV Plzeň. Na této úpravně byla zachycená i pozitivní hodnota koncentrace telmisartanu na odtoku (5 ng.POCIS^{-1}) v jarní kampani. V podzimní kampani byla problémová farmaka karbamazepin a jeho metabolit (10,11-trans-dihydroxy 10,11-dihydrokarbamazepin), irbesartan a valsartan na úpravně vody v Plzni. Na obou úpravnách se dále vyskytoval metoprolol s metabolitem kyselinou metoprololovou. V jarní kampani byly vyšší koncentrace před GAU oproti nátoku zjištěny v pasivních vzorkovačích především na ÚV Plzeň, a to hlavně u karbamazepinu a jeho metabolitu (10,11-trans-dihydroxy 10,11-dihydrokarbamazepin) a telmisartanu ($160 \text{ ng.POCIS}^{-1}$). V podzimní kampani nebyl zaznamenán výrazný rozdíl v koncentracích na nátok a před GAU filtry na obou úpravnách.

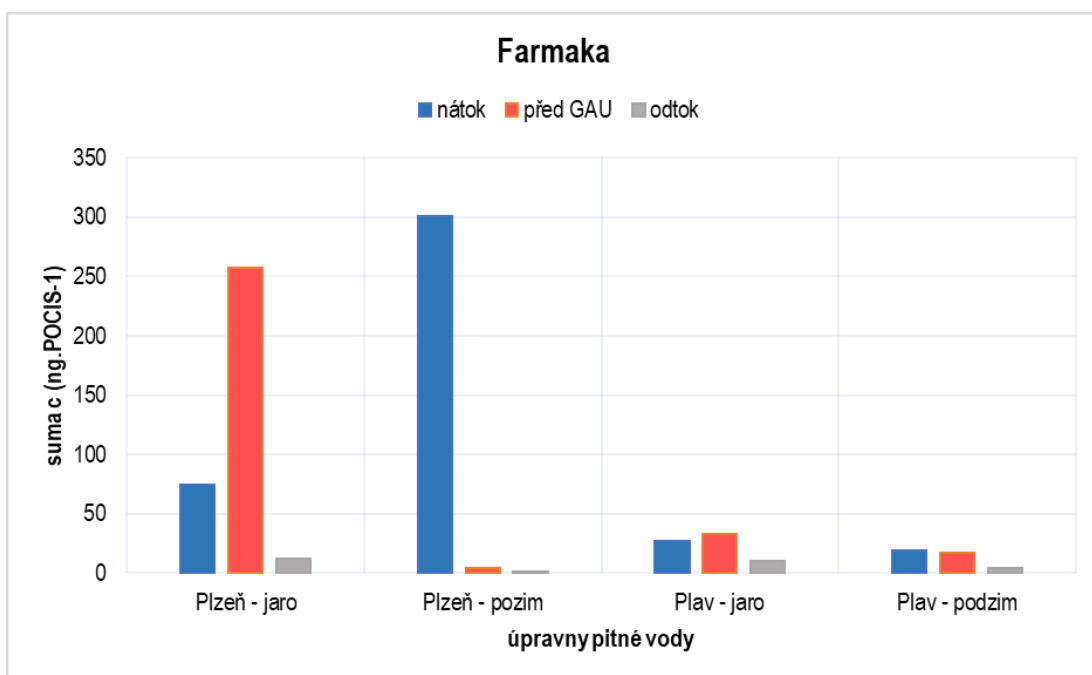
Koncentrace ve vzorkovačích a bodových vzorcích vody se značně lišily na ÚV Plzeň. Koncentrace některých sloučenin zachycených v bodových vzorcích vody byly o něco málo vyšší na odtoku než na nátok. Konkrétně se jednalo o metazachlor ESA a 10,11-trans-dihydroxy 10,11-dihydrokarbamazepin na ÚV Plav. V podzimní kampani se změřené koncentrace některých sloučenin pohybovaly na hranici meze detekce anebo pod ní. Konkrétně se jednalo o oxkarbazepin ($<14 \text{ ng.l}^{-1}$ na ÚV Plzeň a $<21 \text{ ng.l}^{-1}$ na ÚV Plav). Také byly zachycené u některých sloučenin vyšší koncentrace na nátok z bodových vzorků vody oproti koncentracím ze vzorkovačů. Nejvyšší rozdíl byl zaznamenán u metabolitů metazachloru a metolachloru. Například v jarní kampani na ÚV Plzeň koncentrace z bodového vzorku vody u metazachloru ESA činila na začátku expozice 125 ng.l^{-1} a na konci expozice 65 ng.l^{-1} . Podobných hodnot u této sloučeniny bylo dosaženo i na ÚV Plav v podzimní kampani. Z naměřených koncentrací sloučenin z jarní a podzimní kampaně byly vypočteny koeficienty odstranění (RE).

Účinnost obou úpraven pitné vody byla porovnána za pomoci koeficientů odstranění analyzovaných mikropolutantů vypočítaných ze sum jejich koncentrací. Na Grafu 3 (viz níže) jsou znázorněny sumy koncentrací pesticidů z nátok, před GAU filtry a odtoku (finální voda) sledovaných pesticidů z pasivních vzorkovačů z obou úpraven pitné vody. Ze sum odtokových koncentrací je vidět vyšší účinnost odstranění v podzimní kampani na obou úpravnách. V jarní kampani jsou patrné vyšší sumy změřených koncentrací před GAU filtry než z nátoků na úpravny.



Graf 3: Pesticidy – sumy koncentrací v nátku, před GAU filtry a na odtoku

Na Grafu 4 jsou znázorněny sumy koncentrací v nátku, před GAU filtry a na odtoku (finální voda) farmaceutických látek z pasivních vzorkovačů z obou úprav pitné vody. Z grafu se dají vyčíst vyšší sumy z naměřených koncentrací před GAU filtry v jarní kampani, a to především na ÚV Plzeň. V obou kampaních jsou sumy odtokových koncentrací sloučenin velmi nízké.



Graf 4: Farmaka – sumy koncentrací v nátku, před GAU filtry a na odtoku

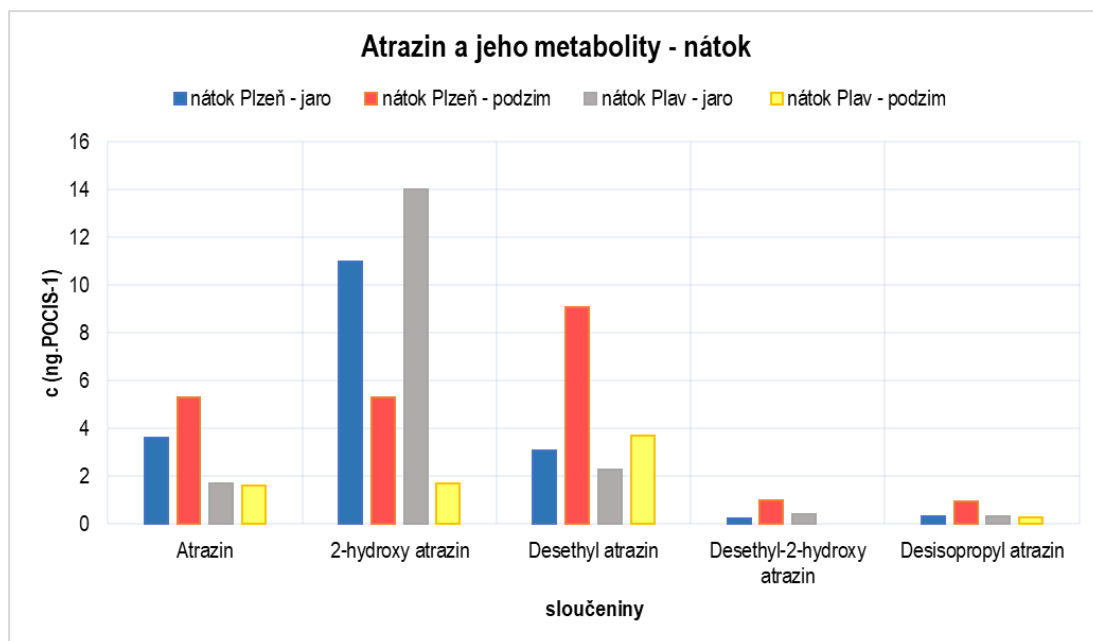
Ze sum koncentrací jsem stanovila koeficienty odstranění pro úpravny. Z pasivních vzorkovačů v Plzni RE činil 61 % v jarní kampani, z bodových vzorků vody byl vyšší. Ze vzorků vody na začátku expozice (5.4.2019) se RE rovnal 81 % a na konci expozice (18.4.2019) byl 84 %. Při podzimní kampani RE ze vzorkovače činil 99 %, stejnou hodnotu vykazují bodové vzorky vody. V Plavu koeficient odstranění ze vzorkovače činil 46 % v jarní kampani, z bodových vzorků vody byl nižší. Na začátku expozice (25.4.2019) činil 36 % a na konci expozice (9.5.2019) se rovnal 24 %. V podzimní kampani RE ze vzorkovače činil 67 %. Z bodových vzorků vody hodnota RE byla opět nižší stejně jako na jaře a to na 32 % na začátku expozice (2.10.2019) a 13 % na konci expozice (16.10.2019). Porovnání koeficientů odstranění je zobrazeno v Grafu 5 v diskuzi. Dále byly mezi sebou porovnány hodnoty analyzovaných sloučenin, viz Tab. 7. Z tabulky je patrné, že vypočtené koeficienty odstranění jsou u všech sledovaných sloučenin vyšší v podzimní kampani na ÚV Plzeň. Na ÚV Plav se tyto hodnoty liší v obou kampaních. Na ÚV Plav se nejlépe odstraňoval atrazin a kyselina metoprololová v obou kampaních. Na ÚV Plzeň se nejlépe odstraňoval karbamazepin, metoprolol, telmisartan a valsartan v obou kampaních. Koeficient odstranění oxkarbazepinu se nedal stanovit v žádné z kampaní na ÚV Plav a to kvůli jeho nízkým nátokovým i odtokovým koncentracím.

Tab. 7: Koeficienty odstranění (v %) pro jednotlivé sloučeniny z POCISů a pro jejich součet.

Sloučeniny	Plzeň		Plav	
	5.-18.4.2019	21.10-4.11.2019	25.4-9.5.2019	2.-16.10.2019
Atrazin	69	98	76	78
2-hydroxy atrazin	65	94	80	74
Desethyl atrazin	58	93	66	68
Desethyl-2-hydroxy atrazin	15	11	38	0
Desisopropyl atrazin	32	92	38	54
Metazachlor	13	90	58	19
Metazachlor_ESA	18	97	68	67
Metazachlor_OA	50	93	11	56
Metolachlor	7	66	39	64
Metolachlor_ESA	26	89	48	39
Metolachlor_OA	15	44	24	15
Karbamazepin	84	99	63	73
10,11-dihydrokarbamazepin	16	54	5	20
10,11-trans-dihydroxy 10,11-dihydrokarbamazepin	57	99	55	41
10,11-epoxide karbamazepin	65	98	10	41
Irbesartan	75	99	65	58
Metoprolol	93	99	0	65
Kyselina metoprololová	78	99	82	88
Oxkarabazepin	50	92	0	0
Telmisartan	88	99	52	91
Valsartan	87	90	80	40
Celkový RE	61	99	46	67

5 DISKUZE

Výsledky analýzy potvrdily výskyt atrazinu a jeho metabolitů ve vodním prostředí, ačkoliv je jeho výroba a distribuce zakázána od roku 2004. Atrazin je starou zátěží v životním prostředí, který se vyplavuje ze sedimentu. Více ale nalézáme jeho metabolity, jelikož mají delší poločas rozpadu. V případě nového (nelegálního použití) naopak nacházíme vyšší koncentrace mateřské látky atrazinu oproti jeho dlouhodobým metabolitům. Porovnání koncentrací atrazinu a jeho metabolitů je v Grafu 1.



Graf 1: Koncentrace atrazinu a jeho metabolitů v surové vodě na ÚV Plav a ÚV Plzeň – jarní a podzimní kampaň 2019

Změřená nátoková koncentrace metazachloru na ÚV Plav v jarní kampani mohla být způsobena jeho aplikací a vyšší intenzitou srážek těsně před dobou vzorkování. Analýza prokázala vysokou účinnost GAU na odstranění sloučenin s polárním charakterem jako je například karbamazepin, irbesartan, metoprolol a valsartan. Z výsledků byla patrná nižší účinnost GAU na středně polárních sloučeninách, jako jsou metabolity metazachloru a metolachloru (metazachlor ESA, metazachlor OA, metolachlor ESA). Vyvstává zde i otázka, zda by upravovaná voda splňovala limity bez tohoto třetího stupně čištění. Podle naměřených koncentrací by to mohl být problém hlavně na ÚV Plzeň, kde sledované sloučeniny dosahovaly o hodně vyšších koncentrací před GAU filtry než na odtoku z úpravny. Kdyby tedy tento třetí stupeň čištění zde chyběl, tyto vysoké hodnoty by se staly odtokovými a mnoho z nich by nejspíš nesplňovalo

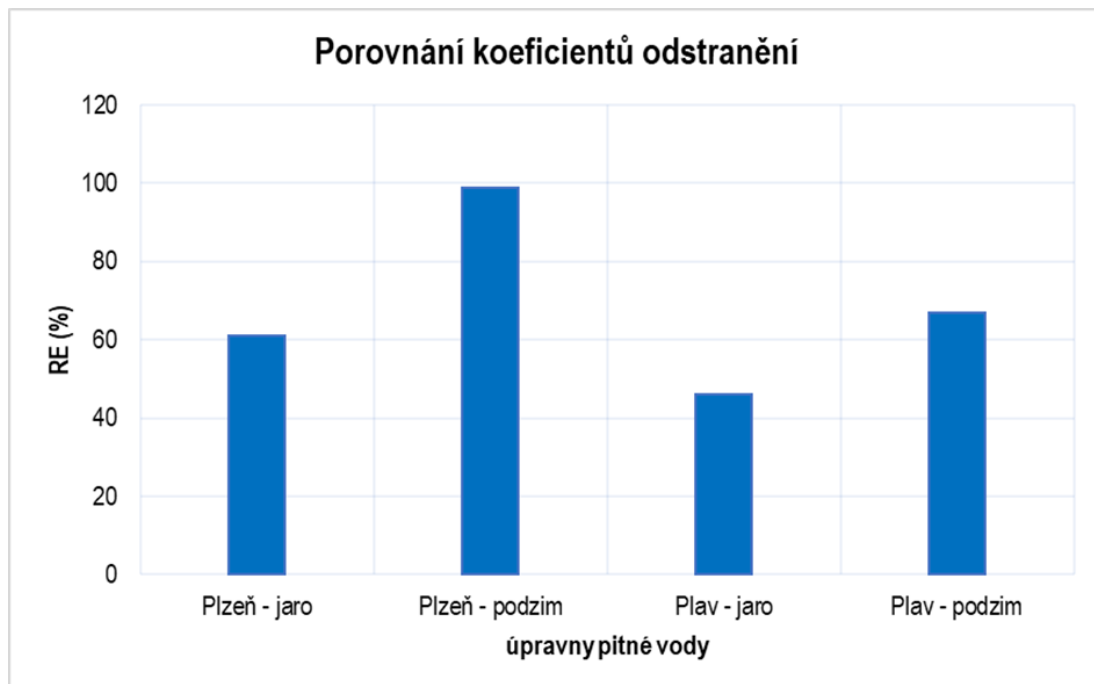
stanovené limity, například u metazachloru ESA hodnoty převyšovaly 100 ng.l^{-1} před GAU a limitní koncentrace pro tuto látku činí právě 100 ng.l^{-1} . Na ÚV Plav díky menšímu zatížení mikropolutanty nedosahovaly koncentrace těchto sloučenin před GAU filtry takových hodnot jako tomu bylo na ÚV Plzeň. Předpokládám, že na ÚV Plav by tyto hodnoty mohly splnit stanovené limity.

Očekávala jsem, že důvodem zvýšené nátokové koncentrace telmisartanu a některých dalších farmak na ÚV Plzeň v jarní kampani by byla nižší účinnost čistíren odpadních vod po zimním období, které vypouštějí vodu do Úhlavy, ale i v podzimní kampani zde byla naměřená vysoká koncentrace. V obou kampaních byly teploty téměř vyrovnané, a tudíž zde rozhodoval průtok v Úhlavě na jaře oproti podzimu, kdy docházelo k vyššímu naředění látek v recipientu. Na ÚV Plav nebyly zjištěny tak vysoké koncentrace sloučenin v podzimní kampani jako na ÚV Plzeň a důvodem toho by mohly být rozdílné zdroje surové vody. ÚV Plav čerpá surovou vodu z vodní nádrže Římov a do ní se látky dostávají především splachem z okolních polí a luk, tudíž tento vodní zdroj není natolik zatížený mikropolutanty. Zatímco ÚV Plzeň čerpá vodu z řeky, předpokládá se zde vysoké zatížení mikropolutanty. To je i dokázáno na výsledných sumách koncentrací sledovaných sloučenin. Kvůli vyššímu zatížení je zde nutné více dbát na technologické procesy čištění.

Zaznamenané vyšší koncentrace sloučenin změřených v bodových vzorcích vody na nátok a odtok z úpraven mohly být způsobené tím, že bodový vzorek zachytí pouze aktuální situaci a odběr bodového vzorku může proběhnout například při prudkém dešti nebo při praní filtrů. Díky tomu může dojít ke zkreslení výsledku v bodovém vzorku, narozdíl od pasivního vzorkovače, který je dlouhodobě umístěn na vzorkovacím místě.

GAU filtry ve spojení s ozonizací se zdají být velmi účinnými při odstraňování mikropolutantů. K obdobným výsledkům dospěla i Švecová a kol. (2019). V jarní kampani totiž byla ozonizace na úpravě pitné vody v Plzni z provozních důvodů odstavená a z výsledků se dá prokázat nižší účinnost odstranění mikropolutantů než v podzimní kampani, kdy byla ozonizace opět v provozu. To může dokázat vysoká koncentrace metazachloru ESA na odtoku v jarní kampani na ÚV Plzeň. Na ÚV Plav chybí tato technologie, a to mohlo být důvodem nižšího koeficientu odstranění pro tuto

úpravnu než pro ÚV Plzeň. Porovnání koeficientů odstranění ze vzorkovačů na ÚV Plzeň a ÚV Plav je vyobrazeno na Grafu 5.



Graf 5: Porovnání koeficientů odstranění z vypočtených sum koncentrací mikropolutantů na ÚV Plzeň a ÚV Plav – jarní a podzimní kampaň 2019

Zdá se, že i když je v Plzni vyšší zatížení surové vody mikropolutanty, tak díky kombinaci GAU filtrů a ozonizace jsou odtokové koncentrace sloučenin nižší než v Plavu. Ozon je vynikajícím oxidačním činidlem pro organické a anorganické sloučeniny a také má vynikající dezinfekční účinek (Hořava a Beneš, 2010). Použití ozonizace také snižuje potřebu použití chloru na dočištění vody (Melin a Ødegaard, 1999).

Rozdíl mezi úpravami není jen v surové vodě a ozonizaci, ale také v používaných náplních ve druhém stupni čištění. ÚV Plzeň používá náplň Filtralite a ÚV Plav křemičitý písek. Hlavní rozdíl mezi těmito náplněmi je v hustotě. Filtralite má širokou škálu volitelné hustoty. To mu umožňuje využití v různých typech filtrů a také má zvláštní povrchovou vlastnost zrn, díky které se zachytí více jemných látek ve vodě než u křemičitého písku (Dolejš a kol., 2012). Dle vypočteného koeficientu odstranění pro první část technologie vyšel lepší výsledek pro ÚV Plzeň (RE činil 84 %) než pro ÚV Plav a důvodem toho by mohla být používaná náplň ve druhém stupni čištění.

6 ZÁVĚR

Cílem mojí bakalářské práce bylo ověřit účinnost granulovaného uhlí ve spojení s dalšími technologiemi na odstranění vybraných mikropolutantů (pesticidů a farmak) z upravované pitné vody. Spolupráce probíhala s ÚV Plzeň a ÚV Plav, kde byly instalovány pasivní vzorkovače (POCISy) a odebírány bodové vzorky vody. Vybrané mikropolutanty byly sledovány ve dvou kampaních v roce 2019. Přítomnost a koncentrace sledovaných mikropolutantů byly stanoveny pomocí kapalinové chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií. Výsledky této analýzy potvrdily vysokou účinnost GAU filtrů ve spojení s ozonizací. Účinnost odstranění byla především potvrzena u látek s polárním charakterem, zatímco u středně polárních látek byla účinnost odstranění nižší. Dokazují to výsledné koeficienty odstranění vypočtené z naměřených koncentrací mikropolutantů na ÚV Plzeň (RE = 99 % z podzimní kampaně). Použití pouhých GAU filtrů nedosahuje takových výsledků jako v kombinaci s již zmíněnou ozonizací. Tento fakt dokazují výsledky z ÚV Plav (RE = 67 % z podzimní kampaně).

Do budoucna by se mohla tato technologie dále zkoumat i pro odstraňování jiných skupin látek, zda by se i u dalších skupin našla vysoká účinnost jako u polárních látek testovaných v této práci.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23(7), 1640-1648.
- Ambrožová, J., Hubáčková, J., Matulová, T., 2008. Charakter a účinnost biologické filtrace. *Chemické Listy* 103, 1041-1046.
- Čáslavský, J., 2012. Využití pasivního vzorkování při analýze vody. Sborník konference Pitná voda 2012, W&ET Team, Č. Budějovice, s. 227-232.
- Dobiáš, P., Dolejš, P., 2018. Nezbytnost poloprovozního testování pro návrh a použití granulovaného aktivního uhlí při úpravě pitné vody. Sborník konference Pitná voda 2018. W&ET Team, Č. Budějovice, s. 73-78.
- Dolejš, P., 2016. Role adsorpce na aktivním uhlí v současném vodárenství. Sborník konference Pitná voda 2016. W&ET Team, Č. Budějovice, s. 97-104.
- Dolejš, P., Dobiáš, P., Štrausová, K., 2012. Porovnání filtrů s pískovou náplní a s náplní Filtralite Mono-Multi na dvou úpravárnách pitné vody v ČR. Sborník konference Pitná voda 2012. W&ET Team, Č. Budějovice, s. 77-82.
- Eagri.cz. [online]. [cit. 2020-03-07]. Dostupné na WWW: <http://eagri.cz/public/web/mze/voda/>.
- Fedorova, G., Golovko, O., Randák, T., Grabic, R., 2013. Passive sampling of perfluorinated acids and sulfonates using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 1344-1351.
- Fedorova, G., Randak, T., Golovko, O., Kodes, V., Grabicova, K., Grabic, R., 2014. A passive sampling method for detecting analgesics, psycholeptics, antidepressants and illicit drugs in aquatic environments in the Czech Republic. *Science of the Total Environment* 487(0), 681-687.
- Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* 76, 122-159.
- Grabic, R., Grabicová, K., Fedorova, G., Golovko, O., Randák, T., 2015. Metodika sledování kontaminace povrchových vod organickými cizorodými látkami pomocí pasivních vzorkovačů. *Edice Metodik, VÚRH JU Vodňany*, č. 158, 6-23 s.

- Grabic, R., Vrana, B., Fedorova, G., Švecová, H., Urík, J., Červený, D., Golovko, O., Grabicová, K., Šandová, M., Turek, J., Randák, T., 2018. Využití pasivních vzorkovačů POCIS pro monitoring farmak a pesticidů v povrchových vodách. Edice Metodik, VÚRH JU Vodňany, č. 167, 7-32 s.
- Hlaváč, J., Látal, M., 2008. Inovační potenciál vodárenských objektů z hlediska praxe. Sborník konference Pitná voda 2008. W&ET Team, Č. Budějovice 2008, s. 21-28.
- Hořava, P., Beneš, J., 2010. Ozonizace vody – výhody současných technických řešení. Disa v.o.s. Brno, s. 85-90.
- Jindra, J., 2018. Provozní poznatky z filtrace gau na ÚV Plav. Sborník konference Pitná voda 2018. W&ET Team, Č. Budějovice, s. 89-94.
- Jones, K.C., Voogt, de P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. Environmental Pollution 100, 209-221.
- Kalač, P., Tříška, J., Kolář, L., Jírovcová, E., 2010. Chemie životního prostředí. JU v Českých Budějovicích, ZF, 171 s.
- Klapková, E., Uřinová, R., Průša R., 2011. Vliv matricových efektů při vývoji a validaci metod pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií. Klinická Biochemie a Metabolismus 19(40), 5-8.
- Klimtová, M., Kučera, K., Kučera, L., 2018. (Pitná) voda bez uhlí? Nezastupitelná úloha aktivního uhlí v úpravě povrchové a podzemní vody. Sborník konference Pitná voda 2018. W&ET Team, Č. Budějovice, s. 79-82.
- Kočí, V., Grabic, R., 2008. Vzorkování stopových koncentrací rizikových látek ve vodárenské praxi. Sborník konference Pitná voda 2008. W&ET Team, České Budějovice, s. 89-94.
- Kopecký, J., 2003. Aktivní uhlí – technologie pro úpravu pitných a bazénových vod. Vodní hospodářství 7, 183-185.
- Kotyza, J., Soudek, P., Kafka, Z., Vaněk, T., 2009. Léčiva – „nový“ environmentální polutant. Chemické Listy 103, 540-547.
- Kožíšek, F., Kos, J., Pummann, P., 2007. Hygienické minimum pro pracovníky ve vodárenství. Státní zdravotní ústav, Praha, s. 4-11.
- Lee, M. S., Kerns, E. H., 1999. LC/MS applications in drug development. Mass Spectrometry Reviews 18, 187-279.

- Loučka, T., 2014. Chemie životního prostředí. Univerzita J. E. Purkyně v Ústí n. Labem, Fakulta životního prostředí, s. 7-36.
- Melin, E. S., Ødegaard, H., 1999. Biofiltration of ozonated humic water in expanded clay aggregate filters. *Water Science and Technology* 40, 165-172.
- Nařízení č. 850/2004 o perzistentních organických znečišťujících látkách a o změně směrnice 79/117/EHS – Stockholmská úmluva
- Pitter, P., 1999. Hydrochemie. VŠCHT Praha, s. 71-73.
- Sukl.cz [online]. [cit. 2020-03-07]. Dostupné na WWW: <http://www.sukl.cz/modules/search/search.php?action=results&query=spot%C5%99eba+1%C3%A9%C4%8Div+v+%C4%8Cesk%C3%A9+Republice+za+2018&x=0&y=0&o=2>.
- Šíbllová, D., Biela, R., 2019. Odstraňování farmak ze zdrojů pitné vody [online]. *Vodovod.info* [cit. 2019-10-23]. Dostupné na WWW: <http://vodovod.info/index.php/clanky/421-odstranovani-farmak-ze-zdroju-pitne-vody#.Xdj6AuhKjIU>.
- Šesták, J., 2018. Využití granulovaného aktivního uhlí v technologii úpravy vody. Sborník konference Pitná voda 2018. W&ET Team, Č. Budějovice, s. 67-72.
- Švecová, H., Grabic, R., Fedorova, G., Grabicová, K., Nováková, P., Randák, T., 2019. Efektivita odstranění mikropolutantů v procesu úpravy pitné vody. 13. bienální konference VODA 2019.
- Velíšek, J., Svobodová, Z., Blahová, J., Máchová, J., Stará, A., Dobšíková, R., Šírková, Z., Modrá, H., Valentová, O., Randák, T., Štěpánová, S., Maršálek, P., Kocour Kroupová, H., Grabic, R., Zusková, E., Bartošková, M., Stancová, V., 2014. Vodní toxikologie pro rybáře. *VÚRH JU Vodňany*, s. 276-383.
- Vlček, V., Pohanka, M., 2011. Enviromentální aspekty užití organofosforových a karbamátových pesticidů schválených k užití v České republice. *Chemické listy* 105, 908-912.
- Vodovod.info., 2014. Úprava vody – vodárenská filtrace [online]. *Vodovod.info* [cit. 2019-10-23]. Dostupné na WWW: <http://vodovod.info/index.php/tema/254-uprava-vody-filtrace#.Xdj4KehKjIW>.
- Vyhláška č. 422/2016 Sb., o radiační ochraně a zabezpečení radionuklidového zdroje.

Vyhláška č. 428/2001 Sb., vyhláška Ministerstva zemědělství, kterou se provádí zákon č. 274/2001 sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích).

Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.

www.jvs.cz [online]. [cit. 2019-07-21]. Dostupné na WWW: <http://www.jvs.cz/index.php>.

www.mzp.cz [online]. [cit. 2020-04-25]. Dostupné na WWW: https://www.mzp.cz/cz/stockholmska_umluva_polutanty.

www.pubchem.com [online]. [cit. 2019-10-15]. Dostupné na WWW: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.

www.vodarna.cz [online]. [cit. 2019-07-21]. Dostupné na WWW: <https://www.vodarna.cz/uprava-pitne-vody/>.

Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon).

Zákon č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů.

Zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích).

Zákon č. 378/2007 Sb., o léčivech a o změnách některých souvisejících zákonů (zákon o léčivech).

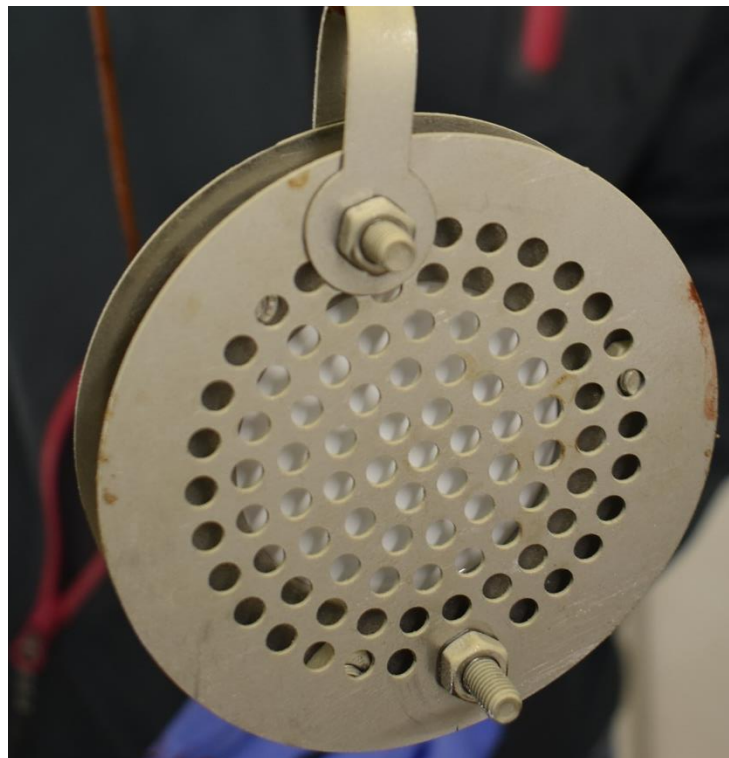
8 PŘÍLOHY

PŘÍLOHA Č. 1:



Obr. 2: Filtrace vody do vialek na ÚV Plav (Foto Ing. Petra Nováková)

PŘÍLOHA Č. 2:



Obr. 3: Jednoduchý nosič na POCISy (Foto Ing. Petra Nováková)

PŘÍLOHA Č. 3:



Obr. 5: Vakuová odparka Heidolph (Foto Andrea Martanová)

PŘÍLOHA Č. 4:

Tab. 2: Přehled koncentrací analyzovaných mikropolutantů na ÚV Plzeň jarní kampaň 2019.

Typ	Sloučeniny	Plzeň								
		c vzorkovač (ng.POCIS ⁻¹)			c voda (ng.l ⁻¹)					
		nátok	Před GAU	odtok	nátok	Před GAU	odtok	nátok	Před GAU	odtok
		5. – 18.4.2019			5.4.2019			18.4.2019		
Pesticidy	Atrazin	3,6	14	1,1	3,3	3,4	<0,8	3,6	<0,7	<0,7
	2-hydroxy atrazin	11	30	3,8	4,7	3,9	1	4,1	<0,5	0,9
	Desethyl atrazin	3,1	10	1,3	9	12	2	7,8	<1,5	<0,8
	Desethyl-2-hydroxy atrazin	0,3	0,3	0,2	14	11	<5	14	<5	<4
	Desisopropyl atrazin	0,3	1,1	0,2	<3	<3	<4	<3,2	<3,2	<3
	Metazachlor	0,8	1,6	0,7	<0,6	<0,6	<1	<0,6	<0,6	<0,5
	Metazachlor_ESA	32	40	26	125	130	72	65	<0,6	42
	Metazachlor_OA	9	7,4	4,5	41	44	12	20	<0,3	5
	Metolachlor	0,3	0,4	<0,3	0,8	<0,8	<0,8	<0,7	<0,7	<0,7
	Metolachlor_ESA	15	25	11	44	41	16	27	<4	11
Metolachlor_OA	<1	<1	<1	3,7	3	1,4	2,2	<1,2	1	
Farmaka	Karbamazepin	5	16	0,7	11,5	11	<1,8	11	<1	<1,2
	10,11-dihydrokarbamazepin	<0,2	<0,2	<0,2	<1	<0,9	<1	<0,8	<0,7	<0,6
	10,11-trans-dihydroxy 10,11-dihydrokarbamazepin	7,5	29	3,2	31	13	<6	20	<3	5
	10,11-epoxide karbamazepin	0,7	2,5	0,3	<7,5	<7	<7	<6	<5	<4
	Irbesartan	4,4	20	1,1	20	24	0,2	19	0,1	0,2
	Metoprolol	1,6	7,7	<0,1	14	11	<1	12	<1	<0,1
	Kyselina metoprololová	5,5	19	1,2	82	74	5,2	44	<1	6
	Oxkarabazepin	0,3	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,2	<0,1	<0,1	<0,1
	Telmisartan	48	160	5	185	270	7	220	<2	5
Valsartan	1,8	3	<0,2	12	3,2	<0,5	8,3	<0,4	<0,3	

PŘÍLOHA Č. 5:

Tab. 3: Přehled koncentrací analyzovaných mikropolutantů ÚV Plzeň podzimní kampaň 2019.

Typ	Sloučeniny	Plzeň								
		c vzorkovač (ng.POCIS ⁻¹)			c voda (ng.l ⁻¹)					
		nátok	Před GAU	odtok	nátok	Před GAU	odtok	nátok	Před GAU	odtok
		21.10.-4.11.2019			21.10.2019			4.11.2019		
Pesticidy	Atrazin	5,3	0,7	0,1	3	0,9	<0,5	5,5	<1,6	<0,5
	2-hydroxy atrazin	5,3	1,4	0,3	7	3	<0,6	9,4	2	0,6
	Desethyl atrazin	9	5	0,7	6	7	<0,6	10	5	<0,6
	Desethyl-2-hydroxy atrazin	<1	<1	<0,9	<7	2	<1	<4	<3	<0,8
	Desisopropyl atrazin	0,1	0,7	<0,1	0,9	0,6	<0,3	2	<2	<0,3
	Metazachlor	2	<0,2	0,2	1	<0,8	<0,9	<0,9	<1	<1
	Metazachlor_ESA	33	<1,6	<1	35	<6	<8	86	<7	<8
	Metazachlor_OA	3,3	<0,1	0,2	9	<3	<3	11	<3	<3
	Metolachlor	0,3	<0,1	<0,1	<1	<0,4	<0,5	<0,7	<0,4	<0,5
	Metolachlor_ESA	7	0,6	0,7	14	2	0,6	26	2	0,5
Metolachlor_OA	<0,3	<0,2	<0,2	<1	<1	<1	<1	<1	<0,9	
Farmaka	Karbamazepin	24	<0,1	0,1	13	<2	<2	36	<2	<2
	10,11-dihydrokarbamazepin	<0,1	<0,1	<0,1	<1	<0,9	<0,7	<1	<0,9	<0,6
	10,11-trans-dihydroxy 10,11-dihydrokarbamazepin	30	2	<0,4	<3	<3	<3	47	<3	<2,5
	10,11-epoxide karbamazepin	2,3	0,2	<0,1	<5	<6	<4	<5	<6	<4
	Irbesartan	21	0,8	<0,1	13	2	<1	56	<3	<1
	Metoprolol	10	<0,1	<0,1	15	<0,7	<0,6	26	<0,6	<0,5
	Kyselina metoprololová	11	0,3	<0,1	46	<3	<3	67	<2	<2
	Oxkarbazepin	1	<0,1	<0,1	1,6	<18	<16	1,7	<19	<14
	Telmisartan	200	2	<0,3	180	13	<6,6	580	<13	<5,2
Valsartan	2	<0,3	<0,2	3,5	<1,8	<1,8	12	<1,5	<1,4	

PŘÍLOHA Č. 6:

Tab. 4: Přehled koncentrací analyzovaných mikropolutantů na ÚV Plav jarní kampaň 2019.

Typ	Sloučeniny	Plav								
		c vzorkovač (ng.POCIS ⁻¹)			c voda (ng.l ⁻¹)					
		nátok	Před GAU	odtok	nátok	Před GAU	odtok	nátok	Před GAU	odtok
		25.4.-9.5.2019			25.4.2019			9.5.2019		
Pesticidy	Atrazin	1,7	4	0,4	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,7
	2-hydroxy atrazin	14	14	3	1,9	1,5	<0,8	1,6	1,5	0,8
	Desethyl atrazin	2,3	3	0,7	4,3	6,3	<0,9	2,2	4,5	0,9
	Desethyl-2-hydroxy atrazin	0,4	0,3	0,3	<5	<4,4	<4	<4	<4,3	<4,3
	Desisopropyl atrazin	0,3	0,7	<0,2	<4	<4,3	<4	<4	<3,7	<3,2
	Metazachlor	7,7	11	3	1,6	1,7	1	2	1,5	1
	Metazachlor_ESA	29	31	27	57	63	58	42	62	47
	Metazachlor_OA	3,6	4	3	16	12	6	11	10	10
	Metolachlor	0,3	0,3	0,2	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7
	Metolachlor_ESA	15	15	7,7	15	12	9	16	15	8
Metolachlor_OA	<1	<1	<0,8	1,5	2	<1	1,4	1,5	<0,9	
Farmaka	Karbamazepin	3	3	1	2	2	<2	2	2	<1,5
	10,11-dihydrokarbamazepin	<0,2	<0,2	<0,2	<1	<0,8	<0,9	<1	<0,8	<0,7
	10,11-trans-dihydroxy 10,11-dihydrokarbamazepin	5	6	2	6	<3	<6,5	<4,4	<6	5
	10,11-epoxide karbamazepin	0,4	0,5	0,4	<7	<6	<7	<8	<6	<5
	Irbesartan	1	1	0,3	1	1	0,5	1	1	<0,1
	Metoprolol	<0,1	0,8	<0,1	1	1,6	<1	2	1	<0,8
	Kyselina metoprololová	4,7	7,3	0,8	11	19	3	12	15	2,3
	Oxkarabazepin	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1	<0,1	<0,2	<0,1	<0,1	<0,2
	Telmisartan	9	8,8	4	10	9	5	10	9	4
Valsartan	5	5,2	0,9	5	3,4	2,5	5	4	2	

PŘÍLOHA Č. 7:

Tab. 5: Přehled koncentrací analyzovaných mikropolutantů na ÚV Plav podzimní kampaň 2019.

Typ	Sloučeniny	Plav								
		c vzorkovač (ng.POCIS ⁻¹)			c voda (ng.l ⁻¹)					
		nátok	Před GAU	odtok	nátok	Před GAU	odtok	nátok	Před GAU	odtok
		2.-16.10.2019			2.10.2019			16.10.2019		
Pesticidy	Atrazin	1,6	0,8	0,4	0,8	0,8	<0,6	0,8	0,8	<0,6
	2-hydroxy atrazin	1,7	1,4	0,4	3	2,7	0,8	2,4	2,8	1
	Desethyl atrazin	3,7	2	1,2	2,6	2,8	0,8	2,2	2,5	1
	Desethyl-2-hydroxy atrazin	<1	<1	<1,6	9	<1	1,5	<4	<0,9	<1
	Desisopropyl atrazin	0,3	0,5	<0,1	0,7	<0,3	<0,4	<0,4	<0,3	<0,4
	Metazachlor	1,6	1,4	1,3	1	1,1	1	0,9	1,5	1,2
	Metazachlor_ESA	58	28	19	130	110	84	75	120	82
	Metazachlor_OA	5,5	3	2,4	8,4	7,6	5,7	7,7	11	4,6
	Metolachlor	0,5	0,3	<0,2	<0,5	0,5	<0,5	0,5	0,5	<0,5
	Metolachlor_ESA	7	2,8	4,5	17	14	11	16	14	11
Metolachlor_OA	<0,4	<0,3	<0,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Farmaka	Karbamazepin	1,6	1,5	0,4	<3	<2	<2,4	<2,6	<3	<3
	10,11-dihydrokarbamazepin	<0,2	<0,1	<0,1	<1	<0,9	<1	<1,1	<1	<1
	10,11-trans-dihydroxy 10,11-dihydrokarbamazepin	4	4,2	2,3	<3	<3	<3,5	<2,8	4,3	<4
	10,11-epoxide karbamazepin	0,4	0,3	0,2	<4,8	<5,5	<6	<4,4	<7	<7
	Irbesartan	0,9	0,8	0,4	<1,3	<1,6	<1,7	1,2	<2	<2
	Metoprolol	0,5	0,3	<0,2	1	1	<0,8	0,7	1,6	<0,8
	Kyselina metoprololová	6,5	5,7	0,8	14	10	5	12	11	3
	Oxkarabazepin	<0,1	<0,1	<0,2	<0,8	<18	<20	<0,8	<24	<22
	Telmisartan	5	3,6	<0,5	<13	9	<11	<12	12	<13
Valsartan	0,6	0,6	<0,4	<3	<1,5	<3	<2,8	<1,9	<3,6	

9 ABSTRAKT

Bakalářská práce se věnuje tématu Ověření účinnosti filtrace přes granulované uhlí při odstraňování mikropolutantů na vybraných úpravnách pitné vody. Cílem práce bylo zjistit účinnost GAU filtrů ve spojení s dalšími technologickými procesy (především s ozonizací). Na úpravně pitné vody Plzeň a Plav byly na jaře a na podzim roku 2019 instalovány pasivní vzorkovače (POCISy) a odebírány bodové vzorky vody. Z nich byly v laboratoři LECHB Vodňany stanoveny koncentrace vybraných pesticidů a farmak na kapalinovém chromatografu spojeném s tandemovým hmotnostním spektrometrem. Výsledky analýzy prokázaly především výskyt metabolitů metazachloru (metazachlor ESA a metazachlor OA) a metolachloru (metolachlor ESA) a telmisartanu v surové vodě. Ve finální vodě byla koncentrace telmisartanu nízká. Problémem byla vysoká koncentrace ve finální vodě u metazachloru ESA v jarní kampani na úpravně vody Plzeň. Výsledky také potvrdily výskyt atrazinu a jeho metabolitů ve vodách. Dále byly zjištěné vyšší koncentrace některých sloučenin před GAU filtry než na nátoky na úpravny. Odtokové koncentrace těchto sloučenin byly nižší než před GAU. Z naměřených koncentrací byly vypočteny koeficienty odstranění pro jednotlivé sloučeniny a celkově pro úpravny. Nejlepší účinnost odstranění měla úpravna vody Plzeň v podzimní kampani s koeficientem 99 %, zatímco v jarní kampani tamtéž činil pouhých 61 %. Příčinou tohoto rozdílu mohla být odstavená ozonizace v jarní kampani. Tento výsledek poukazuje na vysokou účinnost odstranění mikropolutantů pomocí ozonizace s následnou filtrací přes GAU. Na úpravně vody Plav byl koeficient odstranění v jarní kampani 46 % a v podzimní 67 %. Důvodem těchto nízkých koeficientů může být chybějící ozonizace na této úpravně.

Klíčová slova: pasivní vzorkovač, pesticidy, farmaceutické látky, úprava pitné vody, granulované aktivní uhlí, mikropolutanty

10 ABSTRACT

My bachelor thesis is called Verification of filtration efficiency through granular carbon in removal of micropollutants in selected drinking water treatment plants. The aim of this work was to determine the efficiency of granular activated carbon (GAC) filters in connection with other technological processes (especially with ozonisation). Passive samplers (POCISs) were installed at the drinking water treatment plants in Pilsen and in Plav during spring and autumn 2019. Moreover, grab water samples were taken in the first and last day of POCIS deployment. Concentrations of selected pesticides and pharmaceuticals were determined by a liquid chromatography with a tandem mass spectrometry in a laboratory LECHB Vodňany. In particular, the results of the analysis showed the occurrence of telmisartan and metabolites of metazachlor (metazachlor ESA and metazachlor OA) and metolachlor (metolachlor ESA) in raw water. Telmisartan was reduced in final water unlike metazachlor ESA, which seemed to be problematic in final water in the spring campaign at drinking water treatment plant in Pilsen. The results also confirmed the occurrence of atrazine and its metabolites in raw water. Furthermore, elevated concentrations of some compounds were found before the GAC filters than in the inlet to the drinking water treatment plants. The concentrations of these compounds were lower in the outlet than before GAU filters. The removal efficiency was calculated not only for all compounds together but also for each compound individually. Evaluation showed higher total removal efficiency at drinking water treatment plant in Pilsen, where the removal efficiency was 99 % in the autumn campaign, while in the spring campaign removal efficiency was only 61 %. The reason for this difference could be deactivated ozonisation during the spring campaign. This result demonstrates possibility of high removal efficiency of micropollutants for ozonisation followed by GAC filtration. Removal efficiency for drinking water treatment plant Plav was set as 46 % in the spring campaign and 67 % in the autumn campaign. The reason for these low removal efficiencies may be missing of ozonisation in treatment technology at this drinking water treatment plant.

Keywords: passive sampler, pesticides, pharmaceuticals, drinking water treatment, granular activated carbon, micropollutants