



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta přírodovědně-humanitní
a pedagogická



Mikropolutanty ve vodách a možnosti jejich odstranění

Bakalářská práce

Studijní program: B1407 – Chemie

Studijní obory: 7401R014 – Tělesná výchova se zaměřením na vzdělávání
7504R009 – Chemie se zaměřením na vzdělávání

Autor práce: **Jakub Rozkydal**

Vedoucí práce: Mgr. Martin Slavík, Ph.D.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jakub Rozkydal**
Osobní číslo: **P13000675**
Studijní program: **B1407 Chemie**
Studijní obory: **Tělesná výchova se zaměřením na vzdělávání**
Chemie se zaměřením na vzdělávání
Název tématu: **Mikropolutanty ve vodách a možnosti jejich odstranění**
Zadávající katedra: **Katedra chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Provést rešerši na téma mikropolutanty (zejména pesticidy a léčiva) ve vodách a možnosti jejich odstranění.
2. Zpracovat přehled používaných technologií pro odstranění mikropolutantů, včetně biologických metod.
3. Zpracovat reálná data kontaminace povrchových vod mikropolutanty.
4. Na základě rešerše vybrat optimální způsoby pro snížení kontaminace mikropolutanty na území České republiky.

Rozsah grafických prací: dle potřeby

Rozsah pracovní zprávy: 40-50 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam odborné literatury:

1. LUO, Yunlong, Wenshan GUO, Huu Hao NGO, Long Duc NGHIEM, Faisal Ibney HAI, Jian ZHANG, Shuang LIANG a Xiaochang C. WANG. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment* [online]. 2014, 473-474, 619-641 [vid. 2018-01-01]. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.065
2. ČHMÚ - Pasportizace pesticidů [online]. [vid. 2018-01-01]. Dostupné z: <http://hydro.chmi.cz/pasporty/>.
3. KIM, Moon-Kyung a Kyung-Duk ZOH. Occurrence and removals of micropollutants in water environment. *Environmental Engineering Research* [online]. 2016, 21(4), 319-332 [vid. 2018-01-01]. ISSN 1226-1025, 2005-968X. Dostupné z: doi:10.4491/eer.2016.115.
4. AHMED, Mohammad Boshir, John L. ZHOU, Huu Hao NGO a Wenshan GUO. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Science of The Total Environment* [online]. 2015, 532, 112-126 [vid. 2018-01-01]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2015.05.130.
5. GUERRA, P., M. KIM, A. SHAH, M. ALAEE a S.A. SMYTH. Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment* [online]. 2014, 473-474, 235-243 [vid. 2018-01-01]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.008.

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Martin Slavík, Ph.D.

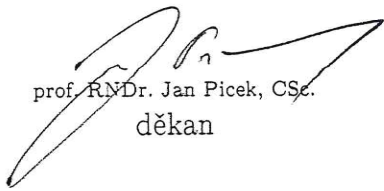
Katedra chemie

Konzultant bakalářské práce: RNDr. Martina Štrojsová, Ph.D.

Katedra chemie

Datum zadání bakalářské práce: 1. ledna 2018

Termín odevzdání bakalářské práce: 10. prosince 2018


prof. RNDr. Jan Pícek, CSc.
děkan

L.S.


prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 1. ledna 2018

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval svému vedoucímu práce Mgr. Martinu Slavíkovi, PhD. za trpělivé a vstřícné vedení mé práce, odborné rady při zpracování a čas věnovaný mně a mé práci. Děkuji státnímu podniku Povodí Vltavy za poskytnutí dat pesticidů z monitoringu ve vodním toku Sázava.

Anotace

Ve vodách se nachází celé spektrum látek (tzv. mikropolutantů), které neumí konvenční technologie v čistírnách odpadních vod odstranit, a tak je třeba hledat alternativní způsoby jejich odstraňování. Mikropolutanty se do vod dostávají z bodových a plošných zdrojů. Protože jsou tyto látky často ve vodách zastoupeny pouze v malých množstvích, je jejich analýza náročná. Nicméně analytické laboratorní metody se rychle rozvíjejí a umožňují detekci velmi nízkých koncentrací látek ve vodním prostředí. Legislativa v tuto chvíli stanovuje seznam látek (tzv. endokrinních disruptorů), které jsou považovány za rizikové a je třeba je sledovat. Dosud není u všech endokrinních disruptorů známa koncentrace, při které mají tyto látky negativní účinky na lidský organismus. V této práci se zabývám výskytem endokrinních disruptorů ve vodě. Popisuji metody stanovení endokrinních disruptorů ve vodním prostředí a možnosti jejich odstranění. Analyzuji situaci výskytu endokrinních disruptorů (zvláště pesticidů a farmak) ve vodách České republiky a diskutuji možnosti eliminace těchto látek z životního prostředí.

Klíčová slova

mikropolutanty, endokrinní disruptory, voda, odstranění kontaminantů, analytické metody

Annotation

There is a wide range of substances (so-called micro-pollutants) that cannot be removed by conventional technologies in sewage treatment plants, so alternative ways to remove them must be found. Micropollutants get into the water from spot and surface sources. Because these substances are often only in small quantities in water, their analysis is demanding. However, analytical laboratory methods are rapidly evolving to detect very low concentrations of substances in the aquatic environment. Legislation now sets out a list of substances (so-called endocrine disruptors) that are considered to be risky and should be monitored. Until now, it is not certain which concentrations of endocrine disruptors can have negative effects on the human body. In this paper I deal with the occurrence of endocrine disruptors in water. I describe methods of determination of endocrine disruptors in the aquatic environment and possibilities of their elimination. I analyse the situation of endocrine disruptors (especially pesticides and pharmacies) in the waters of the Czech Republic and discuss the possibilities of eliminating these substances from the environment.

Keywords

micropollutants, endocrine disruptors, water, contaminants elimination, analytical methods

OBSAH

1	Úvod	9
2	Endokrinní disruptory	10
2.1	Klasifikace a příklady endokrinní disrupce	12
2.2	Dávka a délka expozice	13
2.3	Mechanismus endokrinní disrupce	15
2.4	Efekty působení endokrinních disruptorů na lidské zdraví	15
2.4.1	Vliv na reprodukci	15
2.4.2	Vliv na správnou funkci metabolismu – obezita, diabetes	16
2.4.3	Vliv na vznik rakoviny prsu	16
3	Metody stanovení látek o nízkých koncentracích	18
3.1	Vysokotlaká kapalinová chromatografie	19
3.1.1	Princip fungování	20
3.1.2	Druhy vysokotlaké kapalinové chromatografie	20
3.2	Analýza pomocí biosenzoru	21
4	Legislativa	23
4.1	Směrnice evropského parlamentu a rady	23
4.2	Legislativa ČR	26
5	Endokrinní disruptory ve vodách a jejich odstranění	28
5.1	Odstranění endokrinních disruptorů z pitné vody	29
5.2	Odstranění endokrinních disruptorů z odpadních vod	29
5.3	Uhlíkové materiály	29
5.3.1	Aktivní uhlí	30
5.3.2	Uhlíkové nanotrubice	30
5.4	Oxidativní procesy	31
5.4.1	Chlorace	31
5.4.2	Ozonizace	32

5.5	Využití ultrafialového záření.....	32
5.6	Využití ultrazvuku.....	33
5.7	Technologie aktivovaného kalu	33
5.8	Membránová filtrace a reverzní osmóza	33
5.9	Kořenové čistírny	35
6	Výskyt a odstranění endokrinních disruptorů v praxi	36
6.1	Velká jezera, Severní Amerika	36
6.2	Alicante, Španělsko.....	37
6.3	Ulsan, Jižní Korea	38
6.4	Volos, Řecko	39
7	Analýza situace v České republice	40
7.1	Pesticidy ve vodách.....	40
7.1.1	Povrchové vody	40
7.1.2	Podzemní vody	43
7.1.3	Analýza výskytu pesticidů v povodí řeky Sázavy	45
7.2	Farmaka ve vodách	50
8	Diskuse – možnosti pro Českou Republiku.....	52
9	Závěr.....	53
10	Přehled použitých zdrojů	54

1 ÚVOD

Protože jsme tvořeni z velké části právě z vody, je důležité kontrolovat kvalitu vody, kterou pijeme a která je kolem nás. Existují jasné projevy toho, že s vodou v krajině máme problém. V posledních letech se například projevily výrazné problémy se sinicemi, byly zaznamenány úniky různých chemikálií buď do přírody, nebo rovnou do vodních toků. A to jsou situace, které jsou v podstatě okem viditelné. O to zajímavější je vědět, jak je to vlastně v případě látek, které nejsou okem viditelné, které nemají okamžité účinky a jejichž působení jak tak více skryté.

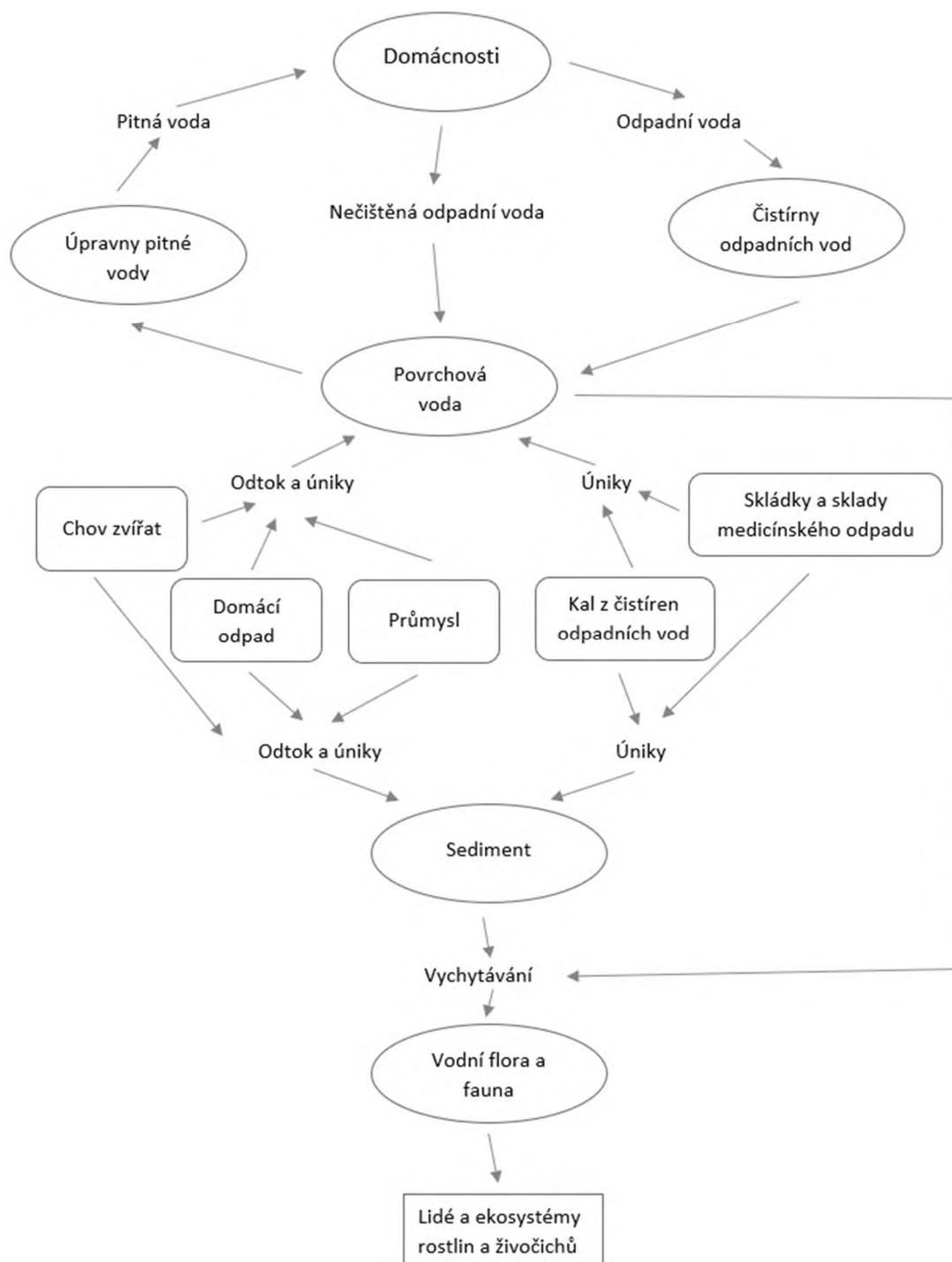
Práce je založena na rešerši studií, které se zabývají mikropolutanty, nebo též endokrinními disruptory, což jsou látky, které v posledních desetiletích lidé za různým účelem využívají. Jak se nyní ukazuje, u řady látek existují nežádoucí účinky, které s původním účelem mají pramálo společného. A protože jsme jako lidé s přírodou, a tedy i vodou pevně spojeni, dotýkají se tyto nežádoucí účinky i nás.

V této práci se věnuji jak metodám stanovování látek o velice nízkých koncentracích, tak možnostem jejich odstranění, rozebírám několik modelových případů z různých částí světa a také stavu v České Republice s navázáním na českou a také evropskou legislativu.

2 ENDOKRINNÍ DISRUPTORY

V této práci budu vycházet z definice endokrinních disruptorů a potenciálních endokrinních disruptorů podle Světové zdravotnické organizace, která zní: „Endokrinní disruptor je vnější látka nebo směs látek, která pozměňuje funkci nebo funkce endokrinního systému, což má za následek nepříznivé změny zdravotního stavu dotčeného organismu, jeho potomstva či (sub)populací“ a dále, že: „Potenciální endokrinní disruptor je vnější látka, nebo směs látek mající předpoklady, že může způsobit endokrinní disrupci dotčeného organismu, jeho potomstva či (sub) populace“ (Bergman et al. 2013).

Termín endokrinní disruptor ve smyslu sloučeniny, která může ovlivňovat endokrinní systém savců, byl poprvé použit v devadesátých letech, přestože již mnohem dříve bylo známo, že některé chemikálie již v malém množství ovlivňují lidské zdraví a život. Toto působení zahrnuje množství civilizačních chorob, špatnou funkci některých orgánů, metabolické choroby a poškození reprodukčních schopností (Hampl et al. 2016). Osud mikropolutantů v životním prostředí shrnuje Obrázek 1.



Obrázek 1: Koloběh mikropolutantů v životním prostředí (Omar et al. 2016a).

Téma endokrinních disruptorů je v posledních téměř 30 letech v popředí zájmu, přičemž výrazným milníkem jsou zprávy Světové zdravotnické organizace z let 2002 a 2012 (Bergman et al. 2013). Na tyto obsáhlé dokumenty navazuje řada vědeckých iniciativ mající za cíl boj s rozšířením endokrinních disruptorů v prostředí. Z poslední doby je možné jmenovat například tzv. Berlaymontskou deklaraci, kterou podepsalo 89 vědeckých pracovníků světových výzkumných ústavů a univerzit. Tato deklarace

si klade za cíl přesvědčit Evropskou komisi k širší diskusi na téma endokrinních disruptorů a jejich regulaci. Vyzývá Evropskou komisi ke stanovení standardů, které by sloužily jako příklad k ochraně zdraví a ochrany životního prostředí i v ostatních regionech světa. V této deklaraci jsou uvedeny některé příklady jevů, které mohou souviset s působením endokrinních disruptorů:

- V některých zemích EU má velká část mladých mužů problém s kvalitou spermatu, což zvyšuje riziko neschopnosti počít dítě.
- Časté jsou případy hypospadie (rozštěp močové trubice na spodní straně penisu) a kryptorchismu (porucha sestupu varlat do šourku).
- Existují výrazné rozdíly mezi východní a západní Evropou z hlediska výskytu rakoviny prsu. V zemích východní a jižní Evropy dochází k nárůstu výskytu rakoviny prsu. V západní Evropě, kde jsou případy výskytu mnohem obvyklejší, jsou hodnoty posledních 30 let konstantní.
- Kromě zemí s výjimečně vysokými výskyty rakoviny prostaty (Nizozemí, Rakousko) dochází ve všech zemích Evropské unie k silnému nárůstu případů rakoviny prostaty. Podobné trendy existují také pro další druhy hormonální rakoviny – varlat, dělohy, vaječníků a štítné žlázy.
- Výskyt obezity a žloutenky typu B dramaticky roste v téměř všech zemích Evropské unie. (ANON. 2013)

2.1 KLASIFIKACE A PŘÍKLADY ENDOKRINNÍ DISRUPCE

Některé endokrinní disruptory mohou přímo ovlivňovat hormony nebo proteiny sloužící jako nosiče hormonů do jejich cílových míst. Není to však jediný způsob a přesné mechanismy nejsou prozatím komplexně objasněny. Endokrinní disruptory mají vliv na celou řadu hormonů, mezi něž patří např. estrogen a androgen, přičemž je známo, že některé interagují s více hormonálními receptory najednou. Nejcitlivější k endokrinní disrupci jsou tkáně v době vývoje. Na tkáně, jejichž vývoj byl již ukončen, je třeba působení vyšší dávky (Bergman et al. 2013).

Endokrinní disruptory můžeme rozdělit na látky přírodní a uměle vyrobené. Mezi přírodní endokrinní disruptory řadíme například sójový fytoestrogen a extrakty z různých rostlin a hub (Wintgens et al. 2002a). Mezi uměle vyrobené látky řadíme syntetické pesticidy (např. fungicidy, herbicidy, insekticidy, rodenticidy), různé syntetické sloučeniny využívané k výrobě plastů a balících materiálů, dále pak

průmyslové chemikálie, chemikálie používané v domácnostech, v kosmetice, barviva, izolační a stavební materiály. Skupina endokrinních disruptorů také zahrnuje řadu léčiv a hormonů (hormonální antikoncepce) (Wintgens et al. 2002a).

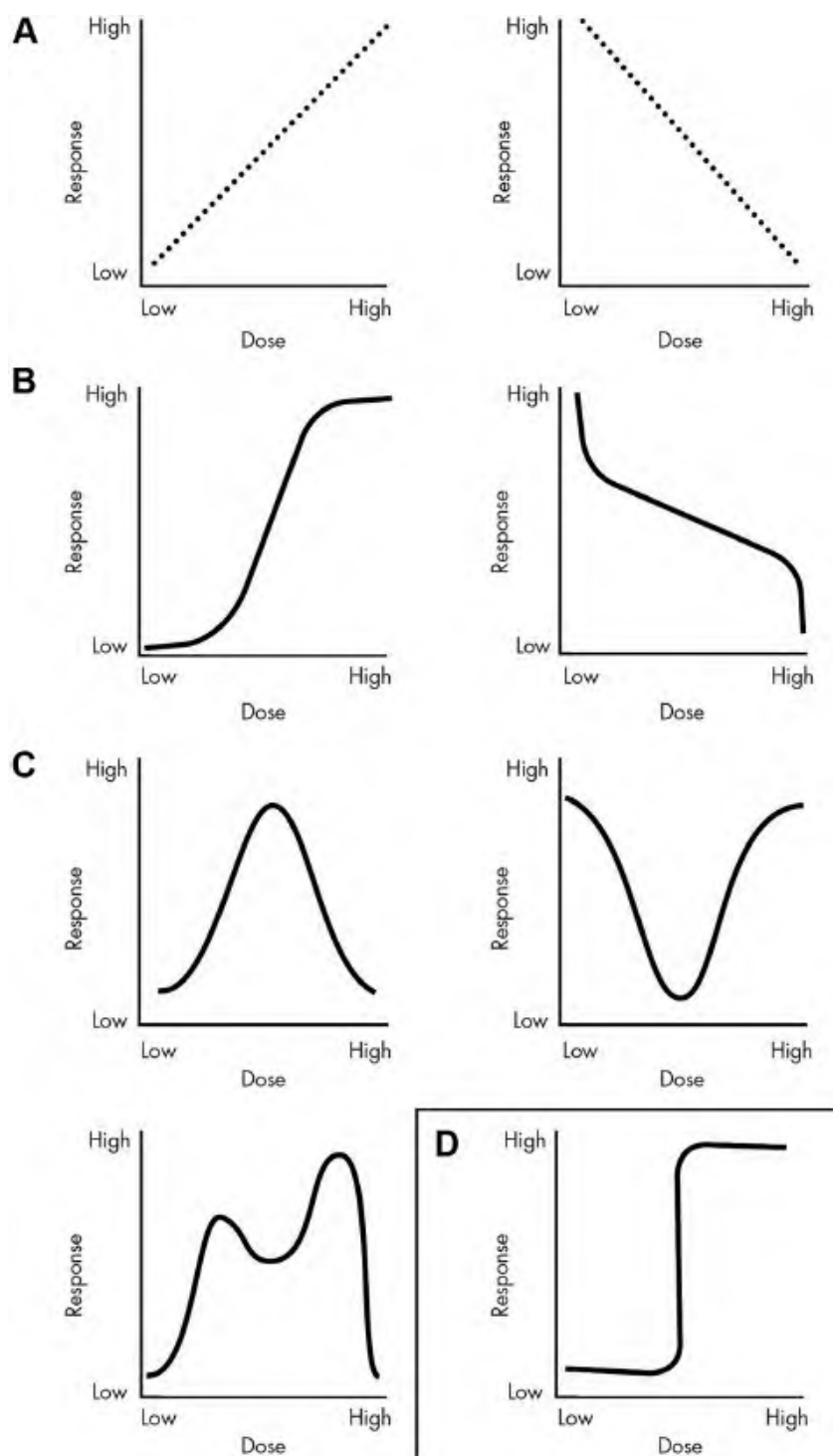
Z hlediska jejich perzistence v prostředí je můžeme rozdělit na sloučeniny perzistentní (dlouhodobě setrvávající v prostředí) a sloučeniny s krátkým poločasem rozpadu. Použití některých endokrinních disruptorů bylo v minulosti zakázáno vzhledem k jejich negativním efektům na živé organismy, přičemž mnohé z nich se stále v prostředí vyskytují (Hampl et al. 2016). Tyto a další sloučeniny byly nalezeny jak v odpadních, tak i povrchových vodách, což je důsledkem nedostatečně účinných konvenčních procesů v čistírnách odpadních vod (Wintgens et al. 2002a).

2.2 DÁVKA A DÉLKA EXPOZICE

Jedem můžeme za jistých okolností označit jakoukoliv látku, vždy však závisí na dávce. Problémem určení bezpečné dávky se toxikologové zabývají už od padesátých let. Někteří tvrdí, že neexistuje žádná bezpečná dávka a že některé látky jsou i při velice nízkých koncentracích škodlivé. Druhá skupina naopak tvrdí, že pod určitou hranicí, která musí být stanovena, je většina látek bezpečná. Druhá skupina našla většího zastání, a tak s výjimkou genotoxických karcinogenů, u kterých je prokázáno, že i v malé dávce způsobují nevratnou mutaci, se tento přístup rozšířil do legislativy (Barouki 2017a). Objevení endokrinních disruptorů opět otázku dávky a bezpečnosti chemických látek přivedlo do popředí zájmu. Nejprve bylo objeveno, že i nízké dávky, které jsou běžné v našem okolí, mají výrazný vliv na vývoj plodu (Barouki 2017a). To znamená, že i dávky, které nepřekračují stanovené limity, mají reálné účinky. Druhým zjištěním je, že s rostoucí dávkou nedochází vždy ke zvyšování účinků. V některých případech dochází k vyššímu ovlivnění organismu při nižších dávkách a efekt tak není lineární, jak by se dalo očekávat (Vandenberg 2014; Zoeller a Vandenberg 2015). Mechanismy působení různých látek jsou rozdílné, a ne vždy jsou známy.

Na obrázku níže jsou uvedeny různé vztahy mezi dávkou, které je organismus vystaven a jeho odpovědí. V některých případech je tento vztah lineární (A), či monotónní (B). To znamená, že s rostoucí dávkou, roste také odpověď organismu. Tento projev má většina běžně se vyskytujících látek. V řadě případů je však průběh nemonotónní (C). Důsledkem tohoto jevu je, že samotná informace o případné

netoxicitě (či nízké toxicitě) látky při určité koncentraci nezaručuje, že nebude látka toxická při nižší, či naopak vyšší koncentraci. Existují také případy, kdy je odpověď tzv. binární (D). Do určité dávky nevykazuje organismus žádnou reakci a od určité dávky reakci vykazuje, avšak tato reakce je následně již lineární bez ohledu na zvyšující se dávku (Vandenberg 2014).



Obrázek 2: Různé křivky znázorňující vztah mezi dávkou a odpovědí organismu (Vandenberg et al. 2012).

Doba, po kterou je organismus některé látky vystaven má výrazný vliv na její toxicitu. V některých případech je možné, že se důsledky vystavení konkrétní látky projeví za rok, někdy za desetiletí a v některých případech se může jednat i o generace (Barouki 2017a).

2.3 MECHANISMUS ENDOKRINNÍ DISRUPCE

Endokrinní disruptory mohou ovlivňovat funkci endokrinního systému třemi způsoby (Giulivo et al. 2016a):

- a) přímo aktivací či deaktivací příslušného receptoru endokrinního systému. Klasickým cílem působení endokrinních disruptorů je receptor v jádře jako například estrogenní receptor, androgenní receptor, mineralokortikoidní receptor, progesteronní receptor, glukokortikoidní receptor a thyroïdní receptor.
- b) Nepřímo aktivací či deaktivací jejich metabolického enzymu. Některé látky dokáží ovlivňovat funkci metabolických enzymů včetně aromatázy, 5-reduktázy, 3-hydroxysteroid dehydrogenázy a 11-hydroxysteroid dehydrogenázy.
- c) Narušením syntézy příslušného hormonu.

Ovlivnění endokrinního systému má za následek také ovlivnění různých tělesných funkcí, a to v závislosti na způsobu tohoto ovlivnění. Endokrinní disruptory mohou nahradit normální funkci, kterou mají estrogeny a androgeny a inhibují syntézu pohlavních steroidů (Kabir et al. 2015).

2.4 EFEKTY PŮSOBENÍ ENDOKRINNÍCH DISRUPTORŮ NA LIDSKÉ ZDRAVÍ

Ze samotné podstaty endokrinní disrupce vychází, že látky spadající do této kategorie mají na lidské zdraví negativní vliv. V následující části se budu zabývat vlivu endokrinních disruptorů na reprodukci a správnou funkci metabolismu (obezitu a diabetes) a na vznik rakoviny prsu. Pro tuto část se budu zabývat vlivem ftalátů, bisfenolu a (BPA) a parabenů.

2.4.1 Vliv na reprodukci

Endokrinní disruptory včetně ftalátů, BPA a parabenů jsou schopné narušit správnou funkci endokrinního systému, jak u mužské, tak ženské části populace. U mužů se jedná převážně o nesprávné vyvinutí reprodukčního ústrojí a neplodnost

v dospělosti. Vývoj a správná funkce ženského reprodukčního ústrojí závisí na koncentraci hormonů. Pokud je tato v nepořádku, ústí to v celou řadu abnormálních jevů: narušení menstruačního cyklu, mimoděložní těhotenství, endometriózu a spontánnímu potrat. Tyto a další abnormality mohou být důsledkem změny koncentrace estrogenu, androgenu a/nebo hormonů štítné žlázy. Vliv na reprodukci jsou v tabulce níže (Giulivo et al. 2016a).

Vliv na	Látky	Efekt
Lidé	BPA, ftaláty, estery	Změna v anogenitální vzdálenosti
Lidé	Ftaláty	Změna v množství pohlavních steroidních hormonů
Lidé	BPA	Změna ve funkci v sexuální oblasti: problém s erekcí, nechuť k sexu
Lidé	BPA, ftaláty	Vliv v hybnosti spermií, porucha DNA Endometrióza Syndrom polycystických ovarií
Zvířata	BPA, parabeny	Vliv na oocyty: pokles hmotnosti, porucha spermatogeneze
Zvířata	Parabeny	Porucha steroidogeneze a spermatogeneze

Tabulka 1: Vliv některých endokrinních disruptorů na reprodukční systém (Giulivo et al. 2016a).

2.4.2 Vliv na správnou funkci metabolismu – obezita, diabetes

Faktorů ovlivňujících správnou funkci metabolismu je celá řada a řadíme mezi ně množství fyzické aktivity, energeticky bohatou stravu, genetickou predispozici a další, avšak jsou i experimentální data, která potvrzují souvislost se správnou funkcí endokrinního systému. Mezi nejběžnější projevy řadíme obezitu, inzulinovou rezistenci, diabetes druhého stupně a kardiovaskulární choroby (Giulivo et al. 2016a).

2.4.3 Vliv na vznik rakoviny prsu

V roce 2010 byla poprvé prokázána souvislost mezi koncentrací metabolitů ftalátů a výskytem rakoviny prsu. Podobně existují příklady, kdy studie in-vitro prokázaly, že vystavení působení BPA zvyšuje výskyt rakovinného bujení buněk v prsu. Poprvé byly parabeny detekovány v rakovinném tumoru prsu v roce 2004 a od té doby byly identifikovány opakovaně. Bylo prokázáno, že parabeny mohou stimulovat růst rakovinných buněk skrze jejich estrogení vlastnosti (Giulivo et al. 2016a).

Rozmnožování	Změna v pohlavních steroidních hormonech, endometrióza, syndrom polycystických ovarií, problém s tvorbou a vývojem steroidních hormonů a spermií, změna v anogenitální vzdálenosti, změna DNA, změna ve funkci pohlavních orgánů
Obezita	Adipogeneze, hromadění tuků, dyslipidémie, hyperleptinémie, nárůst tělesné hmotnosti, změny v genech ovlivňujících metabolismus tuků
Diabetes	Změny v homeostáze glukózy, inzulinová rezistence, porušená glukózová tolerance
Rakovina prsu	Přeměna buněčného fenotypu, morfologické změny, nárůst invazivních vlastností buněk prsu

(Endometrióza – gynekologické onemocnění, při kterém dochází k růstu částeček výstelky dutiny děložní mimo dělohu; syndrom polycystických ovarií – syndrom charakterizovaný zastavením ovulace, nepřítomností menstruace, neplodností a ochlupením na u žen nezvyklých partiích; anogenitální vzdálenost – vzdálenost mezi genitáliemi a konečníkem; Adipogeneze – zvýšená tvorba tukových buněk; dyslipidémie – porucha metabolismu tuků; hyperleptinémie – zvýšená hladina hormonu produkovaného tukovými buňkami; inzulinová rezistence – stav, kdy je efekt inzulinu snížen; porušená glukózová tolerance – stav, při kterém organismus nedostatečně reaguje na glukózovou zátěž)

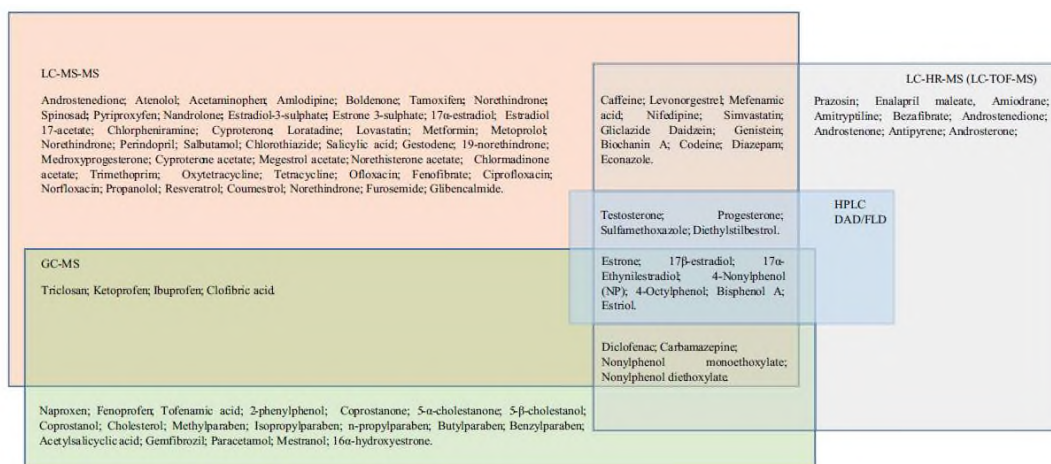
Tabulka 2: Vliv endokrinních disruptorů na lidské zdraví (Giulivo et al. 2016a).

3 METODY STANOVENÍ LÁTEK O NÍZKÝCH KONCENTRACÍCH

Endokrinní disruptory jsou často ve vodě obsaženy ve velice nízkých koncentracích a to až v jednotkách ppb (parts per bilion) a ppt (parts per trilion), což vyžaduje velice přesné analytické metody a preciznost při práci se vzorky (Omar et al. 2016a).

Detekce a měření různých endokrinních disruptorů v kalu zahrnuje stabilizaci vzorku, extrakci, vyčištění vzorku od nežádoucích kontaminantů a následně měření. Přestože příprava vzorku a čištění jsou velice důležité kroky nezbytné k minimalizaci nepřesnosti finálního měření, samotná analýza může také vést k nepřesným výsledkům (Hamid a Eskicioglu 2012).

Po odebrání vzorku je nezbytné zajistit okamžitou stabilizaci pro minimalizaci mikrobiálního rozkladu, který by mohl vést k nepřesným výsledkům (Gomes et al. 2005). K tomuto účelu je vhodné využít lyofilizaci, autokláv, nebo přidání formaldehydu (Hamid a Eskicioglu 2012). K získání vzorku pro měření látek obsažených pouze ve stopovém množství je nejprve nutno přistoupit k extrakci. Je možné využít extrakci kapalina-kapalina, Soxhletův extraktor, destilaci vodní parou, ultrazvuk (Hamid a Eskicioglu 2012). Nejčastěji je však využívána extrakce na pevné fázi (Jung et al. 2015a). K vlastnímu stanovení se používá vysokotlaká kapalinová chromatografie (HPLC), kapalinová chromatografie spojená s elektrochemickou detekcí, kapalinová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií, kapilární elektroforéza, plynová chromatografie a plynová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií (Nakata et al. 2005; Virkutyte et al. 2010). Tyto metody jsou selektivní, nicméně nejsou vhodné pro rychlé zpracování různých vzorků a detekci v reálném čase. Vyžadují vysoce odborné zacházení, analýza tímto způsobem je časově náročná a vyžaduje pečlivou přípravu vzorku. Využití těchto metod vyžaduje laboratoř a pořízení těchto zařízení je finančně nákladné (Jung et al. 2015a). Druhou možností je využití biosenzorů. Biosenzory nabízí oproti tradičním laboratorním metodám možnost přenositelnosti do terénu. Nevýhodou však je nižší přesnost výsledků (Virkutyte et al. 2010).

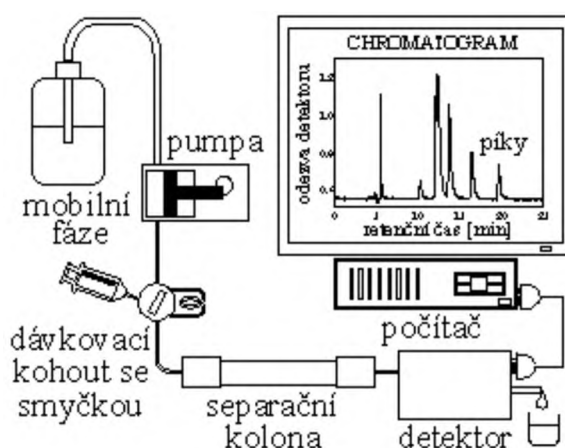


LC-MS-MS: Kapalinová chromatografie s hmotnostním spektrometrem, GC-MS: plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem, LC-HR-MS (LC-TOF-MS): Kapalinová chromatografie s vysoce selektivním a citlivým hmotnostním spektrometrem, LC-TOF-MS: Kapalinová spektrometrie s Time-of-Flight hmotnostním spektrometrem, HPLC: Vysokoúčinná kapalinová chromatografie, DAD/FLD: Kapalinová chromatografie s diode array spektrometrem a fluorescenčním detektorem

Obrázek 3: Léčiva, estrogení hormony a alkylfenoly a možnosti jejich analýzy z přírodních matric (Omar et al. 2016a).

3.1 VYSOKOTLAKÁ KAPALINOVÁ CHROMATOGRRAFIE

Vysokotlaká kapalinová chromatografie je specifický druh chromatografie, který se skládá z několika částí. Jedná se o zásobník mobilní fáze, regulátor průtoku, čerpadlo, dávkovací zařízení, kolonu a detektor. Pro názornost je schéma takového zařízení na obrázku.



Obrázek 4: Schéma kapalinového chromatografu (Coufal 1996).

3.1.1 Princip fungování

Vysokotlaký kapalinový chromatograf v podstatě obsahuje kolonu se stacionární fází, a pumpu, která tlačí mobilní fázi skrz kolonu do detektoru. Detektor ukazuje retenční čas molekul. Tento retenční čas závisí na interakci mezi stacionární fází, molekulami, které analyzujeme a rozpouštědlem (Malviya et al. 2009).

V chromatografii protéká pomalu mobilní fáze (kapalina nebo plyn) okolo stacionární fáze (pevná látka anebo tenká vrstva kapaliny na pevném nosiči). Plocha kontaktu obou fází je co možná největší, na ní probíhá záchyt (retence) látek unášených mobilní fází a desorpce zachycené látky ze stacionární fáze zpět do proudícího média. V praxi to znamená, že kapalina teče mezi droboučkými zrnky (řádově 0,01 mm) sorbentu v trubici (kolonové uspořádání) anebo teče mezi celulóзовými vlákny např. V papíru (plošné uspořádání). Chromatografie se používá převážně ve zředěných roztocích, v lineární oblasti sorpční izotermy (Bartušek a Pazourek 2003). Využívají se běžná rozpouštědla, jakými jsou například voda, metanol, acetonitril, hexan, aceton a jejich kombinace (Hamid a Eskicioglu 2012).

3.1.2 Druhy vysokotlaké kapalinové chromatografie

Vysokotlaká kapalinová chromatografie se dělí podle fáze, která je součástí analytického procesu:

- Chromatografie s normální fází – tato metoda odděluje analyty v závislosti na jejich polaritě. Využívá polární stacionární fázi a nepolární mobilní fázi. Polární analyt se zachytává na polární stacionární fázi, přičemž síla adsorpce roste se vzrůstající polaritou a tím pádem roste i retenční čas.
- Chromatografie s obrácenou fází – při této metodě je nepolární stacionární fáze a polární (vodní) mobilní fáze. Zde se využívá hydrofobní interakce, která vychází z odpuzivých sil mezi polárním rozpouštědlem, relativně nepolárním analytem a nepolární stacionární fází.
- Gelová chromatografie – jedná se o druh chromatografie pracující s velikostí molekuly. Gel odděluje částice na základě jejich velikosti a tím pádem rozdílné rychlosti průchodu strukturou gelu.
- Chromatografie s iontovou výměnou – v tomto případě dochází k zachytávání částic na stacionární fázi na základě jejich náboje. Ionty stejného náboje se odpuzují, a tak snadněji prochází kolonou (Bartušek a Pazourek 2003).

3.2 ANALÝZA POMOCÍ BIOSENZORU

Chemické a instrumentální analýzy jsou skvělým nástrojem k získání přesných výsledků, nicméně nám nepomohou k určení ekologických rizik a dopadu na životní prostředí. Tyto informace však můžeme získat v kombinaci s využitím biosenzorů. Můžeme tak určit toxicitu daného kontaminantu a jeho ekologickou rizikovost. Využití biosenzorů se v posledních letech stává základní součástí monitoringu životního prostředí (Virkutyte et al. 2010).

Biosenzor je podle definice Mezinárodní unie pro čisto a užitou chemii „Analytický přístroj, který využívá specifické biochemické reakce mediované izolovaným enzymem, imunosystémem, pletivem, organelou nebo celou buňkou, který detekuje chemické látky pomocí elektrických, tepelných, nebo optických signálů“ (Virkutyte et al. 2010).

Biosenzory přináší celou řadu výhod oproti konvenčním analytickým technikám, a to například snadnou přenositelnost a monitoring na místě. Jsou také schopné měřit polutanty v komplexních matricích a s minimální přípravou vzorku.

Endokrinní disruptory se váží na receptor hormonu, případně také na transportní protein a tím mění jejich biologickou účinnost. Je tak možné využít stejný receptor, nebo transportní protein jako cílové místo pro daný endokrinní disruptor a tím ho rozpoznat. Například α receptor estrogenu u člověka je schopný interagovat se širokým spektrem chemikálií, které způsobují estrogení efekt in-vivo. Takováto skupina receptorů tak nabízí řadu možností, jak připravit bioreceptor pro konkrétní látku. Výhoda tohoto řešení oproti standardní analýze spočívá v tom, že je schopna analyzovat i neznámé endokrinní disruptory, které se však váží na stejný receptor (Virkutyte et al. 2010).

Příkladem biosenzorů jsou elektrochemické imunosenzory, které mohou být využívány v in-situ monitoringu v reálném čase, kde je enzym přiřazen ke specifickému antigenu. Toto přiřazení je velice komplikovaný proces (Virkutyte et al. 2010). Endokrinní disruptory tak mohou být detekovány pomocí monitoringu změn ve vlastnostech imunosenzoru skrze tvorbu imunokomplexů na povrchu elektrody. Detekční limity takového postupu jsou řádově níže než nanogramy na litr.

Tato analytická metoda má své výhody a nevýhody. Jednou z výhod je vysoká přesnost srovnatelná s dalšími analytickými postupy a nízká cena. Protože byly imunosenzory původně využívány ke klinické diagnostice, tak adaptace na aplikaci imunosenzorů k detekci endokrinních disruptorů v životním prostředí vyžaduje časově náročné nalezení odpovídajících kombinací. Dnes je možné některé endokrinní disruptory analyzovat velice rychle a efektivně (Virkutyte et al. 2010).

Byly definovány vlastnosti, které by měl ideální imunosenzor mít. Jsou jimi vysoká senzitivita k měření i velice zředěných roztoků, vysoká selektivita k různým sloučeninám, rychlá odezva bez ztráty senzitivity, schopnost opakovaného využití bez výrazné údržby zařízení, schopnost analyzovat více kontaminantů najednou a v neposlední řadě robustnost celého zařízení, aby mohlo pracovat i v náročných podmínkách (Virkutyte et al. 2010).

4 LEGISLATIVA

Kvalitou vody se v evropském rámci zabývá několik základních dokumentů, o kterých pojednává tato kapitola. Základním dokumentem je Směrnice Evropského Parlamentu a Rady 2000/60/ES (dále jen Rámcová směrnice o vodní politice), na kterou navazuje a její působnost rozšiřuje Směrnice Evropského Parlamentu a rady 2008/105/ES (dále jen Směrnice EGS), na národní úrovni se jedná o zákon č. 254/2001 Sb. (dále jen Vodní zákon) a nařízení vlády č. 401/2015 Sb.

4.1 SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY

Ve Směrnici EGS jsou uvedeny důvody pro vznik této legislativy a to konkrétně: „Chemické znečištění povrchových vod představuje ohrožení vodního prostředí s účinky, jako jsou například bezprostřední a dlouhodobá toxicita pro vodní organismy, akumulace v ekosystému a úbytek stanovišť a biologické rozmanitosti, jakož i ohrožení lidského zdraví. Přednostně je třeba zjistit příčiny znečištění a řešit problematiku emisí přímo u zdroje, a to ekonomicky i ekologicky nejúčinnějším způsobem“ (ES 2008).

K tomu, aby se mohla situace s kvalitou vody zlepšit, je nejprve nutné stanovit, jaká je současná situace. Za tímto účelem obsahuje směrnice pokyny členským státům ohledně kroků, které mají učinit. „Členské státy by měly zlepšit poznatky a dostupné údaje o zdrojích prioritních látek a způsobech znečištění, aby se určily možnosti cílených a účinných kontrol. Členské státy by měly mimo jiné ve vhodných případech a s náležitou pravidelností sledovat sediment a biotu, aby mohly poskytnout dostatečné údaje k vypracování spolehlivých analýz dlouhodobých trendů těch prioritních látek, které jsou náchylné k akumulaci v sedimentu nebo v biotě“ (ES 2008).

Směrnice EGS pracuje s termíny Znečišťující látka, Prioritní látka a Nebezpečná prioritní látka. Znečišťující látkou je jakákoliv látka schopná způsobit znečištění, Prioritní látkou je látka, která představuje významné riziko pro vodní prostředí nebo jeho prostřednictvím. Některé Prioritní látky byly označeny za Nebezpečné prioritní látky, které jsou toxické, perzistentní a náchylné k bioakumulaci (ES 2008). Všechny tyto látky a jejich skupiny jsou popsány v přílohách této směrnice.

Rámcová směrnice o vodní politice definovala 33 Prioritních látek, které byly přezkoumány a 13 z nich eviduje Směrnice EGS jako Nebezpečné prioritní látky.

Ve směrnici EGS je dále pracováno s termínem Norma environmentální kvality (NEK). Tato norma se týká pouze vodního prostředí. Výjimkou je rtuť, hexachlorbenzen a hexachlorbutadien, u kterých je stanovena i pro biotu a to z důvodu nemožnosti ochrany před nepříznivými účinky a sekundární otravou pouze prostřednictvím NEK pro povrchové vody (ES 2008).

„Vodní prostředí může být postiženo chemickým znečištěním krátkodobě i dlouhodobě, a proto by základem pro stanovení NEK měly být údaje jak o bezprostředních, tak i dlouhodobých účincích. Pro zajištění odpovídající ochrany vodního prostředí a lidského zdraví by měly být stanoveny roční průměrné NEK na úrovni zajišťující ochranu před dlouhodobou expozicí a pro účely ochrany před krátkodobou expozicí by měly být stanoveny nejvyšší přípustné koncentrace“ (ES 2008). Hodnoty ročního průměru (RP) a nejvyšší přípustné koncentrace (NPK) jsou udávány v µg/l v tabulce níže.

č.	Název látky	Číslo CAS (¹)	RP-NEK (²) vnitrozemské povrchové vody (³)	RP-NEK (²) ostatní povrchové vody	NPK-NEK (⁴) vnitrozemské povrchové vody (³)	NPK-NEK (⁴) ostatní povrchové vody	Identifikován a jako nebezpečná látky
1)	Alachlor	15972-60-8	0,3	0,3	0,7	0,7	
2)	Anthracen	120-12-7	0,1	0,1	0,4	0,4	X
3)	Atrazin	1912-24-9	0,6	0,6	2	2	
4)	Benzen	71-43-2	10	8	50	50	
5)	Bromovaný difenylether (⁵)	32534-81-9	0,0005	0,0002	nepoužije se	nepoužije se	X
6)	Kadmium a jeho sloučeniny (v závislosti na třídách tvrdosti vody) (⁶)	7440-43-9	≤ 0,08 (třída 1)	0,2	≤ 0,45 (třída 1)	≤ 0,45 (třída 1)	X
			0,08 (třída 2)		0,45 (třída 2)	0,45 (třída 2)	X
			0,09 (třída 3)		0,6 (třída 3)	0,6 (třída 3)	X
			0,15 (třída 4)		0,9 (třída 4)	0,9 (třída 4)	X
			0,25 (třída 5)		1,5 (třída 5)	1,5 (třída 5)	X
6a)	Tetrachlor methan (⁷)	56-23-5	12	12	nepoužije se	nepoužije se	X
7)	C10-13 chlorované alkany	85535-84-8	0,4	0,4	1,4	1,4	X
8)	Chlorfenvinfos	470-90-6	0,1	0,1	0,3	0,3	
9)	Chlorpyrifos (Chlorpyrifos-ethyl)	2921-88-2	0,03	0,03	0,1	0,1	
9a)	Cyklodienové pesticidy		Σ = 0,01	Σ = 0,005	nepoužije se	nepoužije se	
9b)	DDT celkem (⁷) (⁸)	nepoužije se	0,025	0,025	nepoužije se	nepoužije se	
	para-para'-DDT (⁷)	50-29-3	0,01	0,01	nepoužije se	nepoužije se	

č.	Název látky	Číslo CAS (¹)	RP-NEK (²) vnitrozemské povrchové vody (³)	RP-NEK (²) ostatní povrchové vody	NPK-NEK (⁴) vnitrozemské povrchové vody (³)	NPK-NEK (⁴) ostatní povrchové vody	Identifikován a jako nebezpečná látko
10)	1,2-dichlorethan	107-06-2	10	10	nepoužije se	nepoužije se	
11)	Dichlormethan	75-09-2	20	20	nepoužije se	nepoužije se	
12)	Di (2-ethylhexyl) ftalát (DEHP)	117-81-7	1,3	1,3	nepoužije se	nepoužije se	
13)	Diuron	330-54-1	0,2	0,2	1,8	1,8	
14)	Endosulfan	115-29-7	0,005	0,0005	0,01	0,004	X
15)	Fluoranthén	206-44-0	0,1	0,1	1	1	
16)	Hexachlorbenzen	118-74-1	0,01 (⁹)	0,01 (⁹)	0,05	0,05	X
17)	hexachlor-butadién	87-68-3	0,1 (⁹)	0,1 (⁹)	0,6	0,6	X
18)	Hexachlorcyklohexan	608-73-1	0,02	0,002	0,04	0,02	X
19)	Isoproturon	34123- 59-6	0,3	0,3	1	1	
20)	Olovo a jeho sloučeniny	7439-92- 1	7,2	7,2	nepoužije se	nepoužije se	
21)	Rtuť a její sloučeniny	7439-97- 6	0,05 (⁹)	0,05 (⁹)	0,07	0,07	X
22)	Naftalen	91-20-3	2,4	1,2	nepoužije se	nepoužije se	
23)	Nikl a jeho sloučeniny	7440-02- 0	20	20	nepoužije se	nepoužije se	
24)	Nonylfenol (4- nonylfenol)	104-40-5	0,3	0,3	2	2	X
25)	Oktylfenol (4- (1,1',3,3'- tetramethylbutyl)- fenol)	140-66-9	0,1	0,01	nepoužije se	nepoužije se	
26)	Pentachlorbenzen	608-93-5	0,007	0,0007	nepoužije se	nepoužije se	X
27)	Pentachlorfenol	87-86-5	0,4	0,4	1	1	
28)	Polyaromatické uhlovodíky (PAU) (¹⁰)	nepoužij e se	nepoužije se	nepoužij e se	nepoužije se	nepoužije se	X
	Benzo(a)pyren	50-32-8	0,05	0,05	0,1	0,1	X
	Benzo(b)fluoranthén	205-99-2	$\Sigma = 0,03$	$\Sigma = 0,03$	nepoužije se	nepoužije se	X
	benzo(k)fluoranthén	207-08-9					X
	Benzo(g,h,i)perylen	191-24-2	$\Sigma = 0,002$	$\Sigma =$ 0,002	nepoužije se	nepoužije se	X
	Indeno(1,2,3- cd)pyren	193-39-5					X
29)	Simazin	122-34-9	1	1	4	4	
29a)	Tetrachloro-ethylen (⁷)	127-18-4	10	10	nepoužije se	nepoužije se	
29b)	Tetrachloro-ethylen (⁷)	79-01-6	10	10	nepoužije se	nepoužije se	
30)	Sloučeniny tributylcínu (kationt tributylcínu)	36643- 28-4	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015	X
31)	Trichlorbenzeny	12002- 48-1	0,4	0,4	nepoužije se	nepoužije se	
32)	Trichlormethan	67-66-3	2,5	2,5	nepoužije se	nepoužije se	
33)	Trifluralin	1582-09- 8	0,03	0,03	nepoužije se	nepoužije se	

(1) CAS: Chemical Abstracts Service. (2) Tato proměnná představuje NEK vyjádřenou roční průměrnou hodnotou (RP-NEK). Není-li uvedeno jinak, použije se na celkovou koncentraci všech izomerů. (3) Vnitrozemské povrchové vody zahrnují řeky a jezera a související umělé či výrazně upravené vodní útvary. (4) Tento parametr představuje NEK vyjádřenou nejvyšší přípustnou koncentrací (NPK-NEK). Je-li NPK-NEK označena jako „nepoužije se“, pak se hodnoty RP-NEK

považují za takové, které chrání také proti krátkodobým maximálním znečištěním v případě trvalých úniků, neboť jsou výrazně nižší než hodnoty odvozené na základě bezprostřední toxicity. (5) Pro skupinu prioritních látek bromovaných difenyletherů (č. 5) uvedených v rozhodnutí č. 2455/2001/ES je NEK stanovena pouze pro kongenery s čísly 28, 47, 99, 100, 153 a 154. (6) Pro kadmium a jeho sloučeniny (č. 6) se hodnoty NEK liší v závislosti na tvrdosti vody vymezené pomocí pěti druhů tříd: (třída 1: <40 mg CaCO₃/l, třída 2: 40 až <50 mg CaCO₃/l, třída 3: 50 až <100 mg CaCO₃/l, třída 4: 100 až <200 mg CaCO₃/l a třída 5: ≥ 200 mg CaCO₃/l). (7) Tato látka není látkou prioritní, nýbrž jednou z ostatních znečišťujících látek, pro něž jsou NEK shodné s těmi, jež byly stanoveny v právních předpisech používaných před dnem 13. ledna 2009. (8) DDT celkem zahrnuje součet izomerů 1,1,1-trichlor-2,2 bis (p-chlorofenyl) ethan (číslo CAS 50-29-3; číslo EU 200-024-3); 1,1,1-trichlor-2 (o-chlorofenyl)-2-(p-chlorofenyl) ethan (číslo CAS 789-02-6; číslo EU 212-332-5); 1,1-dichlor-2,2 bis (p-chlorofenyl) ethylen (číslo CAS 72-55-9; číslo EU 200-784-6); a 1,1-dichlor-2,2 bis (p-chlorofenyl) ethan (číslo CAS 72-54-8; číslo EU 200-783-0). (9) Nepoužijí-li členské státy NEK pro biotu, zavedou přísnější NEK pro vodu, aby tak dosáhly stejné úrovně ochrany jako zajišťují NEK pro biotu podle čl. 3 odst. 2 této směrnice. Prostřednictvím výboru uvedeného v článku 21 směrnice 2000/60/ES uvědomí Komisi a ostatní členské státy o důvodech a východisku pro použití tohoto postupu, o náhradních NEK pro vodu, jež stanovily, včetně údajů a metodiky podle níž byly náhradní NEK vyvozeny, a o kategoriích povrchových vod, k nimž by se měly vztahovat. (10) Pro skupinu prioritních látek polyaromatických uhlovodíků (PAU) (č. 28) platí každá jednotlivá NEK, tj. musí být splněny NEK pro benzo(a)pyren a NEK pro součet benzo(b)fluoranthenu a benzo(k)fluoranthenu a NEK pro součet benzo(g,h,i)perylenu a indeno(1,2,3-cd)pyrenu. (ES 2008).

Tabulka 3: Hodnoty ročního průměru (RP) a nejvyšší přípustné koncentrace (NPK) pro prioritní látky (ES 2008).

4.2 LEGISLATIVA ČR

Ve Vodním zákoně (č. 254/2001 Sb.) je definován pojem závadná látka, což je látka, která může ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Zároveň tento zákon ukládá povinnost každému, kdo zachází se závadnými látkami učinit přiměřená opatření, aby nevnikly do povrchových nebo podzemních vod a neohrožily jejich prostředí (ANON. 2001).

Součástí tohoto zákona je také seznam nebezpečných závadných látek a dalších látek nebo skupin látek, které v obdobné míře vyvolávají znepokojení. Tento seznam obsahuje i zvlášť nebezpečné závadné látky. Zvláštní kategorií nebezpečných a zvlášť nebezpečných látek jsou prioritní látky, které představují významné riziko pro vodní prostředí a související ekosystémy. Seznam prioritních látek stanoví vláda nařízením. Součástí seznamu prioritních látek je také kategorie prioritní nebezpečné látky, což jsou látky, které vytvářejí velmi vysoké riziko ve vodním prostředí nebo

zprostředkovaně přes vodní prostředí z důvodu své perzistence a schopnosti bioakumulace (ANON. 2001).

5 ENDOKRINNÍ DISRUPTORY VE VODÁCH A JEJICH ODSTRANĚNÍ

Z dostupných zdrojů vyplývá, že o přítomnosti endokrinních disruptorů ve vodách dnes málokdo pochybuje. Protože konvenční způsoby úpravy jak pitné, tak odpadní vody nejsou schopny kompletně odstranit endokrinní disruptory z vody, je třeba hledat nová technická řešení, jak vodu těchto kontaminantů zbavit. Protože se však jedná o široké spektrum různých látek jak po fyzikální, tak chemické stránce, je třeba k tomuto problému přistupovat komplexně. V tabulce níže je přehled vhodnosti jednotlivých přístupů pro skupiny kontaminantů (Jung et al. 2015a).

	Aktivní uhlí	Biologicky osídlené aktivní uhlí	Uhlíkové nanotrubic	Ozonizace	UV	Chlorace	Srážení	Změkčování	Nanofiltrace	Reverzní osmóza	Biodegradace
Pesticidy	V	V	D- V	N- V	V	S- V	S	D	D	V	V
Průmyslové chemikálie	V	V	O- V	O-D	V	S	S-N	S-N	V	V	D- V
Steroidy	V	V	D- V	V	V	V	S	S-N	D	V	N- V
Kovy	D	D	O-D	S	S	S	O-D	O-D	D	V	S- V
Anorganické sloučeniny	N-S	O	S-N	S	S	S	S	D	D	V	S-N

Stupeň degradace: v = výborné (>90 %), D = dobré (70–90 %), O = obstojné (40–70 %), N = nízké (20–40 %), S = slabé (<20 %)

Tabulka 4: Účinek různých technologií pro skupiny kontaminantů (Jung et al. 2015a).

Jak je vidět v tabulce, technologie aktivního uhlí, biologicky osídleného aktivního uhlí, uhlíkových nanotrubic a UV záření vykazuje excelentní výsledky u organických skupin látek, zatímco u anorganických vykazuje výsledky slabé. Technologie ozonizace a chlorace vykazuje vesměs slabé výsledky s výjimkou steroidů, naopak srážení se vesměs k odstranění steroidů nehodí vůbec. Technologie změkčování funguje dobře u pesticidů, kovů a anorganických sloučenin, u steroidů a dalších průmyslových chemikálií je naopak téměř neúčinná. Biodegradace má obstojné výsledky u organických a slabé výsledky u anorganických sloučenin. Jediným univerzálním postupem, jak odstranit z vody všechny druhy endokrinních disruptorů je reverzní osmóza.

5.1 ODSTRANĚNÍ ENDOKRINNÍCH DISRUPTORŮ Z PITNÉ VODY

Jak již bylo zmíněno výše, konvenční metody na kompletní odstranění endokrinních disruptorů z vody nestačí. Konvenční metody spočívají ve srážení pomocí solí kovů (např. síran hlinitý), dále dochází ke shlukování a následné sedimentaci, filtraci, čímž dojde k vyčištění vody. Posledním krokem je desinfekce.

Srážením je odstraněno jen malé množství endokrinních disruptorů. U hydrofobních sloučenin je možné odhadnout adsorpci na sraženinu podle hodnoty rozdělovacího koeficientu oktanol-voda, K_{ow} . Pouze sloučeniny s hodnotami K_{ow} přesahujícími 10^5 mohou být tímto mechanismem v rozumné míře odstraněny (Jung et al. 2015a).

5.2 ODSTRANĚNÍ ENDOKRINNÍCH DISRUPTORŮ Z ODPADNÍCH VOD

Konvenční biologické postupy v čistírnách odpadních vod jako je využití aktivovaného kalu, biofiltrace a půdní filtrace vykazují pouze omezenou schopnost odstraňovat endokrinní disruptory a ta dále výrazně závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech polutantu, teplotě, koncentraci, pH a dalších vlivech. Stále se nepodařilo objasnit přesné mechanismy, jakými k odstranění mikropolutantů u jednotlivých postupů dochází. Typickými endokrinními disruptory v odpadních vodách jsou pesticidy, steroidy, antibiotika, analgetika a další.

5.3 UHLÍKOVÉ MATERIÁLY

Uhlíkové materiály osahují celou řadu různých stabilních forem, které je možné využít k odstraňování kontaminantů. Jedná se o aktivní uhlí a uhlíkové nanotrubičky, jejich vysoká sorpční schopnost vychází ze specifické struktury a existence funkčních skupin na povrchu. Fyzikální charakteristika aktivního uhlíku a uhlíkových nanotrubic je charakterizována pomocí analýzy jejich povrchu. Průměr pórů, jejich objem a také plocha, kterou reprezentují, jsou klíčovými ukazateli pro vyhodnocení jejich sorpční schopnosti. V tabulce níže je vidět srovnání těchto uhlíkových forem

	Adsorbční plocha (m ² /g)	Velikost póru (cm ³ /g)	Průměrný průměr póru (nm)
Aktivní uhlí	1534	0,765	2,0
Jednostěnné nanotrubičky	410,7	-	-
Vícestěnné nanotrubičky	123,5	0,59	18,3

Tabulka 5: Srovnání různých forem uhlíku využívaných k filtraci (Yu et al. 2016a)

Adsorbční plocha představuje hlavní faktor určující fyzikální adsorpční kapacitu. Ta je nejvyšší u aktivního uhlí, následují jednotěnné nanotrubičky a na závěr vícečetnné nanotrubičky (Yu et al. 2016a).

5.3.1 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí je pro odstraňování organických kontaminantů využíván velice často, a to konkrétně ve dvou provedeních. Jedná se o granulovanou formu uhlí, případně práškové lisované uhlí (Yu et al. 2016a). Je to pórovitá látka, která má nekonstantní velikost pórů. Rozdělují se na mikropóry, mezopóry a makropóry. Posledně jmenované se slouží k zachycení kontaminované molekuly u vstupu do aktivního uhlí, mezopóry slouží k transportu této molekuly a mikropóry k samotné adsorpci této molekuly. Díky difuzi prochází molekuly hlouběji do aktivovaného uhlí, kde se zachytí. Molekuly nejsou zachycovány rovnoměrně a tak ty menší prochází hlouběji a tak mohou lépe využít adsorbční plochu, než molekuly velké (Yu et al. 2016a).

Aktivní uhlí je v současné době nejvíce využívaný adsorbční materiál pro odstraňování kontaminantů z vody a vzduchu v průmyslovém měřítku. Výroba aktivního uhlí má tři kroky a k jeho výrobě je možné využít téměř všechny uhlíkové materiály. Nejběžněji se využívá dřevo, hnědé a černé uhlí, skořápky ořechů, ovocné pecky a zbytky při výrobě papíru. Výchozí materiál společně s konkrétním postupem výroby aktivního uhlí výrazně ovlivňují výsledné vlastnosti. Prvním krokem při výrobě je prvotní úprava výchozí suroviny, dále se jedná o nízkoteplotní karbonizaci a konečným krokem je aktivace. K samotné aktivaci je možné využít různé postupy. Jedná se o chemickou a fyzikální aktivaci. Fyzikální aktivace probíhá v anaerobním prostředí (využití inertního plynu) za teploty 800–1000 °C a dalšími faktory určující finální vlastnosti aktivního uhlí jsou doba trvání aktivace a druh aktivátoru. Při chemické aktivaci dochází k přidání chemických látek k původní surovině. V dnešní době je tento postup výhodnější v tom, že doba přípravy je kratší, jeho průběh je snáze kontrolovatelný a je možné připravit širokou škálu produktů (Yu et al. 2016a).

5.3.2 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky byly objeveny v roce 1991 ve formě vícečetnných karbonových trubiček, o dva roky později také v jednotěnné formě. Jednotěnné trubičky mají stěny tvořené grafenem, mají kruhový průřez a jejich průměr je v rozmezí

0,4–2 nm. Vícetěnné trubice jsou podobné s tím, že mají stěn několik a z průřezu tyto stěny vypadají jako letokruhy. Také mají kruhový průřez s průměrem 2–25 nm. Délka takovýchto trubic je od několika mikrometrů po centimetry, což z nich činí doposud nejvíce anizotropní vyrobený materiál. Poměr délky k průměru může přesahovat i 10 000. Uhlíkové nanotrubic jsou chemicky i tepelně inertní, a tak jsou ideální k využití jako adsorbční materiály. Tyto vlastnosti vychází z existence Van der Waalsových sil mezi atomy uhlíku. K výrobě je možné využít tři postupy: výboj v elektrickém oblouku (electric arc-discharge, EAD), laserová ablace (laser ablation, LAB) a chemická depozice z plynné fáze (chemical vapor deposition, CVD) (Yu et al. 2016a). Hlavní překážkou k vyššímu využití uhlíkových nanotrubic v oblasti odstraňování endokrinních disruptorů z vody jsou jejich výrobní náklady. Předtím, než se může toto technické řešení rozšířit masověji, je třeba hledat levné a energeticky nenáročné způsoby výroby (Jung et al. 2015b).

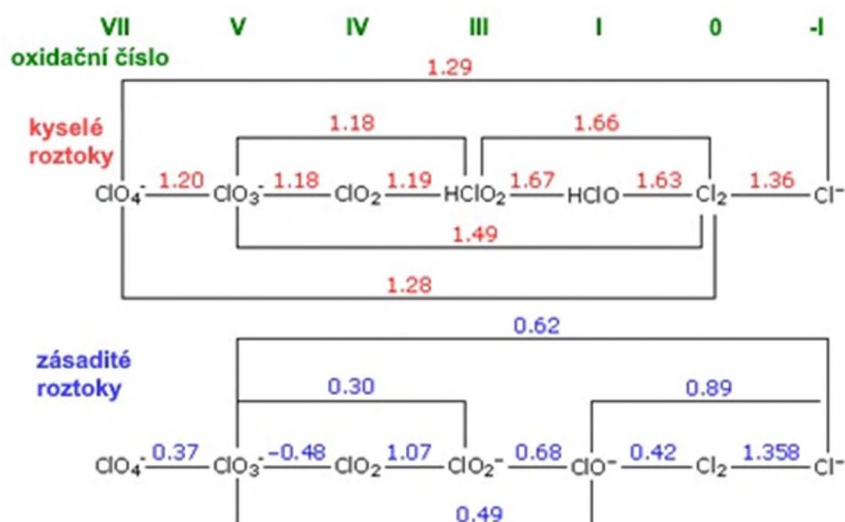
5.4 OXIDATIVNÍ PROCESY

V úpravnách vod se k desinfekci využívá chlor, oxid chloričitý nebo ozon. Jedná se o látky s oxidační schopností, a tak se jejich reaktivita projevuje i u některých endokrinních disruptorů, všechny tři jsou silné elektrofilu, které reagují s organickými sloučeninami podobně.

5.4.1 Chlorace

Chlorace je běžně využívaný způsob desinfekce a slouží také k odstranění anorganických iontů jako například Fe^{2+} , Mn^{2+} a S^{2-} . V přítomnosti amonných iontů dochází ke vzniku chloraminu, který má nižší reaktivitu než čistý chlor. Tento jev je třeba brát v patřnosti v čistírnách odpadních vod, kde je vznik amoniaku naprosto běžný (Snyder et al. 2003).

V tabulce níže jsou uvedeny standardní redukční potenciály různých částic obsahujících chlor. Čím je E^0 větší, tím má částice silnější oxidační schopnost.



Obrázek 5: Standardní redukční potenciál částic obsahujících chlor (Bard et al. 1985).

5.4.2 Ozonizace

Ozonizace se při úpravě vody využívá zároveň jako desinfekční a oxidační činidlo. Během ozonizace k přeměně endokrinních disruptorů přispívá jak molekula O_3 , tak radikál $\text{OH}^\bullet$. Ozon je selektivní elektrofil, který reaguje s aminy, fenoly a dvojnými vazbami na alifatickém řetězci, zatímco $\text{OH}^\bullet$ reaguje méně selektivně (Snyder et al. 2003). Výroba ozonu je energeticky náročný proces, což zvyšuje náročnost implementace. Oproti konvenčním způsobům čištění zvyšuje energetickou náročnost o 40–50 % a je zde výrazné riziko vzniku vedlejších nežádoucích produktů. Nicméně jeho schopnosti odstranit endokrinní disruptory se pohybuje mezi 90–100 % (Ahmed et al. 2017a).

5.5 VYUŽITÍ ULTRAFIALOVÉHO ZÁŘENÍ

Ultrafialové lampy se běžně využívají k mikrobiální desinfekci, nicméně je možné využít i k přeměně některých endokrinních disruptorů. Při tomto postupu se využívá přítomnosti chromoforů u některých sloučenin, což vede k adsorpci záření v ultrafialovém spektru. Při běžné desinfekci vody je však dávka záření pro tento účel nedostatečná. Dávka by byla třeba výrazně vyšší a z tohoto důvodu se využití ultrafialového záření k odstraňování endokrinních disruptorů nejeví jako ekonomicky výhodné (Snyder et al. 2003).

5.6 VYUŽITÍ ULTRAZVUKU

Využití ultrazvuku k odstranění endokrinních disruptorů je založeno na rozkladu vody pomocí ultrazvuku, při kterém vzniká H_2O_2 , $\text{OOH}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{OH}_2\cdot$ a $\text{H}\cdot$. Tyto částice vznikají díky rozpadu bublin ve vodě způsobeném vysokým tlakem a teplotou při průchodu ultrazvukových vln. Tato metoda má několik výhod – ekologická čistota se vznikem zanedbatelného, nebo žádného množství vedlejších produktů, bezpečnost, energetická nenáročnost. Nevýhodou však je fakt, že nejvyšší účinnost vykazuje při pH 3, což je v běžném procesu čištění vod nedosažitelné (Chu et al. 2017).

5.7 TECHNOLOGIE AKTIVOVANÉHO KALU

Technologie odstraňování polutantů z odpadních vod pomocí aktivovaného kalu je nejrozšířenějším procesem na světě. Největší množství čistíren odpadních vod využívá tuto metodu. Spočívá v odstraňování kontaminantů pomocí bakterií a prvoků, které se množí a které dokáží rozložit organické látky na oxid uhličitý, vodu a další anorganické sloučeniny. Má podstatně nižší pořizovací náklady než pokročilé oxidační procesy, avšak v případě některých konkrétních endokrinních disruptorů vykazuje stejnou účinnost. To se týká například testosteronu, bisfenolu a či oktylfenolu u kterých se pohybuje účinnost mezi 75 a 100 %. Díky jejich struktuře a schopnosti biotransformace je mohou mikroorganismy snadno rozkládat (Ahmed et al. 2017a).

Některé sloučeniny jsou přímo rozloženy, jak je popsáno výše. Některé jsou však pouze masou aktivovaného kalu pohlceny a dojde tak k jejich usazení na dně usazování nádrže. Faktory, které toto ovlivňují, jsou například teplota, doba působení, složení mikrobiální populace a vlastnosti konkrétní sloučeniny. Protože je vzniklý aktivovaný kal po vysušení často dále využíván v zemědělství jako hnojivo, mohou se tak dostat zpět do prostředí, půdy a vody (Ahmed et al. 2017a). V případě České Republiky musí být dle vyhlášky Ministerstva životního prostředí č. 382/2001 Sb. kaly před aplikací na zemědělskou půdu testovány na přítomnost některých kontaminantů. I v případě, že kal splňuje daná kritéria, může obsahovat mikropolutanty.

5.8 MEMBRÁNOVÁ FILTRACE A REVERZNÍ OSMÓZA

Membrána je filtrační médium, které lze charakterizovat jako tenkou polopropustnou separační bariéru oddělující dvě různé fáze a působící jako selektivní překážka látkového přenosu (Kožíšek 2010). Voda přitékající na membránu z části touto membránou prochází a z části je membránou zachycena a odtéká do odpadu.

Čím jsou póry membrány menší, tím je větší odpadní část. To je způsobeno tím, že voda prochází menšími póry při zachování stejného tlaku hůře. Membrány jsou zpravidla vyrobeny z organických látek jako například polyethylenu a polypropylenu, nebo z anorganických materiálů jako jsou oxidy, nitridy a karbidy kovů. Nevýhodou membrán je průběžná tvorba vrstvy zadržených částic a mikroorganismů na povrchu membrány. Probíhá zde také adsorpce organických látek a srážení některých uhličitánů a oxidů. Díky tomuto zanášení membrány klesá její propustnost a tím také výkon. Toto zanášení je z části vratné, a tak zpětným promýváním může být propustnost obnovena. Pokud jsou však zaneseny samotné póry, bývá to proces nevratný, případně vyžadující odstávku a razantní chemické čištění. Druhým rizikem využití membrán je možnost perforace kvůli vysokému namáhání a tím průchodu nevyčištěné vody (Kožíšek 2010; Ahmed et al. 2017a).

Membrána	Velikost pórů	Provozní tlak	Použití
Mikrofiltrace	50–10 ⁴ nm	5-500 kPa	odstranění menších částic a mikroorganismů farmaceutický průmysl úprava vody
Ultrafiltrace	5–100 nm	0,5–1 MPa	úprava znečištěné vody sterilní filtrace vody zotavování produktů
Nanofiltrace	1–10 nm	1–4 MPa	odsolování vody odstranění mikropolutantů separace znečištění
Reverzní osmóza	Bez pórů	Více než 5 MPa	výroba pitné vody obecní ČOV odsolování mořské vody

Tabulka 6: Dělení membránových procesů (Silva et al. 2015).

Mikrofiltrace se týká membrán s největší velikostí pórů. Může být použita pro filtrování částic v suspenzi, odstranění velké koloidy, bakterie a organické sloučeniny. Hlavní separační mechanismus membránových systémů mikrofiltrace je fyzické prosévání rozpuštěných látek větších než velikost pórů membrány. Tento typ membrán se také používá jako předúprava pro nanofiltraci a reverzní osmózu (Silva et al. 2015).

Ultrafiltrační membrány umožňují separaci koloidů až do velikosti 0,1 μm . Ultrafiltrace je také běžně používána jako předúprava pro nanofiltraci a reverzní osmózu. Mikrofiltrační a ultrafiltrační systémy jsou doporučovány, pro případy, kdy existují omezení na prostor, nebo když má napájecí voda proměnlivou kvalitu (Silva et al. 2015).

V případě nanofiltrace se jedná o takovou třídu membrán, která umožňuje odstranění molekul s velikostí v řádu už od 1 nm. Nanofiltrační membrány se obvykle používají ke změkčování vody, oddělování produktů a odsolování (Silva et al. 2015).

Reverzní osmóza se vyznačuje vysokým provozním tlakem, je široce používána v separaci rozpuštěných solí a iontů s nízkou molekulovou hmotností (<200 g/mol). Membránové systémy reverzní osmózy se aplikují od odsolování mořské vody pro pitné účely až po výrobu velmi čisté vody (Silva et al. 2015).

5.9 KOŘENOVÉ ČISTÍRNY

V případě kořenových čistíren odpadních vod se jedná o uměle vytvořený systém, který má kopírovat přírodní procesy v lépe kontrolovaných podmínkách. Vyčištění vody dochází kombinací biologických (biodegradace), fyzikálně-chemických (adsorpce) a chemických (oxidace) interakcí mezi rostlinami, substrátem a půdou. Některé endokrinní disruptory jsou odstraňovány s vysokou účinností, a to především estrogény, bisfenol a ftaláty. Kořenové čistírny mohou být snadno využity v případě místních či lokálních čistíren, avšak pro rozsáhlé komunální čistírny se nejedná o vhodnou technologii především s ohledem na velikost (Liu et al. 2009a).

6 VÝSKYT A ODSTRANĚNÍ ENDOKRINNÍCH DISRUPTORŮ V PRAXI

Různé látky spadající do skupiny endokrinních disruptorů byly v odpadních i pitných vodách nalezeny v různých částech světa. Schopnost odstraňovat tyto látky se liší velice výrazně v závislosti na konkrétních látkách, podmínkách čištění odpadních vod a také na používané technologii (Snyder 2008). V této kapitole se budu věnovat některým konkrétním lokalitám a jejich vztahu k endokrinním disruptorům, a to jak z hlediska jejich výskytu (Velká jezera, Severní Amerika), tak způsobech jejich odstranění (Španělsko, Jižní Korea, Řecko). Velká část kapitoly je věnována situaci v České republice, konkrétně v povodí řeky Sázavy.

6.1 VELKÁ JEZERA, SEVERNÍ AMERIKA

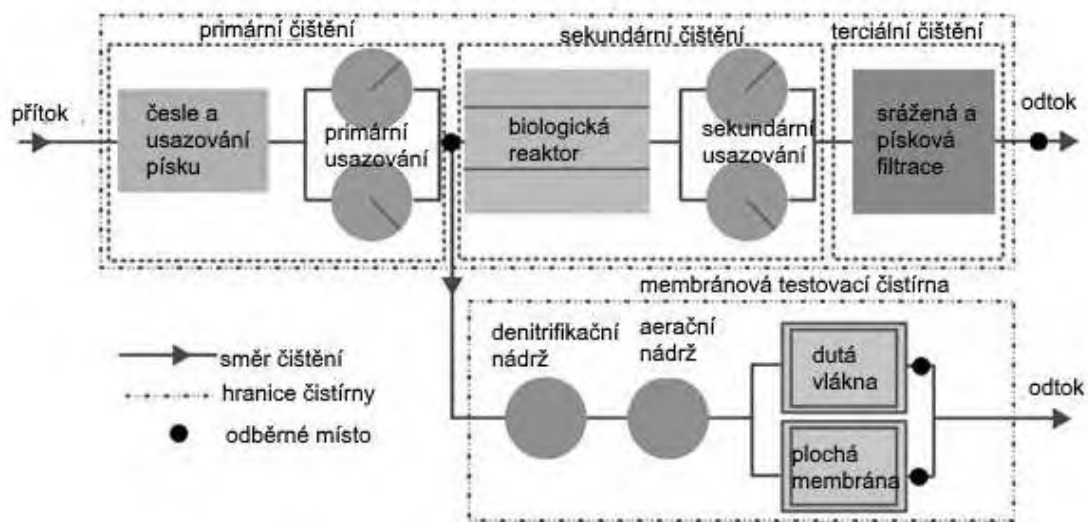
Velká jezera obsahují 84 % pitné vody v celé Severní Americe, a tak představují klíčovou lokalitu hodnou zvýšené péče. V letech 2009 a 2010 byla provedena studie zjišťující obsah 54 cizorodých látek s potenciálně škodlivými účinky (Blair et al. 2013). Měření byla provedena jak ve vzorcích odebraných na hladině, tak i v sedimentech na dně, a to v různých časech. Ke stanovení hodnot obsahu měřených látek bylo využito vysokotlaké kapalinové chromatografie v kombinaci s hmotnostní spektrometrií (Blair et al. 2013).

Ve vzorcích odebraných na hladině v 6 různých dnech bylo nalezeno 38 z 54 sloučenin. Nejvíce zastoupeným léčivem byl metmorfin, který byl zároveň ve všech vzorcích zastoupen ve vyšší než přípustné koncentraci. Mediánová hodnota byla vyšší než 100 ng/l, přičemž tato hodnota se téměř nelišila bez ohledu na přesné místo odběru vzorku, což naznačuje, že se nejedná pouze o nějakou místní anomálii. Další látky, které vykazovaly podobné hodnoty jako metmorfin byly: kofein, paraxanthin, sulfamethoxazol a triclosan. Tyto látky však nebyly pravidelně nalezeny v hodnotách nad detekčním limitem, což je připisováno vhodné metodě čištění odpadních vod v této oblasti, která zahrnuje adsorpci, biodegradaci a chlorování (Blair et al. 2013; 2013).

V případě vzorků odebraných ze dna bylo identifikováno 30 z 54 sloučenin. Nejvíce byl zastoupen azithromycin, clarithromycin, diphenhydramin, metmorfin, triclosan a triclocarban (Blair et al. 2013).

6.2 ALICANTE, ŠPANĚLSKO

V čistírně odpadních vod ve městě Alicante provedli srovnání, mezi konvenční metodou čištění odpadních vod a dvěma různými membránami (Cases et al. 2011a). Schéma čistícího procesu je v obrázku níže.



Obrázek 5: Schéma čistírny odpadních vod v Alivante (Cases et al. 2011a)

V této studii se soustředili na schopnost odstranit následující skupiny kontaminantů: alkylfenoly, nonylfenoly, ftaláty, bisfenol a a přírodní estrogyeny. Voda na přítoku pocházela z komunální kanalizace a na začátku prošla primárním čištěním, které bylo společné pro všechny tři procesy. Jednalo se o česle, usazování písku, odstranění tuků a primární sedimentaci. Poté byla většina vody přečerpána do biologického reaktoru a následně byl kal usazován na dně tanku. Posledním krokem bylo terciální čištění spočívající ve srážení a následné pískové filtraci. Membránový čistící proces byl rozdělen do dvou podprocesů, které se lišily v odlišné membránové technologii. Jedna využívala technologii dutých vláken a druhá ploché membrány. Před samotným průchodem skrze membránu byla voda nejprve prohnána přes denitrifikační nádrž a okysličovací nádrž. Vzorky byly odebírány na výstupu z primárního čištění a po výstupu z jednotlivých procesů. Byly odebírány v týdenní frekvenci mezi říjnem 2009 a lednem 2010 (Cases et al. 2011a).

Schopnost odstranit 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)fenol a bisfenol a byla velice podobná u všech sledovaných procesů. V případě diethylftalátu, dibutylftalátu a benzylbutylftalátu vykazovaly membránové procesy vyšší účinnost. Na druhou stranu vykazovaly nižší účinnost v případě bis-(2-ethylhexyl)ftalátu, což je způsobeno jejich

vyšší odolností vůči biodegradaci. Mezi oběma membránovými procesy nebyly zaznamenány výraznější rozdíly (Cases et al. 2011a).

6.3 ULSAN, JIŽNÍ KOREA

Také v Jižní Koreji byla provedena studie na téma odstraňování mikropolutantů z odpadních vod (Behera et al. 2011). Byl vybrán Ulsan, který je s počtem 1,1 milionu obyvatel největší průmyslové město v Jižní Koreji a nacházející se v jihovýchodní části země. V tomto městě je šest čistíren komunálních odpadních vod, které v některých případech fungují také jako čistírny průmyslových odpadních vod. Tyto čistírny nebyly původně stavěny s cílem odstraňovat chemické sloučeniny. V rámci této studie byla zjišťována přítomnost 20 různých antibiotik, hormonů a dalších léčiv v pěti čistírnách odpadních vod. Vzorky pro analýzu byly odebírány v září 2008. Všechny čistírny odpadních vod se skládají z primární filtrace pevných částí a biologického reaktoru s aktivovaným kalem. Extrakce probíhala automatizovanou extrakcí na pevné fázi a analyzovány hmotnostní spektrometrií (Behera et al. 2011).

Jak je vidět v tabulce níže, koncentrace obsahu mikropolutantů byla snížena.

	Vstup [ng/l]			Výstup [ng/l]			Účinnost (%)
	Maximum	Minimum	Průměr	Maximum	Minimum	Průměr	
Acetaminophen	10234	3540	7460	27	0	10	100 %
Diclofenac	243	59	131	49	13	24	81 %
Ibuprofen	2853	1599	2265	75	15	40	98 %
Ketoprofen	286	81	202	37	0	12	94 %
Naproxen	5033	1360	2584	166	37	111	96 %
Carbamazepine	127	43	72	74	40	55	23 %
Clofibric acid	65	0	28	6	0	2	94 %
Gemfibrozil	318	101	222	26	9	17	92 %
Caffeine	3217	1608	2349	60	0	18	99 %
Atenolol	11239	5113	7801	5911	261	2772	65 %
Metoprolol	6	2	4	3	3	3	23 %
Triclosan	785	247	547	149	79	112	80 %
Sulfamethazine	343	0	132	408	0	114	13 %
Sulfamethoxazole	216	79	120	162	20	57	52 %
Trimethoprim	277	101	205	154	13	63	69 %
Estrone	70	32	47	24	0	6	87 %
Estriol	802	125	415	0	0	0	100 %
Estradiol	4	0	4	0	0	0	100 %

Tabulka 7: Účinnost čistíren v Ulsanu (Behera et al. 2011).

6.4 VOLOS, ŘECKO

V čistírně odpadních vod ve městě Volos, obdobně jako v ostatních čistírnách v Řecku probíhá čištění odpadních vod ve dvou fázích. Jedná se o primární čištění (odstranění mechanických kontaminantů) a sekundární čištění pomocí aktivovaného kalu a následného srážení a usazování, přičemž byly tyto procesy navrhovány za účelem odstranění dusíku a fosforu, a ne endokrinních disruptorů a jim podobných látek (Papageorgiou et al. 2016). Cílem tohoto výzkumu bylo vyhodnotit sezónní výkyvy výskytu těchto látek, srovnat tyto hodnoty s dalšími oblastmi a vyhodnotit případná rizika s tím spojená (Papageorgiou et al. 2016). Město Volos má zhruba 145 000 obyvatel a jedná se o pobřežní město s přístavem.

Proces v této konkrétní čistírně odpadních vod je následující: průchod česlemi a usazování pevných částí, následně primární sedimentace s využitím přídavku FeClSO_4 . Sekundárním procesem je aktivovaný kal, který je přečerpáván do čtyř provzdušňovacích nádrží. Celkový retenční čas je 3 až 5 hodin. Poté sekundární proces pokračuje sedimentací. Po průchodu čistírnou je voda vypouštěna přímo do Pagasetického zálivu (Papageorgiou et al. 2016).

Vzorky byly odebírány v letech 2013 a 2014 ve všech čtyřech ročních obdobích, a to vždy po dobu šesti po sobě následujících dní. Odebrané vzorky byly testovány na přítomnost 55 různých kontaminantů včetně analgetik, zpomalovačů hoření, antibiotik, steroidů a dalších léčiv. Obecně vzato bylo prokázáno, že tato čistírna odpadních vod není schopná dostatečně účinně odstranit naprostou většinu kontaminantů. Jednou z možných cest ke zvýšení účinnosti bylo navrženo zvýšení doby vystavení aktivovanému kalu na hodnoty vyšší než 5 hodin (Papageorgiou et al. 2016).

7 ANALÝZA SITUACE V ČESKÉ REPUBLICE

Situace z hlediska kontaminace vod v České republice je monitorována státními podniky Povodí, tj. Povodí Vltavy, s. p., Povodí Ohře, s. p., Povodí Labe, s. p., Povodí Odry, s. p. a Povodí Moravy, s. p., dále Výzkumným ústavem vodohospodářským T. G. Masaryka a Českým hydrometeorologickým ústavem. V této kapitole budu vycházet převážně ze zprávy České republiky z roku 2005, která vznikla pro Ministerstvo životního prostředí v únoru 2005 v reakci na Směrnici 2000/60/ES Evropského Parlamentu a Rady. Jedná se o dokument, který komplexně zhodnocuje situaci z hlediska vod na území České republiky.

7.1 PESTICIDY VE VODÁCH

V letech 2013–2016 byla analýze podrobena data z vodárenských zdrojů. V roce 2013 byl v 74 % případech z 39 odebraných vzorcích nalezen pesticid, přičemž v 54 % případech byl překročen limit 0,1 µg/l a v 41 % případech překročen limit 0,5 µg/l pro sumu pesticidů. V roce 2016 byl nalezen alespoň jeden pesticid v 72 % z 46 případů, v 52 % případů byl překročen limit 0,1 µg/l a v 28 % případech překročen limit 0,5 µg/l pro sumu pesticidů (maximální naměřená hodnota je 3 696 µg/l. (Kodeš 2017). Z těchto údajů vyplývá, že se pesticidy objevují v obdobných hodnotách jak v roce 2013, tak v roce 2016. Nejvíce a nejčastěji zastoupenými pesticidy jsou chloridazon (využívá se jako herbicid na cukrovou a krmnou řepu) a alachlor (využívá se jako herbicid na řepku olejku, kukuřici a slunečnici) (Kodeš 2017).

7.1.1 Povrchové vody

Území České republiky spadá do tří povodí, kterými jsou Dunaj, Labe, Odra, přičemž v některých případech jsou mezi těmito územími z hlediska obsahu látek znatelné rozdíly. Povodí Labe má rozlohu 49 937 km², což činí 63,3% území České republiky, povodí Dunaje má rozlohu 21 681 km², což činí 27,5 % a povodí Odry má rozlohu 7 248 km², což činí 9,2 % (MZE 2019).

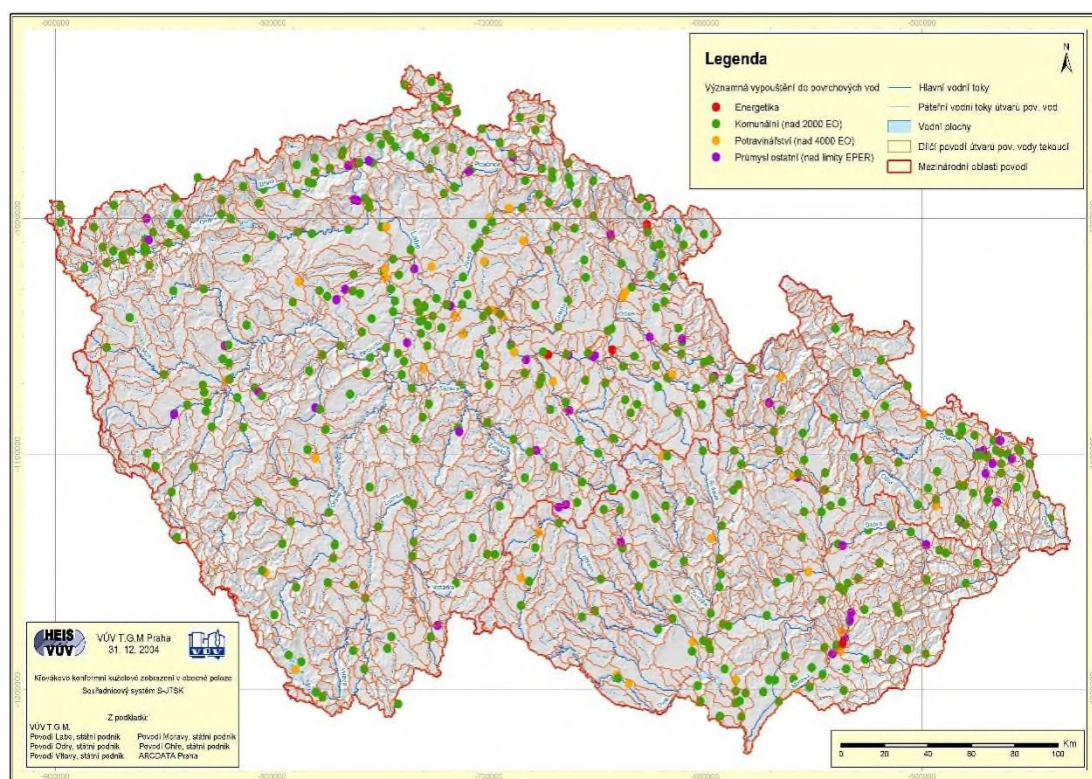
Údaje v Tabulce 7 byly získány součtem množství látky vypouštěné z bodových zdrojů znečištění (odpadní vody z komunálních zdrojů, potravinářského průmyslu a dalších průmyslových podniků) a odhadovaným množstvím vstupu látek z plošných zdrojů znečištění. Údaje o bodových zdrojích znečištění vychází z Evidence vypouštění do povrchových vod vedené podle národní legislativy, Registru komunálních bodových zdrojů znečištění a Registru průmyslových bodů znečištění.

Tyto hodnoty jsou z let 2002 a 2003. Z výše uvedeného je patrné, že se jedná o velice zjednodušený postup, který zdaleka neodráží skutečnost, nicméně přesnější údaje nejsou k dispozici.

CAS-No.	název látky/skupiny látek	jednotky	Dunaj	Labe	Odra
118-74-1	hexachlorbenzen	kg/rok	0,00	2,12	0,00
87-68-3	hexachlorbutadien	kg/rok	0,00	0,12	0,00
7439-92-1	olovo a jeho sloučeniny	kg/rok	145,08	4 980,96	818,99
91-20-3	naftalen	kg/rok	0,00	9,89	0,00
7440-43-9	kadmium a jeho sloučeniny	kg/rok	78,04	375,74	134,23
87-86-5	pentachlorfenol	kg/rok	0,00	0,41	0,00
7439-97-6	rtuť a její sloučeniny	kg/rok	35,04	540,56	20,47
79-01-6	1,1,2-trichlorethen	kg/rok	0,08	57,82	4,10
107-06-2	1,2-dichlorethan	kg/rok	80,24	2 411,94	0,00
71-43-2	benzen	kg/rok	0,00	4 626,86	365,16
205-99-2	benzo(b)fluoranthén	kg/rok	0,00	0,05	0,00
75-09-2	dichlormetan	kg/rok	3,17	0,00	0,00
206-44-0	fluoranten	kg/rok	0,00	0,10	0,00
67-66-3	trichlormethan	kg/rok	10,92	1 382,66	0,94
56-23-5	tetrachlormethan	kg/rok	0,00	61,57	0,00
127-18-4	tetrachlorethen (PER)	kg/rok	0,08	74,27	6,72
7440-02-0	nikl a jeho sloučeniny	kg/rok	231,60	642,81	438,38
58-89-9	lindan (γ isomer HCH)	kg/rok	0,00	4,58	0,00
191-24-2	benzo(g,h,i)perylene	kg/rok	0,00	0,03	0,00
50-32-8	benzo(a)pyren	kg/rok	0,00	0,07	0,00
120-83-2	2,4-dichlorfenol	kg/rok	0,00	3,30	0,00
7429-90-5	hliník a jeho sloučeniny	kg/rok	98,65	314,20	217,89
7440-47-3	chrom a jeho sloučeniny	kg/rok	748,39	2 806,75	306,17
7440-50-8	měď a její sloučeniny	kg/rok	240,96	6 281,21	554,90
7440-66-6	zinek a jeho sloučeniny	kg/rok	793,86	137 283,76	10 795,40
108-88-3	toluen	kg/rok	1,25	12 091,06	0,30
7782-49-2	selen a jeho sloučeniny	kg/rok	7,74	317,74	51,19
7439-98-7	molybden a jeho sloučeniny	kg/rok	13,16	2,27	51,79
74-90-8	kyanidy	kg/rok	35,13	2 062,18	3 395,60
7440-48-4	kobalt a jeho sloučeniny	kg/rok	16,21	62,23	10,95
108-90-7	chlorbenzen	kg/rok	0,00	626,60	0,00
16984-48-8	fluoridy	kg/rok	16 459,97	66 871,66	533,75
108-95-2	fenol	kg/rok	101,31	17 361,99	95 426,40
7440-38-2	arsen a jeho sloučeniny	kg/rok	7,47	603,17	10,74
98-95-3	nitrobenzen	kg/rok	0,00	405,91	0,00

CAS-No.	název látky/skupiny látek	jednotky	Dunaj	Labe	Odra
7440-31-5	cín	kg/rok	68,73	35,49	0,32
16887-00-6	chloridy	kg/rok	1 879 448,30	17 593 677,00	6 753 471,80
1330-20-7	xyleny	kg/rok	0,00	5 236,01	0,00
7440-61-1	uran – veškerý	kg/rok	85,71	69,87	0,00

Tabulka 8: Relevantní látky a jejich vstup do povrchových vod (VÚV TGM 2005).



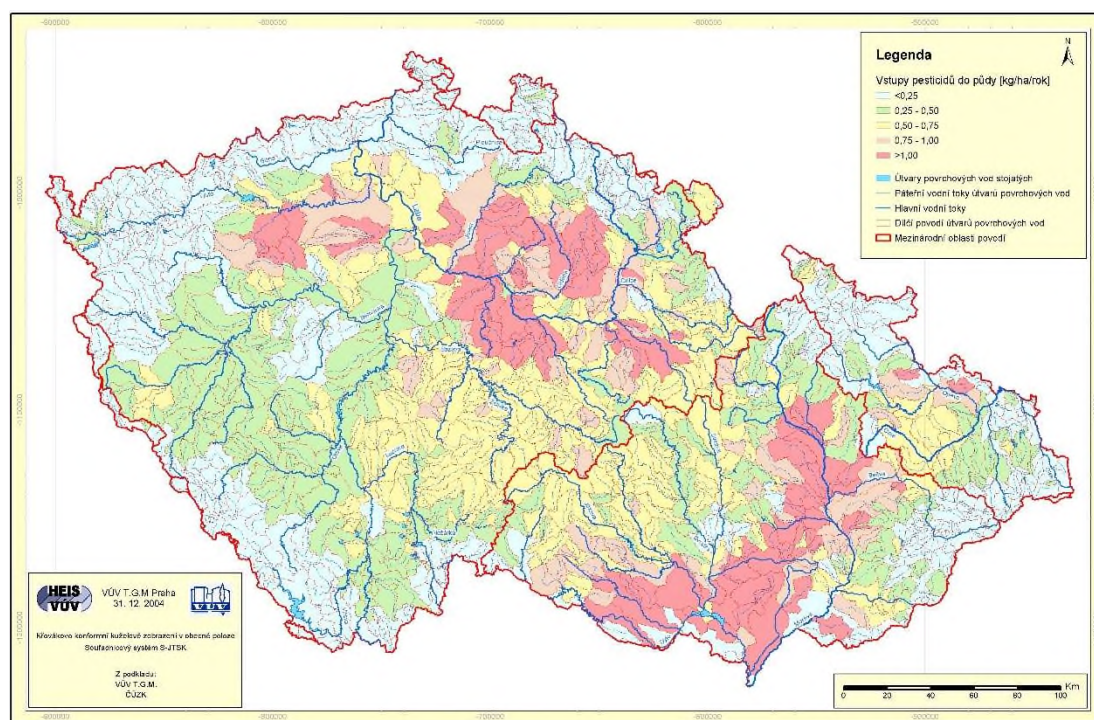
Obrázek 6: Významná vypouštění do povrchových vod z bodových zdrojů (více než 6 000 m³/rok nebo 500 m³/měsíc) (VÚV TGM 2005)

Z výše uvedené tabulky a mapy je možné vyčíst informaci o zastoupení kontaminantů vypouštěných do povrchových vod v Česku z bodových zdrojů. Do Labe, které má na území Česka největší plochu povodí, je dle údajů vypouštěno největší množství sledovaných kontaminantů. Zajímavé však je, že některé kontaminanty jsou vypouštěny pouze v některých povodích. Například hexachlorbenzen, hexachlorbutadien, naftalen, pentachlor fenol a řada dalších jsou vypouštěny pouze do Labe. Naopak dichlormetan se vyskytuje pouze v případě Dunaje. Tyto případy je možné připisovat konkrétním podnikům, které s nimi ve svém provozu pracují (VÚV TGM 2005).

Pro hodnocení plošných vlivů bylo využito množství atrazinu jako zástupce herbicidů. Atrazin je však v současné době v Evropské unii zakázán od 1. srpna 2005 na základě rozhodnutí Evropské komise č. 2004/248/EC.

Látka	zdroj	jednotky	Dunaj	Labe	Odra
pesticidy	zemědělství	kg/ha/rok	0,630	0,462	0,273

Tabulka 9: Aplikace látek v zemědělství (VÚV TGM 2005)

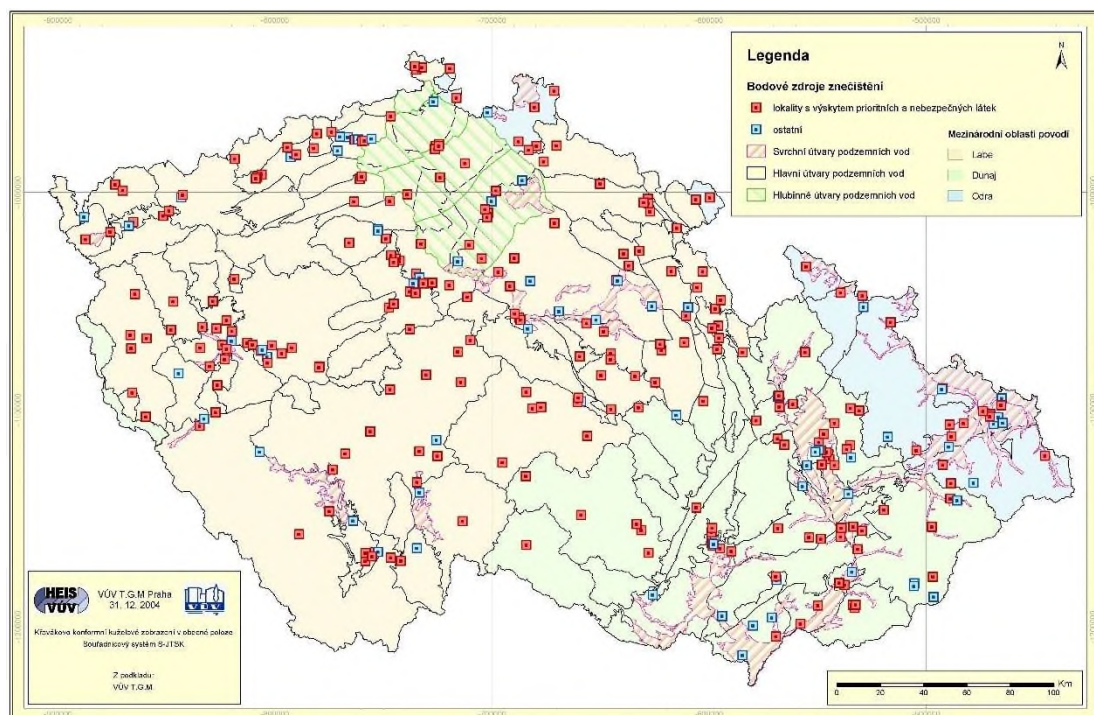


Obrázek 7: Vstupy sumy pesticidů do půdy vztahované na plochu povodí útvaru povrchových vod (VÚV TGM 2005)

Z mapy výše je vidět, které oblasti jsou nejvíce postiženy aplikací pesticidů. Jedná se o oblast hojně využívanou k pěstování plodin, které je nutné ošetřovat před škůdci. Konkrétně je to oblast hornomoravského a dolnomoravského úvalu, Podyjí, Polabí a Poohří.

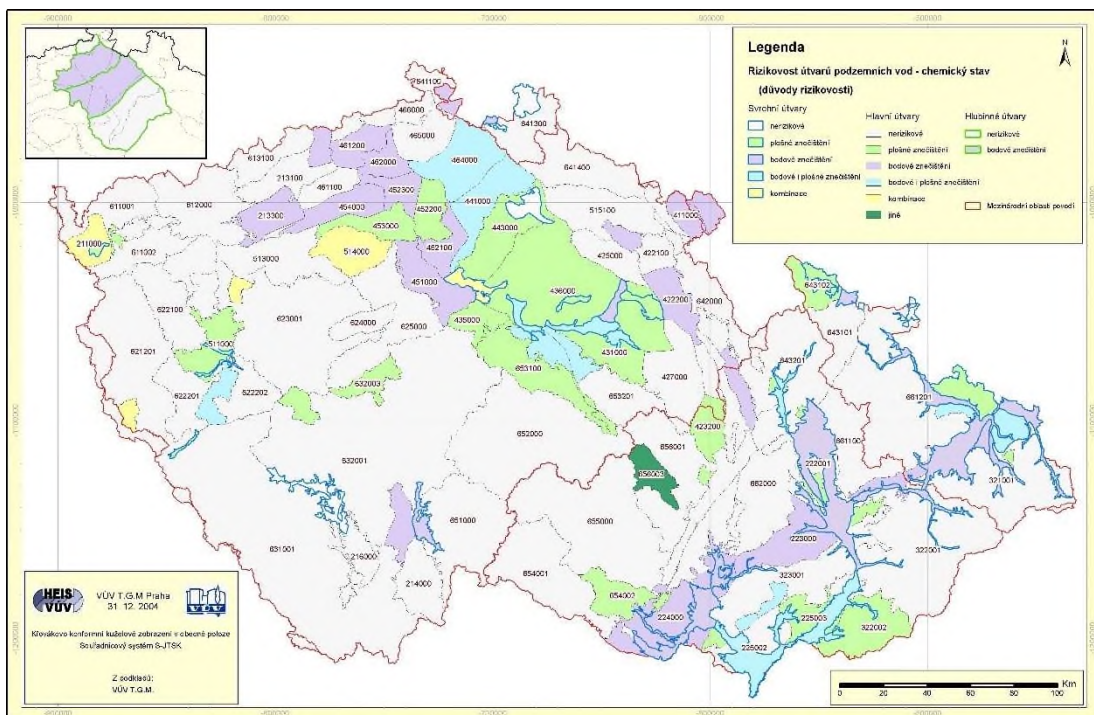
7.1.2 Podzemní vody

Pro hodnocení kvality podzemních vod byla zjišťována přítomnost prioritních a nebezpečných látek. V mapě níže jsou uvedeny lokality, kde byl potvrzen výskyt těchto látek a také byly identifikovány další lokality, kde nebyl průzkum proveden, ale jsou podezřelé. Je nutno podotknout, že tento seznam vychází z údajů z prosince 2002 a od té doby proběhly na řadě míst sanační práce. Lokalit tak může být méně. (VÚV TGM 2005).



Obrázek 8: Významné bodové znečištění útvarů podzemních vod (VÚV TGM 2005).

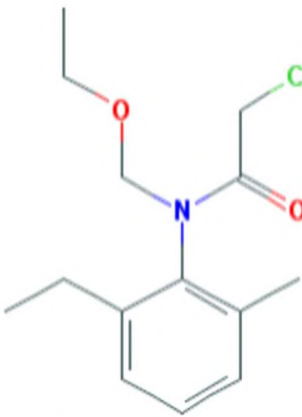
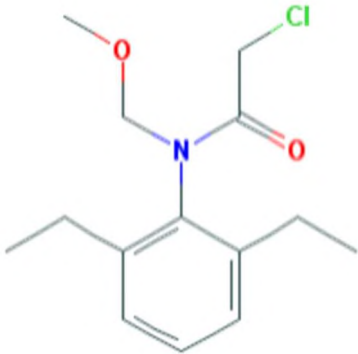
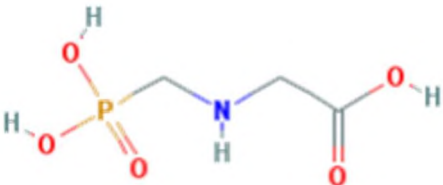
Celková rizikovost útvarů podzemních vod z hlediska chemického působení byla sestavena na základě plošného i bodového znečištění v kombinaci se zranitelností půdy a horninového prostředí. Z mapy vychází obdobné výsledky jako v případě povrchových vod, a to tedy znamená, že povrchové kontaminanty se dostávají i do vod podzemních. Opět se jedná převážně o zemědělsky hojně využívané oblasti.

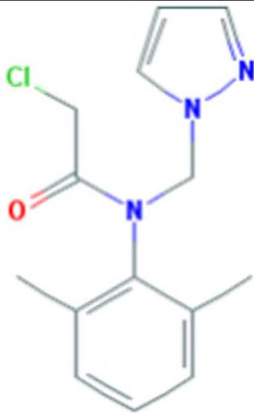
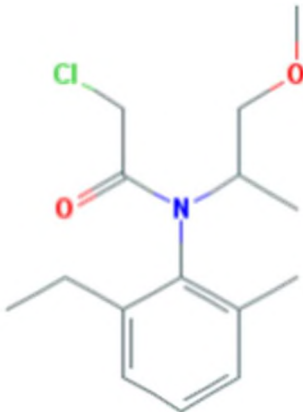
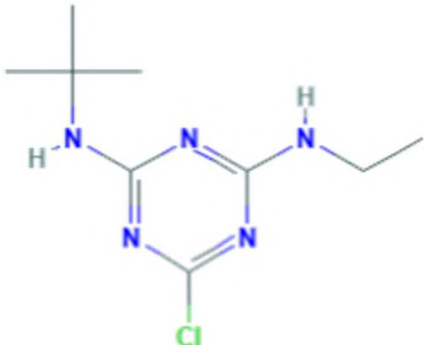


Obrázek 9: Rizikovost útvarů podzemních vod z hlediska chemického stavu (VÚV TGM 2005)

7.1.3 Analýza výskytu pesticidů v povodí řeky Sázavy

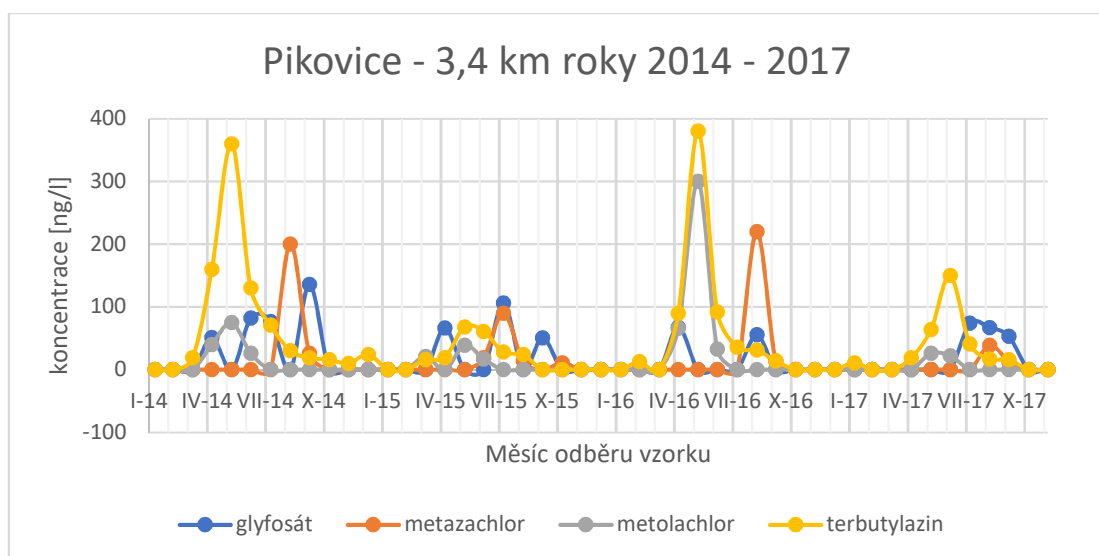
Povodí Vltavy, státní podnik sleduje výskyt některých pesticidů v pravidelných měsíčních intervalech. Pro potřeby této práce jsem vybral a zpracoval data šesti pesticidů (acetochlor, alachlor, glyfosát, metazachlor, metolachlor a terbutylazin) ze čtyř sledovaných profilů na řece Sázavě z období 2014-2017 (Tabulka 9). Acetochlor nebyl naměřen v ani jednom z odebraných vzorků, alachlor byl naměřen pouze v jednom vzorku. Tyto látky jsem proto do následné analýzy nezahrnul.

Název	Vzorec	Mez stanovení [ng/l]	Maximální naměřená koncentrace [ng/l]
acetochlor		<10	nenaměřen
alachlor		<5	9,3
glyfosát		<50	1050

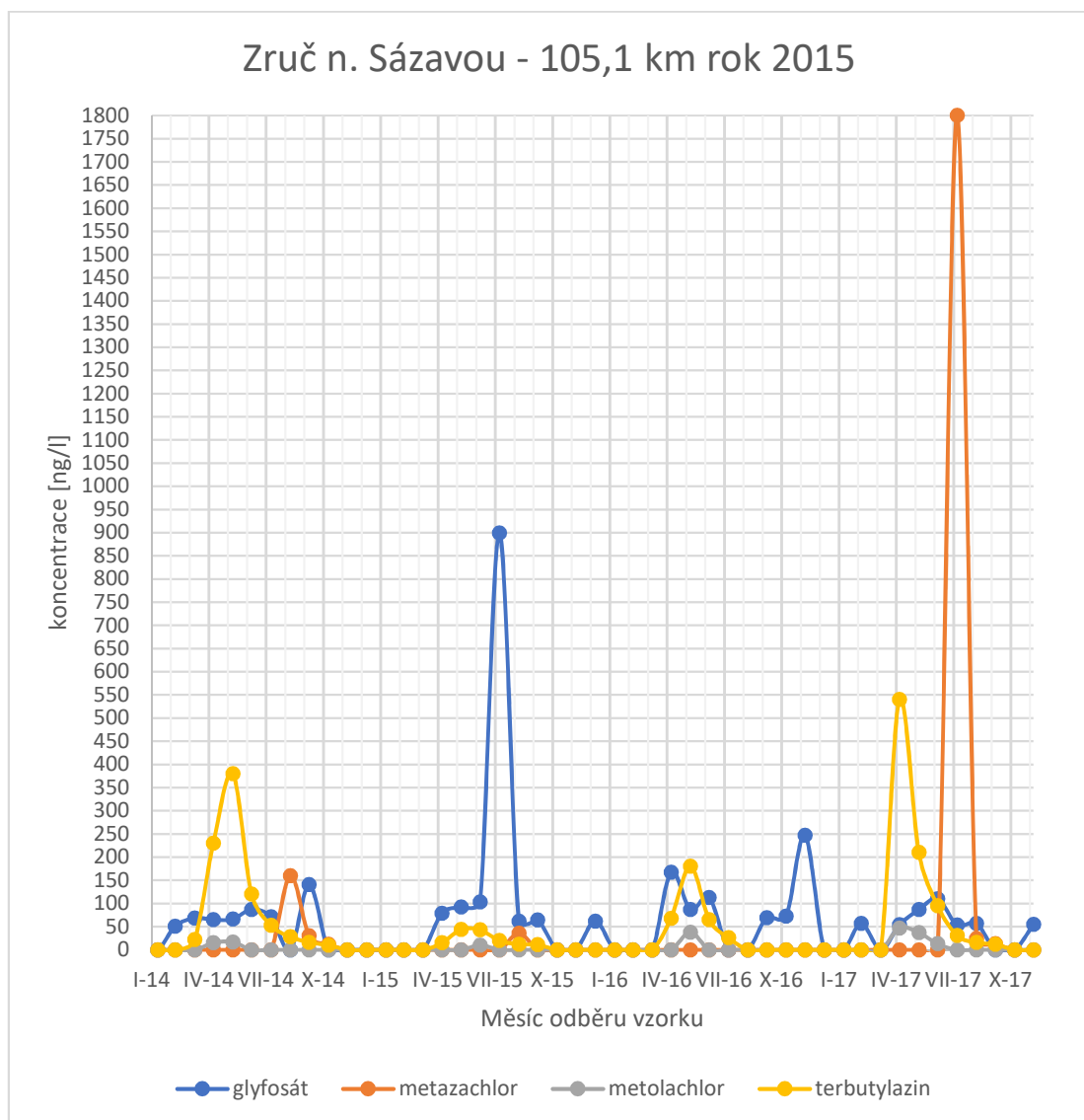
Název	Vzorec	Mez stanovení [ng/l]	Maximální naměřená koncentrace [ng/l]
metazachlor		<10	1800
metolachlor		<10	350
terbutylazin		<10	780

Tabulka 10: Pesticidy, jejichž koncentrace Povodí Sázavy sledovalo v letech 2014–2017.

Pro analýzu byly vybrány čtyři lokality: Pikovice (3,4 km), Sázava (54,8 km), Zruč nad Sázavou (105,1) a Havlíčkův Brod (164,5 km). Ve všech lokalitách bylo v roce 2015 prováděno měření každý měsíc. V lokalitách Pikovice a Zruč nad Sázavou bylo měření prováděno každý měsíc v letech 2014–2017. V řadě měsíců však byly hodnoty pod mezí stanovení, a tak jsou v grafu vyneseny jako nulové hodnoty.

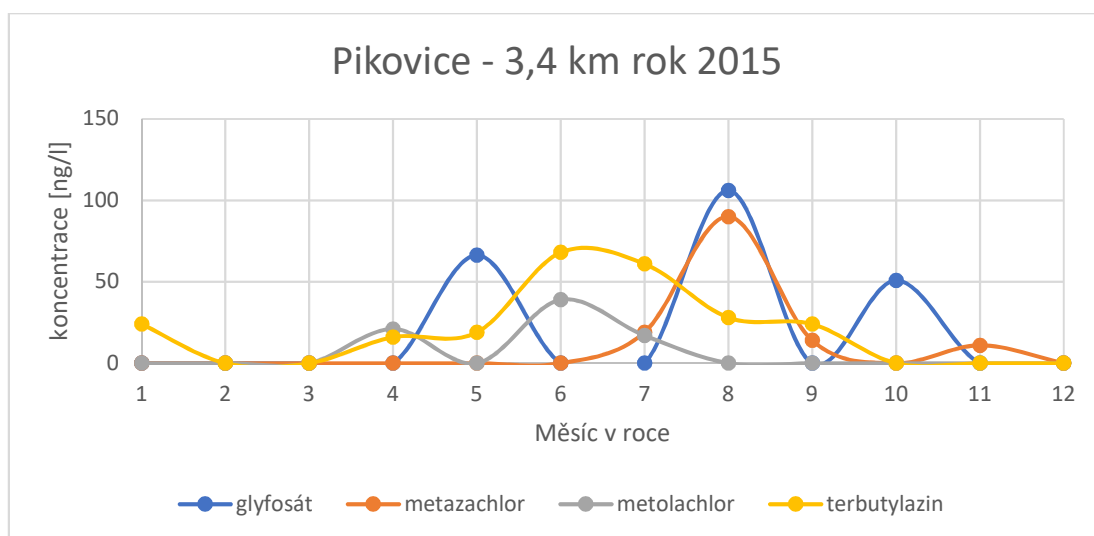


Obrázek 9: Výskyt pesticidů Pikovice v letech 2014–2017.

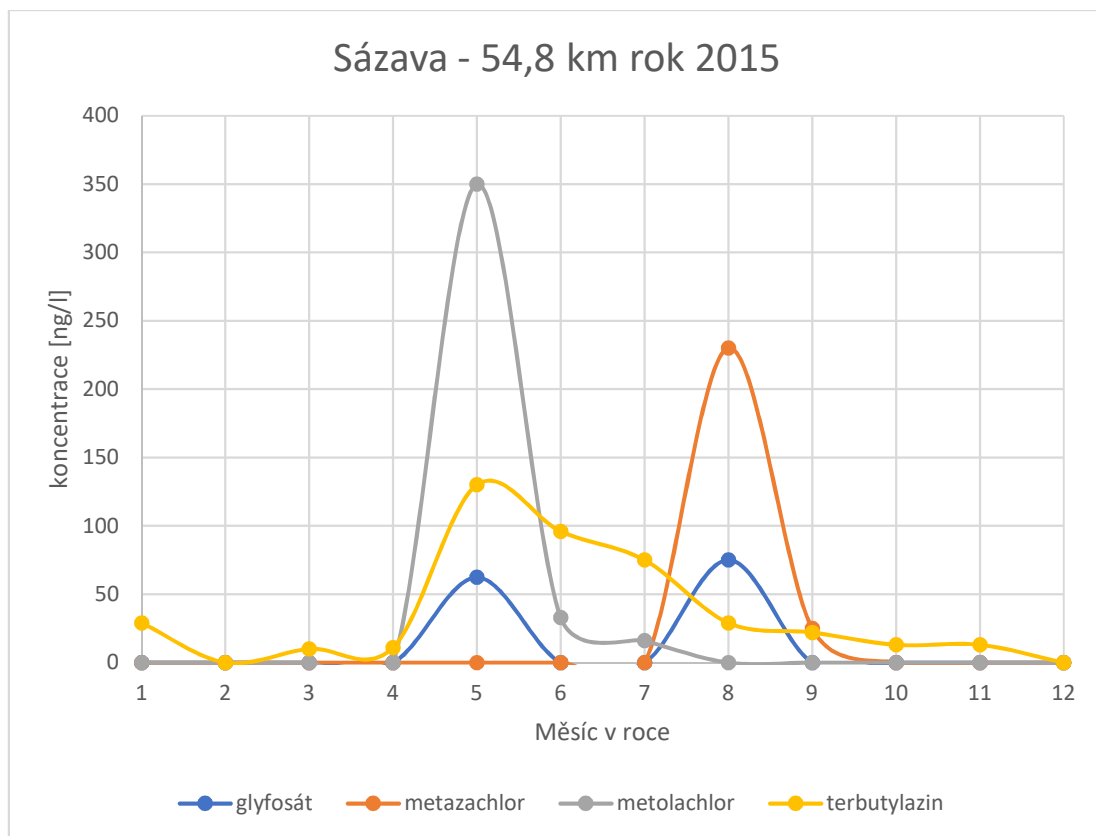


Obrázek 10: Výskyt pesticidů Zruč nad Sázavou v letech 2014–2017.

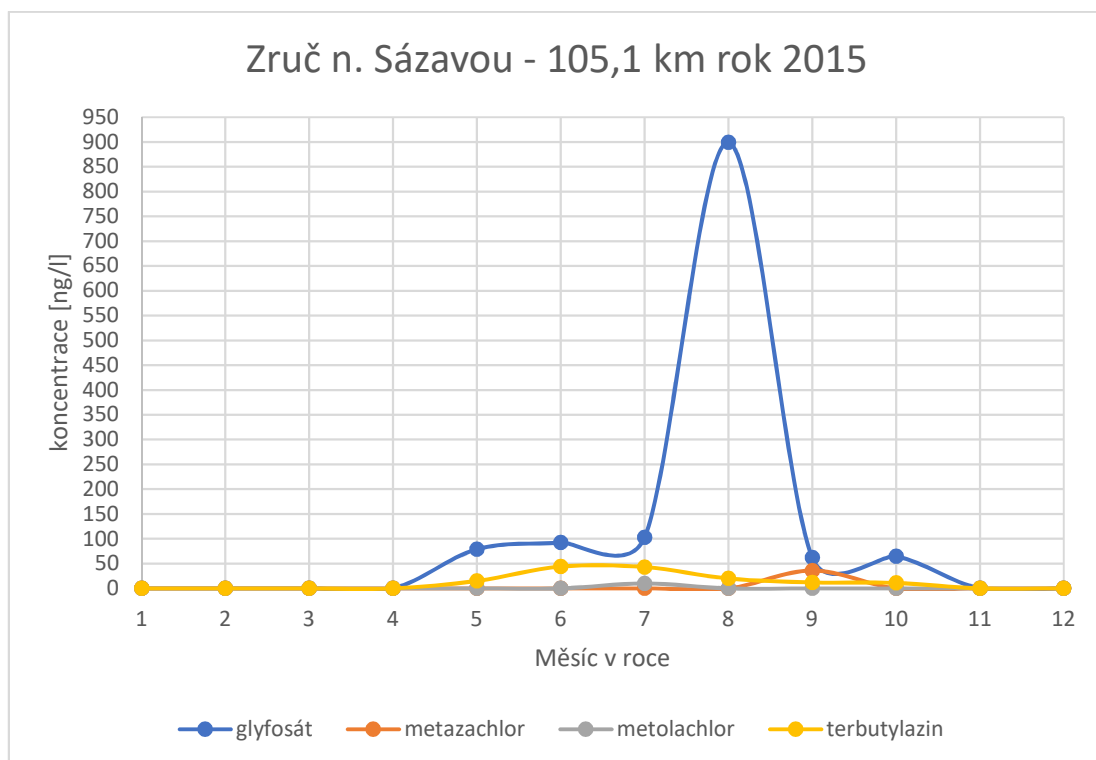
Z grafů 9 a 10 je možné vypořádat periodicitu výskytu pesticidů ve vodě. Tato perioda se v naprosté většině kryje s vegetačním obdobím rostlin, což je pro využití pesticidů charakteristické. V obdobích duben až říjen jsou hodnoty vyšší (měřitelné) a v ostatních měsících jsou většinou pod mezí měřitelnosti. V případě Pikovic je zde zajímavá dvouletá perioda ve využití terbutylazinu a metazochloru (roky 2014 a 2016), ve kterých byly naměřené hodnoty znatelně vyšší než v ostatních letech. Naopak glyfosát a metolachlor mají hodnoty ve všech sledovaných letech v případě Pikovic podobný (s výjimkou metachloru v roce 2016). V případě Zruče nad Sázavou jsou zde v letech 2014, 2015 a 2017 patrné extrémní hodnoty glyfosátu, terbutylazinu a metazochloru. To může mít několik vysvětlení. Může se jednat o chybu měření či odebrání vzorku, dále mohly být v okolí tyto pesticidy aplikovány bezprostředně před odebráním vzorku, mohlo být po dešti, kdy byly vyplaveny z polí, nebo mohlo dojít k nějakému úniku do řeky.



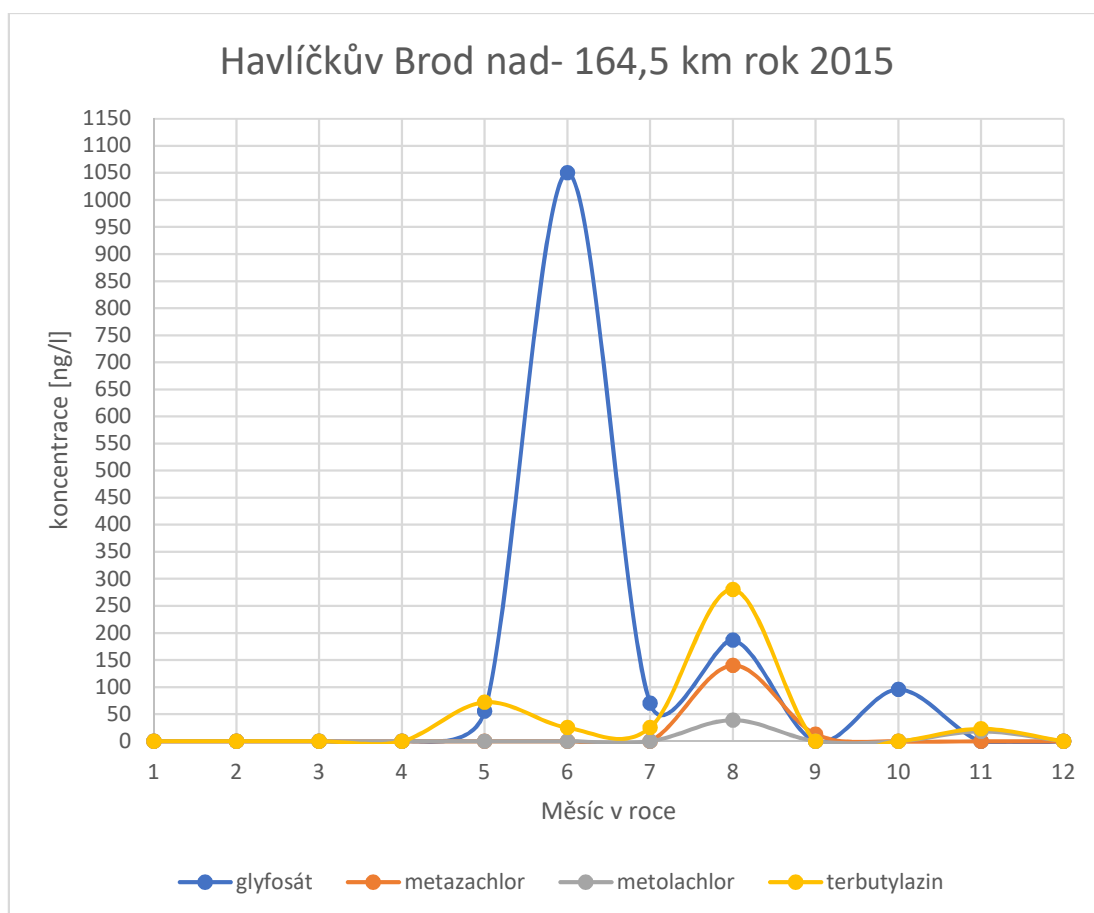
Obrázek 11: Výskyt pesticidů v Pikovicích 2015.



Obrázek 12: Výskyt pesticidů v Sázavě 2015.



Obrázek 13: Výskyt pesticidů ve Zručí nad Sázavou 2015.



Obrázek 14: Výskyt pesticidů v Havlíčkově Brodu 2015.

Z grafů 11–14 je patrné, že výskyt pesticidů ve všech sledovaných lokalitách se opět kryje s vegetačním obdobím rostlin. Pesticidem s nečastějším výskytem je glyphosát, avšak v případě Sázavy jsou také patrné vysoké hodnoty metolachloru a metazachloru.

Z důvodu dlouhé periody mezi jednotlivými měřeními a faktorem průtoku, který koncentraci může velice ovlivnit, není možné vyvodit relevantní závěry ohledně možné odbouratelnosti pesticidů. Pro získání dat s vyšší vypovídající hodnotou by bylo vhodné alespoň v některých obdobích měřit koncentraci například v denním intervalu. Toto je však finančně i organizačně náročné.

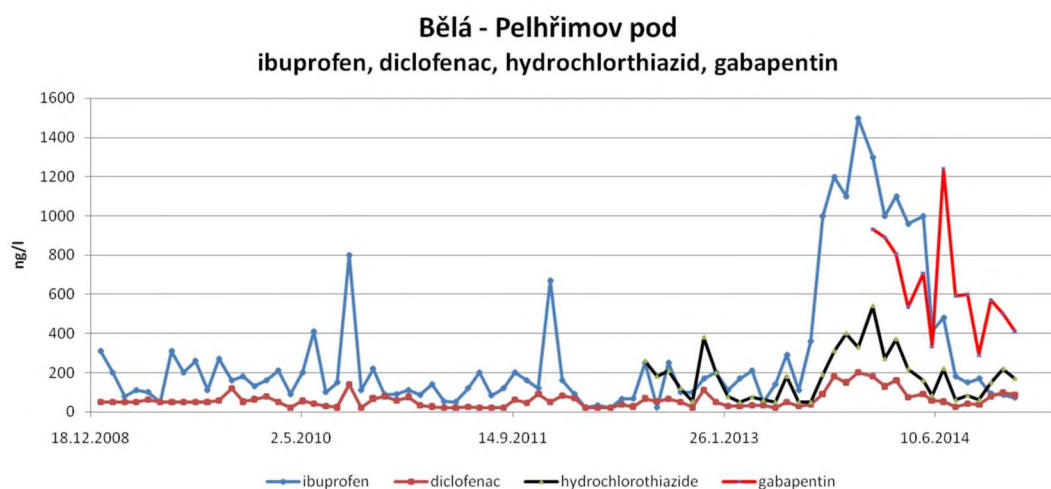
7.2 FARMAKA VE VODÁCH

Farmaka můžeme rozdělit na humánní a veterinární. Hlavním zdrojem farmak je lidská moč. Farmaka z moči se nedostatečně odstraní v konvenčních čistírnách odpadních vod (Liška 2016). Nejvyšší hodnoty můžeme naměřit v malých tocích, do kterých jsou zaústěny odpadní vody z větších lidských sídel. Zvláště rizikové jsou pak

případy, kdy je do nich vyústěna odpadní voda z nemocnic či jiných zdravotnických zařízení (Liška 2016).

Například v případě povodí Vltavy byly získány hodnoty pro hydrochlorthiazid (lék užívaný při vysokém krevním tlaku a při léčbě otoků), jehož koncentrace dosahují až 20 µg/l a pro široce rozšířený diklofenak (lék na úlevu od bolesti), kde se hodnoty pohybují kolem 2,5 µg/l (Liška 2016).

Na obrázku níže je vidět graf ukazující výskyt čtyř farmak po dobu šesti let. Je zde znatelný výkyv na přelomu roku 2013 a 2014, kdy hodnoty sledovaných farmak vykázaly značný nárůst a poté opět pokles. V tomto období byl v rekonstrukci čistírna odpadních vod v Pelhřimově. Z tohoto je patrné, že i čistírna odpadních vod využívající běžné technologie má významný vliv na množství farmak, která se dostanou z odpadních vod dále do povrchových vod (Liška 2016).



Obrázek 15: Obsah ibuprofenu, diclofenacu, hydrochlorothiazidu a gabapentinu v Bělé – pod Pelhřimovem (Liška 2016),

8 DISKUSE – MOŽNOSTI PRO ČESKOU REPUBLIKU

Z výše uvedených údajů vyplývá, že problém výskytu mikropolutantů ve vodách v České republice existuje a dá se rozdělit do dvou skupin. Ve vodách je zastoupeno jak velké množství různých kontaminantů z plošných zdrojů, převážně zemědělství, tak i bodových zdrojů, jakými jsou čistírny komunálních odpadních vod průmyslové podniky a zdravotnická zařízení.

Z ekonomických důvodů se nejeví jako reálné řešení plošné zavádění nejpokročilejších technologií, které by byly schopné odstranit naprostou většinu případných kontaminantů. Vhodnějším řešením je prevence. Ta může mít několik podob. Základem by měla být edukativní kampaň ohledně důsledného sběru nepoužitých farmak, jejich správná preskripce a obecně vztah k vodě a nakládání s odpady.

Ke snížení množství výskytu mikropolutantů ve vodách v České republice je vhodné zaměřit se na důkladnou analýzu výskytu konkrétních látek a identifikaci konkrétních zdrojů znečištění. Následně se nabízí využití vhodných technologií k odstranění tohoto druhu kontaminace. V případě farmak se to týká zejména velkých nemocnic, ústavů dlouhodobé péče a dalších zdravotnických zařízení, kde dochází k vylučování farmak v moči pacientů.

Značným problémem plošného charakteru je využívání pesticidů v zemědělství. Zde není možné zajistit následné čištění půd, a tak se nabízí pouze omezené možnosti jejich eliminace ve vodách. Základem by mělo být správné dávkování, správné načasování jejich aplikace, využívání jen v nezbytných případech a využívání látek, které mají krátký poločas rozpadu a snadno podléhají biodegradaci.

9 ZÁVĚR

Mikropolutanty ve vodách a jejich případný vliv na lidský organismus je aktuální téma, které se týká každého. V této práci jsem se snažil popsat některé případy vlivu endokrinních disruptorů na lidský organismus a možnosti jejich odstranění. Předpokladem snížení jejich obsahu ve vodách je jejich správná diagnostika, k čemuž se používají analytické metody, které jsem v této práci popisoval.

Protože se v případě mikropolutantů jedná o široké spektrum látek, jejichž účinky na lidský organismus stále nejsou objasněny, je třeba dalšího výzkumu v této oblasti. V posledních letech dochází k výrazné změně z hlediska přístupu odpovědných autorit k řešení tohoto problému. Byl tak stanoven seznam látek, které jsou rizikové a pro které byly stanoveny limity koncentrací ve vodách. Není však dostatečně jasné, zda tyto a další látky i v koncentracích nepřesahujících tyto limity nemají negativní účinky. Účinek některých látek totiž vykazuje nemonotónní charakter, a tak je třeba dalšího výzkumu ke zpřesňování poznatků o účincích konkrétních látek na lidský organismus. Neméně důležitým tématem je také působení koktejlu různých látek, které mohou mít také synergický účinek.

Existuje celá řada technologií, které je možné využít k odstranění konkrétních mikropolutantů z odpadních vod. Nedá se říci, která je nejvhodnější, vždy totiž záleží na řadě faktorů a je vždy třeba individuálně vyhodnotit všechny okolnosti. Obecně se však dá říci, že se za stávající úrovně poznání jeví nejvhodněji technologie aktivního uhlí a využití membrán. Tyto technologie vykazují nejlepší výsledky pro široké spektrum látek, avšak zároveň se jedná o technologie nejnákladnější. Běžné čistírny odpadních vod, které byly budovány v průběhu druhé poloviny 20. století, a které využívají technologii aktivovaného kalu, nejsou dostatečně účinné k odstranění mikropolutantů. V každém případě však mají alespoň nějaký účinek a není vhodné je automaticky odsuzovat.

Pro získání lepšího přehledu o situaci v České republice považuji za vhodné analyzovat data ohledně výskytu širokého spektra mikropolutantů získaná z určitého povodí či konkrétních čistíren odpadních vod. Tím bychom se lépe zorientovali v zastoupení konkrétních látek a mohli tak kvalifikovaně navrhnout řešení situace.

10 PŘEHLED POUŽITÝCH ZDROJŮ

AHMED, Mohammad Boshir, John L. ZHOU, Huu Hao NGO a Wenshan GUO, 2015. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Science of The Total Environment* [online]. **532**, 112–126. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2015.05.130

AHMED, Mohammad Boshir, John L. ZHOU, Huu Hao NGO, Wenshan GUO, Nikolaos S. THOMAIDIS a Jiang XU, 2017b. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **323**, 274–298. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2016.04.045

ANON., 2001. *Vodní zákon 254/2001 Sb.* 28. červen 2001.

ANON., 2013. *Deklarace* [online]. 2013. B.m.: Brunel University London. Dostupné z: https://www.brunel.ac.uk/_data/assets/pdf_file/0005/300200/The_Berlaymont_Declaration_on_Endocrine_Disrupters.pdf

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]. **41**(3), 525–539. ISSN 13595113. Dostupné z: doi:10.1016/j.procbio.2005.09.017

BARD, A.J., R. PARSONS a J. JORDAN, 1985. *Standard Potentials in Aqueous Solutions* [online]. 1985. B.m.: IUPAC, New York, USA. [vid. 2018-12-01]. Dostupné z: https://www.webelements.com/chlorine/compound_properties.html

BAROUKI, Robert, 2017a. Endocrine disruptors: Revisiting concepts and dogma in toxicology. *Comptes Rendus Biologies* [online]. **340**(9–10), 410–413. ISSN 16310691. Dostupné z: doi:10.1016/j.crv.2017.07.005

BAROUKI, Robert, 2017b. Endocrine disruptors: Revisiting concepts and dogma in toxicology. *Comptes Rendus Biologies* [online]. **340**(9–10), 410–413. ISSN 16310691. Dostupné z: doi:10.1016/j.crv.2017.07.005

BARTUŠEK, Miloš a Jiří PAZOUŘEK, 2003. *Základy metod analytické chemie* [online]. 2003. B.m.: Masarykova Univerzita. Dostupné z: http://www.sci.muni.cz/~analchem/files/pdf/bartusek_skripta.pdf

BEHERA, Shishir Kumar, Hyeong Woo KIM, Jeong-Eun OH a Hung-Suck PARK, 2011. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of The Total Environment* [online]. **409**(20), 4351–4360. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2011.07.015

BERGMAN, Åke, UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME a WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2013. *State of the science of endocrine disrupting chemicals - 2012 an assessment of the state of the science of endocrine disruptors* [online]. Geneva: WHO: UNEP [vid. 2018-11-07]. Dostupné z: <http://www.who.int/ceh/publications/endocrine/en/index.html>

- BLAIR, Benjamin D., Jordan P. CRAGO, Curtis J. HEDMAN a Rebecca D. KLAPER, 2013. Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. *Chemosphere* [online]. **93**(9), 2116–2123. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.057
- BOLONG, N., A.F. ISMAIL, M.R. SALIM a T. MATSUURA, 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* [online]. **239**(1–3), 229–246. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2008.03.020
- CASES, V., V. ALONSO, V. ARGANDOÑA, M. RODRIGUEZ a D. PRATS, 2011a. Endocrine disrupting compounds: A comparison of removal between conventional activated sludge and membrane bioreactors. *Desalination* [online]. **272**(1–3), 240–245. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2011.01.026
- CASES, V., V. ALONSO, V. ARGANDOÑA, M. RODRIGUEZ a D. PRATS, 2011b. Endocrine disrupting compounds: A comparison of removal between conventional activated sludge and membrane bioreactors. *Desalination* [online]. **272**(1–3), 240–245. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2011.01.026
- COUFAL, Pavel, 1996. HPLC. *High Performance Liquid Chromatography* [online] [vid. 2018-12-03]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/~pcoufal/hplc.html>
- ES, 2008. *SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2008/105/ES*. 16. prosinec 2008. B.m.: Evropský parlament a Rada.
- ESPLUGAS, Santiago, Daniele M. BILA, Luiz Gustavo T. KRAUSE a Márcia DEZOTTI, 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **149**(3), 631–642. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.073
- GIULIVO, Monica, Miren LOPEZ DE ALDA, Ettore CAPRI a Damià BARCELÓ, 2016a. Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review. *Environmental Research* [online]. **151**, 251–264. ISSN 00139351. Dostupné z: doi:10.1016/j.envres.2016.07.011
- GIULIVO, Monica, Miren LOPEZ DE ALDA, Ettore CAPRI a Damià BARCELÓ, 2016b. Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review. *Environmental Research* [online]. **151**, 251–264. ISSN 00139351. Dostupné z: doi:10.1016/j.envres.2016.07.011
- GMUREK, Marta, Magdalena OLAK-KUCHARCZYK a Stanisław LEDAKOWICZ, 2017. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review. *Chemical Engineering Journal* [online]. **310**, 437–456. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2016.05.014
- GOMES, Rachel L., Jason W. BIRKETT, Mark D. SCRIMSHAW a John N. LESTER, 2005. Simultaneous determination of natural and synthetic steroid estrogens and their conjugates in aqueous matrices by liquid chromatography/mass spectrometry.

International Journal of Environmental Analytical Chemistry [online]. **85**(1), 1–14. ISSN 0306-7319, 1029-0397. Dostupné z: doi:10.1080/03067310512331324745

GUERRA, P., M. KIM, A. SHAH, M. ALAEE a S.A. SMYTH, 2014. Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment* [online]. **473–474**, 235–243. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.008

HAMID, Hanna a Cigdem ESKICIOGLU, 2012. Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. *Water Research* [online]. **46**(18), 5813–5833. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2012.08.002

HAMPL, Richard, Jana KUBÁTOVÁ a Luboslav STÁRKA, 2016. Steroids and endocrine disruptors—History, recent state of art and open questions. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology* [online]. **155**, 217–223. ISSN 09600760. Dostupné z: doi:10.1016/j.jsbmb.2014.04.013

CHANG, Hyun-Shik, Kwang-Ho CHOO, Byungwhan LEE a Sang-June CHOI, 2009. The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **172**(1), 1–12. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.135

CHU, Kyoung Hoon, Yasir A.J. AL-HAMADANI, Chang Min PARK, Gooyong LEE, Min JANG, Am JANG, Namguk HER, Ahjeong SON a Yeomin YOON, 2017. Ultrasonic treatment of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water: A review. *Chemical Engineering Journal* [online]. **327**, 629–647. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2017.06.137

JUNG, Chanil, Ahjeong SON, Namguk HER, Kyung-Duk ZOH, Jaeweon CHO a Yeomin YOON, 2015a. Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. **27**, 1–11. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2014.12.035

JUNG, Chanil, Ahjeong SON, Namguk HER, Kyung-Duk ZOH, Jaeweon CHO a Yeomin YOON, 2015c. Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. **27**, 1–11. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2014.12.035

KABIR, Eva Rahman, Monica Sharfin RAHMAN a Imon RAHMAN, 2015. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology* [online]. **40**(1), 241–258. ISSN 13826689. Dostupné z: doi:10.1016/j.etap.2015.06.009

KODEŠ, Vít, 2017. Pesticidy v podzemních vodách ČR. In: [online]. Jablonné nad Orlicí. Dostupné z: <https://docplayer.cz/68695783-Pesticidyv-podzemnichvodacher.html>

KOŽÍŠEK, František, 2010. Využití membránové filtrace při úpravě vody. **2010**(1), 52–54. ISSN 1210-1389.

LIŠKA, Marek, 2016. Farmaka našich vod. In: [online]. B.m. Dostupné z: <https://docplayer.cz/24221079-Farmaka-nasich-vod-marek-liska-povodi-vltavy-statni-podnik.html>

LIU, Ze-hua, Yoshinori KANJO a Satoshi MIZUTANI, 2009a. 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]. **407**(2), 731–748. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2008.08.039

LIU, Ze-hua, Yoshinori KANJO a Satoshi MIZUTANI, 2009b. 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]. **407**(2), 731–748. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2008.08.039

LUO, Yunlong, Wenshan GUO, Huu Hao NGO, Long Duc NGHIEM, Faisal Ibney HAI, Jian ZHANG, Shuang LIANG a Xiaochang C. WANG, 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment* [online]. **473–474**, 619–641. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.065

MALVIYA, R, V BANSAL, O.P. PAL a SHARMA P.K., 2009. HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY: A SHORT REVIEW. 6. ISSN 0975-8542.

MAMO, J., M.J. GARCÍA-GALÁN, M. STEFANI, S. RODRÍGUEZ-MOZAZ, D. BARCELÓ, H. MONCLÚS, I. RODRIGUEZ-RODA a J. COMAS, 2018. Fate of pharmaceuticals and their transformation products in integrated membrane systems for wastewater reclamation. *Chemical Engineering Journal* [online]. **331**, 450–461. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2017.08.050

MIÈGE, C., J.M. CHOUBERT, L. RIBEIRO, M. EUSÈBE a M. COQUERY, 2009. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environmental Pollution* [online]. **157**(5), 1721–1726. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2008.11.045

MICHAEL, I., L. RIZZO, C.S. MCARDELL, C.M. MANAIA, C. MERLIN, T. SCHWARTZ, C. DAGOT a D. FATTA-KASSINOS, 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research* [online]. **47**(3), 957–995. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2012.11.027

MZE, 2019. *Mezinárodní a dílčí povodí ČR (Voda, eAGRI)* [online] [vid. 2019-01-02]. Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/mze/voda/aplikace/oblasti-povodi.html>

NAKATA, Haruhiko, Kurunthachalam KANNAN, Paul D. JONES a John P. GIESY, 2005. Determination of fluoroquinolone antibiotics in wastewater effluents by liquid chromatography–mass spectrometry and fluorescence detection. *Chemosphere* [online]. **58**(6), 759–766. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2004.08.097

OMAR, Tuan Fauzan Tuan, Azrilawani AHMAD, Ahmad Zaharin ARIS a Fatimah Md YUSOFF, 2016a. Endocrine disrupting compounds (EDCs) in environmental matrices: Review of analytical strategies for pharmaceuticals, estrogenic hormones, and alkylphenol compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. **85**, 241–259. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2016.08.004

OMAR, Tuan Fauzan Tuan, Azrilawani AHMAD, Ahmad Zaharin ARIS a Fatimah Md YUSOFF, 2016b. Endocrine disrupting compounds (EDCs) in environmental matrices: Review of analytical strategies for pharmaceuticals, estrogenic hormones, and alkylphenol compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. **85**, 241–259. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2016.08.004

PAPAGEORGIOU, Myrsini, Christina KOSMA a Dimitra LAMBROPOULOU, 2016. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. *Science of The Total Environment* [online]. **543**, 547–569. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2015.11.047

QIANG, Zhimin, Huiyu DONG, Bing ZHU, Jiuhui QU a Yafeng NIE, 2013. A comparison of various rural wastewater treatment processes for the removal of endocrine-disrupting chemicals (EDCs). *Chemosphere* [online]. **92**(8), 986–992. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2013.03.019

SILVA, Bruna, Filomena COSTA, Isabel C. NEVES a Teresa TAVARES, 2015. *Psychiatric Pharmaceuticals as Emerging Contaminants in Wastewater* [online]. B.m.: Springer International Publishing. SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability [vid. 2018-11-27]. ISBN 978-3-319-20492-5. Dostupné z: //www.springer.com/gb/book/9783319204925

SNYDER, Shane A., 2008. Occurrence, Treatment, and Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Water. *Ozone: Science & Engineering* [online]. **30**(1), 65–69. ISSN 0191-9512, 1547-6545. Dostupné z: doi:10.1080/01919510701799278

SNYDER, Shane A., Paul WESTERHOFF, Yeomin YOON a David L. SEDLAK, 2003. Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in Water: Implications for the Water Industry. *Environmental Engineering Science* [online]. **20**(5), 449–469. ISSN 1092-8758, 1557-9018. Dostupné z: doi:10.1089/109287503768335931

VANDENBERG, Laura N., 2014. Non-Monotonic Dose Responses in Studies of Endocrine Disrupting Chemicals: Bisphenol a as a Case Study. *Dose-Response* [online]. **12**(2), dose-response.1. ISSN 1559-3258, 1559-3258. Dostupné z: doi:10.2203/dose-response.13-020.Vandenberg

VANDENBERG, Laura N., Theo COLBORN, Tyrone B. HAYES, Jerrold J. HEINDEL, David R. JACOBS, Duk-Hee LEE, Toshi SHIODA, Ana M. SOTO, Frederick S. VOM SAAL, Wade V. WELSHONS, R. Thomas ZOELLER a John Peterson MYERS, 2012. Hormones and Endocrine-Disrupting Chemicals: Low-Dose Effects and Nonmonotonic Dose Responses. *Endocrine Reviews* [online]. **33**(3), 378–455. ISSN 0163-769X. Dostupné z: doi:10.1210/er.2011-1050

VIRKUTYTE, Jurate, Rajender S. VARMA a Veeriah JEGATHEESAN, ed., 2010. *Treatment of micropollutants in water and wastewater*. London: IWA Publishing. Integrated Environmental Technology Series. ISBN 978-1-84339-316-0.

VÚV TGM, 2005. *Zpráva České republiky (Zpráva 2005)* [online]. 2005. B.m.: Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka. Dostupné z: https://heis.vuv.cz/data/spusteni/projekty/ramcovasmernice/dokumenty/cz/CZ_ZP_RAVAEK2005.pdf

WINTGENS, Thomas, Martin GALLENKEMPER a Thomas MELIN, 2002a. Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination* [online]. **146**(1–3), 387–391. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/S0011-9164(02)00519-2

WINTGENS, Thomas, Martin GALLENKEMPER a Thomas MELIN, 2002b. Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination* [online]. **146**(1–3), 387–391. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/S0011-9164(02)00519-2

YU, Fei, Yong LI, Sheng HAN a Jie MA, 2016a. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere* [online]. **153**, 365–385. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2016.03.083

YU, Fei, Yong LI, Sheng HAN a Jie MA, 2016b. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere* [online]. **153**, 365–385. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2016.03.083

ZHANG, Xinbo, Wenshan GUO, Huu Hao NGO, Haitao WEN, Nan LI a Wei WU, 2016. Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water. *Journal of Environmental Management* [online]. **172**, 193–200. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2016.02.038

ZOELLER, R Thomas a Laura N VANDENBERG, 2015. Assessing dose–response relationships for endocrine disrupting chemicals (EDCs): a focus on non-monotonicity. *Environmental Health* [online]. **14** [vid. 2018-11-26]. ISSN 1476-069X. Dostupné z: doi:10.1186/s12940-015-0029-4