

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**  
**Ústav pro životní prostředí**

Ekologie a ochrana prostředí  
Ochrana životního prostředí



**Bc. Kristýna Kroupová**

**Nové způsoby vzorkování pro vyhodnocení reálných remediačních studií**  
New sampling approaches for evaluation of real remediation studies

Diplomová práce

Vedoucí práce: prof. RNDr. Tomáš Cajthaml, Ph.D.

Praha, 2017

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením prof. RNDr Tomáše Cajthamla, Ph.D. a že jsem všechny použité prameny řádně citovala. Dále prohlašuji, že předložená tištěná verze diplomové práce je totožná s elektronickou verzí vloženou do SIS.

V Praze dne .....

Podpis: .....

## **Poděkování**

V první řadě bych chtěla poděkovat mému školiteli prof. RNDr. Tomášovi Cajthamlovi, Ph.D. za vedení mé práce, za ochotu a odbornou pomoc.

Dále děkuji PharmDr. Kláře Petřů, Ph.D. a RNDr. Zdeně Škrob, Ph.D. za poskytnutí výsledků koncentrací farmaceutických látek zachycených pasivním vzorkovačem POCIS, Ing. Aleně Filipové za pomoc při zpracování PLFA a ostatním členům Laboratoře environmentální biotechnologie AV ČR za pomoc a užitečné rady. Děkuji také laboratořím ALS za poskytnutí výsledků koncentrací sledovaných aromatických uhlovodíků a společnosti DEKONTA a.s. za odběr vzorků z lokality.

Poděkovat bych chtěla také Ing. Pavlovi Mašínovi, Ph.D., Ing. Ondřejovi Lhotskému a Ing. Evě Krákorové, Ph.D. za cenné konzultace o fotooxidační jednotce.

Poděkování patří také mým rodičům a příteli Tomášovi Bendovi za podporu při studiu.

Tato práce byla podpořena finančním systémem Norské fondy 2009–2014 a českým Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy podle smlouvy o projektu (číslo MSMT-23681/2015-1).

# Obsah

ABSTRAKT .....	6
ABSTRACT .....	7
SEZNAM ZKRATEK .....	8
1. ÚVOD.....	10
2. CÍLE PRÁCE .....	12
3. TEORETICKÁ ČÁST .....	13
3.1. Sledované látky .....	13
3.1.1. Farmaceutické látky .....	13
3.1.2. Aromatické uhlovodíky .....	19
3.2. Fotochemická oxidace H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C .....	23
3.2.1. Princip fotochemické oxidace H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C.....	24
3.2.2. Vliv pH vody na účinnost fotochemické oxidace H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C .....	25
3.2.3. Výhody fotochemické oxidace H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C .....	26
3.2.4. Nevýhody fotochemické oxidace H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C.....	27
3.2.5. Pilotní fotooxidační jednotka použitá v DP .....	28
3.3. Metody vzorkování podzemní vody .....	29
3.3.1. Aktivní vzorkování (bodový odběr).....	30
3.3.2. Pasivní vzorkování (nové způsoby vzorkování) .....	31
3.3.3. Výhody pasivního vzorkování oproti aktivnímu vzorkování.....	36
3.3.4. Omezení pasivních vzorkovačů .....	38
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	40
4.1. Popis lokality .....	40
4.2. Použitý materiál a přístroje .....	40
4.2.1. Standardy farmaceutických látek .....	40
4.2.2. Ostatní chemikálie a materiál .....	40
4.2.3. Přístrojové vybavení.....	41

4.3. Stanovení koncentrace farmaceutických látek z podzemní vody .....	42
4.3.1. Extrakce pevnou fází C18 (Disky ENVI™-18) .....	43
4.3.2. Chromatografické podmínky LC/MS .....	43
4.4. Stanovení fosfolipidových mastných kyselin (PLFA) .....	44
4.4.1. Extrakce lipidů .....	45
4.4.2. Frakcionace lipidů .....	45
4.4.3. Mírná alkalická methanolýza (transesterifikace) .....	46
4.4.4. GC/MS analýza .....	46
4.4.5. Vyhodnocení .....	46
4.5. Remediační studie – fotooxidační jednotka .....	47
4.5.1. Popis pilotní fotooxidační jednotky .....	47
4.5.2. Optimalizace fotooxidační jednotky v diskontinuálním režimu provozu .....	52
4.5.3. Fotooxidační jednotka v kontinuálním režimu provozu .....	54
4.6. Statistické zpracování dat .....	55
5. VÝSLEDKY A DISKUZE .....	56
5.1. Stanovení farmaceutických látek na LC/MS .....	56
5.2. Fotooxidační jednotka v diskontinuálním režimu .....	57
5.2.1. Optimalizace doby zdržení podzemní vody ve fotoreaktorech .....	57
5.2.2. Fyzikálně-chemické parametry v průběhu fotochemické oxidace .....	59
5.2.3. Srovnání výsledků degradace fotooxidační jednotkou s jinými studii .....	60
5.3. Fotooxidační jednotka v kontinuálním režimu – aerační test .....	60
5.4. Monitoring účinnosti fotooxidační jednotky .....	65
5.4.1. Monitoring účinnosti fotooxidační jednotky pomocí aktivního vzorkování .....	65
5.4.2. Posouzení využitelnosti pasivních vzorkovačů POCIS pro monitoring účinnosti fotooxidační jednotky .....	66
5.5. Monitoring mikrobiální biomasy v saturované zóně v průběhu sanace fotooxidační jednotkou .....	70
6. ZÁVĚR .....	73

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	75
7. PŘÍLOHY .....	90

## ABSTRAKT

Tato diplomová práce (DP) je součástí projektu Využití dlouhodobých (pasivních) vzorkovacích metod v kombinaci s *in situ* mikrokosmy k posouzení potenciálu (bio)degradace (PASSES), v rámci kterého probíhala sanace podzemní vody v areálu společnosti Farmak a.s. v Olomouci pilotní fotooxidační jednotkou a probíhal monitoring úspěšnosti sanace pasivními a aktivními metodami vzorkování. Pilotní fotooxidační jednotka je technologie založená na fotochemické oxidaci  $H_2O_2/UV-C$  organických polutantů.

V této DP byly provedeny optimalizační testy pilotní fotooxidační jednotky, přičemž doba zdržení podzemní vody ve fotoreaktorech potřebná k jejímu dostatečnému vyčištění od farmaceutických látek a aromatických uhlovodíků, byla zvolena 2,5 hodiny. Za tu dobu bylo dosaženo v průměru 91% degradace farmaceutických látek a 80% degradace aromatických uhlovodíků. Ačkoli účinnost odstranění farmaceutických látek fotooxidační jednotkou byla vysoká, v konečném důsledku byla použita sanace neefektivní k odstranění farmaceutických látek z podzemní vody na lokalitě. Srovnáním výsledků koncentrací farmaceutických látek z monitoringu sanace pomocí aktivního a pasivního vzorkování se ukázalo, že pasivní vzorkovače polárních organických kontaminantů (POCIS) jsou pro účely monitoringu farmaceutických látek během sanace vhodné a využitelné. Po procesu fotochemické oxidace  $H_2O_2/UV-C$  byla upravená voda zasakována do horninového prostředí spolu se zbytkovou koncentrací peroxidu vodíku ( $H_2O_2$ ), což bylo žádoucí vzhledem k podpoře aerobních biodegradčních procesů v saturované zóně. Výsledky analýzy fosfolipidových mastných kyselin (PLFA) ze vzorků podzemních vod a mikrokosmů odebíraných v průběhu sanace vypovídají o rozvoji přirozené mikrobiální biomasy v saturované zóně a zřejmě také o úspěšné podpoře aerobní biodegradace aromatických uhlovodíků. V tomto projektu bylo poprvé využito mikrokosmů neboli pasivní techniky pro odběr zemin na analýzu mikroorganismů. Jedná se o náhradu klasického aktivního odběru zemin (vrtáním). V této práci byla pomocí výsledků PLFA hodnocena využitelnost mikrokosmů pro účely sledování vývoje mikrobiální biomasy v saturované zóně v průběhu sanace. Jelikož mikrokosmy vykazovaly pozitivní vývoj mikroorganismů, který korespondoval s ostatními výsledky, byly vyhodnoceny jako vhodná alternativa ke klasickým technikám odběru vzorků zemin.

**Klíčová slova:** farmaceutické látky, benzen, toluen, chlorbenzen, podzemní voda,  $H_2O_2/UV-C$ , POCIS, mikrokosmy (pasivní vzorkovače pro mikroorganismy), PLFA

## ABSTRACT

This diploma thesis has been carried out as a part of the project Utilization of long term (passive) sampling methods combined with *in situ* microcosms for assessment of (bio)degradation potential (PASSES). In the frame of the project groundwater remediation took place in the premises of Farmak a.s. in Olomouc using a pilot photooxidation unit and efficiency of the remediation was monitored through passive and active sampling methods. Pilot photooxidation unit is a technology based on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C photochemical oxidation of organic pollutants.

In this work optimization tests of the pilot photooxidation unit were performed. The residence time of the groundwater in the photoreactors, required for its sufficient decontamination from pharmaceuticals and aromatic hydrocarbons, was 2.5 hours. 91% degradation of the pharmaceuticals and 80% degradation of aromatic hydrocarbons were reached during this interval. Although the removal efficiency of the pharmaceuticals by the photooxidation unit was high, the pilot photooxidation unit was not able to effectively remove the pharmaceuticals at the studied locality. By comparing the results of the pharmaceuticals from active and passive groundwater sampling during the remediation attempt, passive Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) was found to be suitable for the purpose of remediation monitoring in groundwater. After the photochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C oxidation process, the treated water was discharged into the saturated zone together with residual hydrogen peroxide, which was desirable in order to support aerobic conditions. Results of phospholipid fatty acids analysis (PLFA) from the groundwater samples and microcosms, which were collected during remediation, indicated a development of the natural microbial biomass in the saturated zone and probably stimulation of aerobic biodegradation of the aromatic hydrocarbons. Project PASSES came with a new way of passive sampling of soil for microbial community analysis, using *in situ* placed microcosms. This work evaluated the feasibility of the microcosms for the purpose of the development of microbial biomass monitoring in the saturated zone during remediation, using the PLFA method. Because the results revealed a positive development of microbial biomass, corresponding with other results, the microcosms were evaluated as a suitable alternative to classical soil sampling techniques.

**Keywords:** pharmaceuticals, benzene, toluene, chlorobenzene, groundwater, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C, POCIS, microcosms (passive samplers for microbial community), PLFA



## SEZNAM ZKRATEK

AMP	amitriptylin
BUT	butamirát
CPTX	2-chlorothioxanthon
ČOV	čistírna odpadních vod
DET	Diffusion Equilibrium in Thin-films device
DGT	Diffusive Gradient in Thin-films device
DOM	Dissolved Organic Matter (rozpuštěné organické látky)
DP	diplomová práce
DSL	dosulepin
DSLCL	karbinol dosulepin
GC/MS	Gas Chromatography/Mass Spectrometry (plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peroxid vodíku
IPB	2-isopropenylbenzofenon
LC/MS	Liquid Chromatography/Mass Spectrometry (kapalinová chromatografie s hmotnostním spektrometrem)
MESCO	membrane-enclosed sorptive coating
ORP	oxidačně redukční potenciál
PASSES	Utilization of long term (passive) sampling methods combined with <i>in situ</i> microcosms for assessment of (bio)degradation potential (Využití dlouhodobých (pasivních) vzorkovacích metod v kombinaci s <i>in situ</i> mikrokosmy k posouzení potenciálu (bio)degradace)
PLFA	Phospholipid Fatty Acids (fosfolipidové mastné kyseliny)
POCIS	Polar Organic Chemical Integrative Sampler (integrativní pasivní vzorkovač polárních organických kontaminantů)
POPs	Persistent Organic Pollutants (perzistentní organické polutanty)
PRC	Permeability Reference Compound

RECHEBA	Reactive Chemical Barrier for Decontamination of Highly Polluted Groundwaters (Reaktivní chemické bariéry pro dekontaminaci silně znečištěných podzemních vod)
SLM	Supported Liquid Membrane
SPMD	Semi-Permeable Membrane Device (integrativní pasivní vzorkovač s polopropustnou membránou)
THP	thiepinon
TDS	Total Dissolved Solids (celková koncentrace rozpuštěných látek)
TWA	Time-Weighted Average (časově vážený průměr)
VOC	Volatile Organic Compound (těkavé organické látky)

# 1. ÚVOD

Tato DP se zabývá reálnou remediační studií podzemní vody kontaminované farmaceutickými látkami a aromatickými uhlovodíky (benzen, toluen, monochlorbenzen).

Jelikož jsou farmaceutické látky, přítomné v podzemní vodě na zmíněné lokalitě, vysoce odolné vůči biodegradaci (Krejčová, 2015), byla zvolena fyzikálně-chemická metoda sanace. Konkrétně byla na lokalitu nainstalována pilotní fotooxidační jednotka pracující na principu fotochemické oxidace  $H_2O_2/UV-C$ . Pilotní fotooxidační jednotka byla vyvinuta v rámci projektu Reaktivní chemické bariéry pro dekontaminaci silně znečištěných podzemní vod (RECHEBA), který se zabýval praktickým využitím technologie fotochemické oxidace  $H_2O_2/UV-C$  na dekontaminaci podzemních vod znečištěných organickými polutanty (Žebrák a kol., 2014; Mašín a kol., 2015). Aktuální projekt PASSES pokračuje v testování využitelnosti této technologie. Zatímco v projektu RECHEBA byla fotooxidační jednotka nainstalována na lokalitu pouze v semikontinuálním (poloprovozním) režimu za přítomnosti obsluhy, v projektu PASSES technologie pracovala po předchozích optimalizačních testech kontinuálně, zcela automaticky.

Prvním cílem této DP bylo optimalizovat fotooxidační jednotku, zejména dobu zdržení čištěné vody ve fotoreaktorech potřebnou k jejímu dostatečnému vyčištění od sledovaných farmaceutických látek a aromatických uhlovodíků.

Druhým cílem bylo srovnání aktivního a pasivního vzorkování při monitoringu koncentrací sledovaných farmaceutických látek v podzemní vodě v průběhu sanace fotooxidační jednotkou. Konvenční metoda aktivního bodového odběru neboli aktivního čerpání vody se pro účely vzorkování podzemní vody v praxi běžně používá, zatímco vývoj pasivních vzorkovačů POCIS začal teprve před 15 lety (Kingston a kol., 2000; Alvarez a kol., 2004). K monitoringu léčiv v podzemní vodě byly vzorkovače POCIS poprvé použity teprve r. 2015 (Soulier a kol., 2015) a v projektu PASSES jsou vzorkovače POCIS poprvé použity k monitoringu průběhu sanace podzemní vody.

Následně se práce zabývá zhodnocením účinnosti sanace podzemní vody fotooxidační jednotkou a vhodnosti pasivních vzorkovačů POCIS pro monitoring farmaceutických látek v podzemní vodě.

Třetím cílem bylo v průběhu sanace fotooxidační jednotkou sledovat vývoj (množství) přirozené mikrobiální biomasy v saturované zóně. Tento monitoring mikroorganismů sloužil

jednak ke sledování biologického potenciálu na lokalitě a také pro účely toxikologického testu.

A nakonec projekt PASSES přichází s novým způsobem pasivního vzorkování zemin pro stanovení mikrobiální biomasy v podobě mikrokosmů na místo klasických technik aktivního odběru zemin. Tato DP se věnuje posouzení využitelnosti mikrokosmů pro účely monitoringu mikrobiální biomasy.

## 2. CÍLE PRÁCE

1. Optimalizace pilotní fotooxidační jednotky.
2. Monitoring účinnosti fotooxidační jednotky (remediace) pro odstranění farmaceutických látek pomocí aktivního vzorkování a pasivních vzorkovačů (POCIS). A následně ověření využitelnosti pasivních vzorkovačů (POCIS) pro účely monitoringu koncentrací farmaceutických látek ve srovnání s aktivním vzorkováním (čerpáním podzemní vody).
3. Monitoring mikrobiální biomasy v saturované zóně v průběhu sanace fotooxidační jednotkou (sledování biologického potenciálu na lokalitě, toxikologický test) a ověření využitelnosti mikrokosmů pro účely monitoringu mikrobiální biomasy v půdě v průběhu sanace.

### **Hypotézy:**

1. Farmaceutické látky budou úspěšně degradovány fotooxidační jednotkou.
2. Pasivní vzorkovače POCIS budou využitelné pro monitoring účinnosti sanace podzemní vody kontaminované farmaceutickými látkami.
3. Mikrokosmy (pasivní vzorkování zemin) budou využitelné pro monitoring mikrobiální biomasy v půdě ze saturované zóny během sanace podzemní vody.

## 3. TEORETICKÁ ČÁST

### 3.1. Sledované látky

#### 3.1.1. Farmaceutické látky

Farmaka nezanedbatelně přispívají k prodloužení života lidí i zvířat, ať už v podobě prevence či léčby chorob (Bunker, 2001). Stinnou stránkou je ale jejich rostoucí spotřeba a díky neúčinným čistírnám odpadních vod (ČOV) následně vysoké koncentrace v životním prostředí (Zhou a kol., 2009; Kasprzyk-Hordern a kol., 2009). Navíc byl prokázán jejich nepříznivý vliv na necílové organismy (Fabbri, 2015).

Farmaka jsou látky s různou chemickou strukturou, která většinou umožňuje díky polaritě snadno se šířit a vzhledem k špatné biologické rozložitelnosti dlouho přetrvávat v životním prostředí. Jelikož jsou farmaka heterogenní skupinou látek s různými funkcemi, fyzikálně-chemickými a biologickými vlastnostmi, není snadné odhadnout jejich chování a osud v životním prostředí (Kümmerer, 2009).

Z terapeutických skupin farmak jsou v povrchových a odpadních vodách v nejvyšších koncentracích zastoupeny analgetika a nesteroidní antirevmatika, antibiotika, antiepileptika, beta-blokátory, antikoncepční přípravky a antidepresiva. Farmaka se v povrchových vodách obecně vyskytují v rozsahu desítek ng/l až jednotek  $\mu\text{g/l}$ , v odpadních vodách jsou to koncentrace v rozsahu desítek až stovek  $\mu\text{g/l}$  (Kasprzyk-Hordern a kol., 2008; Kasprzyk-Hordern a kol., 2009; Heberer, 2002).

#### *Vstup do životního prostředí*

Do životního prostředí farmaka vstupují v největší míře díky jejich využití v humánní a veterinární medicíně (Heberer, 2002). Mezi další zdroje farmaceutických látek patří nevhodná likvidace již nepotřebných léků uživatelem vyhozením do komunálního odpadu (Peng a kol., 2014) a farmaceutické společnosti vyrábějící léky. V určitých lokalitách mohou být dokonce farmaceutické společnosti nejvýznamnějším bodovým zdrojem farmak do životního prostředí a jejich odpadní vody obsahují až stokrát vyšší koncentrace farmak než komunální odpadní vody a odpadní vody z nemocnic (Larsson a kol., 2007; Lin a Tsai, 2009).

Povrchové a podzemní vody v okolí pak mohou být farmaky silně znečištěné, a to až koncentracemi v řádu mg/l (Fick a kol., 2009).

Většina farmak se v lidském těle pouze mírně transformuje nebo projde organismem zcela beze změny. Do odpadních vod tyto látky vstupují především ve formě konjugátů, které se v ČOV snadno štěpí a do povrchových vod se pak některé farmaceutické sloučeniny mohou uvolňovat v původní podobě (Daughton a Ternes, 1999). Tento mechanismus byl pozorován např. u antiepileptika karbamazepinu (Miao a kol., 2005).

Vzhledem k tomu, že většina farmaceutických látek patří mezi látky netěkavé a špatně biologicky rozložitelné, nemohou je konvenční procesy v ČOV jako je provzdušňování a biologické čištění dostatečně odstranit z odpadních vod (Zhou a kol., 2009; Kasprzyk-Hordern a kol., 2009; Paxeus, 2004). Farmaka jsou tedy vypouštěna do povrchových vod.

Voda z řek pak slouží k výrobě pitné vody, a tak se tyto látky znovu dostávají k lidem. Farmaka jsou sice v pitné vodě přítomné v mnohanásobně menších koncentracích v porovnání s jejich používanými terapeutickými dávkami, ale negativní vliv chronického přísunu nízkých dávek nelze vyloučit. Koncentrace farmak nalezených v pitné vodě velkých měst nepřesahuje 50 ng/l (Houtman a kol., 2014, Gaffney a kol., 2015; Leung a kol., 2013).

### ***Negativní účinky farmaceutických látek v životním prostředí***

Farmaka jsou vyvíjena se specifickými vlastnostmi vyvolávajícími biologické účinky, a to obvykle při velmi nízkých dávkách. Mohou tedy vzhledem ke kontinuálnímu vstupu do životního prostředí představovat nebezpečí pro necílové organismy (Fabbri, 2015).

Nejznámějšími příklady vedlejších účinků farmak na necílové organismy jsou reprodukční změny vlivem estrogenních disruptorů (Kloas a kol., 2009), např. feminizace samčích ryb (Mortensen a Arukwe, 2007; Jobling a kol., 2002) a samců žab (Cevasco a kol., 2008) vlivem působení syntetického steroidního hormonu 17 $\alpha$ -ethynylestradiolu obsaženého v antikoncepčních pilulkách, a úmrtí supů v Pákistánu v důsledku požití dobytka ošetřeného veterinárním protizánětlivým lékem diklofenak s nefrotoxickým účinkem (Oaks a kol., 2004). Některá antidepresiva, jako např. oxazepam, mohou nepříznivě ovlivnit také chování organismů. Například u okouna říčního (*Perca fluviatilis*) byla pozorována zvýšená aktivita a rychlost příjmu potravy, ztráta přirozené plachosti a osamostatnění jedinců z hejna (Brodin a kol., 2013).

## ***Odstranění farmak z životního prostředí***

Existují dvě hlavní cesty degradace farmak, a to biologická degradace pomocí organismů a abiotická degradace zahrnující všechny ostatní chemické a fyzikální postupy. Ačkoliv několik studií prokázalo schopnost některých organismů téměř úplné degradace určitých farmak, většinu farmak lze odstranit biodegradací jen částečně nebo vůbec (Rodriguez-Rodriguez a kol., 2011; Čvančarová a kol., 2015; Krejčová, 2015; Lucas a kol., 2016; Gauthier a kol., 2010; Dawas-Massalha a kol., 2014; Al-Ahmad a kol., 1999). Účinnost biodegradace závisí hlavně na chemické struktuře látky a může se lišit i u farmak spadajících do stejné terapeutické skupiny (Krejčová, 2015; Kümmerer, 2009).

### Odstranění farmak v ČOV

ČOV při odstraňování nežádoucích látek z odpadních vod využívají hlavně procesu biodegradace. Biologické dočištění v konvenční ČOV mohou představovat skrápěné biofiltry nebo aktivovaný kal, u kterého byla pozorována vyšší účinnost odstranění farmak (Kasprzyk-Hordern a kol., 2009). Ještě vyšších účinností v odstranění farmak však dosahují ČOV využívající membránové bioreaktory. Neplatí to však pro všechna farmaka (Radjenovič a kol., 2009; Sipma a kol., 2010). V porovnání s konvenčními ČOV mají vyšší účinnost odstranění farmak také kořenové čistírny, kde mají farmaka různých chemických vlastností široké možnosti odstranění (fotodegradace, fytoemediace, adsorpce na kořenech rostlin, biodegradace širokým spektrem mikroorganismů). Nicméně vzhledem k jejich náročnosti na prostor a nedostatku informací o probíhajících biodegradačních drahách a transformačních procesech léčiv, nejsou vhodnou alternativou konvenčních ČOV (Zhang a kol. 2014). Garcia-Rodríguez a kol. (2015) představili další možnost jak odtékající vodu z konvenčních ČOV dočistit od léčiv, a to pomocí okřehku (*Lemna* sp.) a řasy (*Spirogyra* sp.) s účinností 31–100 %.

Žádná ČOV ale nedokáže odstranit farmaka úplně. Navíc změřený úbytek farmak ještě nemusí vypovídat jen o rozkladu těchto látek, ale i o části sorbované na kal (Radjenovič a kol., 2009).



## Abiotická degradace -odstranění farmak oxidačním procesem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C

Řešením pro úpravu vody s obsahem léčiv mohou být technologie založené na pokročilých oxidačních procesech, přičemž technologie fotochemické oxidace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C je považována za jednu z nejúčinnějších pro odstranění farmak (Giannakis a kol., 2015). Kompletní odstranění farmak pomocí fotodegradace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C ukazují např. laboratorní studie u analgetika diklofenaku (Perisic a kol., 2016), u antidepresiva venlafaxinu a jeho hlavního metabolitu O-desmethylvenlafaxinu (García-Galán a kol., 2016) a také studie podzemních, povrchových a odpadních vod u tetracyklinů (Gómez-Pacheco a kol., 2012).

### ***Farmaceutické látky na lokalitě Farmak a.s. Olomouc***

V této DP byly sledovány koncentrace sedmi farmaceutických látek, přičemž se jedná o 3 farmaka (amitriptylin, dosulepin, butamirát), 3 látky používané k výrobě farmak (2-chlorothioxanthon, 2-isopropenylbenzofenon, thiepinon) a 1 látku vznikající jako meziprodukt při výrobě farmak (karbinol dosulepin).

Amitriptylin (AMP) je běžně předepisované tricyklické antidepresivum k léčbě depresí, neuropatických a zánětlivých onemocnění, jako jsou např. fibromyalgie, syndrom chronické únavy či migréna. Podává se i zvířatům např. při separační úzkosti. Funkce amitriptylinu spočívá v inhibici zpětného vychytávání serotoninu a noradrenalinu v presynaptické části neuronu, čímž se zvyšuje jejich množství na synapsi (Moreno-Fernández a kol., 2008; Calisto a Esteves, 2009). Jeho koncentrace v povrchových vodách se pohybuje v řádu jednotek až desítek ng/l. Jeho výskyt byl potvrzen např. ve Velké Británii (Kasprzyk-Hordern a kol., 2008; Baker a Kasprzyk-Hordern, 2011), v České republice (Fedorova a kol., 2014), v Ukrajině, Francii (Vystavna a kol., 2012), Španělsku (Valcárcel a kol., 2011). Přítomnost amitriptylinu byla zaznamenána také v pitné vodě ve Francii v koncentraci 1,4 ng/l (Togola a Budzinski, 2008).

Dosulepin (DSL) je tricyklické antidepresivum určené stejně jako amitriptylin k léčbě depresí a úzkostí. Dosulepin je svou chemickou strukturou a účinky velice podobný amitriptylinu (Lancaster a Gonzalez, 1989). Jeho výskyt byl zaznamenán v recipientu ČOV ve Velké Británii v koncentracích do 32 ng/l, což je dvakrát nižší koncentrace než byla zaznamenána u amitriptylinu. Dosulepin je málo využívané antidepresivum a jeho přítomnost v životním prostředí se příliš nesleduje (Baker a Kasprzyk-Hordern, 2011).

Butamirát (BUT) je antitusikum s periferním působením a používá se k tlumení suchého a dráždivého kašle (Lüllmann a kol., 2004).

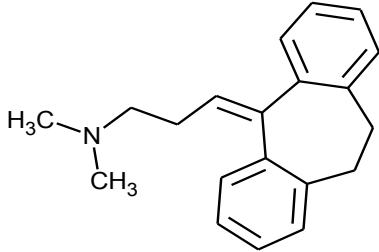
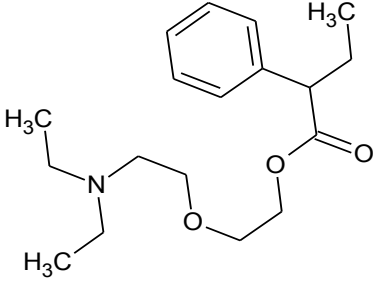
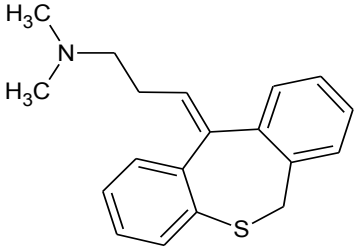
2-chlorothioxanthon (CPTX) je látka používaná k výrobě antipsychotika chloroprothixenu (US Patent 3,116,291).

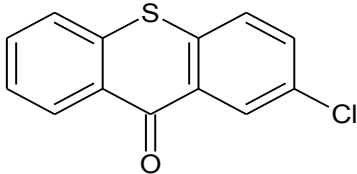
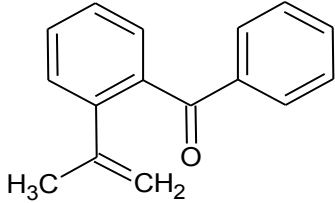
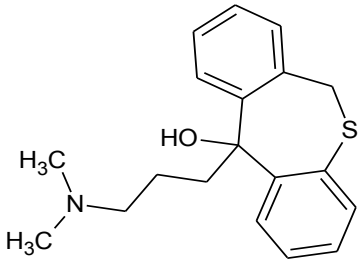
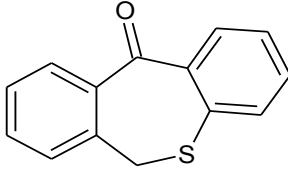
Thiepinon (THP) se používá k výrobě antidepresiva dosulepinu (US Patent 3,609,167).

Karbinol dosulepin (DSLK) je látka, která vzniká jako meziprodukt při výrobě dosulepinu (US Patent 3,609,167).

V předchozí studii Krejčové (2015) byl se stejnými sedmi farmaceutickými látkami proveden test akutní toxicity s *Vibrio fischeri*, ze kterého vyplývá, že akutní toxicita těchto látek se projeví až při velmi vysokých koncentracích. Zjištěné hodnoty  $EC_{50}$  se pohybovaly v jednotkách až stovkách mg/l, přičemž nejvyšší akutní toxicitu vykazoval thiepinon ( $EC_{50}$  5,45 mg/l) a nejnižší butamirát ( $EC_{50}$  131,98 mg/l). Minguez a kol. (2014) také zjišťovali akutní toxicitu, a to konkrétně amitriptylinu, v testu s *Daphnia magna*. Po 48hodinové expozici zaznamenali akutní toxicitu této látky již přibližně při 10x nižších koncentracích než ve studii Krejčové (2015). To naznačuje, že i ostatní sledované látky by mohly být pro jiné organismy ve vodním prostředí toxičtější než pro bakterii *Vibrio fischeri*. Navíc Yang a kol. (2014) ve svém pětidenním toxikologickém testu toxicity s embryi *Dania rerio* prokázali nepříznivý vliv amitriptylinu na jejich vývoj (zkrácená doba líhnutí a délka embryí) již u koncentrace 10 ng/l. Ačkoli se tedy amitriptylin a spolu s ním většina antidepresiv vyskytují v povrchových vodách řádově v koncentracích ng/l, mohou při chronické expozici představovat potenciální riziko pro vývoj ryb.

**Tab. 1: Chemické struktury a fyzikálně chemické vlastnosti sedmi sledovaných farmaceutických látek.**

Amitriptylin		Butamirát	
			
Sumární vzorec	$C_{20}H_{23}N$	Sumární vzorec	$C_{18}H_{29}NO_3$
Molekulová hmotnost	277,4	Molekulová hmotnost	307,43
Log Kow	5	Log Kow	3,3
CAS číslo	50-48-6	CAS číslo	18109-80-3
Terapeutická skupina	antidepresivum	Terapeutická skupina	antitusikum
Dosulepin			
			
Sumární vzorec	$C_{19}H_{21}NS$		
Molekulová hmotnost	295,44		
Log Kow	4,5		
CAS číslo	113-53-1		
Terapeutická skupina	antidepresivum		

2-Chlorothioxanthon		2-Isopropenylbenzofenon	
			
Sumární vzorec	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> ClOS	Sumární vzorec	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O
Molekulová hmotnost	246,71	Molekulová hmotnost	222,28
Log Kow	4,6	Log Kow	4,7
CAS číslo	86-39-5	CAS číslo	50431-89-5
Karbinol dosulepin		Thiepinon	
			
Sumární vzorec	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NOS	Sumární vzorec	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> OS
Molekulová hmotnost	313,46	Molekulová hmotnost	226,29
Log Kow	3,4	Log Kow	3,5
CAS číslo	1531-85-7	CAS číslo	1531-77-7

### 3.1.2. Aromatické uhlovodíky

Aromatické uhlovodíky patří do skupiny těkavých organických látek (VOC). Na lokalitě Farmak a.s. Olomouc jsou v podzemní vodě sledovány koncentrace benzenu, toluenu a monochlorbenzenu. Vzhledem k jejich nízkému rozdělovacímu koeficientu log Kow (viz Tab. 2 – str. 23) se málo sorbují na organické látky v půdě a jsou dobře rozpustné ve vodě. Zatímco kontaminace povrchových vod je snižována vytěkáním do atmosféry, v podzemních vodách se tyto látky hromadí a představují rozsáhlé znečištění (El-Naas a kol., 2014; Nijenhuis a kol., 2007).

**Benzen a toluen** jsou čiré, bezbarvé a hořlavé kapaliny s typickým aromatickým zápachem. V životním prostředí se přirozeně vyskytují v surové ropě. Ve velkém množství se ale vyrábí v chemickém průmyslu. Využívají se např. jako rozpouštědla v barvách, nátěrech,

jako výchozí suroviny pro výrobu nylonu, plastové hmoty, léčiv, některých pesticidů, detergentů. Toluén se může použít také k výrobě některých chemikálií, zejména benzenu.

Jelikož jsou součástí benzínu, hlavním zdrojem emisí těchto látek do atmosféry jsou výfukové plyny automobilů. Dále se mohou uvolňovat při výrobě, transportu a ze zásobních tanků benzínu. Do atmosféry vstupují také jako složky cigaretového kouře, při výrobě koksu a při spalování uhlíkatých paliv. Do podzemních a povrchových vod se dostávají s odpadními průmyslovými vodami a v případě havárií. Do životního prostředí mohou unikat ale také při výrobě, používání a zneškodňování chemických produktů s jejich obsahem.

Vzhledem k tomu, že se jedná o těkavé látky, nejvíce emisí je uvolňováno do atmosféry, kde se spoluúčastní vzniku fotochemického smogu. Atmosférickou depozicí se následně dostávají do povrchových vod a půd. Z půdy většina benzenu a toluenu rychle odtéká do atmosféry a zbývající část může být rozložena mikroorganismy nebo odtéct do podzemních vod.

Benzen a toluén do lidského organismu vstupují zejména inhalačně. Dále také orální a kožní cestou.

### **Benzen**

Akutní toxicita po inhalaci benzenu se u lidí projevuje neurologickými příznaky, jako jsou např. bolest hlavy, únava, závratě, křeče. Benzen v kapalném stavu a jeho výpary mohou vyvolat podráždění očí, pokožky a horních cest dýchacích.

Chronická inhalační expozice benzenu může způsobit poškození imunitního systému a poruchy krve tvorby, které mohou vést až k anémii a leukémii. V těle se po expozici nachází v nejvyšších koncentracích v játrech, ledvinách a kostní dřeni. Benzen je klasifikován jako lidský karcinogen.

### **Toluen**

Toluen je méně toxický než benzen a je proto v průmyslu často využíván jako rozpouštědlo místo benzenu.

Akutní toxicita po inhalaci toluenu se u lidí projevuje poškozením centrální nervové soustavy, např. únavou, bolestí hlavy, nevolností. Dále může dojít k srdeční arytmií, poškození jater, ledvin a plic.

Při chronické expozici toluenu dochází k narušení centrální nervové soustavy projevující se např. tiky očí, třesem v rukou, poškozením řeči, sluchu, zraku. Dále také může docházet k trvalým bolestem hlavy nebo poruchám spánku. Toluén se může vyskytovat také v mateřském mléku a procházet placentou (van Agteren a kol., 1998; IRZ1, 2017; IRZ2, 2017; U.S. EPA1, 2012; U.S. EPA2, 2012).

### **Monochlorbenzen**

Monochlorbenzen je bezbarvá, hořlavá kapalina s aromatickým zápachem (U.S. EPA, 2000).

Používá se především jako rozpouštědlo, k výrobě pesticidů (herbicidy, fungicidy, insekticidy) a jako chemický meziprodukt pro výrobu barviv a farmaceutických sloučenin. Dále slouží jako odmašťovací činidlo a přenašeč tepla (U.S. EPA, 2000; van Agteren a kol., 1998).

V životním prostředí se monochlorbenzen přirozeně nevyskytuje. Jeho zdrojem v životním prostředí jsou odpadní vody z průmyslu, kde se vyrábějí nebo používají látky obsahující chlor nebo spalování odpadů obsahujících organochlorované sloučeniny. Monochlorbenzen může do vod a půd vstupovat také v důsledku biodegradace vícechlorovaných sloučenin *in situ*, jako je např. lindan.

Chlorbenzeny jsou rozšířeny do všech složek životního prostředí (van Agteren a kol., 1998) a jejich hlavním transportním mechanismem je evaporace z vod a půd do atmosféry. Mohou se ale také mírně rozpouštět ve vodě a adsorbovat na organickou matici v půdě. Osud chlorbenzenu v životním prostředí závisí např. na charakteru půdy, z vlhké půdy spíše vytéká do atmosféry, z písčité půdy je spíše odváděn do podzemních vod (U.S. EPA, 2000). Rozsáhlá kontaminace podzemních vod monochlorbenzeny se nachází zejména u výroben pesticidů, jako např. v okolí bývalé výroby lindanu v Německu (Nijenhuis a kol., 2007). Chlorbenzeny mohou být z životního prostředí odstraněny fotodegradací, evaporací nebo aerobní a anaerobní biodegradací (van Agteren a kol., 1998).

Chlorbenzen může do lidského organismu vstupovat orálně, inhalačně nebo kůží. Akutní toxicita byla pozorována u dětí po konzumaci chlorbenzenu, přičemž došlo k svalovým křečím a bezvědomí dítěte.

Chronická expozice chlorbenzenu ovlivňuje centrální nervovou soustavu projevující se např. necitlivostí a svalovými křečemi. Dále má dráždivé účinky na sliznice horních cest dýchacích a oči. U zvířat bylo navíc pozorováno poškození ledvin a jater (U.S. EPA, 2000).

## ***Odstranění aromatických uhlovodíků z životního prostředí***

Ačkoli mohou být aromatické uhlovodíky pro organismy toxické, mnoho mikroorganismů je dokáže využít jako zdroj uhlíku a energie a odstranit je tak z životního prostředí (van Agteren a kol., 1998; Cozzarelli a Baehr, 2003; Jindrová a kol., 2002). Biodegradace benzenu, toluenu a monochlorbenzenu probíhá v aerobním i anaerobním prostředí. V podzemní vodě přirozeně dochází k anaerobní biodegradaci, avšak biodegradace aromatických uhlovodíků je účinnější při aerobních podmínkách (van Agteren a kol., 1998; Kao a kol., 2008; El-Naas a kol., 2014; Nijenhuis a kol., 2007; De Nardi a kol., 2005).

Podpořit aerobní biodegradaci lze např. zasakováním oxidačního činidla (Cassidy a Irvine, 1999) nebo vtlačováním vzduchu (biospargingem) do horninového prostředí (Kao a kol., 2008).

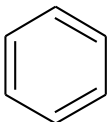
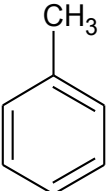
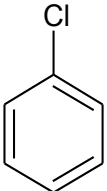
Aerobní bakterie využívají jako konečný akceptor elektronu kyslík. Prvním krokem aerobní degradace bakteriemi je inkorporace molekulárního kyslíku do aromatického kruhu za vzniku cis-dihydrodiolu. Reakce je katalyzována enzymem dioxygenázou. Následuje oxidace cis-dihydrodiolu, která vede k tvorbě katecholového meziprojektu. Hlavním meziprojektu pro benzen je katechol, pro toluen 3-mehylkatechol a pro monochlorbenzen 4-chlorkatechol. Následně proběhne *ortho* nebo *meta* štěpení aromatického kruhu katecholu a na konci této katecholové dráhy vznikají sloučeniny s nízkou molekulární hmotností. *Ortho* štěpením vznikne Acetyl-CoA a sukcinát, *meta* štěpením vznikne pyruvát a acetaldehyd. Tyto sloučeniny se pak dále mohou oxidovat v citrátovém cyklu za vzniku CO<sub>2</sub> a současného uvolnění energie. Tento obecný postup aerobní bakteriální degradace platí pro benzen, toluen i monochlorbenzen (van Agteren a kol., 1998; Cozzarelli a Baehr, 2003). Podrobněji se aerobní degradací aromatických uhlovodíků zabývá např. studie Jindrová a kol. (2002).

V anaerobním prostředí dochází k anaerobní degradaci organických polutantů, kdy bakterie využívají jiný konečný akceptor elektronu než kyslík. Například denitrifikační bakterie jsou schopné oxidovat organické polutanty s využitím dusičnanu jako konečného akceptoru elektronu. Dále sulfát-redukující bakterie mohou využít sírany a jiné bakterie dokážou využít ionty manganu (Mn<sup>4+</sup>) a železa (Fe<sup>3+</sup>) (van Agteren a kol., 1998; Cozzarelli a Baehr, 2003).

Podrobněji je aerobní a anaerobní degradace pro benzen, toluen a monochlorbenzen zvlášť popsána ve studii van Agteren a kol. (1998).

Aromatické uhlovodíky snadno podléhají degradaci aerobními bakteriemi, a tak se v současnosti pro kontaminované podzemní vody uplatňují bioremediační technologie (El-Naas a kol., 2014). Velice účinné jsou pro jejich odstranění také fyzikálně-chemické remediace (Bahmani a kol., 2014). Nicméně vzhledem k finančním nákladům se výzkum ubírá spíše k rozvoji biotechnologií (El-Naas a kol., 2014; Farhadian a kol., 2008).

**Tab. 2: Chemické struktury a fyzikálně chemické vlastnosti sledovaných aromatických uhlovodíků (benzen, toluen, monochlorbenzen).**

Benzen		Toluen		Chlorbenzen	
					
Sumární vzorec	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Sumární vzorec	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Sumární vzorec	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl
Molekulová hmotnost	78,11	Molekulová hmotnost	92,14	Molekulová hmotnost	112,56
Log Kow	2,13	Log Kow	2,69	Log Kow	2,84
CAS číslo	71-43-2	CAS číslo	108-88-3	CAS číslo	108-90-7

### 3.2. Fotochemická oxidace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C

Fotochemická oxidace peroxidem vodíku je díky své schopnosti oxidovat široké spektrum organických látek metodou hojně zkoumanou v různých vědeckých pracích. Podle dostupných studií se ale vždy jednalo pouze o testování degradací v laboratorním a čtvrtprovozním měřítku (Tuhkanen, 2004).

Fotochemická oxidace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C je účinnou metodou pro čištění průmyslových odpadních vod. Své uplatnění má např. při odstraňování syntetických barviv (Shu a Chang, 2005; Haji a kol., 2011), organických mikropolutantů jako jsou farmaka, pesticidy (García-Galán a kol., 2016; Perisic a kol., 2016; Johnson a Mehrvar, 2008; Rozas a kol., 2016), při čištění odpadních vod z koželužen (Schrank a kol., 2005), při čištění podzemních vod od uhlovodíků z petrochemického průmyslu (Mascolo a kol., 2008). V potravinářském průmyslu je metoda velice efektivní jako přídatná metoda na dočištění organického znečištění, které je běžnými konvenčními metodami nedostatečně odstraňováno (Sena a kol., 2009; Cao a Mehrvar, 2011; Barrera a kol., 2012). Metodou fotochemické oxidace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C lze v odpadních vodách efektivně inaktivovat mikroorganismy. Hlavní desinfekční účinek vykazuje samotné

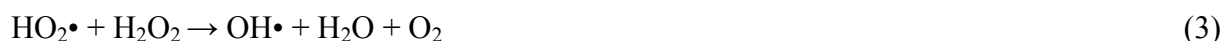


UV-C záření (Mamane a kol., 2007). Nicméně přidávkem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dojde k úplnému rozkladu i těl odumřelých mikroorganismů, a tedy nehrozí jejich zpětná aktivace. Slabinou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C jsou vysoké náklady provozu (dostupnost UV-C záření, peroxidu vodíku, nutnost odstranění zbytkového množství peroxidu před konečným použitím vody) (Pablos a kol., 2013). Fotochemická oxidace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C se ukázala být také účinnou metodou pro odstranění trihalogenmethanů vznikajících při desinfekci pitné vody jako vedlejší produkty chlorace (Rudra a kol., 2005).

### 3.2.1. Princip fotochemické oxidace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C

Principem fotochemické oxidace je rozklad peroxidu vodíku působením krátkovlnného ultrafialového záření na hydroxylové radikály (OH•), které se účastní vlastní reakce s organickými látkami. Proces je zahájen fotolýzou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, která je katalyzována UV-C zářením (o vlnové délce 254 nm). V prvním kroku je H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> homolyticky rozštěpen reakcí s kinetikou pseudoprvního řádu na OH• (1), které představují vysoceúčinné oxidační činidlo vůči organické kontaminaci. Atakem s další molekulou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pak vzniká méně účinný superoxidový radikál (HO<sub>2</sub>•) (2). V dalším kroku vzniká opět OH• (3). Dále může docházet ke zpětnému vzniku peroxidu vodíku, a to jednak rekombinací superoxidových radikálů (4), a také rekombinací hydroxylových radikálů (5). Hydroxylové a superoxidové radikály mohou napadat a rozkládat prakticky všechny organické molekuly, a to až na neškodné anorganické produkty, tj. CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O, a příslušné minerální kyseliny (Legrini a kol., 1993).

Princip fotolýzy H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C při vlnové délce 253,7 nm je znázorněn rovnicemi 1-5 (Baxendale a Wilson, 1957; Legrini a kol., 1993).



## Mechanismy ataku organických molekul hydroxylovým radikálem (OH•)

K ataku organických molekul hydroxylovým radikálem může docházet v závislosti na typu organické molekuly třemi různými mechanismy (Legrini a kol., 1993; Dušek, 2010):

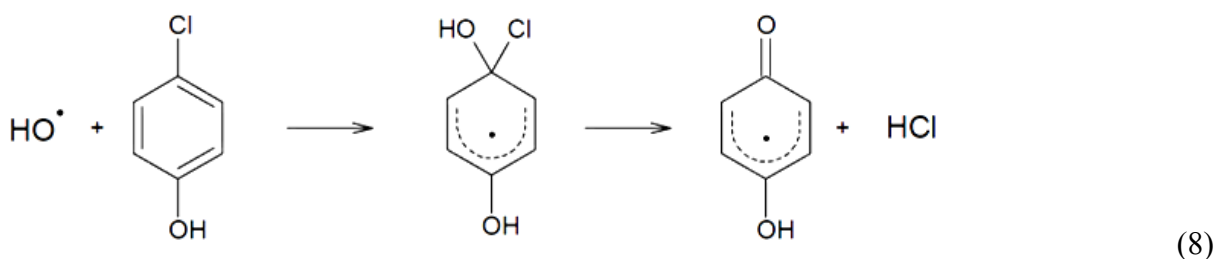
### 1. atakem OH• doprovázeným přenosem protonu

Z polutantu se stává hydroxylový radikál, který dále reakcí s kyslíkem vytvoří peroxyradikál:



### 2. atakem OH• ve smyslu elektrofilní adice

Tento mechanismus se uplatňuje především u látek obsahujících dvojnou vazbu, např. atak chlorfenolů neboli dechlorace obtížně degradovatelných chlorfenolů (8) a dalších substituovaných aromatických sloučenin:



### 3. atakem OH• za současně probíhajícího přenosu elektronu

Tímto způsobem dochází k ataku molekul, které neobsahují dvojnou vazbu, ale obsahují vazbu C-X (kde X je halogen) a dojde ke vzniku hydroxylového aniontu a organohalogenovaného kationradikálu:



## 3.2.2. Vliv pH vody na účinnost fotochemické oxidace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C

Rychlost fotolýzy je závislá na pH a lze ji zvýšit vytvořením slabě alkalického prostředí (Andreozzi a kol., 1999). Alkalické prostředí podporuje disociaci peroxidu vodíku na hydroperoxidové anionty HO<sub>2</sub><sup>-</sup> (10) (Spinks a Woods, 1990; Zhang a Li, 2014), které stejně jako nedisociovaný H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mohou za účinku UV záření podléhat fotolýze za vzniku OH• (11) (Crittenden a kol., 1999), jež se účastní oxidační reakce s kontaminantem. Hydroperoxidové anionty HO<sub>2</sub><sup>-</sup> mají přibližně desetkrát vyšší molární absorpční koeficient než H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (viz Tab. 3 – str. 26), a proto se účinkem UV záření rozkládají rychleji než samotný H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Generované anionty  $\text{HO}_2^-$  mohou dále reagovat s  $\text{H}_2\text{O}_2$  a zvyšovat koncentraci  $\text{HO}\cdot$  podle rovnice (12), které urychlují degradaci organických látek (Kalsoom a kol., 2012; Shu a Chang, 2005).

Na druhou stranu však mohou anionty  $\text{HO}_2^-$  degradaci organických kontaminantů zpomalit. Mohou totiž urychlovat zánik  $\text{OH}\cdot$ , neboť s nimi reagují až o dva řády rychleji než  $\text{H}_2\text{O}_2$  za vzniku kyslíku a vody (13, 14) (Karci a kol., 2012; Zhang a Li, 2014). Tvorbou  $\text{HO}_2\cdot$  se účinnost degradace organických látek snižuje také vzhledem k tomu, že redukční potenciál  $\text{HO}_2\cdot$  je mnohem nižší (1,0 V) než v případě  $\text{OH}\cdot$  (2,8 V) (Karci a kol., 2012). Kromě toho při posunu uhličitanové rovnováhy do více alkalické oblasti začne narůstat koncentrace uhličitanů  $\text{CO}_3^{2-}$ , které zachytávají  $\text{OH}\cdot$  efektivněji než hydrogenuhličitanů  $\text{HCO}_3^-$  přítomné při nižším pH (Crittenden a kol., 1999).



**Tab. 3: Molární absorpční koeficienty z fotolýzy peroxidu vodíku a peroxidového aniontu (Legrini a kol., 1993).**

	Molární absorpční koeficient $\epsilon$ při 253,7 nm ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
$\text{H}_2\text{O}_2$	18,6
$\text{HO}_2^-$	240

### 3.2.3. Výhody fotochemické oxidace $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$

Využití peroxidu vodíku, ve srovnání s jinými chemickými a fotochemickými metodami úpravy vod, přináší řadu výhod, a to zejména:

- Komerční dostupnost oxidačního činidla a jeho neomezená mísitelnost s vodou.
- $\text{H}_2\text{O}_2$  je tepelně stabilní.

- Vyloučení transportních jevů spojovaných s plyny, neboť peroxid vodíku je roztok. Odpadá tedy přestup hmoty z jedné fáze do druhé, jako je tomu např. u ozonizace, kde vstupuje plynný ozon do vodné fáze.
- Snadná obsluha fotolýzního procesu.
- Celý proces je velice ekonomicky efektivní, neboť z jedné molekuly  $\text{H}_2\text{O}_2$  vznikají 2 hydroxylové radikály, které napadají prakticky všechny organické molekuly (Legrini a kol., 1993).
- Kombinace peroxidu vodíku a UV-C záření se v předchozích fotochemických studiích ukázala jako velice účinná pro rozklad organických sloučenin. Bylo zjištěno, že pomocí samotného UV záření dochází k rozkladu kontaminantů s mnohem menší rychlostí a za pomoci samotného peroxidu vodíku k rozkladu kontaminantů prakticky nedochází. V předchozích studiích to bylo prokázáno na modelových sloučeninách, jako je např.: anilin (Cempírek, 2013), nitrobenzen (Krystynik a kol., 2015), trichlorethylen (Sundstrom a kol., 1986) a třech antibiotikách ze skupiny tetracyklinů (Gómez-Pacheco a kol., 2012).

#### 3.2.4. Nevýhody fotochemické oxidace $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$

- Velkou nevýhodou systému  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  je nízký molární absorpční koeficient  $\epsilon(\text{H}_2\text{O}_2)$  ve vodě, který při 254 nm činí pouze  $18,6 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (Legrini a kol., 1993). To snižuje efektivitu využití zdroje UV-C a výtěžek uvedené reakce (1) dosahuje obvykle nejvýše 50 %, tedy z celkového množství dávkovaného  $\text{H}_2\text{O}_2$  je nejvýše polovina rozložena na hydroxylové radikály, které představují účinné oxidační činidlo. Zbývající množství  $\text{H}_2\text{O}_2$  je pak rozkládáno na  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{O}_2$ , který už představuje slabší oxidační činidlo (Pavel Mašín, ústní sdělení). Rychlost chemické oxidace kontaminantu je proto omezena rychlostí tvorby hydroxylových radikálů (Legrini a kol., 1993).
- Organický polutant se může současně chovat i jako vnitřní optický filtr. Jedná se o látky s vysokou absorpcí UV záření, které pak proniká jen na krátkou vzdálenost ve vodním sloupci čištěné vody.
- Nicméně hlavní nevýhodou všech oxidačních rozkladných procesů založených na reaktivitě hydroxylových radikálů je možnost zachycení hydroxylových radikálů ( $\text{OH}\cdot$ ) hydrogenuhlíčitánovými ( $\text{HCO}_3^-$ ) a uhličitánovými ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ionty. Tuto reakci popisuje rovnice 15 a 16.



Přestože se prokázalo, že karbonátový radikál je sám o sobě také oxidační činidlo, jeho oxidační potenciál je mnohem menší než mají hydroxylové radikály. Tento proces tedy výrazně zpomaluje degradaci organických molekul (Legrini a kol., 1993).

López-Peñalver a kol. (2010) a Wols a kol. (2013) ve svých studiích ukazují dva výše uvedené jevy na reálných vodách, kde s vyšším obsahem rozpuštěných organických látek (DOM),  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$  (např. v odpadních vodách) se snižuje rychlost degradace organických polutantů, a to jednak působením DOM jako optický filtr, a také zachycením  $\text{OH}\cdot$  na  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$  ionty.

Rozpuštěné organické a anorganické látky v menší koncentraci (pod 100 mg/l) ale mohou naopak fotochemickou oxidaci  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  organických polutantů urychlit. DOM totiž dokážou absorbovat světlo a po následné interakci s vodou produkují reaktivní hydroxylové radikály (Gmurek a kol., 2015; López-Peñalver a kol., 2010; Blough a Zepp, 1995). Největší vliv mají DOM na rychlost degradace polutantů ve vodě vystavené viditelnému záření (příspěvek až 36 %). V případě UV-C záření přispívají DOM na rychlosti degradace polutantů jen 8 %. Produkce  $\text{OH}\cdot$  a tím zvýšení účinnosti fotochemické oxidace byla pozorována také u těchto iontů:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  (Kalsoom a kol., 2012, Gmurek a kol., 2015). Abdullah a kol. (2007) ale zaznamenali inhibiční vliv  $\text{Cl}^-$  na degradaci, a proto doporučují odstranit  $\text{Cl}^-$  spolu s dalšími inhibičními ionty ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ) před vystavením čištěné vody UV záření. Obě studie se ale shodují na negativním vlivu kovových iontů.

### 3.2.5. Pilotní fotooxidační jednotka použitá v DP

V aktuálním projektu PASSES bylo za účelem odstranění farmaceutických látek a aromatických uhlovodíků (benzen, toluen, monochlorbenzen) z podzemní vody využito pilotní fotooxidační jednotky. Pilotní fotooxidační jednotka je *on site* technologické zařízení založené na fotochemické oxidaci  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  organických polutantů. Uspořádání technologie *on site* pracuje na principu čerpání kontaminované podzemní vody z vrtu do sanačního zařízení (v tomto případě fotooxidační jednotka) a následujícím zásaku upravené vody zpět do horninového prostředí.

Podle předchozích studií je fotochemická oxidace  $H_2O_2/UV-C$  schopná účinné a rychlé degradace těchto cílených látek (García-Galán a kol., 2016; Bahmani a kol., 2014; Onscescu a kol., 2008).

Výhodou technologie fotochemické oxidace  $H_2O_2/UV-C$  je její umístění v mobilních kontejnerech. Lze ji tedy snadno převážet a instalovat na lokalitě v blízkosti vrtů s čerpáním podzemní vody bez nutnosti výstavby nové technologie. Další předností této technologie je možnost regulace podmínek čištění (dávkování  $H_2O_2$ , průtok čištěné vody, dobu zdržení vody ve fotoreaktorech) podle potřeby na dané lokalitě. Technologii lze kombinovat s jinými remediačními technologiemi (např. se stripovací věží a pískovým filtrem), čímž dochází k zefektivnění dekontaminačního postupu.

Nevýhodou pilotní technologie je, že může ovlivňovat přírodní hydrologické parametry – směr a rychlost proudění podzemní vody, a také velká spotřeba elektrické energie (Žebrák a Lipšová, 2012; Žebrák a kol., 2014).

### **3.3. Metody vzorkování podzemní vody**

Odběr vzorků podzemní vody můžeme provést dvěma způsoby. Buď aktivním (bodovým) odběrem nebo pomocí pasivních vzorkovačů. K monitorování polutantů v povrchových, pitných a odpadních vodách se používají obě uvedené metody. Aktivní odběr je běžně používanou konvenční metodou, zatímco pasivní vzorkovače pro monitoring vodní matrice prošly svým hlavním vývojem teprve v posledních cca 20 letech.

Vývoj prvních pasivních vzorkovačů začal již před cca 40 lety a využívaly se na monitorování kvality vzduchu (Palmer a Gunnison, 1973). Pro monitoring vodního prostředí byly poprvé použity pasivní vzorkovače na principu dialyzační membrány k záchytu anorganických sloučenin (Benes a Steinnes, 1974). Teprve po r. 1987 vznikaly první vzorkovače se zaměřením na organické mikropolutanty: s dialyzační membránou naplněnou organickým rozpouštědlem (Sodergren, 1987), dozimetry naplněné aktivním uhlím (DiGiano a kol., 1988), permeační vzorkovače s polykarbonátovou membránou naplněnou polymerním adsorbentem (Zhang a Hardy, 1989), s polopropustnou membránou (Huckins a kol., 1990). Další vývoj pasivních vzorkovačů pro monitoring organických polutantů ve vodě je naznačen v Tab. 4 (Vrana a kol., 2005).

**Tab. 4: Vývoj pasivních vzorkovačů pro monitoring organických polutantů ve vodě.**

Rok vydání publikace	Pokrok ve vývoji pasivních vzorkovačů v daném roce
1987	první pasivní vzorkovač pro organické mikropolutanty ve vodě
1987	dialýza s pryskyřicí pro anorganické mikropolutanty
1990	první publikace o SPMD
1991	první publikace o DET
1992	první publikace o SLM
1994	první publikace o DGT
1995	detekce sloučenin ve vodě v pg/L
1995	použití pasivních vzorkovačů v kombinaci s biologickými testy
1997	PDB pro vzorkování VOC
1998	kalibrace <i>in situ</i> s použitím PRC
1999	první publikace o POCIS
2000	první publikace o Chemcatcher
2001	první publikace o MESCO

Teprve před cca 15 lety se začaly vyvíjet pasivní vzorkovače se zaměřením na monitoring polárních látek (Kingston a kol., 2000; Alvarez a kol., 2004). Studií o monitoringu léčiv a produktů osobní péče pomocí pasivních vzorkovačů POCIS postupně přibývá. Převážně se ale zaměřují na povrchovou (Bartelt-Hunt a kol., 2011; Alvarez a kol., 2013; Creusot a kol., 2013; Fedorova a kol., 2014; Jaimes-Correa a kol., 2015; Dougherty a kol., 2010), odpadní (Alvarez a kol., 2005; Jones-Lepp a kol., 2004) nebo pitnou vodu (Metcalfé a kol., 2014).

K monitoringu podzemní vody byly vzorkovače POCIS poprvé použity teprve r. 2013, a to konkrétně se zaměřením na pesticidy (Berho a kol., 2013). Konečně r. 2015 byla metoda aplikována na monitoring léčiv v podzemní vodě (Soulie a kol., 2015).

### 3.3.1. Aktivní vzorkování (bodový odběr)

Konvenční aktivní vzorkování představuje jednorázový odběr vzorku podzemní vody v určitém čase a na konkrétním místě. Tato technika funguje na principu čerpání vody. Před samotným odběrem je nutné odčerpávat podzemní vodu z vrtu při průtoku 0,1 až 0,5 l/min tak dlouho, dokud není dosaženo stabilizace fyzikálně-chemických parametrů vody, tzn. stabilizace indikátorů kvality vody jako je např. pH, vodivost, teplota, koncentrace

rozpuštěného kyslíku a zákal. Před samotným odběrem podzemní vody se běžně odčerpají 2–3 objemy vrtu.

Výhodou této metody je snadné a běžné použití po celém světě. Tato metoda se ale potýká s řadou nevýhod (viz kapitola 3.3.3.), na které je třeba brát zřetel při vzorkování a následné interpretaci výsledků (CityChlor, 2013).

### 3.3.2. Pasivní vzorkování (nové způsoby vzorkování)

Pasivním vzorkováním se rozumí taková metoda vzorkování analytů, při které je vhodně vybrané vzorkovací zařízení (pasivní vzorkovač) ponecháno v monitorované složce životního prostředí po delší dobu. Nejedná se tedy o jednorázový, ale o kontinuální odběr. Po ukončení expozice je zařízení z lokality přesunuto do laboratoře k následnému analytickému, případně i toxikologickému zpracování (Kočí a Grabic, 2008).

#### *Princip pasivního vzorkování*

Technika pasivního vzorkování je založena na volném toku molekul analytu ze vzorkovaného media ke sběrné fázi ve vzorkovacím zařízení. Jedná se o difúzi ve vodě volně rozpuštěných cílových analytů, která je řízena Fickovými zákony. Poháněcí silou je zde rozdíl mezi chemickým potenciálem analytu ve sběrné fázi a ve vzorkovaném mediu (Górecki a Namienik, 2002; Vrana a kol., 2005; Mills a kol., 2007; Křesinová a kol., 2016b). Pro odběr vzorku tedy není potřeba žádného energetického zdroje (Vrana a kol., 2005; Kočí a Grabic, 2008). Analyt je zachycen ve sběrné fázi, kterou představuje rozpouštědlo, chemické činidlo nebo pórovitý adsorbent (Vrana a kol., 2005).

Kinetiku výměny analytu mezi pasivním vzorkovačem a vodným médiem lze obecně popsat reakcí prvního řádu:

$$C_s(t) = C_w \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}),$$

kde  $C_s(t)$  je koncentrace analytu ve vzorkovači za dobu expozice,  $C_w$  je koncentrace analytu ve vodném vzorkovaném médiu,  $k_1$  a  $k_2$  jsou rychlostní konstanty sorpce a zároveň desorpce analytu.



Tok molekul analytu z jednoho do druhého média pokračuje až do ustanovení rovnováhy systému nebo dokud není vzorkování zastaveno operátorem. Podle toho rozlišujeme dva typy vzorkovačů, a to rovnovážné a integrativní.

**Rovnovážné vzorkovače** dosahují po určité době expozice termodynamické rovnováhy mezi vzorkovanou vodou a sběrnou fází ve vzorkovači. Rovnici lze redukovat na:

$$C_s(t) = C_w \frac{k_1}{k_2} = C_w K,$$

kde  $K$  je rozdělovací koeficient vzorkovač/voda, který je charakteristický pro cílový analyt.

Aby bylo možné zhodnotit koncentraci rozpuštěného analytu, musí být známá doba expozice, za kterou se ustanoví rovnováha (Vrana a kol., 2005). Ověřit si čas dosažení rovnováhy je možné např. průběžným stanovením koncentrace analytu ve sběrném médiu, kdy rovnováhu značí dosažená konstantní, dále se neměnicí, koncentrace (Mayer a kol., 2003). Zároveň doba expozice nesmí být delší než jakékoliv výkyvy v kvalitě vody. Dále je nutné, aby kapacita vzorkovače byla dostatečná pro množství analytu ve vodném médiu (Vrana a kol., 2005).

Rovnovážné pasivní vzorkovače se vyznačují malou kapacitou sběrného média, a tak k ustanovení rovnováhy dochází během poměrně krátké doby (sekundy až měsíce). Tyto vzorkovače nejsou příliš vhodné k dlouhodobému monitoringu průměrné koncentrace analytu, neboť v blízkosti dosažení rovnováhy se rychlost vzorkování snižuje (Górecki a Namienik, 2002).

Rozsáhle využívána je technika Passive diffusion bag samplers (PDB), která je používána především k monitorování těkavých organických sloučenin. Jedná se o pasivní vzorkovač složený z polyethylenového vaku s nízkou hustotou, který je naplněn deionizovanou vodou a na obou koncích uzavřen (Vroblesky a Hyde, 1997; Ma a kol., 2013).

**Integrativní (kinetické vzorkovače)** pracují v lineárním režimu příjmu analytu po určitou dobu expozice zvolenou operátorem. Nedosahují tedy termodynamické rovnováhy mezi vzorkovačem a vzorkovaným médiem jako tomu je u rovnovážných vzorkovačů. Integrativní vzorkovače se vyznačují velkou kapacitou sběrné fáze, která jim umožňuje získat průměrnou koncentraci analytu ve vzorkovaném médiu za delší časové období. Při kinetickém odběru se předpokládá, že rychlost přenosu hmoty na sběrnou fází je lineárně úměrná rozdílu mezi chemickým potenciálem analytu ve vzorkovaném médiu a sběrné fázi.

Desorpce analytu ze sběrné fáze do vody je zanedbatelná, a proto lze předchozí rovnici redukovat na:

$$C_s(t) = C_w k_1 t$$

Tuto rovnici lze dále upravit do tvaru:

$$M_s(t) = C_w R_s t,$$

kde  $M_s(t)$  je množství analytu akumulované ve sběrné fázi vzorkovače za určenou dobu expozice ( $t$ ),  $R_s$  je rychlost vzorkování vzorkovače (tj. objem vody vyčištěné vzorkovačem od analytu za jednotku času) a  $C_w$  je časově vážený průměr (TWA) koncentrací analytu ve vodném mediu za určitou dobu expozice.

K výpočtu TWA koncentrací analytu ve vzorkované vodě z koncentrací naakumulovaných ve vzorkovači je nezbytné znát rychlost vzorkování (Vrana a kol., 2005). Rychlost vzorkování pasivního vzorkovače je zjišťována buď kalibrací v laboratorních podmínkách nebo kalibrací *in situ*.

Nejčastěji se v praxi provádí kalibrace v laboratoři při známé koncentraci analytu. Příklady postupů kalibrace pasivních vzorkovačů v laboratorních podmínkách pro určení vzorkovacích rychlostí jsou popsány ve studiích Huckins a kol. (1999) a Alvarez a kol. (2004). Postupně se ale začíná hodně využívat kalibrace *in situ* (Vallejo a kol., 2013; Huckins a kol., 2002). Kalibrace v laboratoři totiž představuje nákladný a časově náročný postup. A hlavně touto metodou nelze podchytit reálné podmínky v životním prostředí, jako je např. teplota, turbulence, biologické zanášení, salinita (Mills a kol., 2011). Účinky environmentálních faktorů můžeme posoudit právě kalibrací *in situ* použitím referenční látky tzv. Permeability Reference Compound (PRC). PRC je sloučenina, která se ve vzorkovaném mediu nevyskytuje, ale má podobné vlastnosti jako vzorkované látky. Jedná se o deuterované sloučeniny, tzn. sloučeniny, kterým byly atomy vodíku nahrazeny deuteriem (Huckins a kol., 2002). Například pro monitorování PAHs vzorkovačem SPMD byly použity tyto PCR (tj. deuterované PAHs): [ $^2\text{H}_{10}$ ]acenaphthene, [ $^2\text{H}_{10}$ ]fluorene, [ $^2\text{H}_{10}$ ]phenanthrene a [ $^2\text{H}_{12}$ ]chrysene (Grabic a kol., 2010). Před vzorkováním je PCR sloučenina aplikována do sběrné fáze vzorkovače. Během expozice ve vodě se zaznamenává rychlost desorpce PRC ze vzorkovače, která odpovídá rychlosti příjmu polutantů (Huckins a kol., 2002; Vallejo a kol., 2013).

## ***Design integrativního pasivního vzorkovače***

Dnes existuje mnoho různých typů integrativních vzorkovačů, ale téměř všechny sdílejí společné znaky. Nejvýznamnější z nich je přítomnost bariéry mezi vzorkovaným médiem a sběrnou fází vzorkovače. Bariéra jednak určuje rychlost, kterou je analyt při dané koncentraci sbírán, a také definuje selektivitu vzorkovače. Může tedy vymezit vzorkování určitého druhu analytu. Vzhledem k vlastnostem bariéry spadají vzorkovače do dvou kategorií: založené na difuzi nebo na permeaci (propustnosti). Proces vzorkování je podobný u obou. Analyt, který dosáhne sběrné fáze vzorkovače je jím zachycen buď difuzí přes vrstvu vody obsaženou ve vzorkovači (difúzní vzorkovače) nebo v případě permeačních vzorkovačů proniknutím analytu skrz porézní nebo neporézní membránu (Górecki a Namiesnik, 2002; Vrana a kol., 2005).

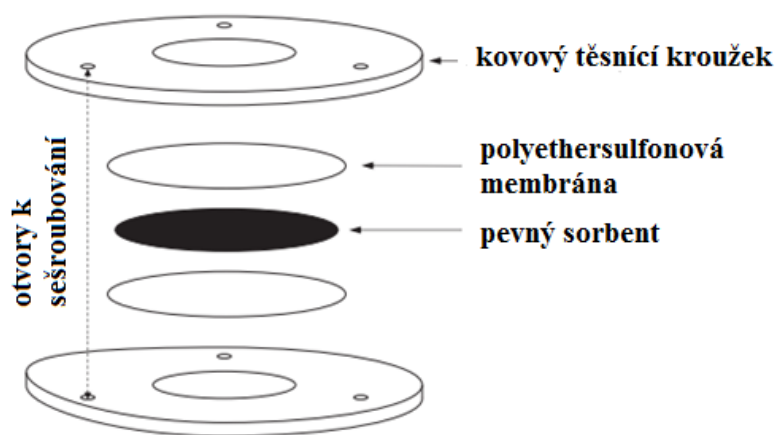
Mezi nepoužívanější integrativní vzorkovače patří:

### SPMD – Semi-Permeable Membrane Device

SPMD je zařízení s polopropustnou membránou konstruované ve tvaru tenkostěnné trubice z polyethylenu (50–100  $\mu\text{m}$ ). Tato uzavřená trubice je naplněná neutrálním, vysokomolekulárním (> 600 Da) syntetickým, čistým lipidem trioleinem. Technika SPMD je schopna zachytit hydrofobní, biologicky dostupné organické chemikálie, jako jsou např: PCB, PAU, organochlorované pesticidy, dioxiny a furany, vybrané organofosfáty a pyrethroidy a další nepolární organické chemikálie. Toto zařízení má své počátky již v roce 1990 (viz Tab. 4 – str. 30) a dnes je považováno za nejvyspělejší techniku pro monitoring organických látek ve vodě (USGS-1, 2004).

### POCIS - Polar Organic Chemical Integrative Sampler

POCIS je integrativní pasivní vzorkovač zachytávající hydrofilní organické kontaminanty ve vodě, jako jsou např: pesticidy, steroidy, hormony, látky ve výrobcích pro osobní péči atd. Sběrnou fází je pevný sorbent, který se nachází mezi dvěma mikroporézními polyethersulfonovými membránami (velikost pórů – 0,1  $\mu\text{m}$ ). Aby se zabránilo ztrátě sorbentu, membrány jsou k sobě sešroubované kovovými kroužky (Alvarez a kol., 2004). Schéma POCIS je zobrazeno na Obr. 1.



**Obr. 1: Schéma POCIS (překresleno a upraveno dle Seethapathy a kol. (2008)).**

Typ sorbentu je zvolen podle vzorkovaného cílového analytu. Běžně se užívají 2 typy uspořádání sorbentu:

1. Univerzální konfigurace se skládá ze směsi tří pevných sorbentů: IsoluteENV+ (hydroxylovaná polystyren-divinylbenzonová pryskyřice), Ambersorb 1500 (uhlíkatý adsorbent) dispergovaný v S-X3 Biobeads (styren divinyl kopolymeru). Tato konfigurace je určena pro monitoring většiny hydrofilních organických látek vyskytujících se v odpadních vodách z domácností, průmyslu a zemědělství, zejména pesticidů, přírodních a syntetických hormonů (Alvarez a kol., 2004).

Univerzální konfigurace byla využita v dříve publikovaných studiích např. k detekci estrogenů v odpadních vodách (Rujiralai a kol., 2011), ale i pro detekci léčiv v povrchových vodách (Fedorova a kol., 2014).

2. Konfigurace pro léčiva je tvořena jen jedním sorbentem – Oasis HLB a je určen pro monitoring reziduí léčiv (Alvarez a kol., 2004). Tento sorbent byl v dříve publikovaných studiích využit např. k detekci vybraných léčiv v odpadních (Jones-Lepp a kol., 2004) a povrchových vodách (Jaimes-Correa a kol., 2015) a estrogenů v povrchových vodách (Alvarez a kol., 2013).

Sorbent Oasis HLB byl také použit pro účely monitoringu sedmi farmaceutických látek v této DP.

Často se také aplikují vzorkovače POCIS s univerzální konfigurací a konfigurací pro léčiva společně. Výhodou je kombinace různých mechanismů záchytu analytů, a tedy možnost zaznamenat více analytů. Takového uspořádání sorbentů bylo využito zejména pro detekci

směsi polárních organických látek v odpadních a povrchových vodách, např. směs pesticidů a léků (Jarosova a kol., 2012; Bartelt-Hunt a kol., 2011; Alvarez a kol., 2005; Dougherty a kol., 2010) nebo jen pro zvýšení účinnosti detekce sulfonamidových antibiotik (Černoch a kol., 2012). Nicméně ve studii Soulier a kol. (2015) byl pro monitoring farmak a pesticidů zvolen pouze sorbent Oasis HLB.

### Keramický dozimetr

Keramický dozimetr se skládá z keramické trubice (délka 5 cm, šířka 1 cm, velikost pórů 0,5 nm), která je naplněná adsorbentem nasyceným vodou a na obou koncích uzavřená teflonovým víčkem. Tento pasivní vzorkovač je vhodný pro monitoring benzenu, toluenu, ethylbenzenu, xylenu a naftalenu z podzemní vody (Martin a kol., 2003).

### ***Mikrokosmy – pasivní vzorkovače mikrobiální biomasy (stanovení PLFA)***

Mikrokosmy jsou oddělené malé vzorky reálného prostředí, které se často využívají pro studium procesů v životním prostředí v malém měřítku. V rámci této DP bylo studováno využití mikrokosmů, coby pasivních vzorkovačů pro mikroorganismy, ze kterých je možno odebírat vzorky zemin pro laboratorní analýzu bez nutnosti dalšího vrtání půdy.

Výhodou mikrokosmů oproti aktivnímu vzorkování zemin je, že odpadá vrtání přibližně třímetrových vrtů pro získání vzorků zemin. Odpadá tedy náročnost odběru vzorků zemin, odnos velkého množství zeminy a nároky na její likvidaci. Navíc pro účely dlouhodobého monitoringu by bylo aktivní vzorkování zemin zcela nereálné.

### **3.3.3. Výhody pasivního vzorkování oproti aktivnímu vzorkování**

Pasivní vzorkovače umožňují získat průměrnou koncentraci analytu z dlouhodobého měření, což zahrnuje i kontaminanty, jejichž koncentrace v průběhu času kolísají nebo se vyskytují pouze nárazově či periodicky. Aktivní vzorkování nám poskytuje informaci pouze o koncentraci kontaminantu v daném okamžiku odběru. Nemusí tedy zachytit zejména výkyvy koncentrací kontaminantu. Tento problém by mohl být vyřešen zvýšením frekvence odběrů, což by ale bylo velice nákladné a nepraktické (Vrana a kol., 2005; Alvarez a kol., 2005).

Hlavní výhodou pasivních vzorkovačů je maximalizace množství odebraného analytu obecně se vyskytujícího ve stopových koncentracích. Koncentrace analytů zachycených pasivním vzorkovačem odpovídají velkým objemům extrahované vody, např. pro POCIS typicky 0,05–0,35 l/den, což za dobu měsíční expozice může činit až 10 litrů extrahované vody. Předchází se tak tedy problému aktivního vzorkování s detekčním limitem metod v případě stanovení stopových látek. Analýza vzorku z aktivního odběru se provádí obvykle pouze pro 1 l vody. Koncentrace mikropolutantů pak není možné přesně stanovit, protože se často nacházejí blízko limitů detekce používaných metod (Mills a kol., 2007; Williams a kol., 2003; Alvarez a kol., 2005).

Výše zmíněné výhody pasivních vzorkovačů byly pozorovány např. ve studii Soulier a kol. (2015), Rujiralai a kol. (2011), Dougherty a kol. (2010) a Alvarez a kol. (2005), kde bylo více organických látek detekováno v pasivním vzorkovači POCIS než aktivním vzorkováním vody a některé sloučeniny byly detekovány pouze v POCIS. Dále také např. Kim a kol. (2014) zaznamenali více kongenerů polychlorovaných bifenyly v pasivním vzorkovači SPMD ve srovnání s aktivním vzorkováním.

Předností pasivních vzorkovačů je také jejich snadnější přeprava a manipulace s nimi. Sběr analytu probíhá *in situ*, tudíž odpadá komplikace s odběrem a transportem velkých objemů vody. Následně lze vzorek odebraný pomocí pasivního vzorkovače nenáročně skladovat v mrazáku (Alvarez a kol., 2005; Kočí a Grabic, 2008). V případě aktivního vzorkování se může čerpáním velkého množství vody v důsledku provzdušnění změnit kvalita vody. Dále může dojít k odvodnění vrtu a tvorbě zákalu, který může způsobit nadhodnocení stopové koncentrace kovů. Navíc velké množství kontaminované vody musí být odstraněno vhodným způsobem, který je zpravidla poměrně drahý (CityChlor, 2013).

Pasivní vzorkovače se zaměřují pouze na vzorkování rozpuštěných a biodostupných forem sledovaných analytů. Díky této vlastnosti mohou být využity pro hodnocení možných zdravotních a toxikologických dopadů a v oblasti biomonitoringu. Organismy jsou totiž negativně ovlivňovány právě kontaminanty v rozpuštěné a biodostupné formě, nikoli však látkami pevně sorbovanými na pevných částicích (Kočí a Grabic, 2008).

Vzorkovač SPMD je dokonce schopný simulace procesu bioakumulace kontaminantu v živém organismu. V minulosti se k pasivnímu vzorkování některých perzistentních organických polutantů (POPs) v životním prostředí používaly tukové tkáně živočichů (Schilderman a kol., 1999, Meadows a kol., 1998). Výsledky ale byly ovlivněny řadou faktorů,

jako je např.: metabolismus, vylučování, stres, pohlaví, migrace, životaschopnost daného organismu (Ocelka a kol., 2001). Obecně se tedy větší množství hydrofobních polutantů akumuluje ve vzorkovači SPMD než v tukových tkáních živočichů. Nicméně koncentrace získané vzorkovačem SPMD jsou velice podobné koncentracím naakumulovaným v tukových tkáních živočichů, a tudíž lze biomonitoring těmito pasivními technikami zcela nahradit (Ke a kol., 2007; Meadows a kol., 1998; Wang a kol., 2002).

Pasivní vzorkovače slouží především jako doplňující nástroje konvenční techniky, a to nenahraditelně v případech kdy je obtížné získat vzorky podzemní vody jinými technikami, např. vzhledem k obtížnému přístupu. Pasivní vzorkovače nejsou omezené ani hloubkou, a proto se hodí také do hlubinných vrtů. Tyto vzorkovače můžeme využít i pro snadné měření vertikálního profilu kontaminantu, a to nasazením vzorkovačů v sérii (CityChlor, 2013).

### **3.3.4. Omezení pasivních vzorkovačů**

I přes četné výhody pasivního vzorkování nemůže být bodový odběr úplně nahrazen pasivními metodami, neboť např. pro analýzu kvality pitné vody je metoda aktivního bodového odběru nejvhodnější (CityChlor, 2013).

Problémem pasivních vzorkovačů při delším pobytu ve vodě je biologické znečištění. Procesem biologického zanášení se tvoří biofilm, a to nejen na povrchu celého vzorkovače, ale i na difúzní membráně, což významně omezuje monitoring kontaminantu ve vodě. Biologické znečištění může mít vliv na celkový přenos hmoty zvýšením tloušťky bariéry a také tím, že blokuje všechny póry naplněné vodou v difúzní membráně. Příjem kontaminantu může být tímto znečištěním snížen až o 50 % (Richardson a kol., 2002). Nehledě na to, že kolonizující organismy mohou poškodit povrch vzorkovače tvořený rozložitelným materiálem. Za nejvhodnější odolný materiál pro membránu je považován polyethersulfon, který se používá ke konstrukci ve vzorkovacím zařízení POCIS (Alvarez a kol., 2004). Polyethersulfon, ve srovnání s polyethylenem použitým v zařízení SPMD, je méně náchylný k zanesení. Dalšími vhodnými materiály se ukázaly být měď a bronz, které pak ale nejdu použít pro monitoring těžkých kovů (Vrana a kol., 2005).

Ke správné interpretaci výsledků je nutné velmi dobře znát místní hydrogeologii, zejména popis přírodních vertikálních toků ve vrtu (CityChlor, 2013). Vertikální proudění ve vrtu a následně tedy vertikální distribuce kontaminantů je pro pasivní vzorkovače nežádoucí, neboť jsou instalované pouze v určité hloubce, které se kontaminant může vyhnout (McDonald a Smith, 2009). Kromě toho jsou pasivní vzorkovače obecně specifické pro určitý kontaminant. Takže v místech, kde očekáváme více druhů kontaminantů, musíme nainstalovat i více pasivních vzorkovačů (CityChlor, 2013).



## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1. Popis lokality

Studovaná lokalita se nachází na severním okraji Olomouce v areálu společnosti Farmak a.s., přibližně 500 m od jímacího území pitné vody Černovír. Prostor Farmaku je využíván od roku 1934 pro chemickou a farmaceutickou výrobu. Na celém území podniku je zemina a podzemní voda výrazně kontaminovaná farmaceutickými látkami a aromatickými uhlovodíky (benzen, toluen, monochlorbenzen), a to i přes dřívější sanační práce, které zde probíhaly od roku 2006.

Jedná se o typickou starou ekologickou zátěž v České republice, která je výsledkem nevhodného nakládání s těmito nebezpečnými látkami před rokem 1989, kdy byla továrna ve vlastnictví státu.

### 4.2. Použitý materiál a přístroje

#### 4.2.1. Standardy farmaceutických látek

2-chlorothioxanthon $\geq 98\%$	Sigma-Aldrich, ČR
2-isopropenylbenzofenon $\geq 98\%$	Farmak, ČR
Amitriptylin hydrochlorid $\geq 98\%$	Sigma-Aldrich, Německo
Butamirát $\geq 98\%$	Farmak, ČR
Dosulepin hydrochlorid $\geq 98\%$	Farmak, ČR
Chlorprothixen báze $\geq 98\%$	Sigma-Aldrich, Německo
Karbinol melitracen $\geq 98\%$	Farmak, ČR
Karbinol dosulepin $\geq 98\%$	Farmak, ČR
Thiepinon 98%	Alfa Aesar, Německo

#### 4.2.2. Ostatní chemikálie a materiál

Aceton pro HPLC-G 99,9%	Chromservis, ČR
Acetonitril (ACN) pro HPLC	Chem LAB, Belgie

Fosfátový pufr p. a. (pufr 50 mM KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , pH 7,4)	Merc, Německo
Hydroxid draselný, p. a.	Lach-Ner, ČR
Chloroform (trichloromethan) pro HPLC 99,8%	Chromservis, ČR
Dusík 99,99%	Linde, ČR
Ethyl acetát pro HPLC 99,8%	Sigma-Aldrich, Německo
n-Hexan 95% pro GC/ECD residue analysis	Chromservis, ČR
Kyselina chlorovodíková 35%, p. a.	Lach-Ner, ČR
Kyselina mravenčí > 98%, p. a.	Sigma-Aldrich, Německo
Kyselina octová p. a. 99% (1M)	Penta, ČR
Methyl tridecanoate ≥ 97% (vnitřní standard C19:0)	Sigma-Aldrich, Německo
Peroxid vodíku 30%	Fluka, Německo
Toluen pro HPLC-G 99,9%	Chromservis, ČR
SPE Disky ENVI™-18 DSK (47 mm) diameter, SUPELCO	Sigma-Aldrich, Německo
Papírový filtr 0,5 µm	Macherey-Nagel, Německo

#### 4.2.3. Přístrojové vybavení

Analytické váhy AE 240	Mettler, Švýcarsko
Centrifuga EBA 20	Hettich, Německo
Centrifuga MIKRO 120	Hettich, Německo
Detektor diodového pole PDA 2996	Waters, USA
Hmotnostní detektor 240-MS	Varian, USA
Hmotnostní spektrometr s analyzátozem doby letu LCT Premier XE	Waters, USA
Kolona DB-5MS	Agilent, USA
Kolona Acquity UPLC CSH C18 Column	Waters, USA
Lyofilizátor	Labio, ČR

Míchačka magnetická RH basic 2	
IKAMAG®, s ohřevem, IKA	Verkon, ČR
pH metr – pH03	Labio, ČR
Plynový chromatograf Varian 450-GC	Varian, USA
Quantofix® peroxides test sticks	Sigma-Aldrich, Německo
SPE kolonky Si LiChrolut® cat. NO 1020210001	Merck, Německo
Ultraúčinný kapalinový chromatograf Acquity UPLC	Waters, USA
Ultrazvuková lázeň U-3STH	Ecoson, ČR
Vakuová rotační odparka RVO 200A	Ingos, ČR
Vodní lázeň Julabo UC	Julabo, Německo
Vortex mixer ZX Classic VELP	Scientifica, Itálie
Přístroj ECOPROBE 5 na měření těkavých látek v terénu	RS DYNAMIC, Švýcarsko

### 4.3. Stanovení koncentrace farmaceutických látek z podzemní vody

V této DP byly sledovány koncentrace sedmi farmaceutických látek (AMP, BUT, CPTX, DSL, DSL-C, IPB, THP) obsažených v podzemní vodě v areálu společnosti Farmak a.s. v Olomouci.

Vzorky podzemní vody byly společností DEKONTA a.s. odebírány z vrtů SM-70 a SM-72 do skleněných litrových lahví od 29. 6. 2016 do 1. 12. 2016 v měsíčních intervalech. V období optimalizace fotooxidační jednotky bylo odebíráno více vzorků v průběhu procesu fotochemické oxidace (viz kapitola 4.5.2. – str. 53). Vzorky byly před zpracováním uchovány ve tmě při 4 °C.

Pasivní vzorkovače POCIS byly společností DEKONTA a.s. do monitoringu účinnosti fotooxidační jednotky zapojeny 6. 6. 2016 na 4 měsíce. Pasivní vzorkovače POCIS byly vždy instalovány do podzemní vody na 1 měsíc. Po měsíční expozici byly podrobeny laboratorní analýze v Laboratoři environmentální biotechnologie AV ČR, která mi poskytla výsledky koncentrací sledovaných sedmi farmaceutických látek zachycených pasivním vzorkovačem POCIS.

Stanovení farmaceutických látek z aktivně odebíraných vzorků podzemní vody bylo v této DP provedeno podle metodiky Křesinová a kol. (2016a).

#### **4.3.1. Extrakce pevnou fází C18 (Disky ENVI™-18)**

Nejprve byl vzorek vody promíchán a přelit do litrové nádoby, kde byl okyselen na pH 2 pomocí 35% HCl. Poté byl vzorek filtrován přes filtr ze skleněných mikrovláken o velikosti pórů 0,5 µm (podtlak cca 350 hPa). Následovala kondicionace SPE disku ENVI™-18 (dále jen SPE disk), při které se SPE disk připraví na sorpci analytů ze vzorku. Jelikož jsou farmaceutické látky převážně semipolární, nepolární SPE disk byl postupně kondicionován méně polárním rozpouštědlem (ethylacetát) a pak polárními rozpouštědly (methanol, milliQ voda) po 20 ml. V dalším kroku byl extrahován vzorek (podtlak cca 250 hPa). Po extrakci vzorku se nechal SPE disk sušit po dobu 20 minut (podtlak cca 400 hPa) a poté byl eluován methanolem do ASE vialy. Pro zakoncentrování farmaceutických látek byly vialy se získaným extraktem vloženy do termobloku vyhřátého na 36 °C a vzorek byl odpařen na cca 1 ml. Pro potřeby výpočtu koncentrace farmaceutických látek v litrovém vzorku vody z naměřených výsledků bylo nutné zvážit prázdnou vialu před elucí vzorku a vialu se vzorkem po odpaření. Farmaceutické látky byly stanoveny pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostním spektrometrem (LC/MS).

#### **4.3.2. Chromatografické podmínky LC/MS**

Analýza vzorků podzemní vody byla provedena na ultraúčinném kapalinovém chromatografu Acquity UPLC vybaveném detektorem diodového pole PDA 2996 a hmotnostním spektrometrem s analyzátozem doby letu LCT Premier XE. Analyty byly separovány na koloně Acquity UPLC CSH C18 Column (délka 50 mm, vnitřní průměr 2,1 mm, tloušťka stacionární fáze 1,7 µm) při teplotě 40 °C. Na kolonu byl dávkován vzorek o objemu 5 µl, který byl unášen mobilní fází o dvou složkách – A: 0,1% kyselinou mravenčí ve vodě a B: acetonitrilem. Průtoková rychlost mobilní fáze byla nastavena na 0,4 ml/min a byl zvolen program lineárního gradientu (min/%B): 0/5; 1,5/5; 15/70; 18/99. Na konci programu byl proveden proplach (99% B po dobu 1 min) a ekvibrace (5% B; 1,5 min) kolony. Detekce hmotnostního spektrometru probíhala za těchto podmínek: teplota bloku iontového zdroje – 120 °C, teplota desolvatačního plynu (dusíku) – 350 °C, průtok desolvatačního plynu – 800 l/h, průtok dusíku při vstupu do analyzátoru – 50 l/h, napětí na

vstupu do analyzátoru +40 V, napětí na kapiláře +2800 V. Hmotnostní detektor zaznamenával hodnoty m/z v rozsahu 100–1000, přičemž doba záznamu byla 0,15 s a doba mezi záznamy činila 0,01 s (při vstupu referentní látky, 0,1 s). Pro zajištění přesnosti záznamu hmot (<5 ppm) po celou dobu měření byla použita referentní látka leucin-enkefalin (2 ng/μl, 5 μl/min). K vyhodnocování dat byl použit program MassLynx 4.0 software (Waters, USA) a ke kvantifikaci QuanLynx Application Manager (Waters, USA).

#### **4.4. Stanovení fosfolipidových mastných kyselin (PLFA)**

V této DP byly stanovovány PLFA ze vzorků podzemních vod a vzorků zemin z mikrokosmů odebíraných v areálu společnosti Farmak a.s. v Olomouci. Vzorky podzemní vody a zemin z mikrokosmů byly společností DEKONTA a.s. odebírány z vrtů SM-70 (čerpací vrt) a SM-72 (zasakovací vrt).

Mikrokosmy jsou perforované polypropylenové centrifugační zkumavky (50 ml) naplněné zeminou (o zrnitosti 0,125–4 mm), která pochází z hloubení vrtu v saturované zóně.

Po vyvrtání vrtu byla tedy zemina z něj uložena do plastové uzavíratelné nádoby s názvem vrtu a následně byly touto zeminou naplněny perforované polypropylenové centrifugační zkumavky. Takto zhotovené mikrokosmy byly na začátku sanace ponořeny do podzemní vody ve vrtu, z kterého zemina pochází. Následně z nich byly vždy po měsíční expozici v podzemní vodě odebírány vzorky zemin na laboratorní analýzu (stanovení PLFA), a to v průběhu roku 2016 v těchto termínech: 3. 5., 29. 6., 5. 9., 29. 9., 31. 10., 1. 12. 2016.

Odběry podzemních vod byly prováděny v pravidelných měsíčních intervalech od 21. 2. do 1. 12. 2016.

Vzorky podzemních vod byly před stanovením uchovávány ve tmě při 4 °C a vzorky zemin v mrazáku.

Stanovení PLFA bylo provedeno podle metodiky Šnajdr a kol. (2008). Metoda zahrnuje 3 po sobě jdoucí procesy: extrakci lipidů, frakcionaci lipidů (izolace fosfolipidů) a mírnou alkalickou methanolýzu (uvolnění mastných kyselin a jejich převedení na methylestery). Vzorky byly měřeny pomocí GC/MS.

#### 4.4.1. Extrakce lipidů

Do čisté vypálené (300 °C, 2 h) zkumavky byly naváženy 3 g lyofilizovaného vzorku. Ke vzorku bylo přidáno 1,25 ml methanolu, 0,625 ml chloroformu a 0,5 ml pufru (50 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH=7,4). V uzavřené zkumavce byl vzorek 15 s míchán pomocí vortexu a hodinu extrahován uchováním ve tmě při laboratorní teplotě. Poté následovala centrifugace (3500 rpm, 5 min). Supernatant byl odebrán Pasteurovou pipetou do další vypálené zkumavky a ponechán ve tmě. K sedimentu bylo přidáno 0,625 ml chloroformu a 1,25 ml methanolu, byl stejným způsobem míchán a extrahován. Po centrifugaci (3500 rpm, 5 min) byl Pasteurovou pipetou opět odebrán supernatant, který byl spojen s předchozím. Extrakce methanolem a chloroformem byla provedena za stejných podmínek ještě jednou. K supernatantu ze všech třech extrakcí bylo přidáno 1,9 ml chloroformu a 1,9 ml fosfátového pufru (pufr 50 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH 7,4). Směs byla míchána (stejným způsobem jako vždy) a přes noc ponechána v lednici (4 °C). Druhý den následovala centrifugace (3500 rpm, 5 min). Poté byla spodní chloroformová část, která obsahuje fosfolipidy přenesena Pasteurovou pipetou do nové předem vypálené vialy o objemu 3 ml. K vodné části bylo přidáno 1,9 ml chloroformu. Následovalo opět míchání pomocí vortexu, centrifugace a spodní chloroformová fáze byla spojena s předchozí.

V případě Stanovení PLFA z podzemních vod se první krok v extrakci lipidů lišil. Vzorek podzemní vody byl nejprve přefiltrován přes filtr o velikosti pórů 0,2 μm. Tyto filtry byly vloženy do vypálených zkumavek a další postup byl již srovnatelný se vzorky zeminy.

#### 4.4.2. Frakcionace lipidů

Vzorek byl po extrakci lipidů odpařen proudem dusíku do sucha, rozpuštěn v 300 μl chloroformu a míchán pomocí vortexu. Kolonka Lichrolut Si 60 byla promyta 1,5 ml chloroformu a následně na ní byl nanesen vzorek. Ze vzorku byla postupně odstraněna frakce neutrálních lipidů (promytím 2 ml chloroformu) a glykolipidová frakce (promytím 6 ml acetonu). Frakce fosfolipidů byla vymyta 2 ml methanolu a jímána do předem vypálené vialy. Dále byla získaná frakce fosfolipidů dusíkem odpařena do sucha.

#### 4.4.3. Mírná alkalická methanolýza (transesterifikace)

Odpařený vzorek byl rozpuštěn ve směsi 0,5 ml methanolu a 0,5 ml toluenu a následně byl 1 min míchán pomocí vortexu. Ke vzorku byl přidán 1 ml čerstvě připraveného 0,2M KOH v bezvodém methanolu a následovala inkubace ve vodní lázni (15 min při 37 °C). Dále bylo přidáno 0,3 ml 1M kyseliny octové, 0,4 ml chloroformu, 1,6 ml hexanu a 2 ml destilované vody. Směs byla 1 min míchána pomocí vortexu a poté centrifugována (2500 rpm, 5 min). Horní fáze byla Pasteurovou pipetou přenesena do čisté vialky. Vzorek byl ještě 2x promyt 0,4 ml chloroformu a 1,6 ml hexanu, míchán a centrifugován stejným způsobem. Horní fáze ze všech 3 extrakcí byla odpařena dusíkem a poté byla viala opláchnuta 950 µl hexanu pomocí vortexu. Celý objem byl převeden do krimpovací vialky a bylo přidáno 50 µl vnitřního standardu (C13:0 methyl tridekanoát v hexanu o konc. 200 ppm).

#### 4.4.4. GC/MS analýza

Pro analýzu vzorků byl použit plynový chromatograf Varian 450-GC s hmotnostním detektorem Varian 240-MS. Separace analytů probíhala na koloně DB-5MS (délka 30 m, vnitřní průměr 0,25 mm, tloušťka stacionární fáze 0,25 µm). Vzorek o objemu 1 µl byl dávkován pomocí autosampleru Combi Pal, teplota injektoru byla 240 °C. Nosným plynem bylo He s průtokem 1,0 ml/min. Teplotní program začal isotermálně při teplotě 60 °C a zavřeném děliči. Po 1 minutě byl dělič otevřen (split ratio 1:50), teplota stoupala lineárně do 120 °C (25 °C/min) a dále do 240 °C (2,5 °C/min). Tato teplota byla po dobu 10 min konstantní. K detekci byla použita elektronová ionizace (70 eV). Celkový iontový proud byl měřen v rozsahu 50–400 m/z. Identifikace methylovaných mastných kyselin byla provedena na základě porovnání retenčních časů s příslušnými standardy. Kalibrační křivky byly sestaveny (sestaveny) z pěti bodů v rozsahu koncentrací 0,1–10 µg/l.

#### 4.4.5. Vyhodnocení

Přítomné skupiny mikroorganismů byly charakterizovány jako součet koncentrací mastných kyselin reprezentujících jednotlivé skupiny (Šnajdr a kol., 2008; Němeček a kol., 2014):

- Gramnegativní bakterie (G–): 16:1ω7, 16:1ω5, cy17:0, cy19:0, 18:1ω7
- Grampozitivní bakterie (G+): i14:0, i15:0, a15:0, i16:0, i17:0, a17:0

- Aktinobakterie: 10Me-16:0, 10Me-17:0, 10Me-18:0
- Bakterie celkem: i14:0, i15:0, a15:0, 15:0, i16:0, 16:1 $\omega$ 9, 16:1 $\omega$ 7, 16:1 $\omega$ 5, 10Me-16:0, i17:0, a17:0, cy17:0, 17:0, 10Me-17:0, 18:1 $\omega$ 7, 10Me-18:0, cy19:0
- Celková mikrobiální biomasa: i14:0, i15:0, a15:0, 15:0, i16:0, 16:1 $\omega$ 9, 16:1 $\omega$ 7, 16:1 $\omega$ 5, 16:0, 10Me-16:0, i17:0, a17:0, cy17:0, 17:0, 10Me-17:0, 18:1 $\omega$ 7, 10Me-18:0, cy19:0, 18:2 $\omega$ 6,9, 18:1 $\omega$ 9

## 4.5. Remediační studie – fotooxidační jednotka

Fotooxidační jednotka byla na lokalitu nainstalována 25. 5. 2016 a během následujících dvou dnů byla podrobena optimalizaci základních provozních parametrů (viz kapitola 4.5.2.). Následně od 27. 5. 2016 pracovala podle optimalizovaných provozních parametrů bez obsluhy v diskontinuálním režimu (viz kapitola 4.5.1. - str. 47). Vzhledem k provozním komplikacím musela být ale převedena již 17. 6. 2016 do kontinuálního režimu provozu (viz kapitola 4.5.1. - str. 49), v kterém fungovala až do ukončení sanace 1. 12. 2016.

### 4.5.1. Popis pilotní fotooxidační jednotky

#### *Uspořádání fotooxidační jednotky v diskontinuálním režimu pro optimalizační testy*

Uspořádání pilotní fotooxidační jednotky v diskontinuálním režimu provozu popisuje Obr. 2 (str. 49) a ukazuje fotografie uvedená v Příloze 1.

1. Nejprve je kontaminovaná voda ze vstupního vrtu SM-70 čerpána do válcové aerační nádrže s kónickým dnem (1) o objemu 1100 l. Její průtok byl na čerpadle Gigant zvolen 300 l/h. Průtok je limitován úrovní hladiny podzemní vody, přičemž dovolený pokles hladiny podzemní vody je 10–20 cm, aby nedocházelo k jejím velkým výkyvům. Aerační nádrž slouží k předúpravě kontaminované podzemní vody jejím provzdušněním, čímž dochází k oxidaci a srážení železnatých iontů a současně také k částečnému odstranění aromatických kontaminantů. Aerační se dvojmocné formy železa  $Fe^{2+}$  vyskytujících se běžně v anoxickém prostředí podzemních vod převádějí na nerozpustné sloučeniny  $Fe^{3+}$  (v tomto konkrétním případě na minerál akagenit  $Fe^{3+}O(OH,Cl)$ , např:  $\beta$ - $FeO(OH)$ ). Rozpuštěné formy železa musí být odstraněny, neboť by jinak docházelo k jejich srážení v průběhu procesu fotooxidace, což je nežádoucí vzhledem k zanášení celého systému a možnosti vzniku povlaků na stěnách



křemenné trubice (Strnadová a Janda, 1999). To by snižovalo výkon UV záření pronikajícího do čištěné vody. Při aeraci je z vody odstraňován  $\text{CO}_2$ , což se projevuje posouváním rovnováhy ve prospěch vyššího pH vody. Alkaličtější prostředí pak dále podporuje proces fotochemické oxidace (viz kapitola 3.2.2.).

2. Z aerační nádrže je čištěná voda čerpána ponorným čerpadlem značky Subterra do pracovní (cirkulační) nádrže (2) přes tkaninový filtr o velikosti  $60 \mu\text{m}$ . Filtr měl za úkol odloučit z čištěné vody biologické nárosty a sraženiny sloučenin železa, aby se nedostaly do fotoreaktoru.

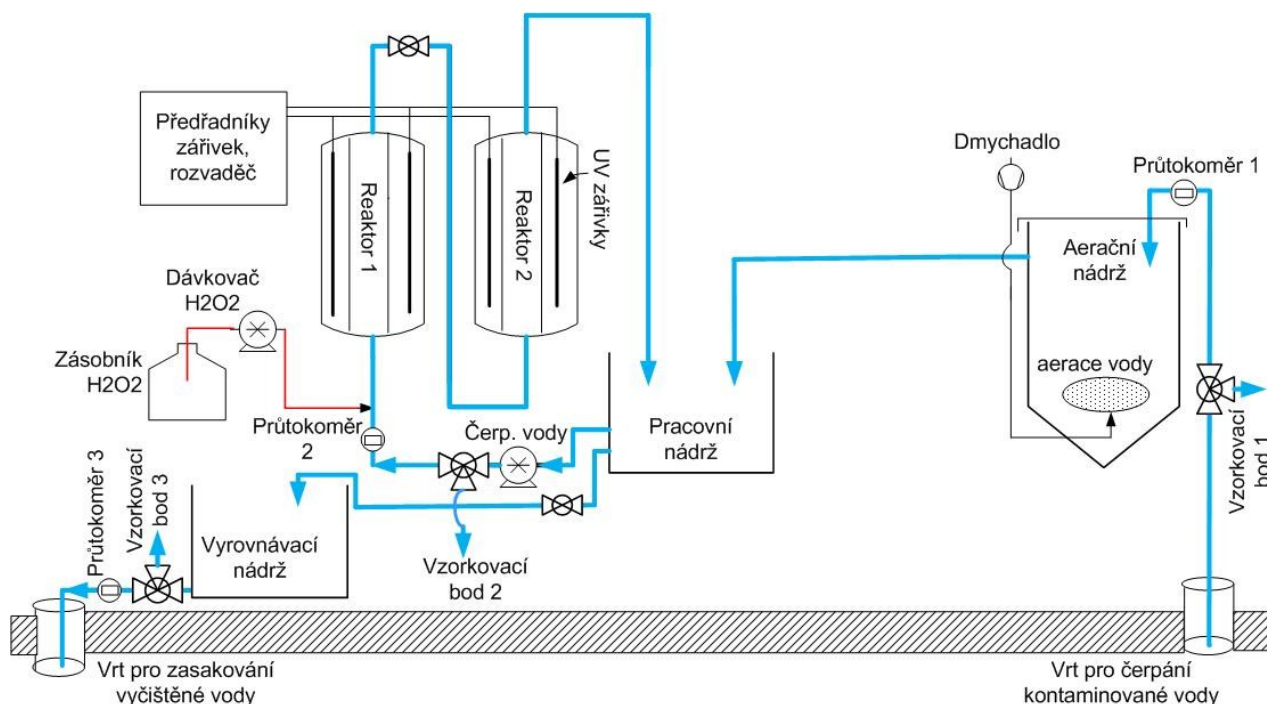
3. Z pracovní nádrže vstupuje čištěná voda do 2 fotoreaktorů (3), kde účinkem UV-C záření dochází k rozkladu peroxidu vodíku na hydroxylové radikály, které následně zajišťují oxidační rozklad organického znečištění.

Před vstupem do fotoreaktorů je do čištěné vody zaváděn 35% roztok  $\text{H}_2\text{O}_2$  prostřednictvím statického směšovače. Statický směšovač představuje element umístěný na potrubí, který slouží k rychlé homogenní distribuci nastříkovaného  $\text{H}_2\text{O}_2$  v čištěné vodě. Dávkování peroxidu vodíku na peristaltickém čerpadle bylo zvoleno 1 l/h (Žebrák a kol., 2014).

Výstroj celé technologie, zahrnující oba fotoreaktory, potrubí s armaturami a průtokoměry, včetně zásobního barelu s 35%  $\text{H}_2\text{O}_2$  a peristaltickou pumpou, je uzavřena v mobilním kontejneru o délce 3058 mm x šířce 2438 mm x výšce 2600 mm. Oba fotochemické reaktory jsou tvořeny trubicemi z křemenného skla o délce 1200 mm a průměru 153 mm. Každý reaktor je prstencovitě obklopen 20 komerčně vyráběnými germicidními zářivkami (Philips) emitujícími krátkovlnné UV-C záření o vlnové délce 254 nm. Příkon jednotlivých zářivek činí 36 W, a tedy příkon jednoho reaktoru o 20 žárovkách je 720 W. Reaktory jsou ukryty pod hliníkovým pláštěm, který brání úniku UV-C záření a současně slouží k odvodu tepla vyvíjeného germicidními zářivkami. Otevřený mobilní kontejner je vyfocen v Příloze 2.

4. Čištěná podzemní voda je po průtoku přes fotoreaktory vracena zpět do pracovní nádrže. V uzavřeném okruhu mezi pracovní nádrží a fotoreaktory voda cirkuluje po dobu zvolenou operátorem, která závisí na účinnosti čištění podzemní vody. Doba recirkulace čištěné vody (doba zdržení) byla předmětem optimalizace procesu fotochemické oxidace. Při maximálním průtoku čištěné vody 1500 l/h proteče přes fotoreaktory celý objem pracovní nádrže (800 l vody) přibližně za 32 minut. Při zvolené době cirkulace čištěné vody 2,5 h projde celý objem pracovní nádrže přes fotoreaktory přibližně 4x (viz výpočet a, b - str. 51).

5. Upravená voda obohacená o zbytkové množství  $H_2O_2$  je z pracovní nádrže vedena do poslední vyrovnávací nádrže (4). Ta slouží k vyrovnání průtoku zasakované vody s počátečním průtokem kontaminované vody ze vstupního čerpaného vrtu (k docílení stejného nebo podobného průtoku jako ze vstupního vrtu). Při velkém průtoku zasakované vody by v případě malé hodnoty koeficientu hydraulické vodivosti (propustnosti) horninového prostředí mohlo dojít k zahlcení zasakovacího vrtu a jeho přetékání. Z vyrovnávací nádrže je upravená voda následně zasakována do výstupního vrtu SM-72.



**Obr. 2: Uspořádání fotooxidační jednotky pro diskontinuální režim provozu.**

### *Uspořádání fotooxidační jednotky v kontinuálním režimu*

Předchozí technologické uspořádání bylo výhodné z hlediska účinnosti čištění kontaminované vody, avšak v dlouhodobém provozu se objevily provozní komplikace v podobě zavzdušňování cirkulačního čerpadla. Zavzdušňování (kavitace) cirkulačního čerpadla bylo způsobeno vlivem vzduchových bublin  $CO_2$  (rozklad organických látek) a bublin kyslíku vyvolaných rozkladem  $H_2O_2$  ve fotoreaktorech. V kontinuálním provedení čerpadlo nasává pouze odsazenou kontaminovanou vodu vystupující ze sedimentační nádrže a upravená voda z fotoreaktorů je vedena rovnou do výstupního vrtu SM-72, tudíž je zcela eliminováno zavzdušňování čerpadla.

V kontinuálním režimu uspořádání fotooxidační jednotky bylo rovněž změněno konečné vypouštění upravené vody do výstupního vrtu SM-72, kde byla vynechána vyrovnávací nádrž, která pozbývala významu. Naopak se ukázalo jako vhodnější vypouštět upravenou vodu do vrtu při maximálním průtoku vzhledem k velmi dobré hltnosti vrtu. Tím docházelo k lepší distribuci  $H_2O_2$  v saturované zóně, a tedy většímu využití jeho oxidačních účinků *in situ* vůči přítomným kontaminantům. Sekundárně to také přispělo k nárůstu aerobních či fakultativně aerobních mikroorganismů *in situ*.

Fotooxidační jednotka byla převedena z diskontinuálního do kontinuálního režimu provozu dne 17. 6. 2016.

Schéma principu dekontaminace vody s využitím fotochemické oxidace pro kontinuální režim provozu je ukázáno na Obr. 3 (str. 51). Uspořádání pilotní fotooxidační jednotky v kontinuálním režimu provozu ukazuje fotografie uvedená v Příloze 3.

1. Nejprve je kontaminovaná voda z vrtu SM-70 vedena do aerační nádrže s kónickým dnem (1), kde dochází k provzdušňování popsanému výše v bodě 1 (str. 47).

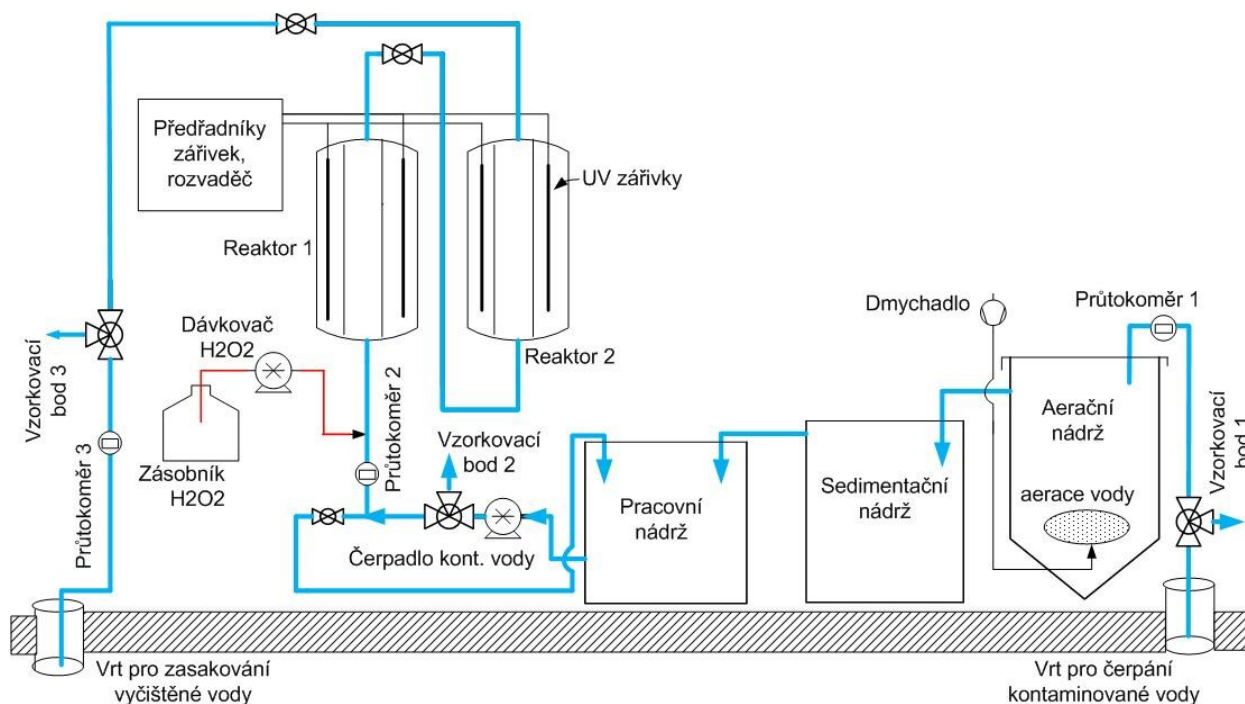
2. Z aerační nádrže voda odtéká přepadem do sedimentační nádrže (2), kde jsou nerozpustné sloučeniny železa a ostatní suspendované látky od vody separovány sedimentací.

3. Ze sedimentační nádrže čištěná voda odtéká přepadem do pracovní nádrže (3). Doba zdržení čištěné vody v aerační a sedimentační nádrži je tedy dána pouze rychlostí nátoky kontaminované podzemní vody ze vstupního vrtu SM-70. Její průtok byl na čerpadle Gigant zvolen 300 l/h.

4. Z pracovní nádrže je čištěná voda vedena paralelně do dvou fotoreaktorů (4), z nichž poté odchází přímo do zasakovacího vrtu SM-72. Čištěná voda se tedy z fotoreaktorů nevrací zpět do cirkulační nádrže, jako tomu bylo u diskontinuálního režimu provozu fotooxidační jednotky. Průtok čištěné vody přes fotoreaktory byl nastaven na 300 l/h, což odpovídalo průtoku čerpané kontaminované vody z vrtu. Vzhledem k tomu, že použité cirkulační čerpadlo dávalo maximální průtok 1800 l/h a technicky nebylo možné jej redukovat na požadovaný průtok 300 l/h, bylo nutné odvádět větší část vody bypassem (mimo fotoreaktory) zpět do pracovní nádrže. To však nijak neovlivnilo proces fotochemické oxidace.

Obohacení podzemní vody o  $H_2O_2$  a její následné čištění ve fotoreaktorech je podrobně popsáno již výše v bodě 3 (str. 48).

Upravená voda obohacená o zbytkové množství  $H_2O_2$  je z fotoreaktorů rovnou zasakována do výstupního vrtu SM-72.



**Obr. 3: Uspořádání fotooxidační jednotky pro kontinuální režim provozu.**

### *Fotooxidační jednotka – výpočty:*

#### 1. Diskontinuální režim provozu fotooxidační jednotky

a) Čas ( $t$ ), za který proteče celý objem pracovní nádrže ( $V = 800$  l) přes fotoreaktory při zvoleném průtoku  $1500$  l/h ( $Q$ ):  $t = V/Q = 800 \text{ l}/1500 \text{ l/h} = \mathbf{32 \text{ min}}$ .

b) Při zvolené době cirkulace čištěné vody  $2,5$  h ( $150$  min) projde celý objem pracovní nádrže přes fotoreaktory  $\mathbf{4,7x}$  ( $150 \text{ min}/32 \text{ min}$ ).

c) Doba zdržení vody ve fotoreaktorech byla vypočítána podle těchto údajů: objem ( $V$ ) 1 fotoreaktoru je  $21$  l ( $2$  fotoreaktory =  $42$  l), průtok vody ( $Q$ ) přes fotoreaktory je  $1500$  l/h. Tomu tedy odpovídá doba zdržení:  $\mathbf{1,68 \text{ min}}$  (dle vzorce  $t = V/Q$ ).

d) Doba zdržení vody ve fotoreaktorech v rámci celého  $2,5$ h cyklu je pak  $\mathbf{7,9 \text{ min}}$  ( $1,68 \text{ min} * 4,7$ ).

## 2. Kontinuální režim provozu fotooxidační jednotky

e) Volba průtoku čištěné vody přes fotoreaktory pro kontinuální režim provozu, aby se zachovala přibližně stejná doba zdržení vody ve fotoreaktoru jako u diskontinuálního provozu:  $Q = V/t = 42 \text{ l} / (7,9 \text{ min}/60) = \mathbf{319 \text{ l/h}}$ .

f) Doba zdržení vody ve fotoreaktorech ( $V = 42 \text{ l}$ ) v rámci kontinuálního režimu s nastaveným průtokem přes fotoreaktory –  $300 \text{ l/h}$  pak byla **8,4 min** (dle vzorce  $t = V/Q$ ).

g) Doba zdržení čištěné vody v aerační nádrži při kontinuálním režimu provozu fotooxidační jednotky byla vypočítána z objemu aerační nádrže ( $V = 1100 \text{ l}$ ) a průtoku čerpané vody ze vstupního vrtu ( $Q = 300 \text{ l/h}$ ):  $t = V/Q = \mathbf{220 \text{ min}}$ .

### 4.5.2. Optimalizace fotooxidační jednotky v diskontinuálním režimu provozu

Optimalizace fotooxidační jednotky probíhala na lokalitě ve dnech 25. 5 – 27. 5. 2016.

Na pilotní fotooxidační jednotce byla provedena optimalizace základních provozních parametrů – především doby zdržení čištěné podzemní vody ve fotoreaktorech. Hodnocení účinnosti procesu fotochemické oxidace se opíralo zejména o analytické výsledky koncentrací farmaceutických látek ve výstupní upravené vodě. Přímou v terénu (*on-site*) pak byly prováděny orientační stanovení koncentrací VOC uvolněných do plynné fáze (headspace) nad hladinou upravené vody.

Dále bylo nutné synchronizovat doby zdržení čištěné vody v jednotlivých nádržích tak, aby voda z aerační nádrže nepřetékala a zároveň, aby v aerační nádrži byla zajištěna potřebná doba zdržení čištěné vody a byl zajištěn dostatečný objem provzdušněné vody pro přečerpání do pracovní nádrže. Doba aerace vyplývá z časového úseku odpovídajícího vypuštění pracovní nádrže do vyrovnávací nádrže, které trvá přibližně 30 minut. Následně byla vypnuta aerace a voda byla přečerpána do pracovní nádrže. Po dobu cirkulace čištěné vody ve fotoreaktorech byla souběžně napouštěna voda ze vstupního vrtu do aerační nádrže. Průtok vody z čerpaného vrtu byl závislý na době zdržení vody ve fotoreaktorech. Při nejkratší době zdržení (1 h) vody ve fotoreaktorech byl použit maximální možný průtok vody z vrtu  $600 \text{ l/h}$  a čím se pracovní cyklus (doba zdržení) prodlužoval, tím mohl být průtok snižován, např. pro 2,5h cyklus postačoval průtok  $300 \text{ l/h}$ .

Kontrola účinnosti procesu fotochemické oxidace byla prováděna v pracovní nádrži jednak systematickými odběry vzorků čištěné vody, a také neustálým monitoringem pomocných fyzikálně chemických parametrů jako je pH, měrná vodivost (konduktivita), oxidačně redukční potenciál (ORP), celková koncentrace rozpuštěných látek (TDS) a teplota. Fyzikálně-chemické parametry byly v průběhu optimalizace zaznamenávány každých 10 minut.

Vzorky čištěné vody byly odebírány z pracovní nádrže v průběhu jednotlivých časových cyklů, jejichž délka byla naplánovaná předem. Bylo zvoleno 5 cyklů s různou dobou zdržení čištěné vody ve fotoreaktorech. V průběhu doby zdržení (1 cyklu ve fotoreaktorech) se odebíraly vzorky čištěné vody přibližně po 30 minutách. V odebraném vzorku čištěné vody byla vždy orientačně stanovena koncentrace  $H_2O_2$  indikátorovým papírkem, aby bylo přibližně určeno množství zbytkového peroxidu vodíku, který je vypouštěn s upravenou vodou do horninového prostředí. Z celkového látkového množství  $H_2O_2$  je obvykle jen minoritní část (v jednotkách %) rozložena na hydroxylové radikály, které představují účinné oxidační činidlo (Legrini a kol., 1993; Pavel Mašín, ústní sdělení). Tudíž určitá část  $H_2O_2$  zůstávala v upravené vodě, jak vyplývá z Tab. 5.

**Tab. 5: Koncentrace zbytkového  $H_2O_2$  po časových úsecích (doby zdržení ve fotoreaktorech).**

<b>Doba odběru (tj. zdržení čištěné vody ve fotoreaktorech)</b>	<b>Koncentrace zbytkového <math>H_2O_2</math> (mg/l)</b>
po 1 h	500
po 1,5 h	400
po 2 h	600
po 2,5 h	500
po 3,5 h	900

Nicméně zbytkové koncentrace  $H_2O_2$  v upravené vodě byly žádoucí vzhledem k podpoře aerobních biodegradčních procesů v saturované zóně (zvýšení ORP). Rozvoj biodegradčních procesů je totiž v případě aromatických sloučenin v podzemní vodě limitován zejména nedostatkem kyslíku (El-Naas a kol., 2014).

Vzorky čištěné vody musely být před převozem do laboratoře zbaveny  $H_2O_2$  vzhledem k jeho možnému neřízenému rozkladu za vzniku kyslíku. Hrozilo by tedy tlakování

vzorkovnic a jejich následné poškození. Odstraňování  $H_2O_2$  probíhalo katalytickým rozkladem pomocí jemného práškového burelu mícháním na magnetické míchače po dobu 25 minut do ukončení vývoje kyslíkových bublin. Odebrané vzorky putovaly do laboratoře ve skleněných vzorkovnicích na stanovení farmaceutických látek a ve skleněných vialách na stanovení aromatických uhlovodíků (benzen, toluen a monochlorbenzen).

U odebíraných vzorků také probíhalo přímo v terénu screeningové stanovení koncentrace VOC (benzen, toluen, monochlorbenzen) uvolněných do plynné fáze nad hladinou upravené vody (headspace analýzou) přístrojem ECOPROBE 5 (Příloha 4). Výsledky screeningu představovaly nepřímý ukazatel účinnosti čištění vody, na jejichž základě bylo operativně rozhodováno o době cirkulace (zdržení) čištěné vody ve fotochemických reaktorech. Když v průběhu cyklu koncentrace VOC klesla nedostatečně, doba zdržení se v dalším cyklu prodloužila.

O optimální době zdržení čištěné vody ve fotoreaktorech bylo tedy rozhodováno jednak přímo v terénu na základě orientačních stanovení VOC vzhledem k vysoké koncentraci těchto látek v podzemní vodě, a tedy nutným odstraněním přednostně. Následně pak na základě výsledků z laboratorních analýz, zejména dle koncentrací farmaceutických látek s přihlédnutím ke koncentracím benzenu, toluenu a monochlorbenzenu.

#### **4.5.3. Fotooxidační jednotka v kontinuálním režimu provozu**

Problém se zavzdušňováním cirkulačního čerpadla fotooxidační jednotky v diskontinuálním uspořádání byl vyřešen zvolením kontinuálního režimu. Muselo se ale přistoupit ke snížení průtoku čištěné vody přes fotoreaktory, aby nebyla ovlivněna doba zdržení protékané vody ve fotoreaktorech. Při kontinuálním režimu provozu byl zvolen přibližně 5x nižší průtok čištěné vody přes fotoreaktory (300 l/h) ve srovnání s diskontinuálním režimem (1500 l/h) (viz výpočty c–e - str. 51–52).

Změna režimu provozu pilotní fotooxidační jednotky z diskontinuálního na kontinuální měla vliv také na dobu aerace čištěné vody v aerační nádrži, která byla prodloužena z původních 30 na 220 minut (viz výpočet g - str. 52). Pro získání detailnějšího obrazu o osudu sledovaných (degradovaných) látek v průběhu celého čistícího procesu, tj. celou sestavou fotooxidační jednotky, byl proveden samostatný test aerace v aerační nádrži.

## **Aerační test**

Podzemní voda byla načerpána ze vstupního vrtu SM-70 do aerační nádrže. První odběr vody z aerační nádrže byl proveden před začátkem provzdušňování (v čase 0) a poté v průběhu aerace následovalo vzorkování v desetiminutových intervalech až do 220. minuty. Čištěná voda se vždy odebírala do dvou skleněných litrových vzorkovnic pro stanovení farmaceutických látek a katecholů, do plastové litrové vzorkovnice pro stanovení PLFA a do skleněných vial pro stanovení aromatických uhlovodíků. Po celou dobu aerace byla v provzdušňované vodě měřena také koncentrace kyslíku a pH.

## **4.6. Statistické zpracování dat**

Pro statistické zpracování dat (kapitola 5.3.) byl použit program Microsoft Office Excel 2007.



## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

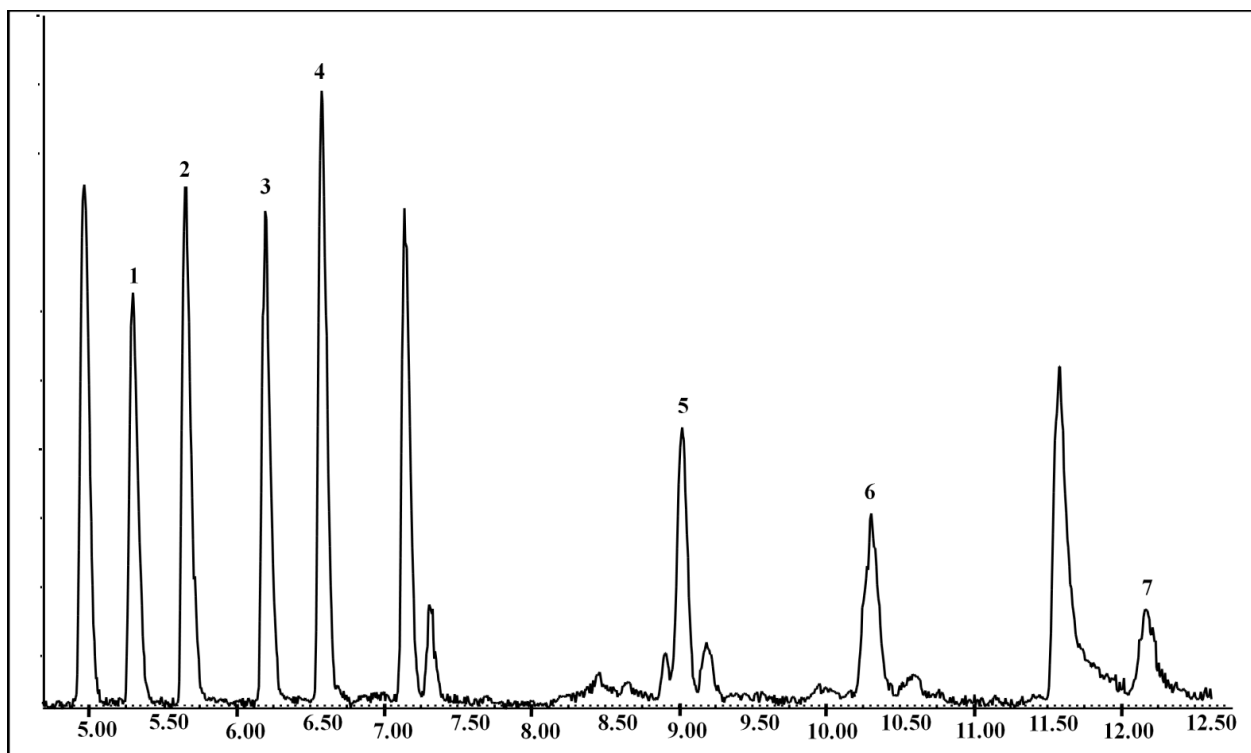
### 5.1. Stanovení farmaceutických látek na LC/MS

Tab. 6: Retenční časy, kvantifikační ionty a kalibrační parametry LC/MS metody.

Sloučenina	Retenční čas [min]	Kvantifikační iont [m/z]	ILOQ [µg/l]	R <sup>2</sup>
DSL	5,31	314,157	2,5	0,997
BUT	5,68	308,222	2,5	0,996
DSL	6,24	296,146	2,5	0,998
AMP	6,64	278,190	2,5	0,996
IPB	9,06	223,111	5,0	0,999
THP	10,43	227,053	10,0	0,999
CPTX	12,32	246,998	25,0	0,999

ILOQ – instrument limit of quantification (limit kvantifikace přístroje);

R<sup>2</sup> – koeficient determinace



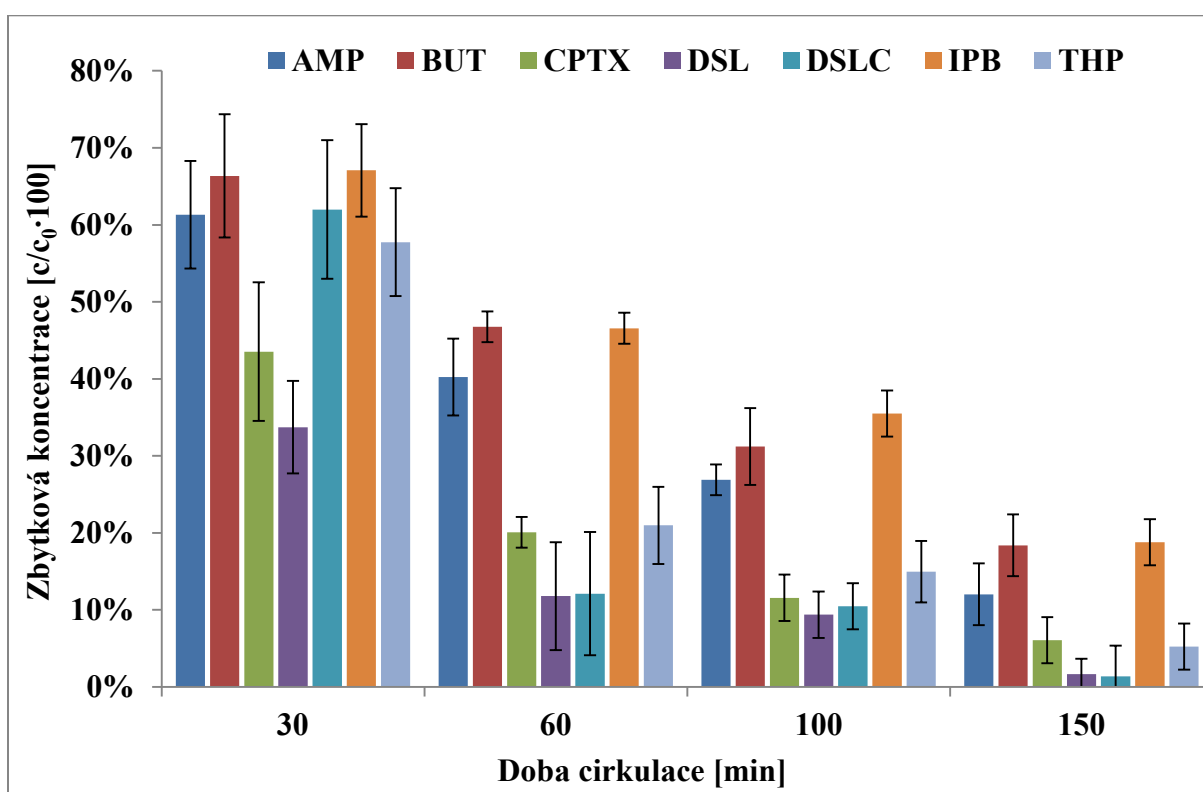
Obr. 4: LC/MS chromatogram sedmi sledovaných látek.

Karbinol dosulepin – 1; butamirát – 2; dosulepin – 3; amitriptylin – 4;  
2-isopropenylbenzofenon – 5; thiepinon – 6; 2-chlorothioxanthon – 7.

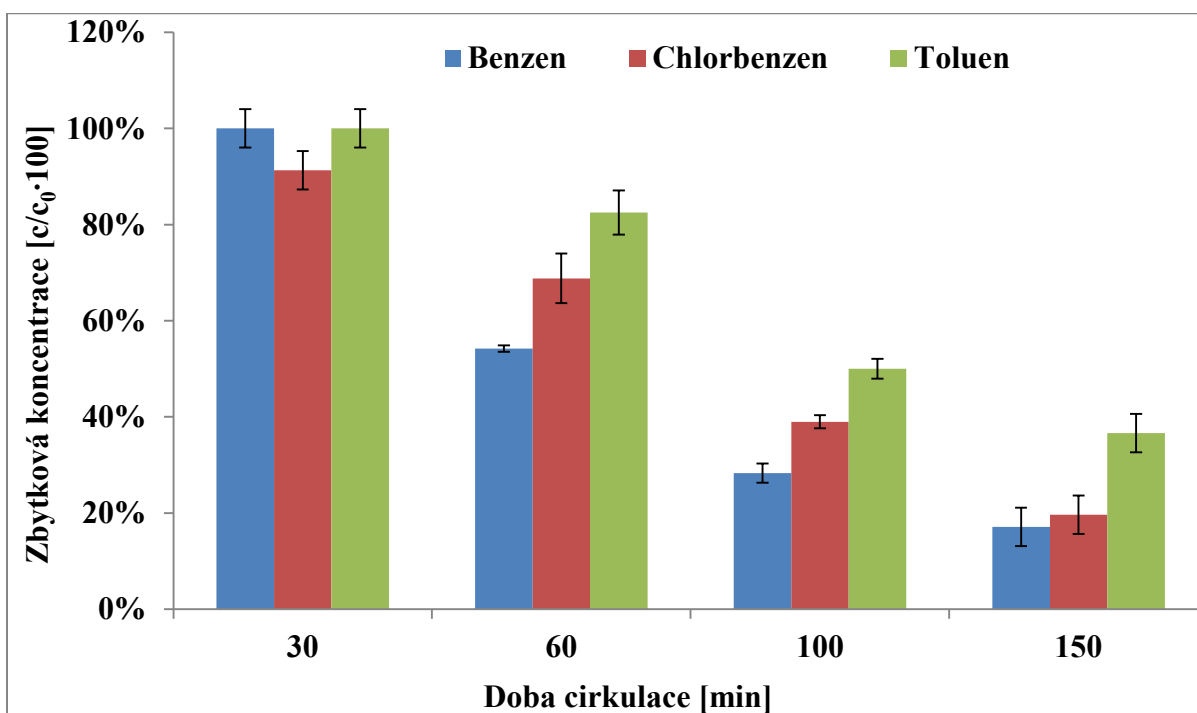
## 5.2. Fotooxidační jednotka v diskontinuálním režimu

### 5.2.1. Optimalizace doby zdržení podzemní vody ve fotoreaktorech

Doba zdržení kontaminované vody cirkulací přes fotoreaktory byla postupně prodlužována z 1 hodiny až na 3,5 h. Po 3,5hodinovém cyklu (doby zdržení ve fotoreaktorech) byly již koncentrace farmaceutických látek pod mezí detekce. Pro účely optimalizace fotooxidační jednotky byly tedy zvoleny výsledky farmaceutických látek ze vzorků odebíraných v průběhu 2,5h pracovního cyklu (viz Obr. 5). Výsledky aromatických uhlovodíků (benzen, toluen, monochlorbenzen) v průběhu 2,5h cyklu jsou ukázány na grafu Obr. 6. Koncentrace farmaceutických látek (viz Obr. 5) a aromatických uhlovodíků (viz Obr. 6) jsou zobrazeny jako procentuální zbytkové koncentrace vztažené vždy k jejich počáteční koncentraci před začátkem fotochemické oxidace (před začátkem 2,5h cyklu). Jelikož jsou farmaceutické látky velice odolné vůči biodegradaci, cílem bylo odstranit pomocí fotochemické oxidace 90 % jejich počáteční koncentrace.



Obr. 5: Procentuální zbytková koncentrace sedmi sledovaných farmaceutických látek v průběhu 2,5h cyklu fotochemické oxidace (doby zdržení podzemní vody ve fotoreaktorech). AMP – amitriptylin, BUT – butamirát, CPTX – 2-chlorothioxanthon, DSL – dosulepin, DSLC – karbinol dosulepin, IPB – 2-isopropenylbenzofenon, THP – thiepinon.



**Obr. 6: Procentuální zbytková koncentrace sledovaných aromatických uhlovodíků v průběhu 2,5h cyklu fotochemické oxidace (doby zdržení podzemní vody ve fotoreaktorech).**

Z grafu Obr. 5 je zřejmé, že nejvyšší účinnosti odstranění farmaceutických látek bylo dosaženo při době zdržení čištěné vody ve fotoreaktorech 2,5 hodiny. Po této době bylo odstraněno v průměru 91 % jejich počáteční koncentrace. Doba zdržení podzemní vody ve fotoreaktorech 2,5 hodiny tedy byla zvolena jako optimální, neboť bylo dosaženo kýženého výsledku (90% degradace).

Koncentrace aromatických uhlovodíků v průběhu 2,5h cyklu fotochemické oxidace klesla v průměru o 80 % (viz Obr. 6). Což bylo pro tyto látky dostačující, neboť se jedná o těkavé látky, které se mohou částečně odstraňovat již v aerační nádrži (stripováním) před krokem fotochemické oxidace a následně po zásaku do horninového prostředí se očekává jejich další odstranění v důsledku aerobní biodegradace podpořené zasakováním oxidačním činidlem (viz kapitola 4.5.2. - str. 53).

Účinnost fotochemické oxidace mohla být ovlivněna samotným chemickým složením čištěné podzemní vody, zejména výskytem chloridů (1680 mg/l) a síranů (92,2 mg/l) (viz kapitola 3.2.4. – str. 28). Nicméně není možné říci, jestli pozitivně nebo negativně, neboť v literatuře se objevují protichůdná stanoviska, jako např. podle studie Kalsoom a kol. (2012) mohou chloridy a sírany svou přítomností zvyšovat rychlost fotochemické oxidace, naopak

podle studie Abdullah a kol. (2007) působí chloridy na fotochemickou oxidaci organických látek spíše inhibičně.

### 5.2.2. Fyzikálně-chemické parametry v průběhu fotochemické oxidace

V průběhu fotochemické oxidace byly v pracovní neboli cirkulační nádrži sledovány fyzikálně-chemické parametry, jako je pH, ORP, DO, TSD, teplota a konduktivita.

V průběhu fotochemické oxidace byl zaznamenán pokles pH z hodnoty 6,66 na 6,29. Při fotochemické oxidaci  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  jsou totiž generované  $\text{OH}\cdot$  (rovnice 11) spotřebovávány na oxidaci kontaminantu a v přebytku zůstávají  $\text{H}^+$  protony, uvolněné disociací peroxidu vodíku (10). Disociace peroxidu vodíku je probírána výše v teoretické části – kapitola 3.2.2.

Navíc se při mineralizaci organických látek uvolňuje  $\text{CO}_2$  a v molekule kontaminantu současně dochází k odštěpování či substituci heteroatomů nebo funkčních skupin (N, Cl, S) za atomy vodíku. Následně je v čištěné vodě generována v minoritních koncentracích příslušná kyselina (chlorovodíková, případně dusičná nebo sírová), což způsobuje ovlivnění pufrací kapacity a snížení pH. Probíhající reakce je naznačena v rovnici 8 v teoretické části – kapitola 3.2.1. (str. 25).

Hodnota ORP se v průběhu cyklu zvýšila z 311 na 324 mV, neboť byla čištěná voda obohacována o oxidační činidlo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , které bylo dávkováno v přebytku.

Koncentrace rozpuštěného kyslíku vzrostla z 4,29 na 8,07 mg/l a logicky se shoduje s trendem ORP.

Konduktivita neboli měrná vodivost se příliš neměnila a v průběhu cyklu oscilovala kolem jedné hodnoty 5411  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (541,1 mS/m). Konduktivita úzce souvisí s křivkou TSD, která se v průběhu cyklu také příliš neměnila a držela se průměrně na hodnotě 2707 mg/l. Při fotochemické oxidaci dochází k mineralizaci organických látek, a byl tedy očekáván nárůst konduktivity. Očekávaná změna konduktivity se ale neprojevila, neboť čištěná podzemní voda má přirozeně vysoký obsah rozpuštěných iontů. Konduktivita ve vodě Farmak Olomouc byla přibližně 10x vyšší než je běžná hodnota konduktivity podzemních vod (50 mS/m) (VTI, 2017). Navíc koncentrace organických látek, zejména farmaceutických látek, byly velmi nízké (stovky  $\mu\text{g}/\text{l}$ ), a tudíž se jejich mineralizace nemohla příliš projevit přímo v nárůstu konduktivity. Dále je nutné si uvědomit, že všechny látky nemusely být oxidovány až na cílové oxidační produkty  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  a mohly být rozloženy jen částečně.

Dále byla sledována teplota, která se přibližně do první poloviny cyklu zvyšovala (z 18,07 na 19,62 °C) a následně klesala až na velmi podobnou hodnotu počáteční teplotě. Zvýšení teploty bylo pravděpodobně způsobeno ohřevem UV lampami a následné ochlazení nejspíš vlivem okolních klimatických podmínek.

### 5.2.3. Srovnání výsledků degradace fotooxidační jednotkou s jinými studii

Krejčová (2015) ve své DP studovala biodegradaci farmaceutických látek zahrnujících látky, které byly sledovány i v této DP. Degradace ligninolytickou houbou *Pleurotus ostreatus* byla úspěšná pro tyto 4 látky (název látky/účinnost degradace): CPTX/75 %, DSL/79 %, DSL-C/52 % a THP/100 %. Biodegradace ale vůbec neproběhla u těchto látek: AMP, ISB a BUT. Zatímco fotooxidační jednotkou se podařilo po 3,5 h odstranit všechny sledované farmaceutické látky a po 2,5h působení fotochemické oxidace eliminovat v průměru 91 % těchto látek (viz Obr. 5 – str. 57). Fotochemická oxidace se tedy pro sledované farmaceutické látky v podzemní vodě ukázala jako velice účinná metoda odstranění. Účinná degradace farmaceutických látek spadajících do skupiny antidepresiv a analgetik metodou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C byla také pozorována v dřívějších laboratorních studiích (García-Galán a kol., 2016; Perisic a kol., 2016).

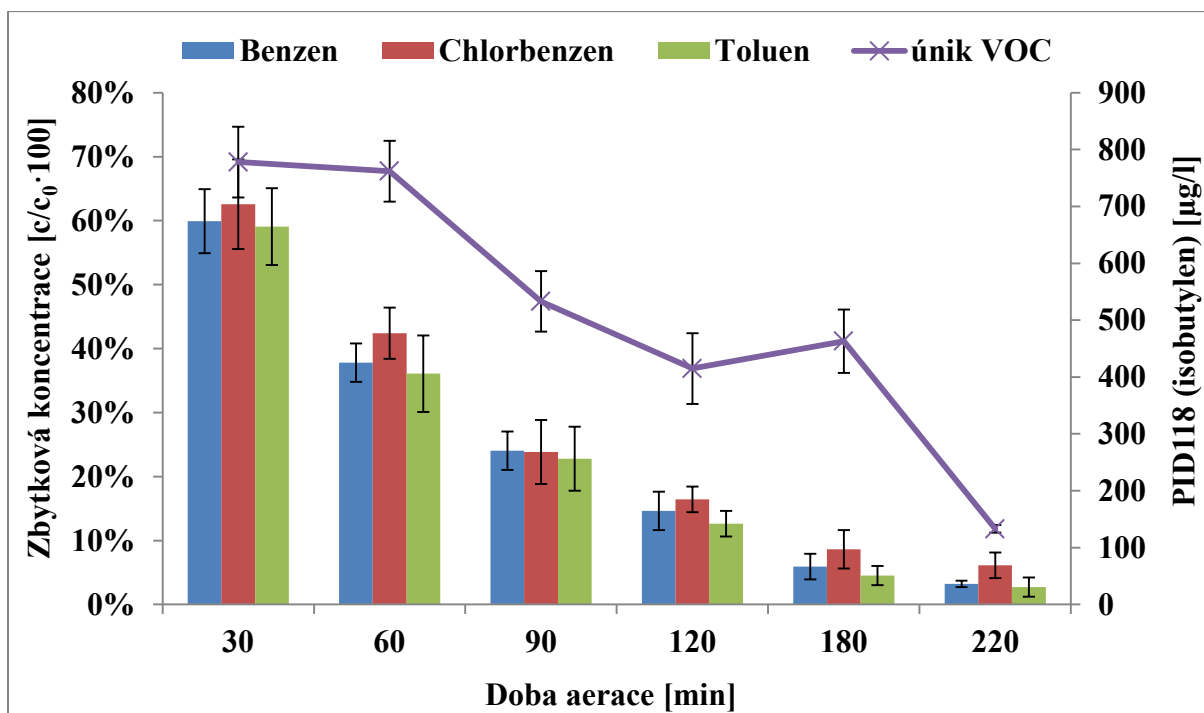
Fotochemická oxidace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C se ukázala jako účinná metoda i pro odstranění sledovaných aromatických uhlovodíků, kdy bylo po 2,5 hodině odstraněno 80 %. Podobných výsledků dosáhli také při laboratorních pokusech ve studii Bahmani a kol. (2014).

Ve srovnání s jinými pokročilými oxidačními procesy je fotochemická oxidace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C dokonce považována za jednu z nejúčinnějších pro degradaci farmak (Giannakis a kol., 2015) a aromatických uhlovodíků (Mascolo a kol., 2008).

### 5.3. Fotooxidační jednotka v kontinuálním režimu – aerační test

Pro detailnější průzkum účinnosti odstranění sledovaných látek v celém systému fotooxidační jednotky byl proveden aerační test v aerační nádrži. V provzdušňované podzemní vodě byly v průběhu 220 minut sledovány koncentrace farmaceutických látek, aromatických uhlovodíků (benzen, toluen, monochlorbenzen), mikrobiální biomasy a rozpuštěného kyslíku.

Na grafu Obr. 7 jsou zobrazené procentuální zbytkové koncentrace sledovaných aromatických uhlovodíků v průběhu aerace v provzdušňované podzemní vodě (vynesené na hlavní ose y). Procentuální zbytková koncentrace je vždy vztažena ke koncentraci sledovaných látek v podzemní vodě před aerací (100 %). Na vedlejší ose y je vynesena koncentrace isobutyleny ( $\mu\text{g/l}$ ), která představuje úbytek sledovaných látek z vody těkáním.

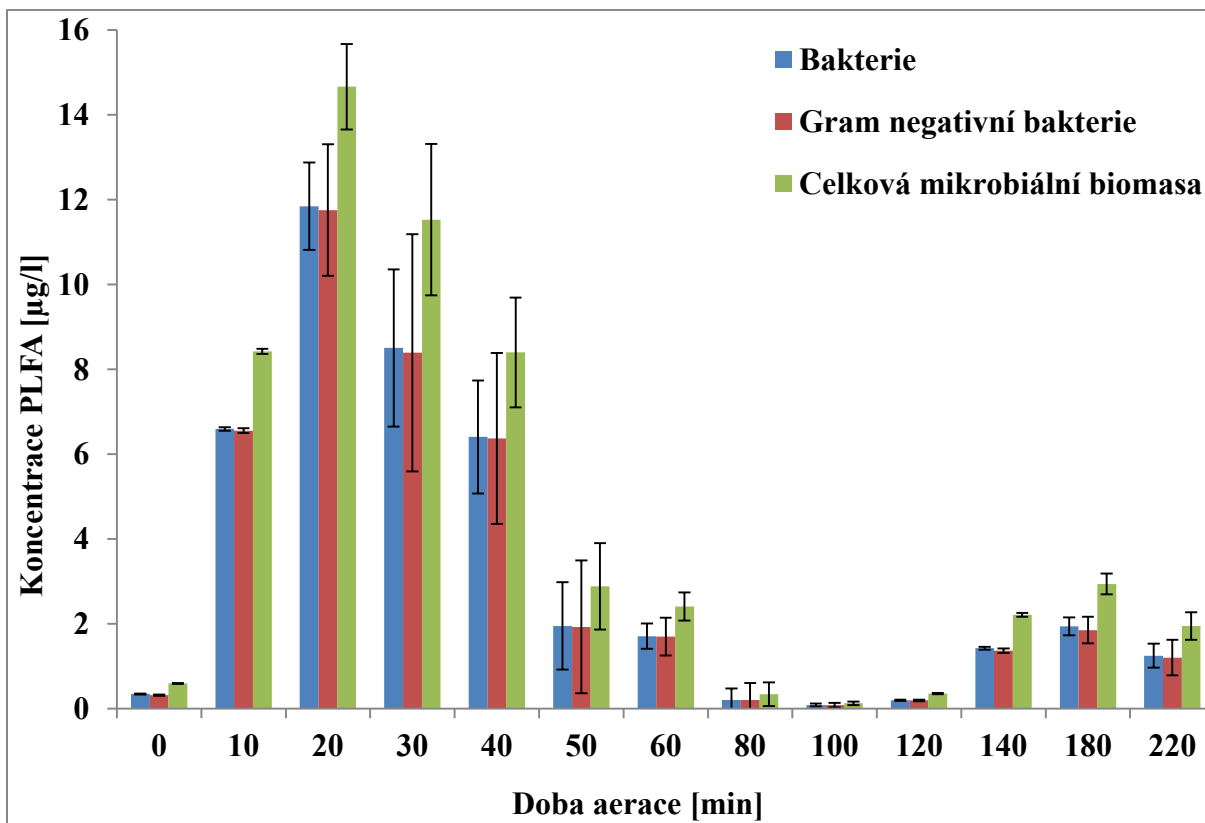


**Obr. 7: Odstranění aromatických uhlovodíků stripováním a biodegradací v průběhu aerace podzemní vody.**

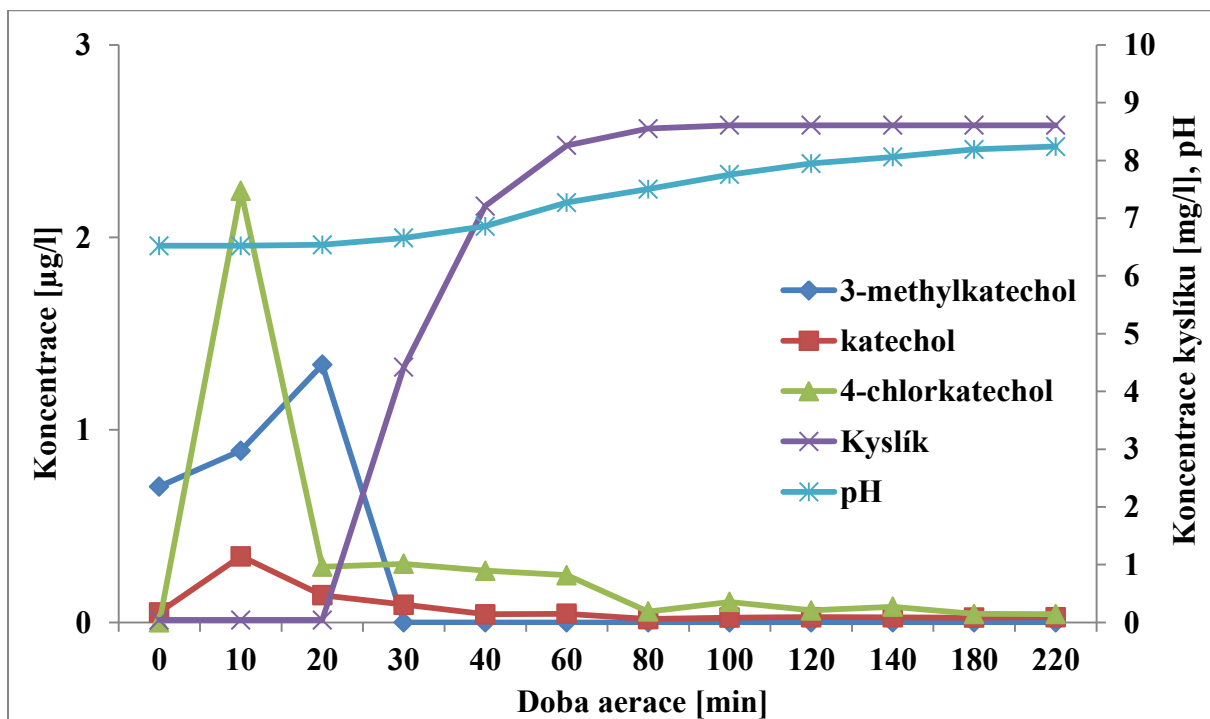
Z tohoto grafu je patrný značný úbytek koncentrace sledovaných látek. Po 180 minutách aerace bylo odstraněno přibližně 90 % VOC.

Výhodná kombinace fotochemické oxidace se stripováním těkavých látek do vzduchu byla navržena už v dřívějších studiích (Tuhkanen, 2004). V tomto projektu bylo ale kromě stripování VOC do vzduchu pozorováno také jejich odstraňování biodegradací. Z grafů Obr. 8 a Obr. 9 (str. 62–63) je patrné, že do dvacáté minuty byl veškerý dodávaný kyslík do aerační nádrže pravděpodobně spotřebováván mikroorganismy na biodegradaci aromatických uhlovodíků. Biodegradace byla potvrzena detekcí typických meziproductů benzenu (katechol), toluenu (3-methylkatechol) a chlorbenzenu (4-chlorkatechol). Koncentrace těchto meziproductů pak po desáté (katechol, 4-chlorkatechol) a dvacáté minutě (3-methylkatechol) začaly klesat (Obr. 9), což bylo způsobeno jednak jejich další přeměnou na další degradační produkty jako je pyruvát a acetaldehyd (van Agteren a kol., 1998), a také menší přítomnou biomasou mikroorganismů (Obr. 8). Příčinou úbytku mikroorganismů mohl být výrazný

pokles koncentrací aromatických uhlovodíků, které sloužily jako substráty. Pokles mikroorganismů zároveň logicky koreluje s nárůstem koncentrace rozpuštěného kyslíku v aerační nádrži (Obr. 9). Hodnota pH se pohybovala od 6,5–8 (Obr. 9), což se shoduje s optimálním pH pro biodegradaci sledovaných látek (Lu a kol., 2002; You a kol., 2013).



Obr. 8: Sumy koncentrací fosfolipidových mastných kyselin (PLFA) pro tři skupiny mikroorganismů v průběhu aerace podzemní vody.

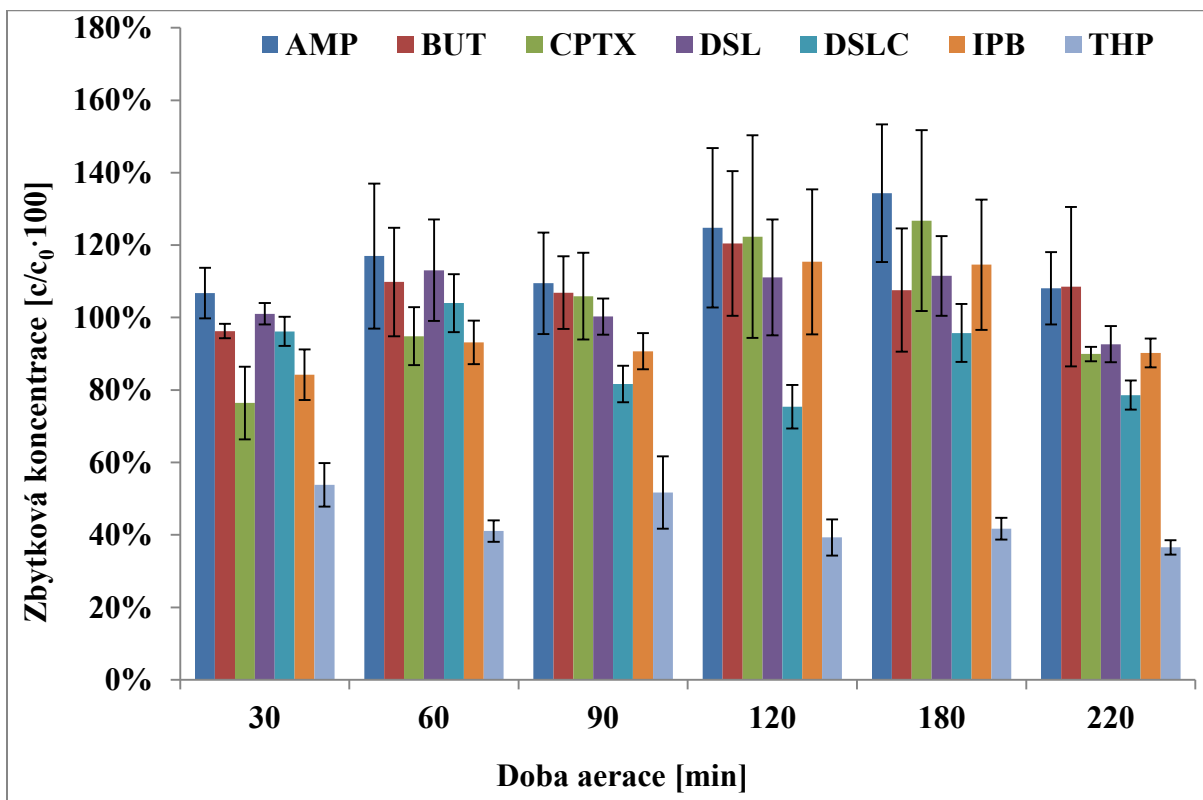


Obr. 9: Koncentrace katecholů (degradačních produktů benzenu, toluenu a monochlorbenzenu), koncentrace kyslíku a hodnoty pH v průběhu aerace podzemní vody.

Z výsledků koncentrací PLFA (Obr. 8) vyplývá, že na biodegradaci sledovaných aromatických uhlovodíků se z největší části pravděpodobně podílely Gram negativní bakterie. Dominantní výskyt Gram negativních bakterií ve vodách kontaminovaných aromatickými uhlovodíky byl zaznamenán také ve studiích Mazzeo a kol. (2010) a Shokrollahzadeh a kol. (2008). Mazzeo a kol. (2010) dále zjistili, že z přítomných Gram negativních bakterií byla schopna degradace benzenu a toluenu pouze bakterie *Pseudomonas putida*. Biodegradací směsi benzenu, toluenu, ethylbenzenu a xylenu touto bakterií se zabývá např. studie You a kol. (2013).

Graf Obr. 10 zobrazuje procentuální zbytkové koncentrace jednotlivých farmaceutických látek v průběhu aerace vztahované ke koncentraci farmaceutických látek v podzemní vodě před aerací (100 %).





**Obr. 10: Odstranění sledovaných farmaceutických látek v průběhu aerace podzemní vody.** AMP – amitriptylin, BUT – butamirát, CPTX – 2-chlorothioxanthon, DSL – dosulepin, DSLC – karbinol dosulepin, IPB – 2-isopropenylbenzofenon, THP – thiepinon.

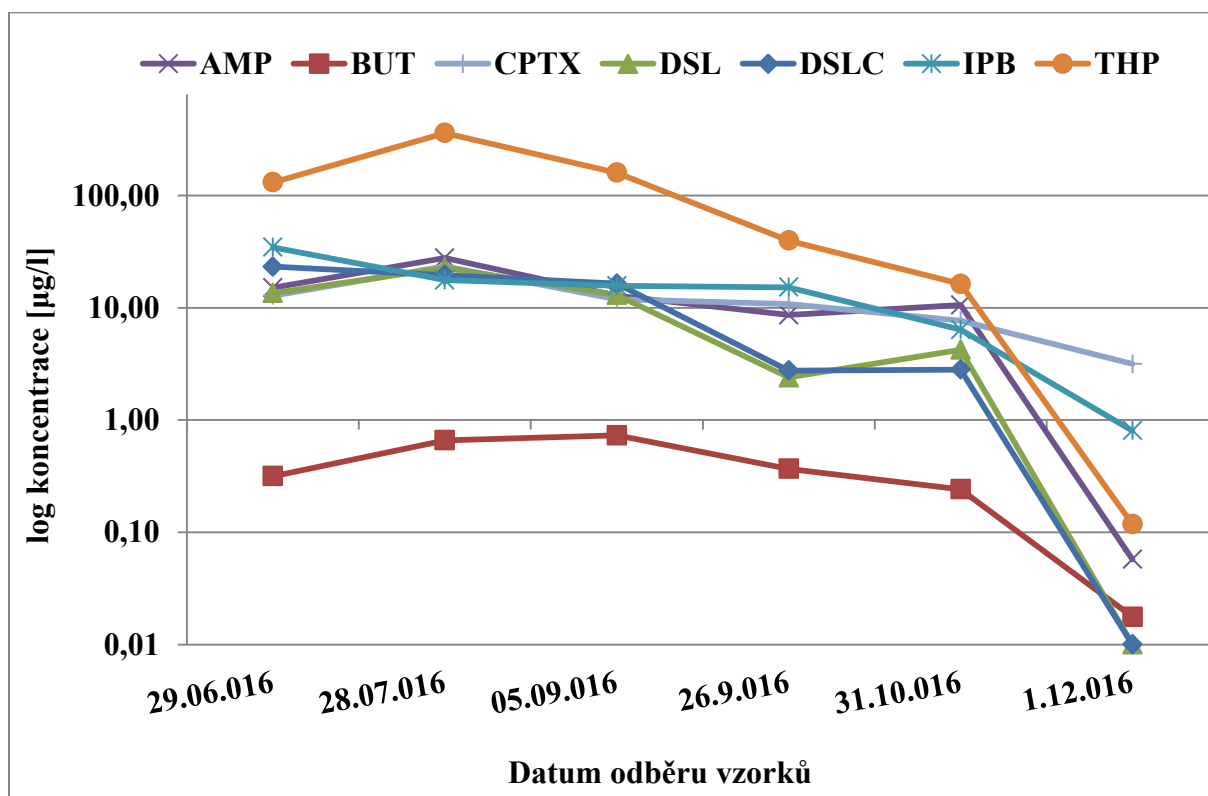
V případě farmaceutických sloučenin nebyl koncentrační úbytek vlivem aerace zdaleka tak markantní jako u aromatických uhlovodíků (Obr. 7 – str. 61). V průběhu aerace byla pozorována statisticky významná biodegradace pouze u látky THP (ANOVA,  $p=0,05$ ). Úspěšná biodegradace této látky byla pozorována také ve studii Krejčové (2015) ligninolytickou houbou *Pleurotus ostreatus*.

Nicméně v tomto případě došlo jen k částečné biodegradaci látky THP. Z této skutečnosti je zřejmé, že samotná aerace je naprosto nedostatečná pro účinné odstranění většiny farmaceutických látek a kontaminovaná voda musí procházet dalším stupněm čištění, jaký například reprezentuje fotochemická oxidace. V případě VOC se ale aerace ukazuje jako hlavní hybatel jejich degradace, a tedy kombinace metody fotochemické oxidace se stripováním se jeví jako velice účinná pro jejich odstranění, jak už bylo zmíněno ve studii Tuhkanen (2004).

## 5.4. Monitoring účinnosti fotooxidační jednotky

### 5.4.1. Monitoring účinnosti fotooxidační jednotky pomocí aktivního vzorkování

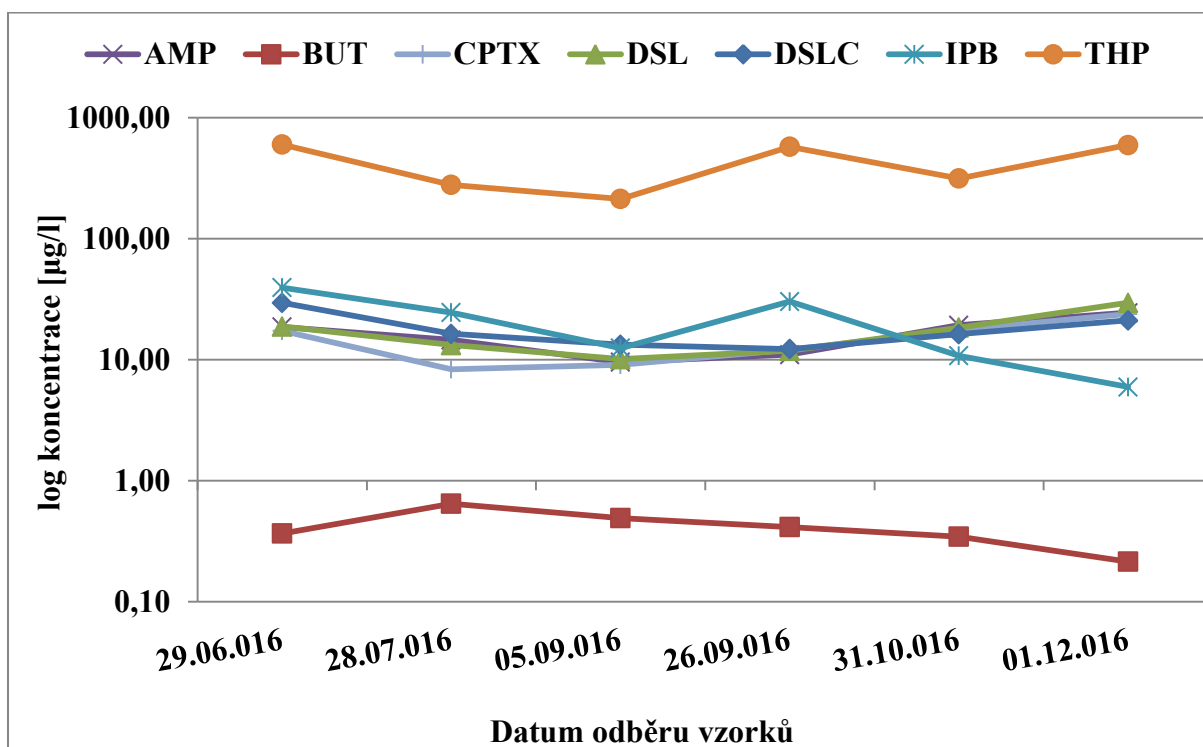
Monitoring účinnosti fotooxidační jednotky probíhal v měsíčních intervalech od 29. 6. 2016 do 1. 12. 2016 s využitím aktivního vzorkování. Voda byla čerpána vždy ze vstupního vrtu SM-70 a ze zasakovacího vrtu SM-72. Výsledky z odběrů podzemní vody jsou zobrazeny na grafech Obr. 11 a 12 jako zlogaritmované koncentrace farmaceutických látek po celou dobu monitoringu z vrtu SM-72 (viz Obr. 11) a z vrtu SM-70 (viz Obr. 12).



**Obr. 11: Koncentrace farmaceutických látek v podzemní vodě v místě vrtu SM-72 v průběhu provozu fotochemické oxidace [µg/l] – aktivní vzorkování (největší směrodatná odchylka – 27 %).** AMP – amitriptylin, BUT – butamirát, CPTX – 2-chlorothioxanthon, DSL – dosulepin, DSLC – karbinol dosulepin, IPB – 2-isopropenylbenzofenon, THP – thiepinon.

V podzemní vodě v místě zasakovacího vrtu SM-72 lze pozorovat postupný úbytek koncentrací farmaceutických látek, a tedy jejich úspěšné odstranění fotooxidační jednotkou (viz Obr. 11). K nejmarkantnějšímu úbytku došlo po 5 měsících, kdy bylo dosaženo v průměru 95% účinnosti odstranění koncentrací farmaceutických látek. Oproti tomu

v podzemní vodě v místě vstupního (čerpacího) vrtu SM-70 nebyl pozorován žádný výsledný úbytek koncentrací farmaceutických látek (viz Obr. 12).



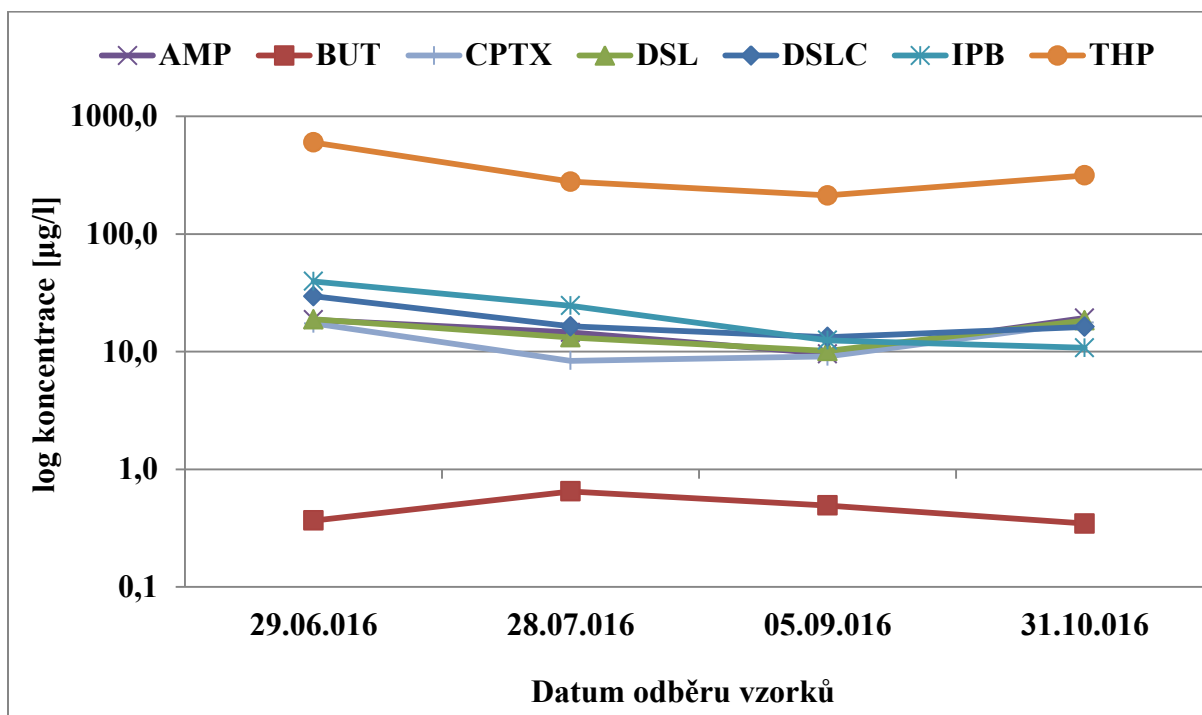
**Obr. 12: Koncentrace farmaceutických látek v podzemní vodě v místě vrtu SM-70 v průběhu provozu fotochemické oxidace [µg/l] – aktivní vzorkování (největší směrodatná odchylka – 33 %).** AMP – amitriptylin, BUT – butamirát, CPTX – 2-chlorothioxanthon, DSL – dosulepin, DSLC – karbinol dosulepin, IPB – 2-isopropenylbenzofenon, THP – thiepinon.

Z výše zmíněných grafů je patrné, že fotooxidační jednotka byla schopna od farmaceutických látek vyčistit pouze podzemní vodu v místě vrtu SM-72, která byla přímo ovlivňována neustálým vypouštěním upravené vody. Upravená podzemní voda zasakovaná do vrtu SM-72 je totiž po cestě do vrtu SM-70 ovlivňována neustále se vyplavujícími farmaceutickými látkami z okolí. Lze tedy konstatovat, že fotooxidační jednotka funguje, ale na vyčištění kontaminace tohoto rozsahu (v celé sledované lokalitě) jen jedna zdaleka nestačí.

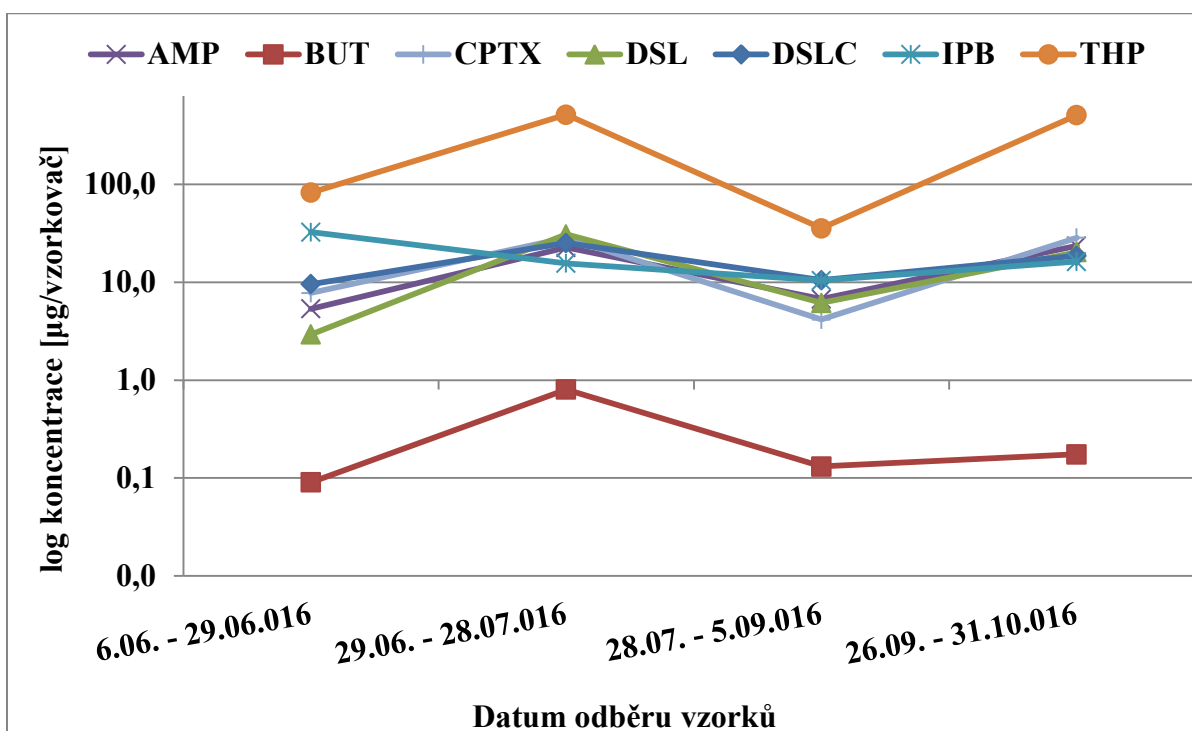
#### 5.4.2. Posouzení využitelnosti pasivních vzorkovačů POCIS pro monitoring účinnosti fotooxidační jednotky

Pasivní vzorkovače POCIS byly do monitoringu účinnosti fotooxidační jednotky zapojeny 6. 6. 2016 na 4 měsíce, vždy na měsíční expozici. Pro účely cíleného průzkumu využitelnosti pasivních vzorkovačů POCIS ve srovnání s aktivním vzorkováním,

vzorkovače POCIS nebyly před expozicí kalibrovány. Laboratorní výsledky koncentrací farmaceutických látek z POCIS tedy zobrazují pouze množství farmaceutických látek zachycených ve sběrné fázi vzorkovače neboli množství sledovaných látek na vzorkovač, nikoli však na objem podzemní vody. Výsledek z jednoho odběru není dostatečný, ale výsledky z více odběrů mohou zobrazovat určitý trend, který byl v této práci sledován. Použité pasivní vzorkovače byly totiž totožné, byly instalovány do stejné hloubky a na stejnou dobu.



**Obr. 13: Koncentrace farmaceutických látek v podzemní vodě v místě vrtu SM-70 v průběhu 4 měsíců provozu fotochemické oxidace [µg/l] – aktivní vzorkování (největší směrodatná odchylka – 33 %). AMP – amitriptylin, BUT – butamirát, CPTX – 2-chlorothioxanthon, DSL – dosulepin, DSLC – karbinol dosulepin, IPB – 2-isopropenylbenzofenon, THP – thiepinon.**



**Obr. 14: Množství farmaceutických látek v podzemní vodě v místě vrtu SM-70 v průběhu 4 měsíců provozu fotochemické oxidace [µg/vzorkovač] – pasivní vzorkování (vzorkovač POCIS) (největší směrodatná odchylka – 29 %). AMP – amitriptylin, BUT – butamirát, CPTX – 2-chlorothioxanthon, DSL – dosulepin, DSLC – karbinol dosulepin, IPB – 2-isopropenylbenzofenon, THP – thiepinon.**

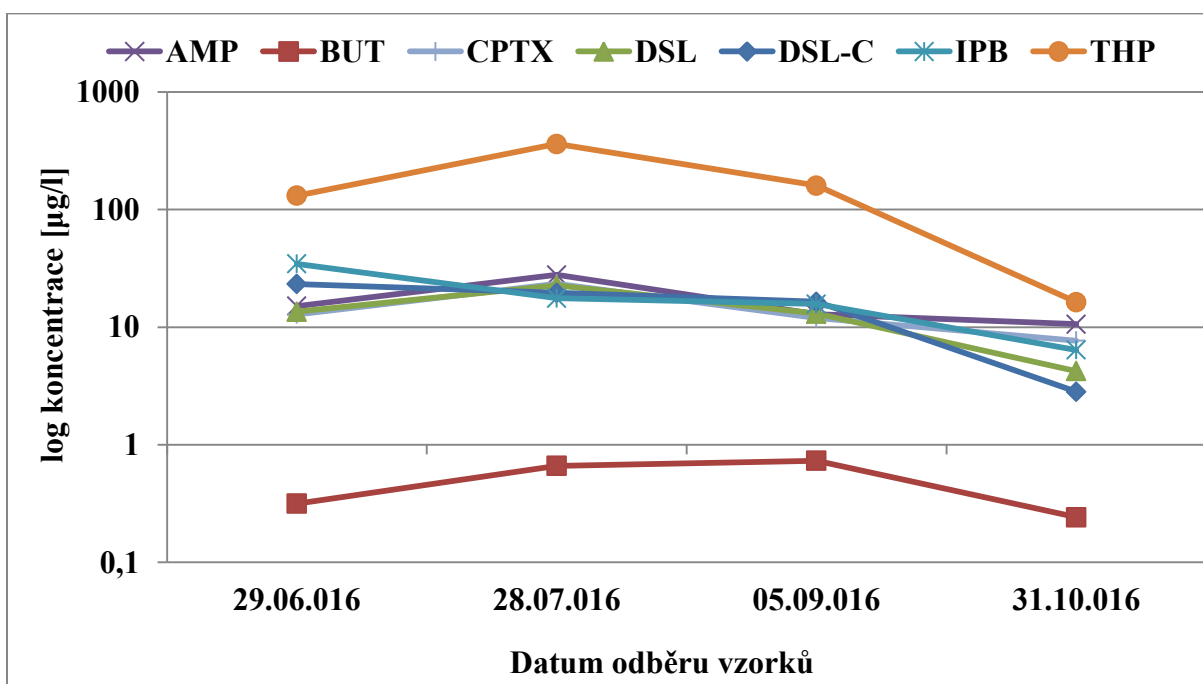
Z grafů Obr. 13 a 14 vyplývá, že výsledky koncentrací farmaceutických látek z aktivního a pasivního vzorkování podzemní vody v místě vrtu SM-70 si v trendu řádově odpovídají. To samé lze pozorovat v místě vrtu SM-72 (Obr. 15 a 16 – str. 69–70). Pasivní vzorkovače POCIS se tedy jeví jako použitelné pro účely monitoringu sanace farmaceutických látek, a to bez nutnosti složitých kalibrací. Pro účely monitoringu účinnosti sanace je totiž záměrem sledování úbytku polutantu, nikoli jeho přesné koncentrace v podzemní vodě.

Výsledky pasivních vzorkovačů POCIS (Obr. 14 a 16) ukazují, že v podzemní vodě v oblasti vrtu SM-70 a SM-72 zřejmě docházelo v průběhu provozu fotooxidační jednotky k mnohem větším výkyvům koncentrací farmaceutických látek než bylo zaznamenáno aktivním vzorkováním.

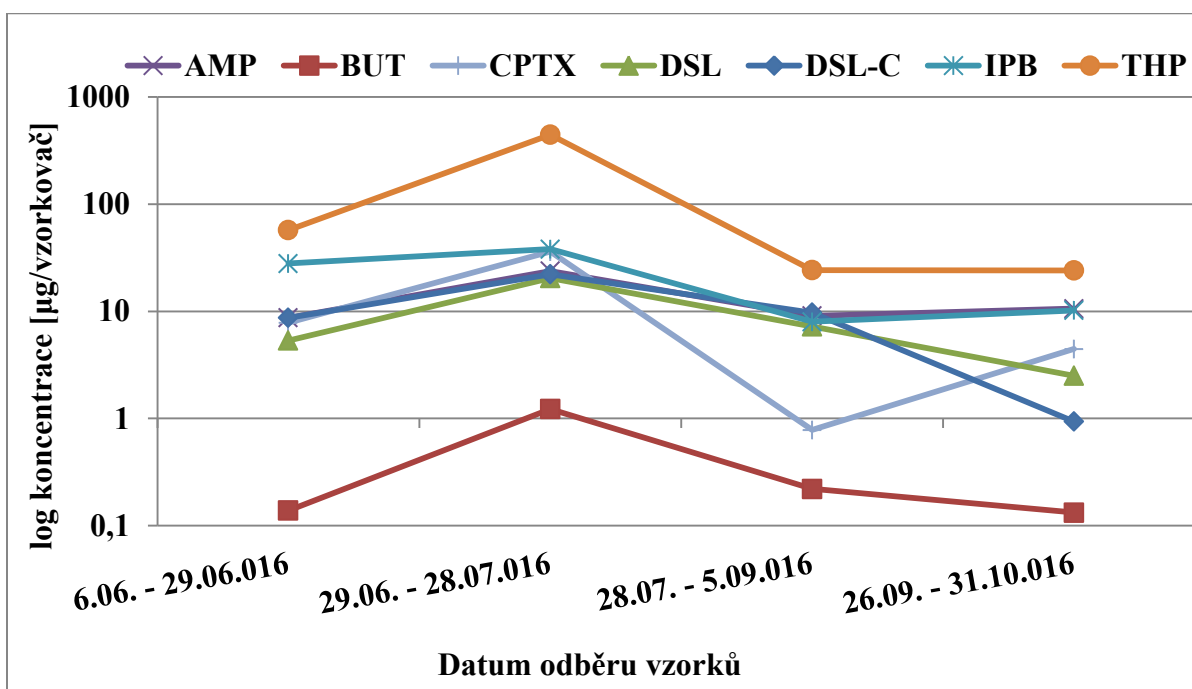
U výsledků z pasivních vzorkovačů byly očekávány spíše menší výkyvy koncentrací farmaceutických látek, a to vzhledem k jejich integrovanému pohledu na koncentrace za celou dobu expozice. Nicméně díky větší citlivosti pasivních vzorkovačů a schopnosti zaznamenat

i nárazové výkyvy koncentrací látek, to v tomto případě může být naopak. Výkyvy koncentrací sledovaných látek zřejmě vypovídají o vlivu čištění podzemní vody a vlivu přítoku dalších farmaceutických látek z okolí.

Vyšší citlivost pasivních vzorkovačů POCIS ke vzorkovaným organickým látkám oproti aktivnímu vzorkování byla pozorována také studii Soulier a kol. (2015), Rujiralai a kol. (2011) a Alvarez a kol. (2005).



**Obr. 15: Koncentrace farmaceutických látek v podzemní vodě v místě vrtu SM-72 v průběhu 4 měsíců provozu fotochemické oxidace [µg/l] – aktivní vzorkování (největší směrodatná odchylka – 27 %). AMP – amitriptylin, BUT – butamirát, CPTX – 2-chlorothioxanthon, DSL – dosulepin, DSLC – karbinol dosulepin, IPB – 2-isopropenylbenzofenon, THP – thiepinon.**

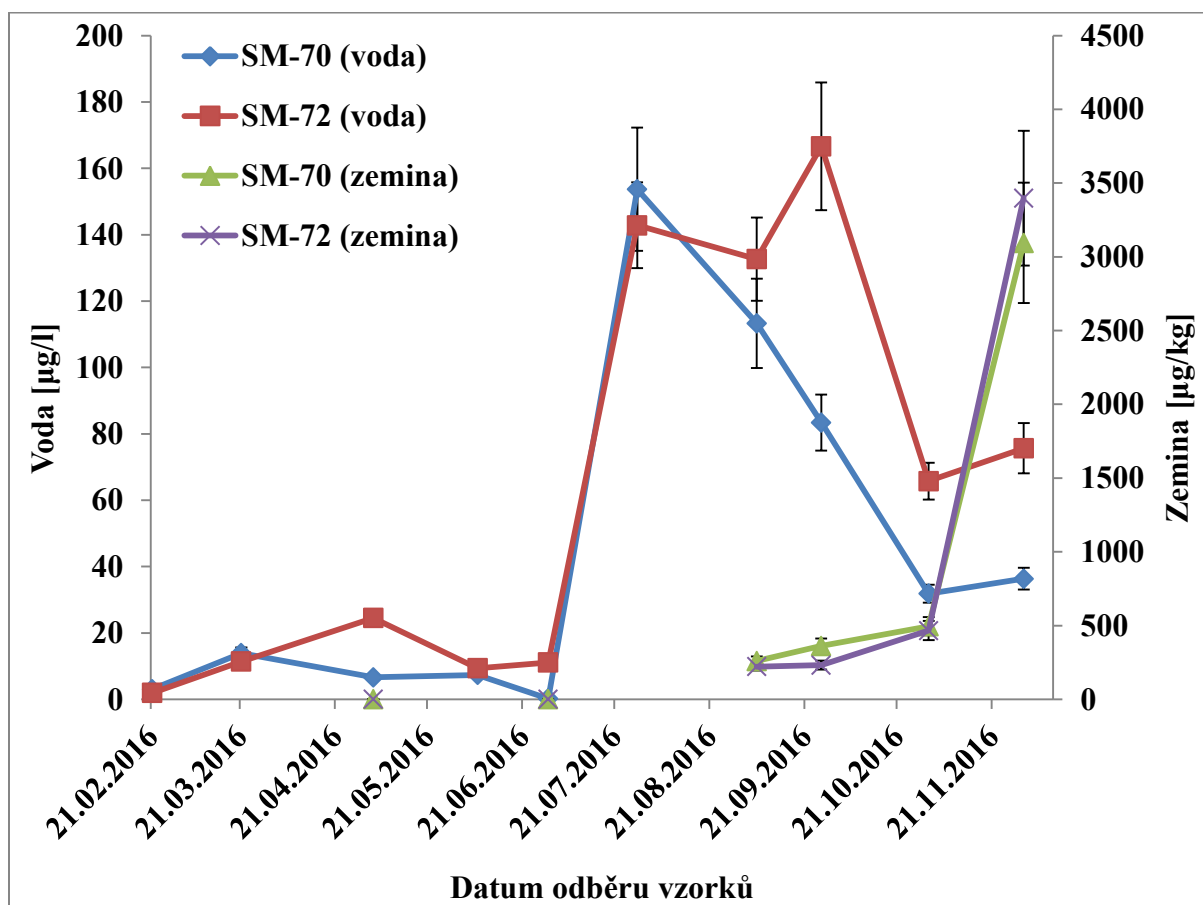


Obr. 16: Množství farmaceutických látek v podzemní vodě v místě vrtu SM-72 v průběhu 4 měsíců provozu fotochemické oxidace [µg/vzorkovač] – pasivní vzorkování (vzorkovač POCIS) (největší směrodatná odchylka – 31 %). AMP – amitriptylin, BUT – butamirát, CPTX – 2-chlorothioxanthon, DSL – dosulepin, DSLC – karbinol dosulepin, IPB – 2-isopropenylbenzofenon, THP – thiepinon.

### 5.5. Monitoring mikrobiální biomasy v saturované zóně v průběhu sanace fotooxidační jednotkou

Stanovení PLFA se provádělo u odebíraných vzorků podzemních vod jednak před začátkem čištění podzemní vody metodou fotochemické oxidace  $H_2O_2/UV-C$  (21. 2. – 3. 5. 2016) a také po celou dobu sanace (6. 6. - 1. 12. 2016), společně s odběry vzorků zemin (3. 5., 29. 6., 5. 9., 29. 9., 31. 10., 1. 12. 2016). Jelikož koncentrace PLFA vypovídají o aktuálním stavu žijících mikroorganismů (Kaur a kol., 2005), byly tyto výsledky použity pro účely toxikologického testu fotochemické oxidace farmaceutických látek a aromatických uhlovodíků, kde se posuzoval vliv těchto látek na přirozenou bakteriální mikroflóru v saturované zóně. Dále výsledky sloužily ke sledování rozvoje aerobních mikroorganismů v důsledku obohacení vody o kyslík (provzdušňováním a přidavkem  $H_2O_2$ ). A nakonec také k ověření využitelnosti mikrokosmů pro účely monitoringu mikrobiální biomasy v saturované zóně.

Na grafu Obr. 17 jsou vyneseny koncentrace PLFA v podzemní vodě (hlavní osa y) a v zemině (vedlejší osa y) před a v průběhu fotochemické oxidace po měsíčních intervalech.



**Obr. 17: Sumy koncentrací fosfolipidových mastných kyselin (PLFA) pro celkovou mikrobiální biomasu v podzemní vodě [µg/l] a zemině (mikrokosmy) [µg/kg] před a v průběhu provozu fotochemické oxidace.**

Před uvedením fotooxidační jednotky do provozu (konec května 2016) byla biomasa mikroorganismů velice nízká. Po měsíci fotooxidační jednotky v provozu lze pozorovat velké oživení mikroorganismů v podzemní vodě. Růst mikrobiální biomasy byl totiž podpořen zasakováním zbytkových koncentrací oxidačního činidla ( $H_2O_2$ ). V saturované zóně se tedy povedlo podpořit rozvoj aerobních bakterií a zřejmě také nastartovat aerobní biodegradaci procesy pro odstranění aromatických uhlovodíků (El-Naas a kol., 2014). Lze tedy říct, že zde není patrný zásadní toxický vliv fotochemické oxidace na přirozenou bakteriální mikroflóru v podzemní vodě a zemině. Naopak lze pozorovat pozitivní vliv na její rozvoj.

Biomasa mikroorganismů v podzemní vodě následně v září klesá, což zároveň koreluje s nárůstem mikrobiální biomasy v zemině (mikrokosmy). To naznačuje, že zde dochází ke změně populace mikroorganismů. Nová populace mikroorganismů, patrně tvořící biofilmy, se



pak vyznačuje větší početností. Srovnáním nejvyšších koncentrací PLFA ve vodě a mikrokosmech lze konstatovat, že na mikrokosmech byla až 20x větší biomasa žijících mikroorganismů.

Jelikož mikrokosmy vykazovaly pozitivní vývoj mikroorganismů, který korespondoval s ostatními výsledky, jeví se jako využitelné pro účely monitoringu mikrobiální biomasy.

## 6. ZÁVĚR

Předložená DP je zaměřená na dekontaminaci podzemní vody v areálu společnosti Farmak a.s., znečištěné farmaceutickými látkami a aromatickými uhlovodíky, pomocí pilotní technologie fotochemické oxidace  $H_2O_2/UV-C$ . Součástí práce bylo též zhodnocení využitelnosti pasivních metod vzorkování pro účely monitoringu sanace (POCIS pro monitoring farmaceutických látek, mikrokosmy pro monitoring mikroorganismů).

Na fotooxidační jednotce byly provedeny optimalizační testy s cílem najít optimální dobu zdržení čištěné vody ve fotoreaktorech, potřebnou k jejímu dostatečnému vyčištění. Optimální doba zdržení podzemní vody ve fotoreaktorech pro sledované farmaceutické látky a aromatické uhlovodíky byla zvolena 2,5 hodiny. Což byla doba, za kterou bylo odstraněno v průměru 91 % farmaceutických látek a 80 % aromatických uhlovodíků. To zároveň potvrzuje hypotézu, že farmaceutické látky budou úspěšně degradovány fotooxidační jednotkou.

Pro detailnější průzkum účinnosti odstranění sledovaných látek v celém systému fotooxidační jednotky byl proveden aerační test v aerační nádrži. V aerační nádrži bylo po 220 minutách odstraněno v průměru 22 % farmaceutických látek a 90 % aromatických uhlovodíků. Ukázalo se tedy, že pro aromatické uhlovodíky aerace představuje za daných podmínek významný krok pro jejich odstranění, a je tedy velice vhodné kombinovat fotochemickou oxidaci s aerací. Zejména také proto, že pro odstranění většiny farmaceutických látek neměla aerace významný vliv a hlavní stupeň jejich degradace probíhá v procesu fotochemické oxidace, kdy po snížení koncentrací aromatických uhlovodíků nedochází k vyčerpávání degradujících radikálů na tyto snáze odstranitelné látky. Odstranění aromatických uhlovodíků v průběhu aerace spočívalo jednak v jejich vytěkání do vzduchu, ale také, jak ukazují další výsledky, v jejich biodegradaci mikroorganismy.

K monitoringu účinnosti fotooxidační jednotky se využívalo aktivního a pasivního vzorkování. Srovnáním těchto dvou metod se ukázalo, že průběhy koncentrací farmaceutických látek z aktivního vzorkování se v trendech shodují s výsledky pasivních vzorkovačů POCIS. Potvrdila se tím tedy hypotéza, že pasivní vzorkovače POCIS budou využitelné pro účely monitoringu sanace podzemní vody kontaminované farmaceutickými látkami. Navíc je z výsledků patrné, že vzorkovače POCIS umožňují širší náhled do změn koncentrací farmaceutických látek v podzemní vodě v průběhu sanace.

Z výsledků koncentrací farmaceutických látek v průběhu sanace bylo dále zjištěno, že na vyčištění celé lokality od farmaceutických látek jedna fotooxidační jednotka nestačí.

V průběhu sanace probíhal také monitoring mikrobiální biomasy v saturované zóně, a to jednak aktivním čerpáním vody a také pomocí mikrokosmů. Z výsledků koncentrací PLFA byl v průběhu sanace patrný rozvoj přirozené mikrobiální biomasy v podzemní vodě a mikrokosmech. Zasakováním zbytkových koncentrací peroxidu vodíku se tedy povedlo podpořit přirozenou mikrobiální biomasu v saturované zóně a zřejmě také nastartovat aerobní biodegradační procesy pro odstranění aromatických uhlovodíků. Vzhledem k pozitivnímu vlivu sanace na přirozenou mikrobiální biomasu nelze mluvit o jejím toxickém vlivu.

Mikrokosmy vykazovaly pozitivní vývoj mikroorganismů, který korespondoval s ostatními výsledky, čímž se potvrdila předpokládaná využitelnost mikrokosmů pro účely monitoringu mikrobiální biomasy. Mikrokosmy tedy představují vhodnou alternativu ke klasickým technikám odběru vzorků zemin.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

Abdullah, F. H., Rauf, M. A., Ashraf, S. S. (2007). Photolytic oxidation of Safranin-O with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Dyes and Pigments*, 72(3), 349–352.

van Agteren, M.H., Keuning, S. and Janssen, D. B. (1998). Handbook on Biodegradation and Biological Treatment of Hazardous Organic compounds. Dordrecht, Netherlands: Springer Science+Business Media B.V.

Al-Ahmad, A., Daschner, F. D., Kümmerer, K. (1999). Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 37(2), 158–163.

Alvarez, D. A., Petty, J. D., Huckins, J. N., Jones-Lepp, T. L., Getting, D. T., Goddard, J. P., Manahan, S. E. (2004). Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry / SETAC*, 23(7), 1640–1648.

Alvarez, D. A., Shappell, N. W., Billey, L. O., Bermudez, D. S., Wilson, V. S., Kolpin, D. W., Perkins, S. D., Evans, N., Foreman, W. T., Gray, J. L., Shipitalo, M. J., Meyer, M. T. (2013). Bioassay of estrogenicity and chemical analyses of estrogens in streams across the United States associated with livestock operations. *Water Research*, 47(10), 3347–3363.

Alvarez, D. A., Stackelberg, P. E., Petty, J. D., Huckins, J. N., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Meyer, M. T. (2005). Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. *Chemosphere*, 61(5), 610–622.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51–59.

Bahmani, M., Bitarafhaghighi, V., Badr, K., Keshavarz, P., Mowla, D. (2014). The photocatalytic degradation and kinetic analysis of BTEX components in polluted wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based advanced oxidation. *Desalination and Water Treatment*, 52(16–18), 3054–3062.

Baker, D. R., Kasprzyk-Hordern, B. (2011). Multi-residue analysis of drugs of abuse in wastewater and surface water by solid-phase extraction and liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218(12), 1620–1631.

Barrera, M., Mehrvar, M., Gilbride, K. A., McCarthy, L. H., Laursen, A. E., Bostan, V., Pushchak, R. (2012). Photolytic treatment of organic constituents and bacterial pathogens in secondary effluent of synthetic slaughterhouse wastewater. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(9), 1335–1350.

Bartelt-Hunt, S. L., Snow, D. D., Damon-Powell, T., Brown, D. L., Prasai, G., Schwarz, M., Kolok, A. S. (2011). Quantitative evaluation of laboratory uptake rates for pesticides, pharmaceuticals, and steroid hormones using POCIS. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(6), 1412–1420.

Baxendale, J. H., Wilson J. A. (1957). The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Transactions of the Faraday Society*, 53, 344–356.

Benes, P., Steinnes, E. (1974). In situ dialysis for determination of state of trace elements in natural waters. *Water Research* 8 (11), 947–953.

Berho, C., Togola, A., Coureau, C., Ghestem, J. P., Amalric, L. (2013). Applicability of polar organic compound integrative samplers for monitoring pesticides in groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(8), 5220–5228.

Blough, N. V., Zepp, R. G. (1995). Reactive oxygen species in natural waters. Active oxygen: Reactive oxygen species in chemistry. New York: Vydavatelství Chapman and Hall; 280–333.

Brodin, T., Fick, J., Jonsson, M., Klaminder, J. (2013). Dilute Concentrations of a Psychiatric Drug Alter Behavior of Fish from Natural Populations. *Science*, 339(6121), 814–815.

Bunker, J. P. (2001). The role of medical care in contributing to health improvements within societies. *International Journal of Epidemiology*, 30(6), 1260–1263.

Calisto, V., Esteves, V. I. (2009). Psychiatric pharmaceuticals in the environment. *Chemosphere*, 77(10), 1257–1274.

Cao, W., Mehrvar, M. (2011). Slaughterhouse wastewater treatment by combined anaerobic baffled reactor and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(7), 1136–1143.

Cassidy, D. P., Irvine, R. L. (1999). Use of calcium peroxide to provide oxygen for contaminant biodegradation in a saturated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 69(1), 25–39.

Cempírek, F. (2013). Odstraňování aromatických sloučenin z odpadních vod pomocí oxidačně-redukčních procesů: Bakalářská práce. Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí. 73 l. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Krystyník.

Cevasco, A., Urbatzka, R., Bottero, S., Massari, A., Pedemonte, F., Kloas, W., Mandich, A. (2008). Endocrine disrupting chemicals (EDC) with (anti)estrogenic and (anti)androgenic modes of action affecting reproductive biology of *Xenopus laevis*: II. Effects on gonad histomorphology. *Comparative Biochemistry and Physiology - C Toxicology and Pharmacology*, 147(2), 241–251.

Cozzarelli, I. M., Baehr, A. L. (2003). Volatile Fuel Hydrocarbons and MTBE in the Environment. *Treatise on Geochemistry*, 9, 433–474.

Creusot, N., Tapie, N., Piccini, B., Balaguer, P., Porcher, J. M., Budzinski, H., Aït-Aïssa, S. (2013). Distribution of steroid- and dioxin-like activities between sediments, POCIS and SPMD in a French river subject to mixed pressures. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5), 2784–2794.

Crittenden, J. C., Hu, S., Hand, D. W., Green, S. A. (1999). A kinetic model for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Research*, 33(10), 2315–2328.

Černoch, I., Fránek, M., Diblíková, I., Hilscherová, K., Randák, T., Ocelka, T., Bláha, L. (2012). POCIS sampling in combination with ELISA: Screening of sulfonamide residues in surface and waste waters. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(1), 250–257.

Čvančarová, M., Moeder, M., Filipová, A., Cajthaml, T. (2015). Biotransformation of fluoroquinolone antibiotics by ligninolytic fungi - Metabolites, enzymes and residual antibacterial activity. *Chemosphere*, 136, 311–320.

Daughton, C., Ternes, T. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, 107, 907–938.

Dawas-Massalha, A., Gur-Reznik, S., Lerman, S., Sabbah, I., Dosoretz, C. G. (2014). Co-metabolic oxidation of pharmaceutical compounds by a nitrifying bacterial enrichment. *Bioresource Technology*, 167, 336–342.

DiGiano, F. A., Elliot, D., Leith, D. (1988). Application of passive dosimetry to the detection of trace organic contaminants in water. *Environmental & Science Technology*. 22(11), 1365–1367.

Dougherty, J. A., Swarzenski, P. W., Dinicola, R. S., Reinhard, M. (2010). Occurrence of herbicides and pharmaceutical and personal care products in surface water and groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *Journal of Environmental Quality*, 39(4), 1173–1180.

Dušek, L. (2010). Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické Listy*, 104, 846–854.

El-Naas, M. H., Acio, J. A., El Telib, A. E. (2014). Aerobic biodegradation of BTEX: Progresses and Prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 1104–1122.

Fabbri, E. (2015). Pharmaceuticals in the environment: Expected and unexpected effects on aquatic fauna. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1340, 20–28.

Farhadian, M., Vachelard, C., Duchez, D., Larroche, C. (2008). In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review. *Bioresource Technology*, 99(13), 5296–5308.

Fedorova, G., Randak, T., Golovko, O., Kodes, V., Grabicova, K., Grabic, R. (2014). A passive sampling method for detecting analgesics, psycholeptics, antidepressants and illicit drugs in aquatic environments in the Czech Republic. *Science of the Total Environment*, 487, 681–687.

Fick, J., Soderstrom, H., Lindberg, R. H., Phan, C., Tysklind, M., Larsson, J. D. G. (2009). Contamination of Surface, Ground, and Drinking Water From Pharmaceutical Production. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(12), 2522–2527.

Gaffney, V. de J., Almeida, C. M. M., Rodrigues, A., Ferreira, E., Benoliel, M. J., Cardoso, V. V. (2015). Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment. *Water Research*, 72, 199–208.

García-Galán, J. J., Anfruns, A., Gonzalez-Olmos, R., Rodríguez-Mozaz, S., Comas, J. (2016). UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradation of the antidepressants venlafaxine and O-desmethylvenlafaxine: Elucidation of their transformation pathway and environmental fate. *Journal of Hazardous Materials*, 311, 70–80.

Garcia-Rodríguez, A., Matamoros, V., Fontas, C., Salvado, V. (2015). The influence of *Lemna* sp. and *Spirogyra* sp. on the removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in treated wastewaters. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(7), 2327–2338.

Gauthier, H., Yargeau, V., Cooper, D. G. (2010). Biodegradation of pharmaceuticals by *Rhodococcus rhodochrous* and *Aspergillus niger* by co-metabolism. *Science of the Total Environment*, 408(7), 1701–1706.

Giannakis, S., Gamarra Vives, F. A., Grandjean, D., Magnet, A., De Alencastro, L. F., Pulgarin, C. (2015). Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. *Water Research*, 84, 295–306.

Gmurek, M., Olak-Kucharczyk, M., Ledakowicz, S. (2015). Influence of dissolved organic matter in natural and simulated water on the photochemical decomposition of butylparaben. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 13, 20–28.

Gómez-Pacheco, C. V., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., López-Peñalver, J. J. (2012). Tetracycline degradation in aqueous phase by ultraviolet radiation. *Chemical Engineering Journal*, 187, 89–95.

Górecki, T., Namiesnik, J. (2002). Passive sampling. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 21(4), 276–291.

Grabic, R., Jurcikova, J., Tomsejova, S., Ocelka, T., Halirova, J., Hypr, D., Kodes, V. (2010). Passive sampling methods for monitoring endocrine disruptors in the Svatka and Svitava Rivers in the Czech Republic. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(3), 550–555.

Haji, S., Benstaali, B., Al-Bastaki, N. (2011). Degradation of methyl orange by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 134–139.

Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131(1–2), 5–17.

Houtman, C. J., Kroesbergen, J., Lekkerkerker-Teunissen, K., van der Hoek, J. P. (2014). Human health risk assessment of the mixture of pharmaceuticals in Dutch drinking water and its sources based on frequent monitoring data. *Science of the Total Environment*, 496, 54–62.

Huckins, J. N., Petty, J. D., Lebo, J. A., Almeida, F. V., Booij, K., Alvarez, D. A., Cranor, W. L., Clark, R. C., Mogensen, B. B. (2002). Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environmental Science and Technology*, 36(1), 85–91.

Huckins, J. N., Petty, J. D., Orazio, C. E., Lebo, J. A., Clark, R. C., Gibson, V. L., Gala, W. R., Echols, K. R. (1999). Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Environmental Science and Technology*, 33(21), 3918–3923.

Huckins, J. N., Tubergen, M. W., Manuweera, G. K. (1990). Semipermeable membrane devices containing model: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20(5), 533–552.

Jaimes-Correa, J. C., Snow, D. D., Bartelt-Hunt, S. L. (2015). Seasonal occurrence of antibiotics and a beta agonist in an agriculturally-intensive watershed. *Environmental Pollution*, 205, 87–96.



Jarosova, B., Blaha, L., Vrana, B., Randak, T., Grabic, R., Giesy, J. P., Hilscherova, K. (2012). Changes in concentrations of hydrophilic organic contaminants and of endocrine-disrupting potential downstream of small communities located adjacent to headwaters. *Environment International*, 45, 22–31.

Jindrová, E., Chocová, M., Demnerová, K., Brenner, V. (2002). Bacterial aerobic degradation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene. *Folia Microbiologica*, 47(2), 83–93.

Jobling, S., Beresford, N., Nolan, M., Rodgers-Gray, T., Brighty, G. C., Sumpter, J. P., Tyler, C. R. (2002). Altered sexual maturation and gamete production in wild roach (*Rutilus rutilus*) living in rivers that receive treated sewage effluents. *Biology of Reproduction*, 66(2), 272–281.

Johnson, M. B., Mehrvar, M. (2008). Aqueous metronidazole degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in single- and multi-lamp tubular photoreactors: Kinetics and reactor design. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 6525–6537.

Jones-Lepp, T. L., Alvarez, D. A., Petty, J. D., Huckins, J. N. (2004). Polar organic chemical integrative sampling and liquid chromatography- electrospray/ion-trap mass spectrometry for assessing selected prescription and illicit drugs in treated sewage effluents. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 47(4), 427–439.

Kalsoom, U., Ashraf, S. S., Meetani, M. A., Rauf, M. A., Bhatti, H. N. (2012). Degradation and kinetics of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> assisted photochemical oxidation of Remazol Turquoise Blue. *Chemical Engineering Journal*, 200, 373–379.

Kao, C. M., Chen, C. Y., Chen, S. C., Chien, H. Y., Chen, Y. L. (2008). Application of *in situ* biosparging to remediate a petroleum-hydrocarbon spill site: Field and microbial evaluation. *Chemosphere*, 70(8), 1492–1499.

Karci, A., Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., Bekbölet, M. (2012). Transformation of 2,4-dichlorophenol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 230(1), 65–73.

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. (2008). The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research*, 42(13), 3498–3518.

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. (2009). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 43(2), 363–380.

Kaur, A., Chaudhary, A., Kaur, A., Choudhary, R., Kaushik, R. (2005). Phospholipid fatty acid - A bioindicator of environment monitoring and assessment in soil ecosystem. *Current Science*, 89, 1103–1112.

Ke, R., Xu, Y., Huang, S., Wang, Z., Huckins, J. N. (2007). Comparison of the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides by semipermeable membrane devices and caged fish (*Carassius carassius*) in Taihu Lake, China. *Environmental Toxicology and Chemistry / SETAC*, 26(6), 1258–1264.

Kim, U. J., Kim, H. Y., Alvarez, D., Lee, I. S., Oh, J. E. (2014). Using SPMDs for monitoring hydrophobic organic compounds in urban river water in Korea compared with using conventional water grab samples. *Science of the Total Environment*, 470, 1537–1544.

Kingston, J. K., Greenwood, R., Mills, G. A., Morrison, G. M., Persson, L. B. (2000). Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(5), 487–495.

Kloas, W., Urbatzka, R., Opitz, R., Würtz, S., Behrends, T., Hermelink, B., Hofmann, F., Jagnytsch, O., Kroupova, H., Lorenz, C., Neumann, N., Pietsch, C., Trubiroha, A., Van Ballegooy, Ch., Wiedemann, C., Lutz, I. (2009). Endocrine disruption in aquatic vertebrates. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1163, 187–200.

Kočí, V., Grabic, R.: Vzorování stopových koncentrací rizikových látek ve vodárenské praxi. Sborník konference Pitná voda 2008, s. 89–94. W&ET Team, Č. Budějovice 2008. ISBN 978-80-254-2034-8.

Krejčová, L. (2015). Biodegradace vybraných psychofarmak v podzemní vodě pomocí houby *Pleurotus ostreatus*: Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Ústav pro životní prostředí. 73 l. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Tomáš Cajthaml, Ph.D.

Krystynik, P., Kluson, P., Tito, D. N. (2015). Water treatment process intensification by combination of electrochemical and photochemical methods. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 94, 85–92.

Křesinová, Z., Linhartová, L., Petrů, K., Krejčová, L., Šrédlová, K., Lhotský, O., Kameník, Z., Cajthaml, T. (2016a). Method for analysis of psychopharmaceuticals in real industrial wastewater and groundwater with suspended organic particulate matter using solid phase extraction disks extraction and ultra-high performance liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1440, 15–22.

Křesinová, Z., Petrů, K., Lhotský, O., Roodsand, T., Cajthaml, T. (2016b). Passive sampling of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments. *European Journal of Environmental Sciences*, 6(1), 43–56.

Kümmerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2354–2366.

Lancaster, S. G. Gonzalez, J. P., (1989). Dothiepin- A review of its pharmacokinetic and pharmacodynamic properties, and therapeutic efficacy in depressive - illness. *Drugs*, 38(1), 123–147.

Larsson, D. G. J., de Pedro, C., Paxeus, N. (2007). Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 751–755.

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671–698.

Leung, H. W., Jin, L., Wei, S., Tsui, M. M. P., Zhou, B., Jiao, L., Cheung, P., Chun, Y. K., Murphy, M. B., Lam, P. K. S. (2013). Pharmaceuticals in tap water: Human health risk assessment and proposed monitoring framework in China. *Environmental Health Perspectives*, 121(7), 839–846.

Lin, A. Y. C., Tsai, Y. T. (2009). Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Science of the Total Environment*, 407(12), 3793–3802.

López-Peñalver, J. J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Pacheco, C. V., Rivera-Utrilla, J. (2010). Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85, 1325–1333.

Lu, C., Lin, M. R., Chu, C. (2002). Effects of pH, moisture, and flow pattern on trickle-bed air biofilter performance for BTEX removal. *Advances in Environmental Research*, 6(2), 99–106.

Lucas, D., Barceló, D., Rodriguez-Mozaz, S. (2016). Removal of pharmaceuticals from wastewater by fungal treatment and reduction of hazard quotients. *Science of the Total Environment*, 571, 909–915.

Lüllmann, H., Mohr, K., Wehling, M. (2004). Farmakologie a toxikologie. Překlad 15., zcela přepacovaného vydání. Grada Publishing a.s., Praha.

Ma, X., Tan, Z., Pang, L., Liu, J. (2013). Determination of VOCs in groundwater at an industrial contamination site using a homemade low-density polyethylene passive diffusion sampler. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 25(11), 2338–2343.

Mamane, H., Shemer, H., Linden, K. G. (2007). Inactivation of *E. coli*, *B. subtilisspores*, and MS2, T4, and T7 phage using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 479–486.

Martin, H., Patterson, B. M., Davis, G. B., Grathwohl, P. (2003). Field trial of contaminant groundwater monitoring: Comparing time-integrating ceramic dosimeters and conventional water sampling. *Environmental Science and Technology*, 37(7), 1360–1364.

Mascolo, G., Ciannarella, R., Balest, L., Lopez, A. (2008). Effectiveness of UV-based advanced oxidation processes for the remediation of hydrocarbon pollution in the groundwater: A laboratory investigation. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 1138–1145.

Mašín, P., Krystyník, P., Žebrák, R. (2015). Praktická aplikace techniky fotochemické oxidace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C pro čištění kontaminovaných podzemních vod. *Chemické Listy*, 109, 1–7.

Mayer, P., Tolls, J., Hermens, J. L. M., Mackay, D. (2003). Equilibrium sampling devices. *Environmental science & technology*, 37(9), 184–191.

Mazzeo, D. E. C., Levy, C. E., de Angelis, D. de F., Marin-Morales, M. A. (2010). BTEX biodegradation by bacteria from effluents of petroleum refinery. *Science of the Total Environment*, 408(20), 4334–4340.

McDonald, J. P., Smith, R. M. (2009). Concentration profiles in screened wells under static and pumped conditions. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 29(2), 78–86.

Meadows, J. C., Echols, K. R., Huckins, J. N., Borsuk, F. A., Carline, R. F., Tillitt, D. E. (1998). Estimation of uptake rate constants for PCB congeners accumulated by semipermeable membrane devices and brown trout (*Salmo trutta*). *Environmental Science and Technology*, 32(12), 1847–1852.

Metcalf, C., Hoque, M. E., Sultana, T., Murray, C., Helm, P., Kleywegt, S. (2014). Monitoring for contaminants of emerging concern in drinking water using POCIS passive samplers. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 16(3), 473–81.

Miao, X. S., Yang, J. J., Metcalfe, C. D. (2005). Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental Science and Technology*, 39(19), 7469–7475.

Mills, G. A., Greenwood, R., Vrana, B., Allan, I. J., Ocelka, T. (2011). Measurement of environmental pollutants using passive sampling devices – a commentary on the current state of the art. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(11), 2979–2982.

Mills, G. A., Vrana, B., Allan, I., Alvarez, D. A., Huckins, J. N., Greenwood, R. (2007). Trends in monitoring pharmaceuticals and personal-care products in the aquatic environment by use of passive sampling devices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1153–1157.

Minguez, L., Farcy, E., Ballandonne, C., Lepailleur, A., Serpentine, A., Lebel, J. M., Bureau, R., Halm-Lemeille, M. P. (2014). Acute toxicity of 8 antidepressants: What are their modes of action? *Chemosphere*, 108, 314–319.

Moreno-Fernández, A. M., Cordero, M. D., de Miguel, M., Delgado-Rufino, M. D., Sánchez-Alcázar, J. A., Navas, P. (2008). Cytotoxic effects of amitriptyline in human fibroblasts. *Toxicology*, 243(1–2), 51–58.

Mortensen, A. S., Arukwe, A. (2007). Effects of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol on hormonal responses and xenobiotic biotransformation system of Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquatic Toxicology*, 85(2), 113–123.

De Nardi, I. R., Ribeiro, R., Zaiat, M., Foresti, E. (2005). Anaerobic packed-bed reactor for bioremediation of gasoline-contaminated aquifers. *Process Biochemistry*, 40(2), 587–592.

Němeček, J., Lhotský, O., Cajthaml, T. (2014). Nanoscale zero-valent iron application for *in situ* reduction of hexavalent chromium and its effects on indigenous microorganism populations. *The Science of the Total Environment*, 485, 739–747.

Nijenhuis, I., Stelzer, N., Kästner, M., Richnow, H.-H. (2007). Sensitive detection of anaerobic monochlorobenzene degradation using stable isotope tracers. *Environmental Science & Technology*, 41(11), 3836–42.

Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., Shivaprasad, H. L., Ahmed, S., Chaudhry, M. J. I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., Khan, A. A. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 427(6975), 630–633.

Ocelka, T., Kočí, V., Kochánková, L. Semipermeabilní membrány – popis perspektivní metodiky monitorování persistentních organických polutantů v povrchových vodách a vodárenských zdrojích. *Vodní hospodářství*, 2001, č. 12.

Oncescu, T., Nitoi, I., Oancea, P., Mihai, S., Lucian, C., Laurentiu, D. (2008). Photosensitized chlorobenzene degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 11(1), 149–154.

Pablos, C., Marugán, J., Grieken, R., Serrano, E. (2013). Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-A/TiO<sub>2</sub> and UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research*, 47, 1237–1245.

Palmes, E. D., Gunnison, A. F. (1973). Personal monitoring device for gaseous contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal* 34(2), 78–81.

Paxeus, N. (2004). Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Science and Technology*, 50(5), 253–260.

Peng, X., Ou, W., Wang, C., Wang, Z., Huang, Q., Jin, J., Tan, J. (2014). Occurrence and ecological potential of pharmaceuticals and personal care products in groundwater and reservoirs in the vicinity of municipal landfills in China. *Science of the Total Environment*, 490, 889–898.

Perisic, J. D., Kovacic, M., Kusic, H., Stagnar, I., U., Marin, V., Bozic, I., A. (2016). Comparative analysis of UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV-A/TiO<sub>2</sub> processes for the degradation of diclofenac in water. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 118(2), 451–462.

Radjenović, J., Petrović, M., Barceló, D. (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*, 43(3), 831–841.

Richardson, B. J., Lam, P. K. S., Zheng, G. J., McClellan, K. E., De Luca-Abbott, S. B. (2002). Biofouling confounds the uptake of trace organic contaminants by semi-permeable membrane devices (SPMDs). *Marine Pollution Bulletin*, 44(12), 1372–1379.

Rodriguez-Rodriguez, C. E., Jelic, A., Llorca, M., Farre, M., Caminal, G., Petrovic, M., Barcelo, D., Vicent, T. (2011). Solid-phase treatment with the fungus *Trametes versicolor* substantially reduces pharmaceutical concentrations and toxicity from sewage sludge. *Bioresource Technology*, 102(10), 5602–5608.

Rozas, O., Vidal, C., Baeza, C., Jardim, W. F., Rossner, A., Mansilla, H. D. (2016). Organic micropollutants (OMPs) in natural waters: Oxidation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment and toxicity assessment. *Water Research*, 98, 109–118.

Rudra, A., Thacker, N. P., Pande, S. P. (2005). Hydrogen peroxide and ultraviolet irradiations in water treatment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 109(1–3), 189–197.

Rujiralai, T., Bull, I. D., Llewellyn, N., Evershed, R. P. (2011). *In situ* polar organic chemical integrative sampling (POCIS) of steroidal estrogens in sewage treatment works discharge and river water. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(5), 1427–1434.

Seethapathy, S., Górecki, T., Li, X. (2008). Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1184, 234–253.

Sena, R. F., Tambosi, J. L., Genena, A. K., Moreira, R. de F. P. M., Schröder, H. F., José, H. J. (2009). Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC-MS and LC-MS. *Chemical Engineering Journal*, 152(1), 151–157.

Shokrollahzadeh, S., Azizmohseni, F., Golmohammad, F., Shokouhi, H., Khademhaghighat, F. (2008). Biodegradation potential and bacterial diversity of a petrochemical wastewater treatment plant in Iran. *Bioresource Technology*, 99(14), 6127–6133.

Shu, H. Y., Chang, M. C. (2005). Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1–3), 96–101.

Schilderman, P. A., Moonen, E. J., Maas, L. M., Welle, I., Kleinjans, J. C. (1999). Use of crayfish in biomonitoring studies of environmental pollution of the river Meuse. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 44(3), 241–252.

Schrank, S. G., José, H. J., Moreira, R. F. P. M., Schröder, H. F. (2005). Applicability of fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere*, 60(5), 644–655.

Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclus, H., Ferrero, G., Comas, J., Rodriguez-Roda, I. (2010). Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination*, 250(2), 653–659.

Sodergren, A. (1987). Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environmental & Science Technology*, 21, 855–859.

Soulier, C., Coureau, C., Togola, A. (2015). Environmental forensics in groundwater coupling passive sampling and high resolution mass spectrometry for screening. *Science of the Total Environment*, 563, 845–854.

Spinks, J. W. T., Woods, R. J. (1990). *An Introduction to Radiation Chemistry*, third ed. Wiley-Interscience Publications, 243–313.

Strnadová, N., Janda, V. (1999). *Technologie vody I. 2. přeprac. vydání*. Praha: Vydavatelství VŠCHT. 226 s. ISBN 80-7080-348-7.

Sundstrom, D. W., Klei, E. H., Nalette, A. T., Reidy, D. J., Weir, A. B. (1986). Destruction of Halogenated Aliphatics by ultraviolet catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 3(1), 101–110.

Šnajdr, J., Valášková, V., Merhautová, V., Cajthaml, T., Baldrian, P. (2008). Activity and spatial distribution of lignocellulose-degrading enzymes during forest soil colonization by saprotrophic basidiomycetes. *Enzyme and Microbial Technology*, 43, 186–192.

Togola, A., Budzinski, H. (2007). Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems, 79(17), 6734–6741.

Tuhkanen, T. A. (2004). UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. In: Parsons, S. (eds), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. London, UK: IWA Publishing. 86–110.

Valcárcel, Y., Gonzalez Alonso, S., Rodriguez-Gil, J. L., Gil, A., Catala, M. (2011). Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. *Chemosphere*, 84(10), 1336–1348.

Vallejo, A., Prieto, A., Moeder, M., Usobiaga, A., Zuloaga, O., Etxebarria, N., Paschke, A. (2013). Calibration and field test of the Polar Organic Chemical Integrative Samplers for the determination of 15 endocrine disrupting compounds in wastewater and river water with special focus on performance reference compounds (PRC). *Water Research*, 47(8), 2851–2862.

Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G. (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(10), 845–868.

Vroblesky, D. A., Hyde, W. T. (1997). Diffusion Samplers as an Inexpensive Approach to Monitoring VOCs in Ground Water. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 17(3), 177–184.

Vystavna, Y., Huneau, F., Grynenko, V., Vergeles, Y., Celle-Jeanton, H., Tapie, N., Budzinski, H., Le Coustumer, P. (2012). Pharmaceuticals in rivers of two regions with contrasted socio-economic conditions: Occurrence, accumulation, and comparison for Ukraine and France. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(5), 2111–2124.

Wang, Z., Wang, Y., Ma, M., Lu, Y., Huckins, J. (2002). Use of triolein-semipermeable membrane devices to assess the bioconcentration and sediment sorption of hydrophobic organic contaminants in the Huaihe River, China. *Environmental Toxicology and Chemistry / SETAC*, 21(11), 2378–84.



Williams, R. J., Johnson, A. C., Smith, J. J. L., Kanda, R. (2003). Steroid estrogens profiles along river stretches arising from sewage treatment works discharges. *Environmental Science and Technology*, 37(9), 1744–1750.

Wols, B. A., Hofman-Caris, C. H. M., Harmsen, D. J. H., Beerendonk, E. F. (2013). Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research*, 47(15), 5876–5888.

Yang, M., Qiu, W., Chen, J., Zhan, J., Pan, C., Lei, X., Wu, M. (2014). Growth inhibition and coordinated physiological regulation of zebrafish (*Danio rerio*) embryos upon sublethal exposure to antidepressant amitriptyline. *Aquatic Toxicology*, 151, 68–76.

You, Y., Shim, J., Cho, C. H., Ryu, M. H., Shea, P. J., Kamala-Kannan, S., Chae, J., Oh, B. T. (2013). Biodegradation of BTEX mixture by *Pseudomonas putida* YNS1 isolated from oil-contaminated soil. *Journal of Basic Microbiology*, 53(5), 469–475.

Zhang, G. Z., Hardy, J. K. (1989). Determination of phenolic pollutants in water using permeation sampling. *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering*, 24 (3), 279–295.

Zhang, D., Gersberg, R. M., Ng, W. J., Tan, S. K. (2014). Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems : A review. *Environmental Pollution*, 184, 620–639.

Zhang, A., Li, Y. (2014). Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes: Effects of reaction conditions and sludge matrix. *Science of the Total Environment*, 493, 307–323.

Zhou, J. L., Zhang, Z. L., Banks, E., Grover, D., Jiang, J. Q. (2009). Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2–3), 655–661.

Žebrák, R., Lipšová, H. (2012). Testy fotochemické sanační jednotky využívající systému kombinace peroxidu vodíku a UV-C záření. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae (Bratislava)*, 20(1), 156–165.

Žebrák, R., Mašín, P., Klusoň, P., Krystník, P. (2014). Using of Photochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C Decontamination Cell for Heavily Polluted Waters. *Waste Forum* 2, 55–61.

## Internetové zdroje:

CityChlor (2013): Groundwater quality measurement with passive samplers – Code of best practices. Dostupné online na: [http://www.citychlor.eu/sites/default/files/groundwater\\_quality\\_measurement\\_with\\_passive\\_samplers.pdf](http://www.citychlor.eu/sites/default/files/groundwater_quality_measurement_with_passive_samplers.pdf) (k 3. 12. 2015).

IRZ1 – Integrovaný Registr Znečišťování: Benzen. Dostupné online na: <https://irz.cz/repository/latky/benzen.pdf> (k 20. 6. 2017).

IRZ2 – Integrovaný Registr Znečišťování: Toluen. Dostupné online na: <https://irz.cz/repository/latky/toluen.pdf> (k 20. 6. 2017).

U.S. EPA (2000) – United States Environmental Protection Agency: Chlorbenzen. Dostupné online na: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/chlorobenzene.pdf> (k 20. 6. 2017).

U.S. EPA1 (2012) – United States Environmental Protection Agency: Benzen. Dostupné online na: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/benzene.pdf> (k 20. 6. 2017).

U.S. EPA2 (2012) – United States Environmental Protection Agency: Toluen. Dostupné online na: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/toluene.pdf> (k 20. 6. 2017).

USGS-1 (2004) - Science for a changing world: Semipermeable membrane device (SPMD). Dostupné online na: <http://www.cerc.usgs.gov/pubs/center/pdfDocs/SPMD.pdf> (k 6. 6. 2017).

VTI – Výzkumný Technologický Institut s.r.o. Dostupné online na: <http://www.vti.cz.com/spolecnost/rozbior-vody-17> (k 11. 7. 2017).

## 7. PŘÍLOHY

### Příloha 1: Uspořádání fotooxidační jednotky v diskontinuálním režimu

Vysvětlivky: aerační nádrž – 1; pracovní nádrž – 2; mobilní kontejner s fotoreaktory – 3 (viz Příloha 2); vyrovnávací nádrž – 4.



Příloha 2: Mobilní kontejner s dvěma fotoreaktory, barelem 35% $\text{H}_2\text{O}_2$  a peristaltickým čerpadlem mezi fotoreaktory, které je na fotce zakryté barelem.



### **Příloha 3: Uspořádání fotooxidační jednotky v kontinuálním režimu**

Vysvětlivky: aerační nádrž – 1; sedimentační nádrž – 2; pracovní nádrž – 3; mobilní kontejner s fotoreaktory – 4 (viz Příloha 2).



### **Příloha 4: Přístroj ECOPROBE 5 na měření těkavých látek v terénu**



**Příloha 5: Pasivní integrativní vzorkovač polárních látek (POCIS)**



**Příloha 6: Mikrokosmy – pasivní vzorkovače pro mikroorganismy**

