

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

Kateřina Vágnerová

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Fotokatalytické odbourávání farmaceutických reziduí

Kateřina Vágnerová

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2017/2018

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kateřina Vágnerová**  
Osobní číslo: **C15447**  
Studijní program: **B3912 Speciální chemicko-biologické obory**  
Studijní obor: **Klinická biologie a chemie**  
Název tématu: **Fotokatalytické odbourávání farmaceutických reziduí**  
Zadávající katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

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

1. Vypracujte literární rešerši na téma "fotokatalytické odbourávání farmaceutických reziduí" se zaměřením na fotokatalytické odbourávání hormonů v odpadních vodách.
2. Uveďte příklady a negativní dopad farmaceutik pronikajících do životního prostředí.
3. Uveďte technologie odstraňování farmaceutických reziduí z odpadních vod. Svou pozornost zaměřte především na fotokatalytické procesy.
4. Na základě literární rešerše zhodnoťte stav výzkumu využití fotokatalyzátorů na bázi  $\text{TiO}_2$  pro fotokatalytické odbourávání hormonů.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Podle pokynů vedoucího bakalářské práce.**

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Helena Drobná, Ph.D.**

Katedra fyzikální chemie


Datum zadání bakalářské práce: **27. listopadu 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Alexander Čegan, CSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

**Prohlašuji:**

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 18. 6. 2018

.....

Kateřina Vágnerová

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěla poděkovat Ing. Heleně Drobné, Ph.D. za její vstřícný přístup, cenné rady a připomínky, které napomohly vzniku této bakalářské práce.

## **ANOTACE**

Tato práce je zaměřena na odstraňování farmakologických kontaminantů z odpadních vod. Pozornost je věnována především možnostem degradace hormonů prostřednictvím fotokatalytických procesů, jakožto potenciálním ekologicky i ekonomicky výhodným technologiím pro čističky odpadních vod. V práci jsou také shrnuty hlavní způsoby kontaminace a negativní účinky hormonů ve vodním prostředí.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

léčiva, hormony, fotokatalýza, TiO<sub>2</sub>

## **TITLE**

Photocatalytic degradation of pharmaceutical residues

## **ANNOTATION**

The thesis is focused on the decomposition of pharmaceutical contaminants of waste waters. The attention is centered on the possibilities of the degradation of hormones by photocatalytic processes as the potential environmentally friendly and economical profitable technology. Besides, the main ways of contamination and negative impact of hormones in water environment are summarized.

## **KEYWORDS**

Drug, hormones, photocatalysis, TiO<sub>2</sub>

# OBSAH

ÚVOD .....	10
1. Léčiva.....	11
1.1 Rozdělení léčiv podle ATC kódu.....	11
1.2 Rozdělení léčiv podle odolnosti vůči životnímu prostředí.....	12
2. Kontaminace odpadních vod .....	13
2.1 Možnosti kontaminace .....	13
2.2 Druhy léčiv v odpadních vodách.....	14
2.3 Účinky léčiv v odpadních vodách .....	16
2.4 Hormony v odpadních vodách .....	18
3. Mechanismy odstranění léčiv z odpadních vod.....	20
3.1 Sorpce.....	20
3.1.1 Čistírna odpadních vod.....	20
3.2 Biodegradace.....	23
3.3 Chemická oxidace .....	23
3.4 Membránové metody .....	24
3.5 Využití aktivního uhlí .....	24
3.6 Fytoremediace .....	24
4. Fotodegradace .....	26
4.1 Přímá fotolýza .....	26
4.2 Fotokatalýza .....	26
4.2.1 Fotokatalyzátor TiO <sub>2</sub> .....	26
4.2.2 Princip fotokatalýzy .....	27
4.2.3 Chemická oxidace hydroxylovými radikály.....	28
4.2.4 Vybrané studie fotokatalytického odbourávání hormonů .....	33
ZÁVĚR .....	38
5. Bibliografie .....	39



## SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Tabulka 1: Skupiny 1. úrovně ATC kódu [5] .....	12
Tabulka 2: Druhy léčiv v odpadních vodách a jejich koncentrace [1] .....	15
Tabulka 3: Množství nejvíce distribuovaných léčiv v roce 2007 [6] .....	16
Tabulka 4: Účinnost odstranění některých léčiv v modelové čistírně odpadních vod v závislosti na ročním období [6].....	21
Tabulka 5: Oxidační činidla používaná pro úpravu odpadních vod a jejich standardní oxidačně - redukční potenciály při teplotě 25 °C [17] .....	29
Tabulka 6: Procesy AOP a vznik hydroxylových radikálů [17].....	30
Tabulka 7: Podmínky a výsledky vybraných studií fotokatalytického odbourávání hormonů [20-32] .....	34
Obrázek 1: Možné zdroje a osudy léčiv v prostředí [1].....	14
Obrázek 2: Možnosti účinků léčiv [8] .....	17
Obrázek 3: strukturní vzorec ethinylestradiolu [9] .....	18
Obrázek 4: Schéma membránové čistírny odpadních vod [10] .....	22
Obrázek 5: Schéma aktivační nádrže [11] .....	23
Obrázek 6: Struktura anatasu (A), rutilu (B) a brookitu (C) [14].....	27
Obrázek 7: Hlavní oblasti aktivity TiO <sub>2</sub> fotokatalýzy [15].....	27
Obrázek 8: Schéma fotokatalýzy [16] .....	28

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

$K_H$  = Henryho konstanta

$K_{OW}$  = rozdělovací koeficient 1- oktanol - voda

$pK_A$  = záporný dekadický logaritmus disociační konstanty pro kyseliny

ATC = anatomicko-terapeuticko-chemická klasifikace

NCCOS = National Centers for Coastal Ocean Science

EDC = endokrinní disruptory

AOP = pokročilé oxidační procesy (z anglického advanced oxidation processes)

CHSK = chemická spotřeba kyslíku

$CHSK_{Cr}$  = chemická spotřeba kyslíku stanovená dichromanem draselným

TSK = teoretická spotřeba kyslíku

BSK = biochemická spotřeba kyslíku

## ÚVOD

Farmaka jsou zcela jistě nedílnou součástí dnešního života, neboť výrazně napomáhají k udržení zdraví jak lidí, tak i živočichů. Čím dál větší spotřeba a využívání léku však souvisí s rostoucí kontaminací vodních zdrojů. Právě léčiva patří do takzvaných „nových“ environmentálních polutantů. To je pojem, který označuje antropogenní kontaminanty uvolňované do životního prostředí už řádově desítky let, ale zájem lidstva o jejich následný osud a také působení na přírodu začal vzrůstat poměrně v nedávné době. Tato problematika se již stává celosvětovým tématem.

Tato práce se bude zabývat možnými způsoby, kterými se farmaka, a to především hormony, dostávají do odpadních vod, a jejich následnými účinky. Dalším bodem práce budou mechanismy odstraňování těchto polutantů z odpadních vod. Stěžejním tématem bude jedna nejvyužívanějších metod v dnešní době, kterou je proces zvaný fotokatalýza, při kterém se nejčastěji aplikuje fotokatalyzátor  $\text{TiO}_2$  díky jeho výhodným vlastnostem.

# 1. Léčiva

Léčiva neboli farmaka jsou nepopíratelně velmi důležitou součástí života, neboť slouží k vytvoření nebo udržení zdraví lidí či živočichů. [1] Za léčiva jsou tedy považovány látky, které předchází, léčí nebo zmírňují příznaky onemocnění.

Rozlišujeme léčivý přípravek a léčivou látku. Za léčivý přípravek je považována látka, která slouží k obnově, úpravě, ovlivnění fyziologických funkcí díky farmakologickým, metabolickým a imunologickým účinkům nebo ke stanovení lékařské diagnózy. [2] Za léčivou látku je však považována látka nebo směs látek, která slouží k přípravě nebo výrobě léčivého přípravku, přičemž se stane účinnou složkou daného léčivého přípravku, která přispěje k uskutečnění požadované reakce. [3]

## 1.1 Rozdělení léčiv podle ATC kódu

ATC klasifikace určuje jednotnou mezinárodní metodiku pro vzájemné porovnávání a sledování spotřeb léčivých přípravků, která je vhodná pro zpracování pomocí výpočetní techniky. ATC kód je tedy alfanumerický kód jasně označující každou léčivou látku. [4]

Léčiva jsou rozdělena do systému ATC podle toho, na který orgán nebo systém působí, a také na základě jeho terapeutických, farmakologických a chemických vlastností. ATC systém má 5 úrovní: [5]

- **1. úroveň** se značí pouze jedním písmenem, které představuje orgán nebo systém v těle, na který daná účinná látka působí
- **2. úroveň** se vyjadřuje dvěma číslicemi a představuje hlavní terapeutickou skupinu
- **3. úroveň** se označuje jedním písmenem a představuje terapeuticko-farmakologickou podskupinu
- **4. úroveň** se vyjadřuje také jedním písmenem a představuje podskupinu chemicko-farmakologicko-terapeutickou
- **5. úroveň** se značí dvěma číslicemi a odpovídá již konkrétní chemické látce

Příkladem je léčivá látka Metformin, která slouží k léčbě cukrovky, a to snižováním hladiny glukosy v krvi na fyziologickou hodnotu.

1. úroveň: **A** → Trávicí trakt a metabolismus (anatomická hlavní skupina)
2. úroveň: **A10** → Léčiva k terapii diabetu (terapeutická podskupina)

3. úroveň **A10B** → Antidiabetika, kromě inzulinů (farmakologická podskupina)
4. úroveň **A10BA** → Biguanidy (chemická podskupina)
5. úroveň **A10BA02** → Metformin (léčivá látka) [4]

**Tabulka 1:** Skupiny 1. úrovně ATC kódu [5]

Skupina	Anatomický systém
<b>A</b>	Trávicí trakt a metabolismus
<b>B</b>	Krevní a krevtovorné orgány
<b>C</b>	Kardiovaskulární systém
<b>D</b>	Dermatologika
<b>G</b>	Urogenitální a pohlavní hormony
<b>H</b>	Systémová hormonální farmaka kromě pohlavních hormonů a inzulinů
<b>J</b>	Antiinfektiva pro systémové použití
<b>L</b>	Antineoplastická a imunomodulační činidla
<b>M</b>	Muskuloskeletální systém
<b>N</b>	Nervový systém
<b>P</b>	Antiparazitika, insekticidy a repelenty
<b>R</b>	Dýchací systém
<b>S</b>	Smyslové orgány
<b>V</b>	Různé

## 1.2 Rozdělení léčiv podle odolnosti vůči životnímu prostředí

Léčiva je možné rozdělit podle jejich odolnosti vůči životnímu prostředí do následujících tří kategorií. První skupinou, a zároveň nejvíce nebezpečnou z hlediska ochrany prostředí, jsou **stálé a lipofilní** látky, kam se řadí například ofloxacin. Druhou skupinou jsou látky **stálé a hydrofobní**, příkladem může být bezafibrát. Poslední skupinou jsou **lehce odbouratelné látky**, kam můžeme zařadit například kyselinu acetylsalicylovou. Souhrn fyzikálně-chemických vlastností (nejvíce rozpustnost,  $K_H$ ,  $K_{OW}$ ,  $pK_a$ ) určuje, které skupině daná látka přísluší. Problémem při určení příslušnosti látek do těchto skupin může být skutečnost, že u mnoha látek tyto vlastnosti nejsou vůbec známy a není možné se řídit ani zařazením do kategorií ATC, neboť totožný léčebný účinek se může projevit u dvou chemicky zcela odlišných sloučenin. [6]

## 2. Kontaminace odpadních vod

Každý rok se vyrobí velké množství léků, které je využito jak v medicíně pro lidi, tak i ve veterinární medicíně. Ve vodních systémech bývá stanoveno více než 200 druhů léčivých látek, a to v koncentracích v rozmezí od jednotek ng/l do tisíce µg/l. Dochází především k důkazu přítomnosti léků proti bolesti, antibiotik, antidepresiv, hormonů či léků na nemoci vaskulárního systému. [1]

### 2.1 Možnosti kontaminace

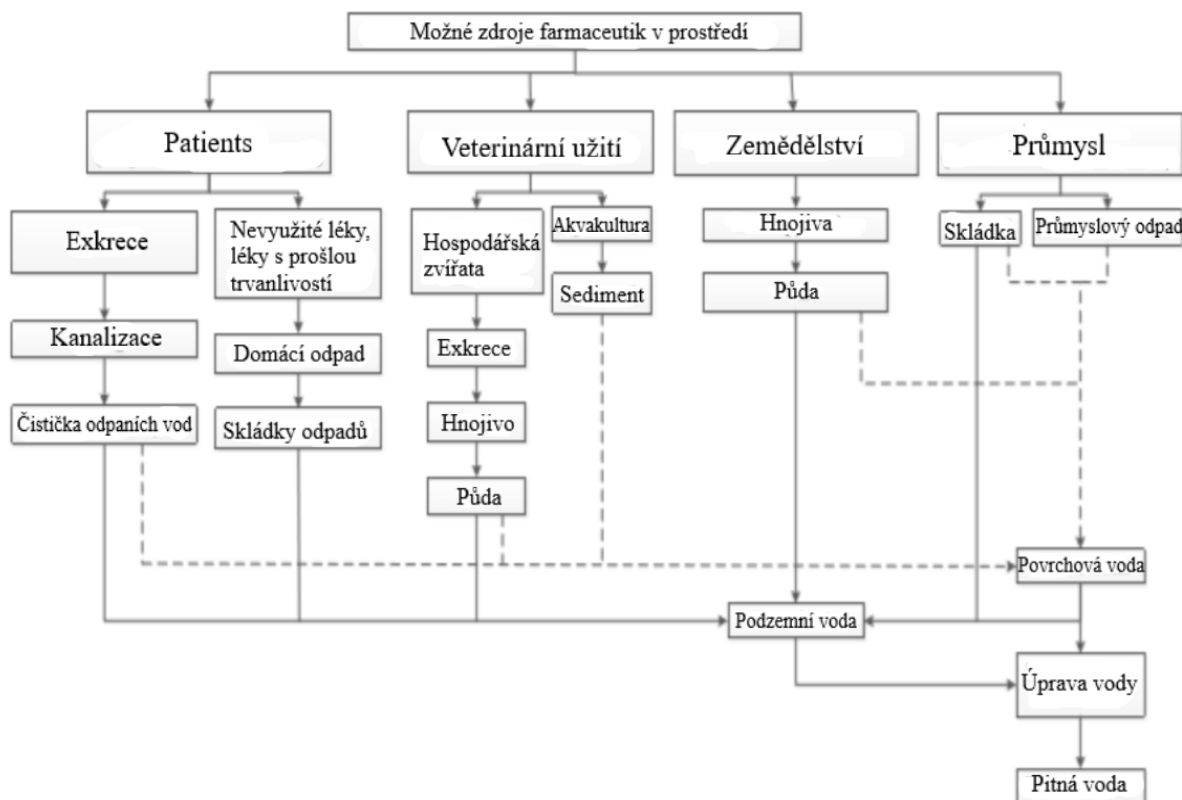
Hlavním zdrojem léčiv a jejich metabolitů ve vodním prostředí jsou lidé užívající léky, jejichž aktivní látky se po užití daného léku z těla vylučují v původní formě či v podobě jejich metabolitů. Tyto látky z těla odcházejí spolu s výkaly a močí a pomocí splašků jsou přemísťovány do čistíren odpadních vod, kde ale nejsou všechny v dostatečné míře zachycovány a tak putují do recipientu, kde mohou mít vliv na říční biocenózu nebo být transportovány do dalších oblastí ekosystému. V tomto případě může dojít ke kontaminaci podzemních vod i pitných zdrojů a tím je tedy pomyslný koloběh těchto látek uzavřen. Podstatným zdrojem jsou také léky, které mají proslou trvanlivost. Ty se dostávají do koloběhu spláchnutím do odpadu nebo díky průsakům ze skládek. [6]

Podstatným zdrojem léčiv pro životní prostředí je veterinární užití. Poměrně velké množství veterinárních léčivých přípravků je využíváno v chovatelství jako růstový promotor nebo pro chovné a terapeutické účely. Po konzumaci léčiv hospodářskými zvířaty je opět část léku vylučována močí a výkaly v nezměněné nebo metabolizované formě. Pokud nedojde v potřebném ošetření, léčivé látky se dostanou do půdy a podzemních vod.

V zemědělství bývají často využívána hnojiva obsahující farmaceutické zbytky, které se mohou během intenzivních srážek dostat do povrchových vod nebo mohou být infiltrovány do podzemních vod.

Další příčinou kontaminace vodních zdrojů je průmysl. Právě průmyslová výroba do značné míry znečišťuje vodu zejména nevhodným zneškodněním přípravků obsahující léčivé látky, náhodným rozlitím přípravku během výrobních či distribučních procesů nebo dokonce přímým výtokem farmaceutického odpadu do vodních systémů. [1]

Možné zdroje léčiv v prostředí shrnuje následující schéma:



Obrázek 1: Možné zdroje a osudy léčiv v prostředí [1]

## 2.2 Druhy léčiv v odpadních vodách

Přítomnost farmaceutických látek ve vodních zdrojích se pomalu stává celosvětovým problémem. Problematiku výskytu farmak ve vodním prostředí řeší především USA, Německo, Švýcarsko a některé další země západní Evropy. Díky tomu vznikla také databáze, kterou spravuje americké NCCOS (National Centers for Coastal Ocean Science). Tato databáze posuzuje rizika farmak na životní prostředí. [6]

V nejvyšších koncentracích se ve vodních systémech vyskytuje 8 skupin léčiv, a to antibiotika, analgetika a antipyretika, stimulanty centrálního nervového systému, jodovaná rentgenová kontrastní media, antidepresiva, beta blokátory, steroidní hormony a lipidové regulátory. Koncentrace těchto skupin léčiv jsou uvedeny v následující tabulce: [1]

**Tabulka 2:** Druhy léčiv v odpadních vodách a jejich koncentrace [1]

Skupina léčiv	Funkce	Léčivo	Vodní zdroj	Koncentrace
<b>antibiotika</b>	Inhibují nebo ruší růst mikroorganismů, jako jsou bakterie, houby nebo prvoci	Sulfamethoxazol	odpadní vody	0,02-0,58 µg/l
			řeky	1,8 ng/l
		Amoxicillin	povrchové vody	2,5-245 ng/l
			řeky	17 ng/l
<b>analgetika a antipyretika</b>	léky proti bolesti a pro snižování teploty	Paracetamol	odpadní vody	10-23,33 µg/l
			povrchové vody	110-10,000 ng/l
			řeky	280 ng/l
		Diclofenac	odpadní vody	0,01-51 µg/l
			povrchové vody	0,5-154 ng/l
			řeky	2440-5900 ng/l
		Naproxen	odpadní vody	0,5-7,84 µg/l
			řeky	20-50 ng/l
		Ibuprofen	odpadní vody	0,49-990 µg/l
			povrchové vody	1-2370 ng/l
řeky	640,5 ng/l			
Ketoprofen	odpadní vody	0,13-3 µg/l		
Karbamazepin	odpadní vody	0,1-1,68 µg/l		
Kodein	povrchové vody	12-1000 ng/l		
<b>stimulanty centrálního nervového systému</b>	podporují akceleraci dějů v organismu, snižují únavu	Kofein	odpadní vody	3,2-11,44 µg/l
			řeky	200-127000 ng/l
			voda z kohoutku	0,22 ± 0,06 ng/l
<b>jodovaná rentgenová kontrastní média</b>	zvyšují kontrast mezi vyšetřovanými orgány nebo cévami a okolními tkáněmi během radiodiagnostiky	Iopromid	odpadní vody	0,026-7,5 µg/l
		Iomeprol	odpadní vody	1,6 µg/l
<b>antidepresiva</b>	regulují deprese a úzkosti	Amitriptylin	povrchové vody	66-207 ng/l
<b>beta blokátory</b>	ovlivňují srdeční činnost, regulují hypertenzi	Metoprolol	odpadní vody	10-390 ng/l
			povrchové vody	0,5-10 ng/l
		Atenolol	odpadní vody	10-730 ng/l
			povrchové vody	1-487 ng/l



<b>steroidní hormony</b>	antikoncepce, hormonální substituční léčba	17 $\alpha$ -ethinylestradiol	odpadní vody	1 ng/l
			povrchové vody	73-831 ng/l
			řeky	1200-1700 ng/l
			pitná voda	275 ng/l
		17 $\beta$ -estradiol	povrchové vody	0,1-200 ng/l
			řeky	1900-3000 ng/l
			pitná voda	0,78-1,05 ng/l
19-norethisteron	povrchové vody	48-872 ng/l		
<b>lipidové regulátory</b>	snižují hladinu cholesterolu a triacylglycerinu v krvi	Bezafibrat	povrchové vody	10-60 ng/l
		Gemfibrozil	odpadní vody	0,3-3 $\mu$ g/l
			povrchové vody	48-790 ng/l

V roce 2005 byly zveřejněny výsledky projektu EU Poseidon zabývajícím se hodnocením technologií pro odstraňování léčiv a přípravků pro osobní hygienu, které říkají, že výskyt léčiv v odpadních vodách je přímo úměrný množství léků, které byly v daném území prodány. [6] V následující tabulce jsou uvedena léčiva s největší distribucí v roce 2007:

**Tabulka 3:** Množství nejvíce distribuovaných léčiv v roce 2007 [6]

<b>léčivá látka</b>	<b>balení [mil]</b>
Paracetamol	15,38
elektrolyty parenterální	10,94
Ibuprofen	10,49
kyselina acetylsalicylová (antikoagulancia, antitrombotika)	5,47
paracetamol, kombinace mimo psycholeptik	4,69
kyselina acetylsalicylová (analgetika, antipyretika)	4,08
Ambroxol	3,66
Xylometazolin	3,58
Atorvastatin	3,54
Metoprolol	3,54

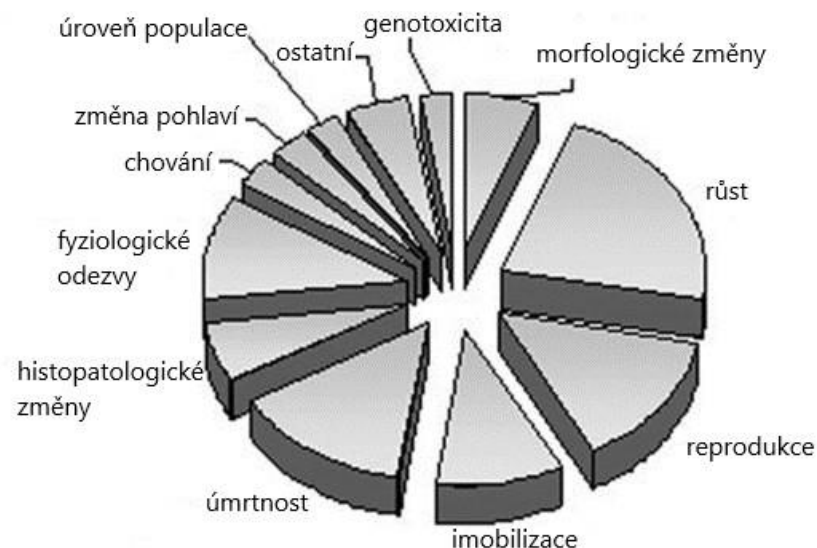
## 2.3 Účinky léčiv v odpadních vodách

Farmaceutické prostředky jsou jednoznačně podstatnou a nedílnou součástí každodenního života lidí, pokud se ale dostanou k necílovým organismům, nemusí být jejich účinek příznivý a díky jejich biologické aktivitě může dojít k mnoha nežádoucím důsledkům

již při nízkých koncentracích. [1] Právě biologická aktivita těchto polutantů je značnou nevýhodou oproti agrochemikáliím či průmyslovým odpadům. Léčiva v odpadních vodách mohou tedy představovat velké riziko pro vodní organismy. Dopad účinku léčivých přípravků zcela jistě nemůže být posuzován pouze podle údajů spojených s objemem jejich distribuce, protože tyto informace neříkají nic o účinnosti a obsahu jednotlivých léčivých látek, ani o jejich degradabilitě či již zmíněné biologické aktivitě, která se může až několikanásobně zvýšit po transformaci výchozí látky. [6]

Jakmile se farmaceutická rezidua dostanou do vodního prostředí, může být jejich chování výrazně ovlivněno několika faktory, jako je například rozpustnost, chemická struktura, perzistence, sorpční chování, klimatické podmínky (teplota, srážky) nebo vlastnosti samotného vodního prostředí. [1]

Vzhledem k velmi dobré rozpustnosti většiny léčiv jsou vodní organismy terčem jejich účinků. Jedním z nejzranitelnějších druhů jsou ryby, na jejichž funkci střev mohou mít vliv léčiva zvaná diclofenac a 17 $\alpha$ -ethinylestradiol. Dlouhodobější účinek některých léčiv na ryby může mít vliv na jejich reprodukční systém. K nepříznivým účinkům na chloroplasty v řasách má kromě vysoké koncentrace diclofenacu také karbamazepin. Na narušení správného průběhu fotosyntézy řas má vliv také antibiotická sloučenina zvaná sulfamethoxazol. [7]

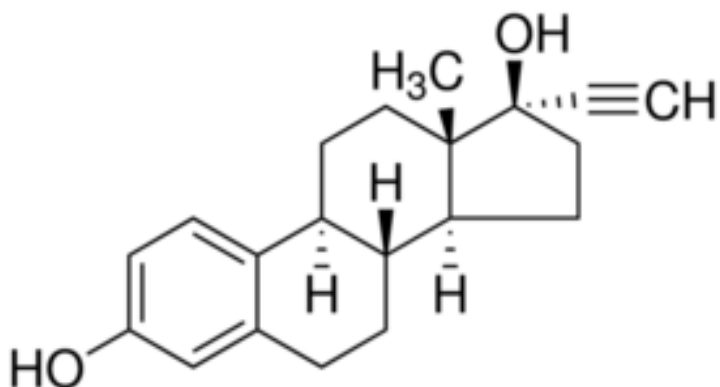


**Obrázek 2:** Možnosti negativních účinků reziduí léčiv v životním prostředí [8]

## 2.4 Hormony v odpadních vodách

Hormonální sloučeniny jsou jednou z nejvýznamnějších složek léčivých přípravků, a to nejen z důvodu běžného užívání, ale také kvůli značným účinkům na lidský organismus i organismus živočichů. Jak již bylo zmíněno, tyto sloučeniny mohou způsobit nežádoucí účinky již při velmi nízkých koncentracích, protože mají vysokou biologickou aktivitu.

Mezi nejběžněji se vyskytující hormony v odpadních vodách patří skupina hormonů zvaná estrogeny, kam se řadí estriol, estradiol a estron. Nejúčinnějším estrogenem je ethinylestradiol obsažený v hormonální antikoncepci, kterou v dnešní době užívá více než polovina ženské populace ve věku 15-49 let, což hodně přispívá ke zvyšování koncentrace tohoto hormonu v odpadních vodách, neboť jejich aktivní látky nejsou v těle úplně vstřebány, a proto se dostávají spolu s močí do odpadních vod. Část aktivních látek není zachycena ani filtry čističek odpadních vod, kde reagují s různými bakteriemi, které je rozkládají, a v důsledku toho může dojít ke změně jejich účinků. Takto vzniklé látky mají dokonce velmi často vyšší účinek než látky původní. [7]



Obrázek 3: Strukturální vzorec ethinylestradiolu [9]

Hormonální antikoncepce patří do skupiny farmak zvané EDC, které mohou narušit normální činnost endokrinního systému prostřednictvím vazby na specifické receptory. Napodobují tedy chování estronů. [8]

Bylo provedeno již mnoho výzkumných prací, které prokázaly změny v hormonální rovnováze savců, ptáků, plazů, měkkýšů, ale především ryb. Jedním z provedených experimentů bylo pozorování populace střevele, což je drobná ryba čeledi kaprovitých, po vypuštění roztoku hormonální antikoncepce do izolovaného jezera. Pozorování trvalo pět let. Důsledkem byla snížená plodnost samic, zastavení produkce samčího mlíčí, a tedy celkové narušení rozmnožovacího procesu. Další experiment byl proveden v Britské Kolumbii, kde byla

zjištěna transformace pohlaví u lososů, nebo na Floridě, kde byly zpozorovány vývojové poruchy u aligátorů. Dále došlo v Kanadě k vyhynutí jednoho vývojového stadia pstruha a švédská studie dokládá měnící se pohlaví obojživelníka skokana hnědého. [6]

### 3. Mechanismy odstranění léčiv z odpadních vod

Mezi nejvyužívanější procesy sloužící k eliminaci léčiv z odpadních vod patří fotodegradace, sorpce, biodegradace, chemická oxidace, membránové metody či využití aktivního uhlí. Fotodegradace bude podrobněji popsána v jedné z dalších kapitol této práce. [6]

#### 3.1 Sorpce

Sorpce je mechanismus, který je uplatňován k odstraňování farmak v běžných čistírnách odpadních vod evropského typu. Sorpce na aktivovaný kal, což je směsná kultura mikroorganismů, která vzniká při biologickém čištění odpadních vod, je dána především dvěma mechanismy. Prvním z mechanismů je absorpce, která funguje na základě hydrofobní interakce alifatických a aromatických skupin léčiv s lipofilní membránou mikroorganismů a s lipofilními částmi kalu. Druhým mechanismem je adsorpce, která probíhá díky působení elektrostatických sil mezi pozitivně nabitými skupinami xenobiotik a povrchem biomasy, který je nabitý záporně. [6]

##### 3.1.1 Čistírna odpadních vod

Čistírna odpadních vod je jedním z nejběžnějších prostředků pro úpravu odpadních vod, přesto je tato metoda doprovázena několika negativy. První nevýhodou je fakt, že klasické komunální čistírny odpadních vod nebyly primárně konstruovány pro odstraňování právě farmak z odpadních vod. Mohou tedy v některých případech vykazovat nulovou účinnost. Dalším negativem je skutečnost, že některé procesy probíhající v těchto čistírnách, jako je například flokulace či koagulace, nejsou při odbourávání léčiv zcela dostačující. Tento fakt byl potvrzen při sledování účinnosti čistírny odpadních vod ve Frankfurtu nad Mohanem. Bylo zjištěno, že účinnost odstranění různých látek z odpadních vod je značně variabilní. Například účinnost odstranění propanolu činila 96 %, avšak v případě karbamazepinu to byla hodnota pouhých 7 %.

Během dalších výzkumů v několika čistírnách odpadních vod ve státě New York bylo zjištěno, že dalšími zcela jednoznačně významnými faktory ovlivňující účinnost čistíren jsou doba zadržení pevných částic nebo roční období. Jinak lze obecně říct, že parametry ovlivňující účinnost jsou stejné jako v případě metody biodegradace, která je tématem následující kapitoly. [6]

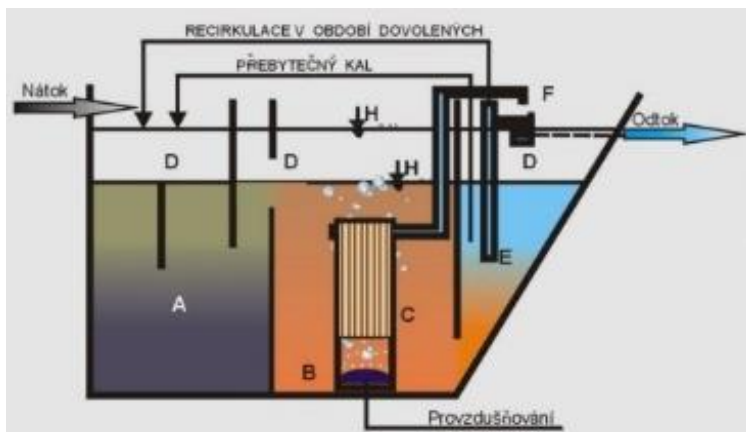
**Tabulka 4:** Účinnost odstranění některých léčiv v modelové čistírně odpadních vod v závislosti na ročním období [6]

Aktivní látka	Míra odstranění [%]			
	zima		léto	
	rozpětí	průměr	rozpětí	průměr
Amoxicillin	49 - 100	75	100	100
Bezafibrát	0 - 66	15	0 - 98	87
Ciprofloxacín	45 - 78	60	53 - 69	63
Ibuprofen	25 - 72	38	0 - 100	93
Ranitidin	0 - 76	39	72 - 89	84
Sulfamethoxazol	0 - 84	17	71	71
Hydrochlorothiazid	0 - 77	24	0 - 51	44

### 3.1.1.1 Membránové čistírny odpadních vod

Membránová čistírna odpadních vod pracuje na tomto principu:

- v prvním kroku odpadní voda přitéká do usazovacího prostoru, ve kterém jsou z ní odstraněny mechanické plovoucí a sedimentující látky, které se následně anaerobně rozkládají.
- dále mechanicky předčištěná odpadní voda přepadá do prostoru aktivačního, kde probíhá biologické čištění.
- v aktivačním prostoru je umístěn membránový modul a v jeho spodní části se nachází provzdušňovací systém, jehož úkolem je vpravování kyslíku do aktivační nádrže.
- další částí je čerpadlo odsávající pod tlakem vodu přes filtrační membránu a odvádějící vodu k odtoku.
- v celé čistírně je akumulární prostor, kde se tedy odpadní voda akumuluje a je tím také zabezpečen takřka rovnoměrný odtok vody z čistírny.
- tzv. mamutkovým čerpadlem je přebytečný aerobně stabilizovaný kal odčerpán do kalové a usazovací části.
- posledními částmi membránové čistírny jsou dosazovací nádrž a odtokový žlab sloužící v případě nenadálého havarijního stavu k odtoku vody. [10]



A – usazovací a kalový prostor

B – membránový modul

C – aktivační prostor

D – akumulární prostor

E – dosazovací nádrž

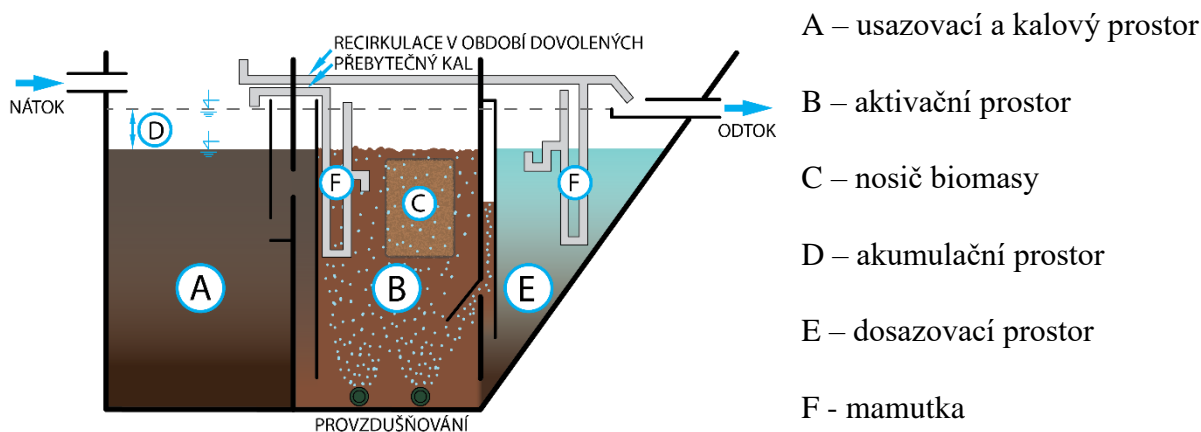
F – odtok

Obrázek 4: Schéma membránové čistírny odpadních vod [10]

### 3.1.1.2 Aktivační nádrž

Aktivační nádrže fungují velmi podobně jako membránové čistírny odpadních vod, avšak jejich součástí není membránový modul, který zajišťuje zvýšení účinnosti čištění odpadní vody. Aktivační nádrž tedy pracuje takto:

- odpadní voda vtéká přes nátokovou část do usazovacího prostoru, ve kterém jsou eliminovány mechanické plovoucí a sedimentující látky, ty se pak anaerobně rozkládají.
- takto předčištěná voda přepadá do aktivačního prostoru, kde následuje biologické čištění.
- ve spodní části aktivačního prostoru je umístěn provzdušňovací systém, případně je tam umístěn nosič biomasy, jehož funkcí je zajištění stability procesu v situaci, kdy by nastalo přetížení nebo naopak v případě sníženého zatížení čistírny.
- v akumulárním prostoru, který je v celém prostoru čistírny se akumuluje voda a je tím tedy zajištěn rovnoměrný odtok z čistírny.
- aktivovaná směs následně vtéká do dosazovacího prostoru, kde dochází k oddělení aktivovaného kalu z odpadní vody sedimentací.
- pomocí mamutky je voda odčerpávána z dosazovacího prostoru do odtokové části.
- přebytečný aerobně stabilizovaný kal je případně přečerpán do kalového a usazovacího prostoru. [11]



Obrázek 5: Schéma aktivační nádrže [11]

### 3.2 Biodegradace

Biodegradace je způsobena biologickou aktivitou aktivovaného kalu a je to proces úplného rozložení léčiv, případně jejich částečné přeměny na degradační produkty.

Mezi parametry, které ovlivňují účinnost odstranění farmak, patří například stáří kalu v aktivaci, dostupnost farmak v matrici, oxidačně-redukční podmínky v prostředí či pH. [6] Biodegradace mnoha farmaceutických přípravků může trvat i několik měsíců, zejména pokud jsou v anaerobním prostředí. V půdním prostředí je biodegradační aktivita vyšší než ve vodním prostředí, neboť se v půdě nachází mikroorganismy, které se významně podílí na biodegradačních procesech. Důkazem je výzkum provedený v roce 2013, který dokázal, že procento oxytetracyklinu přeneseného do sedimentu bylo přibližně 10,5 krát vyšší než procento oxytetracyklinu přítomného ve vodní fázi. Důsledkem byla vyšší kapacita sedimentu pro odstranění tohoto antibiotika. [7]

### 3.3 Chemická oxidace

Principem chemické oxidace je vytváření oxidantů v prostředí čištěné vody. Těmito oxidanty jsou například ozon nebo hydroxylový radikál. Tyto vzniklé oxidanty mohou potom reagovat s organickými sloučeninami včetně farmak. Hydroxylový radikál, což je jedno z nejsilnějších oxidovadel, může vzniknout několika způsoby. Příkladem je reakce excitovaného atomárního kyslíku s vodou v atmosféře nebo rozklad peroxidu vodíku iniciovaný UV zářením. Jednou z účinných metod odstranění léčiv z odpadních vod je i přes svou selektivitu vůči několika funkčním skupinám (dvojným vazbám, thiolům, aktivovaným aromatickým kruhům a alkylaminům) také ozonizace.



Při studii, která sledovala vliv ozonizace na léčiva, bylo zjištěno, že z 36 pozorovaných látek se ozonizací dobře odbouralo 22 těchto látek. Dalšími studiemi bylo dokázáno, že ozonizací je možné úplně odstranit například paracetamol v roztoku s počáteční koncentrací 5 mmol/l za pouhých 20 minut se současným vznikem oxidu uhličitého a jednoduchých dikarboxylových kyselin. Podobná úspěšnost oxidace paracetamolu byla pozorována i při využití systému kombinace peroxidu vodíku a UV záření. Pozitivním vedlejším účinkem využití metody ozonizace je dodatečná dezinfekce čištěné vody, která brání vypuštění patogenů u povrchových vod. Předpokladem také je, že degradační produkty ozonizace ztratí svou biologickou aktivitu, budou lépe rozpustné ve vodě a dojde tedy k jejich lepší dostupnosti pro další biotransformace. [6]

### **3.4 Membránové metody**

Membránové metody, považované za velmi progresivní technologie v oblasti čištění odpadních vod, vykazují pozitivní výsledky při separaci xenobiotik o nízkých koncentracích. Nejvhodnějším membránovým procesem pro odstranění léčiv z odpadních vod je nanofiltrace a reverzní osmóza. Více je však tato metoda využívána pro úpravu pitné vody. Za dost účinnou techniku je také považováno využití mikrofiltrace nebo ultrafiltrace v kombinaci právě s reverzní osmózou. [6]

### **3.5 Využití aktivního uhlí**

Ve formě prášku nebo granulí je aktivní uhlí používáno k odstraňování mnoha organických látek obsažených v odpadních vodách. Odstraňované látky jsou většinou nepolárního charakteru. Během této metody nedochází ke vzniku žádných metabolitů ani meziproduktů. Další výhodou použití aktivního uhlí je snadná manipulace a odstranění po použití, protože se nejčastěji spaluje, čímž dojde také k odstranění organických látek včetně adsorbovaných farmak.

Využití aktivního uhlí k čištění odpadních vod je považováno za perspektivní metodu především proto, že například karbamazepin je odbouratelná pouze touto metodou, jinými metodami jen velmi těžko. Velkou nevýhodou této metody jsou velmi vysoké náklady. [6]

### **3.6 Fytoremediace**

Fytoremediace je další alternativou, která vede ke snížení obsahu léčiv v odpadních vodách. Jedná se o kořenové čistírny odpadních vod, které pracují na principu rhizofiltrace, během které dochází k precipitaci kontaminantu na kořenovém systému, dále také

fyto-stabilizace, při které dané rostliny snižují rozpustnost cizorodé látky, a tím dojde k zamezení jejího šíření. Zmíněna rhizofiltrace a fyto-stabilizace se často využívají k odstranění léčiv z odpadních vod, avšak pro odstranění například těžkých kovů se využívají i další typy fyto-remediace, a to fyto-volatilizace, fyto-extrakce, fyto-degradace, rhizo-degradace či fyto-akumulace. [12] U vodních rostlin *Azolla filiculoides*, *Myriophyllum aquaticum* nebo *Pistia stratiotes* je již prokázána schopnost degradovat léčiva tímto způsobem. Avšak nejnižší náklady má tato metoda v případě, kdy je velký objem vody znečištěn nízkou koncentrací polutantu. Tuto podmínku léčiva splňují. [6]

## 4. Fotodegradace

Fotodegradace je na základě mnoha výzkumů považována za hlavní možnost směřující k samovolnému rozpadu léčiv v odpadních vodách. Jsou rozlišovány dva mechanismy – přímá fotolýza a fotokatalýza. [6]

### 4.1 Přímá fotolýza

Na degradaci některých látek se nemusí podílet fotokatalyzátor (např.  $\text{TiO}_2$ ) a degradace tedy probíhá pouze za pomoci UV záření. V tomto případě se jedná o přímou fotolýzu. Na přímou fotolýzu je třeba pamatovat při bilanci, jaké množství organické látky bylo zoxidováno za pomoci fotokatalyzátoru  $\text{TiO}_2$  a jaké množství za pomoci samotného UV záření. [6]

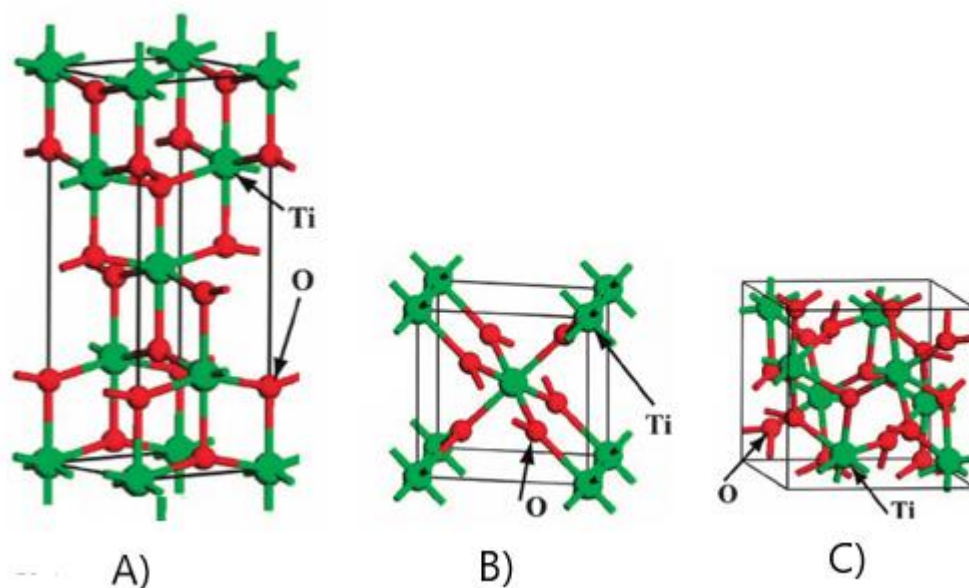
### 4.2 Fotokatalýza

Obecně lze říci že fotokatalýza je rozklad molekul (například léčiv) na jednodušší látky, který je způsoben absorpcí světelného záření za přítomnosti fotokatalyzátoru. O míře účinnosti fotokatalýzy rozhoduje několik faktorů. Nejvýznamnějším ovlivňujícím faktorem je absorpční spektrum daných molekul a dále také intenzita slunečního záření, kterou kromě dnů s velkou oblačností ovlivňuje hlavně hloubka, ve které se molekula absorbující sluneční záření právě nachází. [13]

#### 4.2.1 Fotokatalyzátor $\text{TiO}_2$

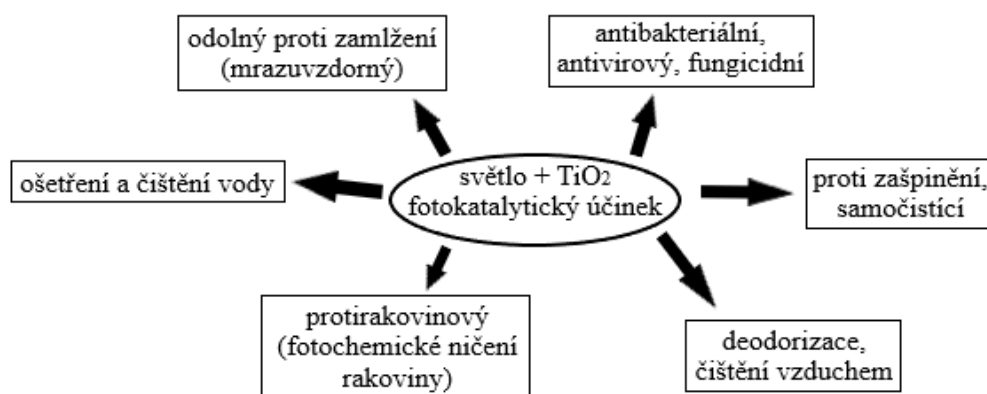
Nejčastěji využívaným fotokatalyticky aktivním polovodičem je oxid titaničitý, a to hlavně díky perspektivám v oblasti ochrany životního prostředí, protože dokáže odbourávat fotoindukovaným oxidačním způsobem stálé organické sloučeniny, organické sloučeniny odolné vůči degradaci a má také antibakteriální účinek. Pro tyto účely může sloužit v podobě prášku suspendovaném v roztoku obsahujícím rozkládanou látku nebo v podobě imobilizované vrstvy. [13] Je často využíván také pro jeho další výhodné vlastnosti, jako je například chemická stabilita, nízká toxicita, nízké náklady, vysoká katalytická účinnost a vysoká absorpce UV záření. [1]

$\text{TiO}_2$  existuje ve třech modifikacích – anatas, rutil a brookit, nejvíce je však využívána anatasová forma. [13] Struktury jednotlivých modifikací jsou znázorněny na obrázku 6.



**Obrázek 6:** Struktura anatasu (A), rutilu (B) a brookitu (C) [14]

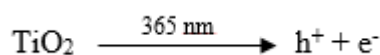
TiO<sub>2</sub> lze jako fotokatalyzátoru využívat i v dalších oblastech a procesech. Ty nejvýznamnější jsou uvedeny v následujícím schématu.



**Obrázek 7:** Hlavní oblasti aktivity TiO<sub>2</sub> fotokatalýzy [15]

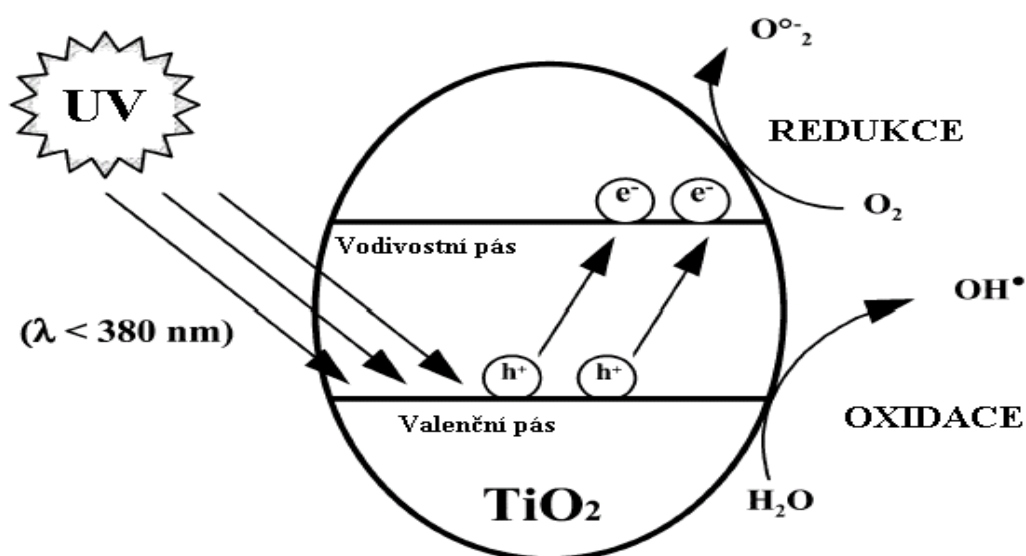
#### 4.2.2 Princip fotokatalýzy

Polovodiče jsou za běžných podmínek fotokatalyticky neaktivní a až po absorpci UV nebo viditelného záření dojde k přemístění valenčního elektronu ve struktuře TiO<sub>2</sub> z valenčního pásu do pásu vodivostního, čímž dojde k aktivaci. Energie absorbovaných fotonů tak musí být vyšší než energie zakázaného pásu fotokatalytického materiálu, která pro TiO<sub>2</sub> činí 3,2 eV. Tímto procesem po sobě elektron zanechá díru (h<sup>+</sup>), která je kladně nabitá. Tento děj je znázorněn následující reakcí:



K samotnému procesu degradace organických látek potom dojde jak pomocí děr, protože mají silné oxidační vlastnosti, tak pomocí vznikajících hydroxylových radikálů nebo radikálů superoxidových. V nižší energetické vrstvě dochází tedy k oxidaci a ve vyšší energetické vrstvě dochází k redukci. Grafické schéma procesu fotokatalytického odbourávání představuje obrázek 8.

Uvedený způsob odbourávání organických látek je řazen do tzv. pokročilých oxidačních procesů (AOP) a nazývá se heterogenní fotokatalytická oxidace. [13]



Obrázek 8: Schéma fotokatalýzy [16]

Poměrně častým jevem je rekombinace páru elektron - díra, což snižuje účinnost  $\text{TiO}_2$ . Na povaze částic prášku, pH, teplotě okolí nebo také na vlastnostech degradované látky závisí to, jestli je v převaze odbourávání látek pomocí kladně nabitých děr, hydroxylových radikálů, které vznikají z vody, nebo radikálů které vznikají z odbourávané látky. Všechny látky mají svou jedinečnou degradační dráhu a jejich meziprodukty mohou, ať už méně nebo více, ovlivnit průběh fotokatalýzy. [13]

#### 4.2.3 Chemická oxidace hydroxylovými radikály

Vývoj účinných oxidačních procesů přispěl ke vzniku již výše zmíněné skupině oxidačních technik označovaných jako AOP, mezi které patří také fotokatalytická oxidace, a tak se následující kapitola bude věnovat procesům chemické oxidace využívající hydroxylové radikály.

Častým požadavkem pro technologie využívané k čištění odpadních vod je jejich schopnost odbourávat toxické i perzistentní organické látky, které nepodléhají biologickému stupni běžně používaným ve většině čistíren odpadních vod. Součástí technologií jsou běžné separační metody (např. výše zmíněná sorpce, membránové procesy aj.) a procesy přímo rozkládající organické polutanty, přičemž dochází k oxidaci a redukci. Pokud jsou oxid uhličitý, voda a další neškodné anorganické sloučeniny výslednými produkty oxidace, jedná se o mineralizaci organické matrice. Odpadní vody, které jsou procesem chemické oxidace předem předupraveny, je možné následně dočistit v čistírně odpadních vod obvyklým způsobem, aniž se likviduje aktivovaný kal. V odpadních vodách se ale vyskytují i látky, které jsou běžnými oxidačními činidly (viz tabulka 5), jako například  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$  nebo  $Na_2S_2O_8$ , oxidovatelné obtížně a jen z části. Kvalita vody opouštějící čističku odpadních vod je hodnocena pomocí ukazatelů, například chemická spotřeba kyslíku (CHSK), chemická spotřeba kyslíku stanovená dichromanem draselným ( $CHSK_{Cr}$ ) či teoretická spotřeba kyslíku (TSK). Pokud je nutné tyto vodárenské ukazatele snížit nebo pokud je vyžadována již zmíněná mineralizace organické matrice, potom jsou metody založené na oxidačních činidlech vcelku bezcenné.

Náchylnost dané látky k oxidaci je dána poměrem ukazatelů biochemické spotřeby kyslíku (BSK),  $CHSK_{Cr}$  a především TSK, který vyjadřuje spotřebu  $O_2$  v mg/l. Účinnost oxidovadla závisí na jeho oxidačním potenciálu. [17]

**Tabulka 5:** Oxidační činidla používaná pro úpravu odpadních vod a jejich standardní oxidačně - redukční potenciály při teplotě 25 °C [17]

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

Procesy chemické oxidace, které využívají hydroxylové radikály (viz tabulka 6), je možné popsat několika společnými vlastnostmi. První z nich jsou pochopitelně vysoce reaktivní hydroxylové radikály v roli reakčního činidla. Dalším znakem je vysoká rychlost ataku hydroxylového radikálu na organický substrát či nízká selektivita ataku hydroxylového radikálu, která je důvodem širokého uplatnění AOP během procesu předúpravy odpadních vod obsahujících toxickou organickou matici. Výhodou AOP jsou jejich energetické úspory, protože probíhají za normální teploty a tlaku, avšak činidla potřebná k vytvoření hydroxylových radikálů jsou poměrně drahá, je výhodnější využití AOP na odpadní vody s hodnotou CHSK respektive TSK nižší než 5000 mg/l, případně je kombinovat aerobním biologickým stupněm. Dalším pozitivem je variabilita při řešení ekologických problémů díky možnosti získání hydroxylových radikálů pomocí mnoha chemických reakcí. [17]

**Tabulka 6:** Procesy AOP a vznik hydroxylových radikálů [17]

Proces	Reakční systém	Reakce
Fentonova oxidace	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^*$
Modifikovaná Fentonova oxidace	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^* + \text{H}^+$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$	$\text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$
Foto-Fentonova oxidace	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^*$ $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^*$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^* + \text{H}^+$
	$\text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}/\text{UV}$	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + h\nu \rightarrow$ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$
		$\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow$ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{CO}_2$
$\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{CO}_2$		
Fotokatalytická oxidace	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + \text{TiO}_2(h^+)$
		$e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$
		$2\text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^* + \text{OH}^- + \text{O}_2$
		$\text{TiO}_2(h^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^*$
		$\text{TiO}_2(h^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^* + \text{H}^+$
	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + \text{TiO}_2(h^+)^i$
		$\text{TiO}_2(h^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^*$
		$\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{OH}^* + \text{OH}^-$
	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + \text{TiO}_2(h^+)$
		$\text{TiO}_2(h^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^*$
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + e^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{\bullet-}$		
Fotolýza	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}^*$
		$2\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^*$
		$2\text{HO}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Procesy využívající ozon	O <sub>3</sub>	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$
		$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$
	O <sub>3</sub> /UV	$O_3 + h\nu (\lambda < 310\text{nm}) \rightarrow O_2 + O(^1D)^{ii}$
		$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH^\bullet$
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$
		$HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_3^{\bullet-}$
		$HO_2^- \rightarrow O_2^{\bullet-} + H^+$
		$O_2^{\bullet-} + O_3 \rightarrow O_3^{\bullet-} + O_2$
		$O_3^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_3^\bullet$
		$HO_3^\bullet \rightarrow OH^\bullet + O_2$
		$OH^\bullet + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$
	Mn <sup>3+</sup> /(COOH) <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	$Mn^{III}(COO)^{2-}_n + O_3 + H^+ \rightarrow Mn^{II}(COO)^{2-}_{(n-1)} + 2CO_2 + HO_2^\bullet + O_2$

Fentonova oxidace je považována za nejstarší proces patřící do skupiny AOP a nese jméno britského inženýra chemie Henryho Johna Horstmana Fentona, který ji v roce 1890 objevil. Fentonovo činidlo hraje důležitou roli v oblasti chemie, biologie, medicíny a také při čištění odpadních vod. Je to směs peroxidu vodíku a iontu železa a je považováno za jedno z nejúčinnějších oxidačních činidel pro degradaci organických sloučenin. [18]

Pro fotokatalýzu založenou na systému TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>, který je uveden v tabulce, se jako fotokatalyzátor využívá oxid kovu. Za nejvýhodnější je považován již zmíněný TiO<sub>2</sub> anatasového typu. Principem je vznik páru elektronu a díry po ozáření fotokatalyzátoru. Fotokatalyzátorem jsou tudíž produkovány elektrony redukující ve vodě rozpuštěné ionty kovů a kyslík, čímž dochází ke vzniku superoxidového radikálu O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Následně jsou povrchem katalyzátoru s aktivovanými elektronovými dírami adsorbovány OH<sup>-</sup> ionty a produkovány hydroxylové radikály OH<sup>•</sup>. Mimo ataku OH<sup>•</sup> může být na povrchu fotokatalyzátoru adsorbovaný organický substrát oxidován přímo aktivovaným fotokatalyzátorem, jak znázorňuje následující rovnice:

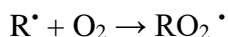
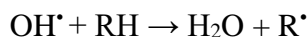


kde TiO<sub>2</sub> (h<sup>+</sup>) představuje právě aktivovaný fotokatalyzátor, který obsahuje pára elektron – díra.

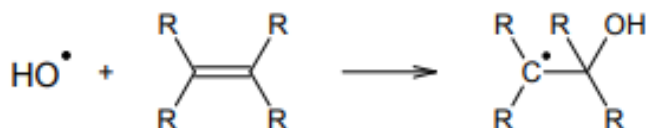
Hydroxylový radikál má sice krátkou životnost, jeho reaktivita je však velmi vysoká. To potvrzuje skutečnost, že rychlostní konstanty reakcí druhého řádu s organickým substrátem dosahují hodnot v řádu 10<sup>9</sup> l·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.



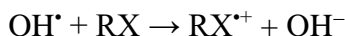
Organická látka může být napadena třemi různými způsoby. První možností je atak  $\text{OH}^\bullet$  doprovázený přenosem protonu. Další variantou je atak  $\text{OH}^\bullet$  ve smyslu elektrofilní adice a poslední možností je atak  $\text{OH}^\bullet$  za zároveň probíhajícího přenosu elektronu. V případě prvního způsobu, tedy při ataku  $\text{OH}^\bullet$ , během kterého dochází k přenosu protonu, se z organické látky stává organický radikál. Tento radikál následně reaguje s kyslíkem za vzniku peroxyradikálu:



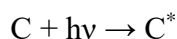
Potom dochází k řetězovým reakcím, které mají radikálový mechanismus. Produktem je voda, oxid uhličitý a anorganické soli. Pokud má organická látka ve své struktuře dvojnou vazbu, pak probíhá děj na principu elektrofilní adice:



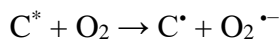
Pokud polutant ve své struktuře dvojnou vazbu neobsahuje, pak je využíván mechanismus, kdy hydroxylový radikál odtrhne z organické látky elektron:



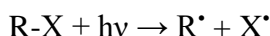
Samotná fotooxidace  $\text{UV}/\text{O}_2$  je zásadně účinná za použití ionizujícího či polychromatického UV záření, kdy je organický polutant při absorpci záření excitován ( $\text{C}^*$ ):



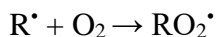
Při následné reakci s kyslíkem dochází k rekombinacím radikál-iontů za vzniku superoxidových radikál-aniontů:



Může také dojít k homolýze vazeb  $\text{R-X}$ :



a následné reakci radikálů s kyslíkem: [17]



#### 4.2.4 Vybrané studie fotokatalytického odbourávání hormonů

Studie zaměřené na fotokatalytické odbourávání hormonů přináší výsledky především pro vybrané druhy hormonů. Jedná se o  $17\alpha$ -ethinylestradiol,  $17\beta$ -estradiol, estron, estriol a progesteron. Všechny zmíněné hormony se řadí mezi ženské pohlavní steroidní hormony a jsou přírodního původu až na  $17\alpha$ -ethinylestradiol, který je syntetický. Tyto hormony se do odpadních vod vylučují nejčastěji močí.

Jelikož je tato práce zaměřena na fotokatalytické odbourávání hormonů, bude tato kapitola věnována především právě studiím o fotokatalýze. V literatuře byly publikovány práce využívající různé druhy fotokatalyzátorů pro odbourání hormonů. Studie jsou však zaměřeny zejména na komerčně dostupné fotokatalyzátory. Nejčastěji využívaným byl Aeroxide P25. Jednotlivé studie hodnotí účinnost fotokatalytického odbourávání hormonů v závislosti na jejich koncentraci ve vodě, množství použitého fotokatalyzátoru a na vlnové délce a intenzitě použitého světelného zdroje. Výsledky studií publikovaných v literatuře do roku 2017 jsou shrnuty v tabulce 7.

Z publikací vyplývá, že v případě  $17\alpha$ -ethinylestradiolu byla zaznamenána nejvyšší účinnost odbourání při použití fotokatalyzátoru Kronos 7100, xenonové lampy o intenzitě 150 W. Bylo odbouráno 70 % hormonu za 10 minut. Naproti tomu nejnižší účinnost odbourávání tohoto hormonu bylo zjištěno při použití  $WO_3$  nanoseného na  $TiO_2$ , kdy bylo odbouráno pouze necelých 50 % za 4 hodiny. Studie zabývající se degradací  $17\beta$ -estradiolu říkají, že s ohledem na počáteční koncentraci hormonu, bylo nejúčinnější odbourávání za použití fotokatalyzátoru Aeroxide P25 a UV-A záření rtuťové výbojky. Došlo zde k úplné degradaci za 50 minut. Naopak při použití fotokatalyzátoru  $TiO_2$  a slunečního záření bylo odbouráno pouze 50 % za 2 hodiny. 95 % estronu bylo odbouráno za 40 minut, a to vlivem fotokatalyzátoru ZnO a záření UV-A o vlnové délce 320-420 nm a intenzitě 0,2 W/m<sup>2</sup>. Avšak jenom 55 % za 2 hodiny bylo odbouráno při použití fotokatalyzátoru  $TiO_2$  a slunečního záření. V případě estriolu bylo při jedné ze studií odbouráno 95 % za 180 minut při využití fotokatalyzátoru Aeroxide P25 a záření UV-C o vlnové délce do 254 nm a intenzitě 8 W. Posledním sledovaným hormonem byl progesteron, jehož 80 % bylo degradováno za 90 minut při slunečním záření a použití Aeroxide P25 jako fotokatalyzátoru.

Tabulka 7: Podmínky a výsledky vybraných studií fotokatalytického odbourávání hormonů [20-32]

Hormon	Koncentrace [mg/l]	Fotokatalyzátor	Energie/druh záření	Účinnost procesu	Odkaz
17 $\alpha$ -ethinylestradiol	0,01	imobilizovaný nanosený TiO <sub>2</sub> na povrchu titanové slitiny	UV-A (Hg), 126 W	k = 0,086 min <sup>-1</sup> , úplná ztráta hormonální aktivity po 1 hodině	[19]
	0,89	Aeroxide P25	UV-A, max 355 nm, 8 W	97 % odbouráno za 3 hodiny	[20]
	0,9	Aeroxide P25	UV-C, max 254 nm, 8 W	76 % odbouráno za 50 minut	[20]
	5	Aeroxide P25	Hg lampa, 365-370 nm, 8 W	>90 odbouráno za 121 minut	[21]
	10	TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub>	neuveveno	48 % odbouráno za 4 hodiny	[22]
	10	Aeroxide P25	neuveveno	54 % odbouráno za 4 hodiny	[22]
	1	Aeroxide P25	xenonová lampa, 150 W	>90 % odbouráno za 10 minut	[23]
	1	Hombikat UV 100	xenonová lampa, 150 W	20 % odbouráno za 10 minut	[23]
	1	Kronos vlp 7000	xenonová lampa, 150 W	25 % odbouráno za 10 minut	[23]
	1	Kronos vlp 7001	xenonová lampa, 150 W	10 % odbouráno za 10 minut	[23]
	1	Kronos vlp 7100	xenonová lampa, 150 W	70 % odbouráno za 10 minut	[23]
	1	Kronos vlp 7101	xenonová lampa, 150 W	30 % odbouráno za 10 minut	[23]
	0,1	Aeroxide P25	UV-A, 350-400 nm, 9 W	úplná degradace za 15 minut	[24]
	0,1	Hombikat UV 100	UV-A, 350-400 nm, 9 W	úplná degradace za 20 minut	[24]
	0,1	Tronox	UV-A, 350-400 nm, 9 W	80 % odbouráno za 30 minut	[24]
	5	Aeroxide P25	UV-C, 254 nm	92 % odbouráno za 30 minut	[25]
	0,6	TiO <sub>2</sub> nanotrubičky	slunečné záření	95 % odbouráno za 180-240 minut	[26]
	0,9	vrstva Aeroxide P25 na křemenné cívce	Hg lampa, 125 W	k = 0,231 min <sup>-1</sup>	[27]

<b>17<math>\beta</math>-estradiol</b>	0,1	imobilizovaný nanosený TiO <sub>2</sub> na povrchu titanové slitiny	UV-A (Hg), 126 W	k = 0,106 min <sup>-1</sup> , úplná ztráta hormonální aktivity do 1 hodiny	[19]
	10	Aeroxide P25	UV-A (Hg)	úplná degradace za 50 minut	[28]
	0,27	Aeroxide P25	xenonová lampa, 365 nm, 200 W	99% odbouráno za 30 minut	[29]
	0,66	Aeroxide P25	UV-A, max 355 nm, 8 W	95% odbouráno za 180 minut	[20]
	0,69	Aeroxide P25	UV-C, max 254 nm, 8 W	92% odbouráno za 50 minut	[20]
	0,1	Aeroxide P25	TQ-150 reactor, 238-579 nm, 150 W	k = 0,84 h <sup>-1</sup>	[30]
	0,25	Aeroxide P25	TQ-150 reactor, 238-579 nm, 150 W	k = 0,82 h <sup>-1</sup>	[30]
	0,5	Aeroxide P25	TQ-150 reactor, 238-579 nm, 150 W	k = 0,79 h <sup>-1</sup>	[30]
	1	Aeroxide P25	TQ-150 reactor, 238-579 nm, 150 W	k = 0,83 h <sup>-1</sup>	[30]
	0,1	Aeroxide P25	TQ-15-32, 254 nm, 15 W	k = 2,31 h <sup>-1</sup>	[30]
	0,25	Aeroxide P25	TQ-15-32, 254 nm, 15 W	k = 2,28 h <sup>-1</sup>	[30]
	0,5	Aeroxide P25	TQ-15-32, 254 nm, 15 W	k = 2,3 h <sup>-1</sup>	[30]
	1	Aeroxide P25	TQ-15-32, 254 nm, 15 W	k = 2,29 h <sup>-1</sup>	[30]
	1	Aeroxide P25	xenonová lampa, 150 W	úplná degradace za 120 minut	[23]
	1	Hombikat UV 100	xenonová lampa, 150 W	80 % odbouráno za 120 minut	[23]
	1	Kronos vlp 7000	xenonová lampa, 150 W	80 % odbouráno za 120 minut	[23]
	1	Kronos vlp 7001	xenonová lampa, 150 W	80 % odbouráno za 120 minut	[23]
	1	Kronos vlp 7100	xenonová lampa, 150 W	80 % odbouráno za 120 minut	[23]
	1	Kronos vlp 7101	xenonová lampa, 150 W	80 % odbouráno za 120 minut	[23]
	0,5	TiO <sub>2</sub> nanotrubičky	sluneční záření	95 % odbouráno za 180-240 minut	[26]
5x10 <sup>-4</sup> -0,1	TiO <sub>2</sub>	sluneční záření	50 % odbouráno za 2 hodiny	[31]	
0,8	vrstva Aeroxide P25 na křemenné cívce	Hg lampa, 125 W	k = 0,174 min <sup>-1</sup>	[27]	

<b>Estron</b>	0,01	imobilizovaný nanosený TiO <sub>2</sub> na povrchu titanové slitiny	UV-A (Hg), 126 W	k = 0,086 min <sup>-1</sup> , úplná ztráta hormonální aktivity po 1 hodině	[19]
	1	Aeroxide P25	UV-A, max 355 nm, 8 W	95 % odbouráno za 180 minut	[20]
	0,78	Aeroxide P25	UV-C, max 254 nm, 8 W	92 % odbouráno za 180 minut	[20]
	0,1	Aeroxide P25	TQ-150 reactor, 238-579 nm, 150 W	k = 0,86 h <sup>-1</sup>	[30]
	0,25	Aeroxide P25	TQ-150 reactor, 238-579 nm, 150 W	k = 0,82 h <sup>-1</sup>	[30]
	0,5	Aeroxide P25	TQ-150 reactor, 238-579 nm, 150 W	k = 0,84 h <sup>-1</sup>	[30]
	1	Aeroxide P25	TQ-150 reactor, 238-579 nm, 150 W	k = 0,86 h <sup>-1</sup>	[30]
	0,1	Aeroxide P25	TQ-15-32, 254 nm, 15 W	k = 2,34 h <sup>-1</sup>	[30]
	0,25	Aeroxide P25	TQ-15-32, 254 nm, 15 W	k = 2,4 h <sup>-1</sup>	[30]
	0,5	Aeroxide P25	TQ-15-32, 254 nm, 15 W	k = 2,45 h <sup>-1</sup>	[30]
	1	Aeroxide P25	TQ-15-32, 254 nm, 15 W	k = 2,5 h <sup>-1</sup>	[30]
	0,6	ZnO	UV-A, 320-420 nm; 0,2 W/m <sup>2</sup>	95 % odbouráno za 40 minut	[32]
	5x10 <sup>-4</sup> -0,1	TiO <sub>2</sub>	sluneční záření	55 % odbouráno za 2 hodiny	[31]
<b>Estriol</b>	1	Aeroxide P25	UV-A, max 355 nm, 8 W	92 % odbouráno za 180 minut	[20]
	1,1	Aeroxide P25	UV-C, max 254 nm, 8 W	95 % odbouráno za 180 minut	[20]
	0,9	Aeroxide P25 na křemenné cívice	Hg lampa, 125 W	k = 0,156 min <sup>-1</sup>	[27]
<b>Progesteron</b>	0,1	Aeroxide P25	solární zdroj	neidentifikovatelné	[33]
	0,1	imobilizovaný nanosený TiO <sub>2</sub> na povrchu titanové slitiny	solární světelný simulátor, 290-800 nm	neidentifikovatelné	[34]
	0,1	Aeroxide P25	sluneční záření	80 % odbouráno za 90 minut	[34]
	0,1	imobilizovaný TiO <sub>2</sub> (připravený) - sol-gel metoda	sluneční záření	k = 0,071 min <sup>-1</sup>	[34]

Byly však studovány také rozklady hormonů ve vodě působením pouze světla bez přítomnosti fotokatalyzátoru. Jak již bylo výše zmíněno, tento proces se nazývá fotokatalýza. Tyto studie slouží pro porovnání účinnosti odstranění hormonů z odpadních vod za použití jenom světla nebo světla a zároveň katalyzátoru – tedy pro porovnání účinnosti fotolýzy a fotokatalýzy. Jak zjistili Sornalingam a kol., samotná fotokatalýza sice vede k odbourávání hormonů, ale její účinnost je velmi nízká a odbouratelné množství se pohybuje v řádu  $\mu\text{g/l}$  za několik hodin.

Zvýšení účinnosti odbourávání hormonů lze docílit přidáním  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ma a kol. studovali rozklad estronu,  $17\beta$ -estradiol a  $17\alpha$ -ethinylestradiolu fotolýzou v přítomnosti právě  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Použitý druh záření bylo UV,  $350 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  a počáteční koncentrace hormonů činila  $50 \mu\text{g/l}$ . Bylo zjištěno, že estron je zcela odbourán za 50 minut na rozdíl od  $17\beta$ -estradiolu a  $17\alpha$ -ethinylestradiolu, které byly úplně odbourány až za 120 minut. [35]

## ZÁVĚR

Tato práce se zabývá odbouráváním farmaceutických reziduí se zaměřením na hormony. Úvod pojednává o zastoupení jednotlivých druhů léčiv v odpadních vodách, dále jsou rozebrány způsoby kontaminace vodních zdrojů a následně jsou shrnuty možnosti jejich odstranění. Stěžejním tématem je však proces fotokatalýzy.

V další části této práce byla shromážděna data několika studií zabývajících se fotokatalytickým odbouráváním hormonů. Na základě dat uvedených v literatuře lze konstatovat, že fotokatalytický proces je účinný pro odstraňování hormonů z odpadních vod, a to i v koncentracích, které se reálně v odpadních vodách vyskytují – mg/l. Účinnost fotokatalytického procesu je ovlivněna druhem a množstvím použitého katalyzátoru a také druhem, energií a intenzitou použitého zdroje záření.

## 5. Bibliografie

- [1] LEE, Chee, Puganeshwary PALANIANDY a Irvan DAHLAN. Pharmaceutical residues in aquatic environment and water remediation by TiO<sub>2</sub> heterogeneous photocatalysis. *Environmental Earth Sciences* [online]. 2017, **76**(17), - [cit. 2018-03-24]. DOI: 10.1007/s12665-017-6924-y. ISSN 1866-6280. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12665-017-6924-y>
- [2] § 2 odst. 1 písm. b) zákona č. 378/2007 Sb. o léčivech. In: . b.r.
- [3] § 2 odst. 4 písm. a) zákona č. 378/2007 Sb. o léčivech. In: . b.r.
- [4] STOROVÁ, Irena. *ATC/DDD – MEZINÁRODNÍ KLASIFIKACE LÉČIV*. Státní ústav pro kontrolu léčiv, 2017.
- [5] WHO ATC Classification System (Anatomical Therapeutic Chemical Classification). *EHealth DSI Semantic Community* [online]. Cuadrado: Marta TERRON CUADRADO, 2017 [cit. 2018-03-24]. Dostupné z: <https://ec.europa.eu/cefdigital/wiki/pages/viewpage.action?pageId=52609352>
- [6] KOTYZA, Jan, Petr SOUDEK, Zdeněk KAFKA a Tomáš VANĚK. LÉČIVA – „NOVÝ“ ENVIROMENTÁLNÍ POLUTANT. *Chem. listy* [online]. 2009, **2009**(103), 540-547 [cit. 2018-03-24]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009\\_07\\_540-547.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_07_540-547.pdf)
- [7] LI, W.C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental pollution*. 2014, (187), 193-201.
- [8] SANTOS, Lúcia, A.M. ARAÚJO, Adriano FACHINI, A. PENA, C. DELERUE-MATOS a M.C.B.S.M. MONTENEGRO. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, **2010**(175), 45-95.



- [9] Ethinyl estradiol. *SIGMA - ALDRICH* [online]. Darmstadt: Merck KGaA, 2018 [cit. 2018-05-12]. Dostupné z:  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/usp/1260001?lang=en&region=CZ>
- [10] Čistírna (čistička) odpadních vod - popis technologie. *ASIO čištění a úprava vod* [online]. Brno: ASIO, 2018 [cit. 2018-05-03]. Dostupné z:  
<http://www.asio.cz/cz/as-variocomp-k-ultra>
- [11] AS-VARIOCOMP K. *ASIO čištění a úprava vod* [online]. Brno: ASIO, 2018 [cit. 2018-05-06]. Dostupné z: <http://www.asio.cz/cz/as-variocomp-k>
- [12] *FYTOREMEDIACE LÉČIVA JEJICH REZIDUÍ*. Ústav experimentální botaniky Akademie věd ČR, Praha, 2018. Dostupné také z:  
<http://docplayer.cz/19436034-Fytoremediace-leciv-a-jejich-rezidui.html>
- [13] JANOTA, Pavel, Marie DVOŘÁČKOVÁ a Ivo KUŘITKA. METODA PRO TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY MATERIÁLŮ. *Chem. listy*. 2002, **2002**(108), 10-15.
- [14] ZHANG, Jinfeng, Peng ZHOU, Jianjun LIU a Jiaguo YU. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys* [online]. 2014, **16**(38), 20382-20386 [cit. 2018-05-12]. DOI: 10.1039/C4CP02201G. ISSN 1463-9076.
- [15] FUJISHIMA, Akira, Kazuhito HASHIMOTO, Toshiya WATANABE, Zdeněk DOŠKÁŘ a František PETERKA. *TiO<sub>2</sub> fotokatalýza, základy a aplikace*. 1. vyd. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-3-4.
- [16] Antimikrobiální aktivita oxidu titaničitého. *CHEMPOINT* [online]. Brno: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2018 [cit. 2018-05-12]. Dostupné z:  
<http://www.chempoint.cz/antimikrobiani-aktivita-oxidu-titaniciteho>
- [17] DUŠEK, Libor. ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD CHEMICKOU OXIDACÍ HYDROXYLOVÝMI RADIKÁLY. *Chem. listy*. 2010, **2010**(104), 846-854.

- [18] BARBUSIŃSKI, Krzysztof. HENRY JOHN HORSTMAN FENTON - SHORT BIOGRAPHY AND BRIEF HISTORY OF FENTON REAGENT DISCOVERY. *Metrologia*. 2009, (14), 101-105.
- [19] COLEMAN, H.M., E.J. ROUTLEDGE, J.P. SUMPTER, B.R. EGGINS a J.A. BYRNE. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst. *Water Research*. 2004, **38**(14-15), 3233-3240. DOI: 10.1016/j.watres.2004.04.021. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135404002258>
- [20] LI PUMA, Gianluca, Valeria PUDDU, Hin TSANG, Alexander GORA a Bea TOEPFER. Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17 $\beta$ -estradiol (E2), 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC radiation: Photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010, **99**(3-4), 388. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.015. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337310002146>
- [21] SUN, Weiling, Si LI, Jiaying MAI a Jinren NI. Initial photocatalytic degradation intermediates/pathways of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol: Effect of pH and methanol. *Chemosphere*. 2010, **81**(1), 92-99. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.06.051. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653510007253>
- [22] OLIVEIRA, Haroldo, Leticia FERREIRA, Rodnei BERTAZZOLI a Claudia LONGO. Remediation of 17- $\alpha$ -ethynylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically-assisted photocatalysis using TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> electrodes irradiated by a solar simulator. *Water Research*. 2015, **72**(72), 305-314. DOI: 10.1016/j.watres.2014.08.042. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135414006095>

- [23] FRONTISTIS, Zacharias, Catherine DROSOU, Konstantina TYROVOLA, Dionissios MANTZAVINOS, Despo FATTA-KASSINOS, Danae VENIERI a Nikolaos XEKOUKOULOTAKIS. *Experimental and Modeling Studies of the Degradation of Estrogen Hormones in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions under Simulated Solar Radiation*. 2012, (51), 16552-16563. DOI: 10.1021/ie300561b. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie300561b>
- [24] FRONTISTIS, Zacharias, Vasileia DASKALAKI, Evroula HAPESHI, Catherine DROSOU, Despo FATTA-KASSINOS, Nikolaos XEKOUKOULOTAKIS a Dionissios MANTZAVINOS. Photocatalytic (UV-A/TiO<sub>2</sub>) degradation of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in environmental matrices: Experimental studies and artificial neural network modeling. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2012, **240**, 33-41. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.05.007. ISSN 10106030. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603012002420>
- [25] NASUHOGLU, Deniz, Dimitrios BERK a Viviane YERGEAU. Photocatalytic removal of 17  $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) and levonorgestrel (LNG) from contraceptive pill manufacturing plant wastewater under UVC radiation. *Chemical Engineering Journal*. 2012, (185-186), 52-60.
- [26] KIM, Y., H. JOO, N. HER, Y. YOON, J. SOHN a S., KIM. Simultaneously photocatalytic treatment of hexavalent chromium (Cr(VI)) and endocrine disrupting compounds (EDCs) using rotating reactor under solar irradiation. *J. Hazard. Mater.* 2015, (288), 124-133.
- [27] COLEMAN, H.M., M.I. ABDULAHH, B.R. EGGINS a F.L. PALMER. Photocatalytic degradation of 17 beta-oestradiol, oestriol and 17 alpha-ethynylestradiol in water monitored using fluorescence spectroscopy. *Appl. Catal.* 2005, (55), 23-30.
- [28] MAI, Jiaying, Weiling SUN, Lin XIONG, Ying LIU a Jinren NI. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 17 $\beta$ -estradiol in aqueous solution. *Chemosphere*. 2008, **73**(4), 600. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.05.073. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653508007467>

- [29] OHKO, Yoshihisa, Ken-ichiro IUCHI, Chisa NIWA, Tetsu TATSUMA, Tetsuto NAKASHIMA, Taisen IGUCHI, Yoshinobu KUBOTA a Akira FUJISHIMA. *17 $\beta$ -Estradiol Degradation by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis as a Means of Reducing Estrogenic Activity*. 2002, **36**(19), 4175. DOI: 10.1021/es011500a. ISSN 0013-936X. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es011500a>
- [30] ZHANG, Y., J.L. ZHOU a B. NING. Photodegradation of estrone and 17 $\beta$ -estradiol in water. *Water Research*. 2007, **41**(1), 19-26. DOI: 10.1016/j.watres.2006.09.020. ISSN 00431354. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135406005410>
- [31] ZHANG, Y.P. a J.L. ZHOU. Occurrence and removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater. *Chemosphere*. 2008, (73), 848-853.
- [32] HAN, Jie, Yangsi LIU, Naresh SINGHAL, Lianzhou WANG a Wei GAO. Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO<sub>2</sub> under artificial UVA and solar irradiation. *Chemical Engineering Journal*. 2012, **213**, 150-162. DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.066. ISSN 13858947. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894712012570>
- [33] KLAMERTH, N., N. MIRANDA, S. MALATO, A. AGÜERA, A.R. FERNÁNDEZ-ALBA, M.I. MALDONADO a J.M. CORONADO. Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO<sub>2</sub>. *Catalysis Today*. 2009, **144**(1-2), 124-130. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.01.024. ISSN 09205861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586109000431>
- [34] MIRANDA-GARCÍA, N., M. Ignacio MALDONADO, J.M. CORONADO a Sixto MALATO. Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO<sub>2</sub> in a pilot plant. *Catalysis Today*. 2010, **151**(1-2), 107-113. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.044. ISSN 09205861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092058611000129X>

- [35] MA, Xiaoyan, Chao ZHANG, Jing DENG, Yali SONG, Qingsong LI, Yaping GUO a Cong LI. Simultaneous Degradation of Estrone,  $17\beta$ -Estradiol and  $17\alpha$ -Ethinyl Estradiol in an Aqueous UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2015, **12**(10), 12016-12029. DOI: 10.3390/ijerph121012016. ISSN 1660-4601. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1660-4601/12/10/12016>