Příloha č. 4: Prezentace na semináři

Obsah prezentace

- seznámení s projektem LIFE2Water
- představení partnerů projektu
- hlavní cíle projektu
- sledované parametry - prioritně sledované látky
- využití moderních instrumentálních technik
- první výsledky

www.life2water.cz 2

Ověření a vyhodnocení technologií pro terciární dočištění komunálních odpadních vod

- program Evropské komise LIFE+ (podpora projektů zaměřených na ochranu životního prostředí)
- Řešení projektu: 09/2014 – 12/2017
- Příjemci projektu:
  - AQUA PROCON s.r.o. (koordinující příjemce)
  - ALS Czech Republic, s.r.o. (přidružený příjemce)
  - Brněnské vodárny a kanalizace, a.s. (přidružený příjemce)
- Rozpočet projektu: 600,015 €

3

Profil společnosti

Profil společnosti

- moderní analytická laboratoř akreditovaná dle ČIA
  - ČSN EN ISO/IEC 17025
- laboratoř Praha
  - anorganická, organická chemie, mikrobiologie, testování olejů, analýza potravin a farmaceutických výrobků
- laboratoř Česká Lípa
  - radiochemické analýzy, toxicita odpadů, elementární analýzy, speciální analýzy, industriální analýzy
- laboratoř Pardubice
  - dioxiny, PCB, PAH a PBDE
  - špičková laboratoř HRMS

Zastoupení ALS v ČR

Profil společnosti AQUA PROCON s.r.o.

- **Přední, ryze česká projektová a inženýrská společnost s mezinárodní působností v oblasti vodního hospodářství**
- **Zajištění komplexních služeb při projekční, inženýrské i finanční přípravě staveb, jejich realizaci, případně řízení**
- **Obory činnosti:**
  - ⇨ Stokování a městské odvodnění
  - ⇨ Čištění odpadních vod
  - ⇨ Systémy zásobování vodou (vodovody, úpravny vody)
  - ⇨ Dopravní, pozemní a průmyslové stavby
  - ⇨ Krajinné inženýrství
  - ⇨ Věda a výzkum v oblasti čištění odpadních vod, úpravy a dopravy vody a obnovitelných zdrojů energie

BRNĚNSKÉ VODÁRNY A KANALIZACE akciová společnost

Profil společnosti

Hlavní činnosti:

- provozování vodovodů a kanalizací pro veřejnou potřebu, výroba a dodávka pitné vody

- odvádění odpadních a dešťových vod, jejich čištění

- revize kanalizací televizní kamerou, rozbory pitných a odpadních vod

Provozovaná oblast:

Brno a další vybraná města a obce v okolí Brna (např. Kuřim, Modřice, Březová nad Svitavou a další)

Struktura akcionářů:

Statutární město Brno (51 %), SUEZ ENVIRONNEMENT (46,3 %) a drobní akcionáři (2,7 %)

Cíle projektu a hlavní aktivity

- **CÍLE PROJEKTU: Ověření a vyhodnocení perspektivních technologií pro terciární čištění komunálních odpadních vod s potenciálem pro významné zlepšení kvality odtoku**
- **HLAVNÍ AKTIVITY:**
  - ⇨ Návrh a konstrukce pilotních jednotek využívající sonolýzy ozonu, ultrafiltraci a kombinaci mikrosítové filtrace s UV zářením a dávkováním peroxidu vodíku
  - ⇨ Ověření účinnosti na odstranění sledovaného znečištění (mikrobiální znečištění, znečištění prioritními látkami)
  - ⇨ Sledování, optimalizace a vyhodnocení odstranění sledovaného znečištění a vybraných provozních parametrů
  - ⇨ Propagace projektu a jeho výsledků, výměnu zkušeností a přenos dobré praxe

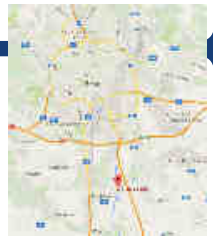
Očekávané výsledky

- **Návrh, konstrukce a zprovoznění pilotních jednotek využívající sonolýzy ozonu, ultrafiltraci a kombinaci mikrosítové filtrace s UV zářením a peroxidem vodíku**
- **Ověření a vyhodnocení provozních parametrů (snížení spotřeby elektrické energie a dalších vstupů)**
- **Míra odstranění sledovaných chemických látek (99 %) a mikrobiálního znečištění (200 KTJ/100 ml)**
- **Soubor postupů k výběru vhodné technologie pro terciární dočištění komunálních odpadních vod**
- **Zapojení cílových skupin projektu → osvěta mezi širokou veřejností a sdílení výsledků/postupů nejlepší praxe mezi odborníky z oblasti vodního hospodářství (semináře, letáky, informační letáky, články, účast na konferencích)**

Sledované znečištění

- **Chemické znečištění:**
  - ⇨ vybrané průmyslové látky (bisfenol A, nonylfenol a oktylfenol a jejich metabolity),
  - ⇨ pesticidy (atrazin a jeho metabolity, MCPA, MCPP, MCPB),
  - ⇨ vybraná léčiva (17α-ethinylestradiol, 17β-estradiol a jejich metabolity, diclofenac, karbamazepin a naproxen)
- **Mikrobiálního znečištění**
  - ⇨ fekální koliformní bakterie
  - ⇨ Enterokoky
  - ⇨ Escherichia coli)
- **Základní parametry (BSK5, CHSK, NL, Ncelk., Pcelk.)**

Testovací lokalita



- **ČOV Brno-Modřice**
- **Čistění odpadních vod z města Brna a měst a obcí ze širokého okolí Brna**
- **Klasická mechanicko-biologická ČOV s anaerobní stabilizací kalu**
- **Kapacita ČOV: 630 tis. EO**
- **Pilotní jednotky umístěny v objektu 214 – slouží k přípravě technologické vody (zdroj biologicky vyčištěné odpadní vody)**

Pilotní jednotka mikrosítové filtrace/UV záření

- **Princip:**
  - ⇨ UV záření pro přímé odstraňování mikrobiálního znečištění
  - ⇨ Peroxid vodíku pro odstraňování chemického znečištění (vznik hydroxylových radikálů fotololýzou peroxidu v UV reaktoru)
  - ⇨ Účinnost zvýšena předřazeným mikrosítem (snížení turbidity)
- **Pilotní jednotka:**
  - ⇨ Podávací čerpadlo – čerpání odpadní vody na nátok do mikrosíta
  - ⇨ Mikrosíto – gravitačně protékané zařízení s nosným prvkem ve tvaru bubnu, na kterém je upevněna pletenina z nerez oceli (velikost ok pleteniny 63 µm)
  - ⇨ Dávkovací čerpadlo peroxidu vodíku
  - ⇨ Průtočný UV reaktor
  - ⇨ Trubní rozvody, systémy měření a řízení, elektroinstalace a odběrná zařízení

Pilotní jednotka mikrosítové filtrace/UV záření

Pilotní jednotka sonolýzy ozonu

- **Princip:**
  - ⇨ Přímá oxidace znečištění působením O_3
  - ⇨ Oxidace hydroxylovými radikály vznikající rozkladem ozonu uvnitř kavitační bubliny působením ultrazvuku
- **Pilotní jednotka:**
  - ⇨ Čerpadlo hlavního proudu vody
  - ⇨ Dávkovací čerpadlo H_2O_2
  - ⇨ Generátor ozonu napojený zdroj plynného kyslíku (minitanky)
  - ⇨ Systém vnosu plynu do vody (injektor, pomocné čerpadlo, kontaktní nádrž)
  - ⇨ Ultrazvukový reaktor s generátory ultrazvuku
  - ⇨ Vymírací nádrž
  - ⇨ Systém destrukce přebytečného ozonu
  - ⇨ Trubní rozvody, systémy měření a řízení, elektroinstalace a odběrná zařízení

Pilotní jednotka sonolýzy ozonu

Pilotní jednotka sonolýzy ozonu

Monitoring pilotních jednotek

- **Posouzení a vyhodnocení pilotních jednotek:**
  - ⇨ Provozní aspekty (provozní náklady, nároky na obsluhu, nároky na údržbu)
  - ⇨ Účinnost na zlepšení parametrů odtoku (CHSK, BSK_5, NL, $P_{celk.}$, $N_{celk.}$)
  - ⇨ Míra odstranění sledovaných prioritních látek a mikrobiálního znečištění
- **Soubor postupů pro podporu rozhodování při výběru vhodné technologie pro odstraňování vybraného znečištění na odtoku z komunálních čistíren odpadních vod**

Diseminace projektu

- Webové stránky projektu (www.life2water.cz), příprava newsletter
- Exkurze na ČOV Brno-Modřice pro odborníky i laickou veřejnost
- Informační materiály (letáky pro širokou a odbornou veřejnost, informační tabule, zprávy s výsledky projektu)
- Účast na konferencích a organizace seminářů pro odbornou veřejnost (prezentace výsledků)
- Publikace článků v odborných časopisech (Vodní hospodářství, SOVAK)

LIFE 2 Water

Ověření a vyhodnocení technologií pro terciární dočištění komunálních odpadních vod

Taťána Halešová
Praha 20.5.2015

AQUA PROCON
Brněnské vodárny a kanalizace a.s.
ALS

RIGHT SOLUTIONS | RIGHT PARTNER

Obsah prezentace

- seznámení s projektem LIFE2Water
- představení partnerů projektu
- hlavní cíle projektu
- sledované parametry – prioritně sledované látky
- využití moderních instrumentálních technik
- první výsledky

Ověření a vyhodnocení technologií pro terciární dočištění komunálních odpadních vod

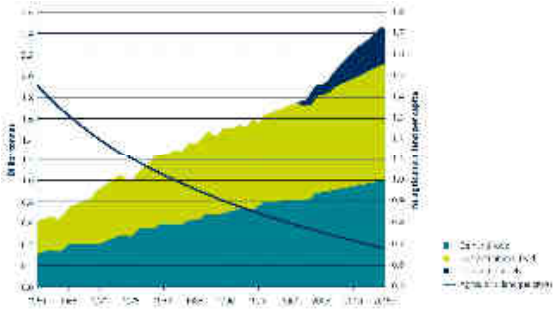
- program Evropské komise LIFE+ (podpora projektů zaměřených na ochranu životního prostředí)
- Řešení projektu: 09/2014 – 12/2017
- Příjemci projektu:
  - AQUA PROCON s.r.o. (koordinující příjemce)
  - ALS Czech Republic, s.r.o. (přidružený příjemce)
  - Brněnské vodárny a kanalizace, a.s. (přidružený příjemce)
- Rozpočet projektu: 600,015 €

3

Sledované parametry

- **Prioritně sledované látky_ ALS**
  - pesticidní látky
  - farmaceutické látky
  - průmyslové nečistoty
  - výběr látek na základě analýzy rizik
  - vstupní monitoring

Proč pesticidní látky



Rámcová směrnice o vodě 2000/60/ES

Směrnice 98/83/ES o jakosti vody určené pro lidskou spotřebu

Zdroj: http://blueandgreentomorrow.com

Spotřeba pesticidů x NAP

- **rok 1972** (1962 72 POR)
  Počet POR: 253
  Počet účinných látek: 138 → Spotřeba POR = 18 650 t = 5,2 kg/ha
- **rok 2012** (2014 1120 POR)
  Počet POR: 912
  Počet účinných látek: 447 → Spotřeba POR = 13 826 t = 4, 29 kg/ha

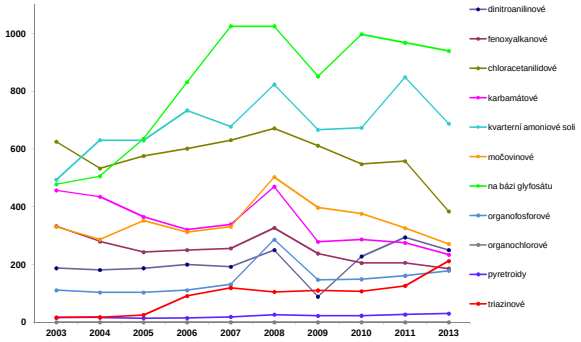
Počet zemědělských podniků

- **rok 1972** 5 762 podniků – JZD, státní statky, ostatní soukromý sektor
- **rok 2012** 47 903 podniků – podniky fyzických osob, ZD, obchod. spol., ostatní

Národní akční plán

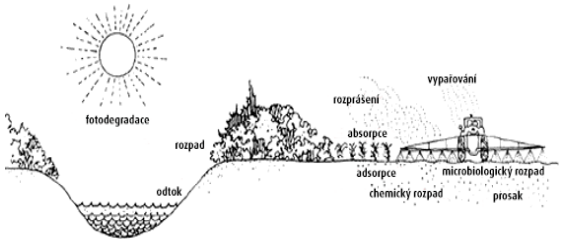
- zamezení nadužívání pesticidů (manuální práce)
- vyhledávání účinnějších látek (nižší dávka, menší škodlivost, stejný efekt)
- využívání přírodních látek (ekologické zemědělství)

Spotřeba pesticidů v ČR (tuny/rok)



(www.ukzuz.cz)

Osud pesticidů v ŽP



- postupný pokles výskytu vlastních residuí účinných látek
- mohou však vznikat toxičtější rozkladné produkty

(www.phytosanitary.org)

Vstupní monitoring pesticidní látky

Datum provedení analýzy (Název lékárnického)	01/2015 µg/L	05/2013 µg/L
2,4-D	<0,010	0,027
Acetochlor	<0,010	0,011
Atrazin	0,040	0,020
Atrazin 2-hydroxy	0,020	0,012
Atrazin-desethyl	0,059	0,059
Atrazin desisopropyl	<0,010	<0,010
Azoxystrobin	0,014	<0,010
Diuron	0,023	0,025
Diuron desmethyl (DCPMU)	<0,010	nebyl sledován
Chloridazon	<0,010	<0,010
Chloridazon desfenyl	0,030	nebyl sledován
Chlorpyrifos	<0,010	<0,010
Imidacloprid	0,026	0,027
Isoproturon	<0,010	0,010
Isoproturon desmethyl	<0,010	<0,010
Isoproturon monodesmethyl	<0,010	<0,010
Karbofuran	0,023	<0,010
Karbofuran 3-hydroxy	<0,010	<0,010
MCPA	<0,010	0,033
MCPB	<0,010	<0,010
MCPP	<0,010	0,043
Terbuthylazin	0,011	0,021
Terbuthylazin desethyl	<0,010	0,017
Terbuthylazin hydroxy	0,017	0,022
Terbutryn	0,010	0,014
Σ pesticidů a metabolitů	0,344	0,314

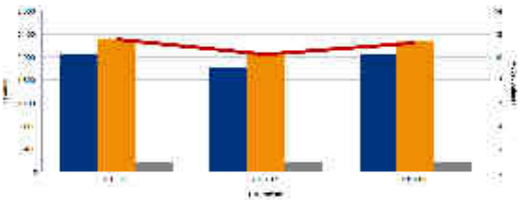
Proč farmaceutické látky

- **Spotřeba v ČR rok 2007**
  - registrováno cca 40 000 léčivých přípravků (1200 ú.l.)
  - výdej cca 7 000 léčivých přípravků (14%)
  - 343 mil. balení rok (28 mil./měsíc)
  - DDD 5600 mil./rok
- **Spotřeba v ČR rok 2011**
  - registrováno cca 56 000 léčivých přípravků
  - výdej cca 7 300 léčivých přípravků (14%)
  - 297 mil. balení rok (24 mil./měsíc)
  - DDD 5800 mil./rok

www.sukl.cz

Proč farmaceutické látky

- **Spotřeba 1Q 2015**
  - registrováno cca 55 000 léčivých přípravků
  - výdej cca 8 000 léčivých přípravků (14%)
  - 11 mil. balení každý měsíc (1 bal./osoba)
  - DDD 1Q 1500 mil. ⟶ 6000 mil./rok 2015



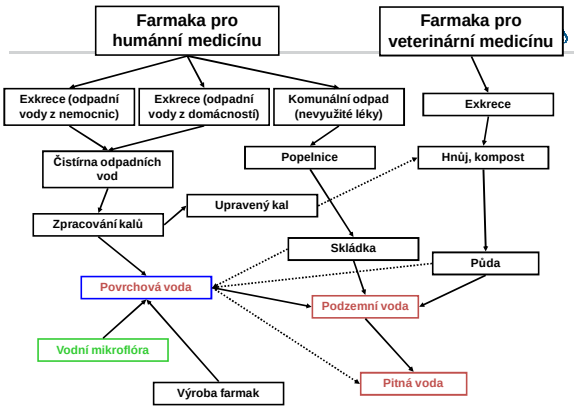
www.sukl.cz

Nejpoužívanější léčivé přípravky

TOP 30 léčivých přípravků podle hlavních ATC skupin (na 2. místě) v počtech balení

Analgetika – paracetamol, tramadol, kyselina acetylsalicylová (kys. Salicylová)
Protizánětlivá a protirevmatická léčiva – naproxen, ibuprofen, diklofenak
Psycholeptika – diazepam, karbamazepin
Antitrombotika – warfarin
Antibiotika – sulfomethoxazol, ciprofloxacin
Regulátor lipidů v krvi – fibráty (kys. klofibrová)

www.sukl.cz



Upraveno podle: T.Heberer, *Toxicology Letters 131*, 5 – 17 (2002)

Vstupní monitoring farmaceutické látky

Datum provedení analýzy	LOQ	01/2015	06/2013
Účinná látka/metabolit	µg/l	µg/L	µg/L
Diclofenac	0,050	1,92	0,573
Ibuprofen	0,010	<0,010	0,510
Ketoprofen	0,010	nebyl sledován	5,30
Naproxen	0,010	nebyl sledován	30,00
Ibuprofen	0,050	nebyl sledován	<0,50
Ibuprofen	0,010	nebyl sledován	0,70
Karbamazepin	0,050	1,02	0,201
Naproxen	0,025	nebyl sledován	0,035
Paracetamol	0,025	nebyl sledován	0,064
Salbutamol/Ventolin	0,010	<0,010	nebyl sledován
Warfarin	0,025	0,03	0,009

Datum provedení analýzy	LOQ	06/2013
Účinná látka/metabolit	µg/L	µg/l
17-alfa-ethinylestradiol	0,100	<0,100
17-beta estradiol	0,002	0,041
Estriol	0,050	<0,050
Estron	0,500	<0,500
Mestranol	0,050	<0,050

Proč Bisfenol A a alkylfenoly

- **Bisfenol A**
  - endokrinně disruptivní látka
  - celosvětová roční výroba 3 miliardy kg
  - široké uplatnění
  - rámcová směrnice pro vodní politiku 2000/60/ES
  - nařízení vlády č.23/2011 Sb. → 0,035 µg/L
- **Alkylfenoly (nonylfenol a oktylfenol – isomery, ethoxylovaná směs)**
  - endokrinně disruptivní látka (feminizace, hermafrodismus)
  - toxické pro vodní organismy
  - povrchově aktivní látky – výroba plastů, detergentů, pryže, barviv, vonných přípravků
  - vysoká bioakumulace, perzistence v životním prostředí
  - rámcová směrnice pro vodní politiku 2000/60/ES
  - nařízení vlády č.23/2011 Sb. → 2 µg/L NP a 0,1 µg/L OP

www.sukl.cz

Vstupní monitoring průmyslové látky

Datum provedení analýzy	LOQ	01/2015	06/2013
Účinná látka/metabolit	µg/l	µg/L	µg/L
4-Nonylfenol	0,10	<0,10	<0,10
4-n-Octylfenol	0,10	<0,10	<0,10
4-t-Octylfenol	0,010	0,016	0,018
4-t-Octylfenol diethoxylát	0,010	<0,010	0,002
4-t-Octylfenol monoethoxylát	0,010	<0,010	0,120
4-t-Octylfenol triethoxylát	0,010	<0,010	0,020
Bisfenol A	0,050	0,442	1,20
Nonylfenol (směs isomerů)	0,10	0,247	0,46
Nonylfenol diethoxylát (směs isomerů)	0,10	<0,10	0,29
Nonylfenol monoethoxylát (směs isomerů)	0,10	0,117	1,01
Nonylfenol triethoxylát (směs isomerů)	0,10	<0,10	0,06

Osud látek v ŽP

Negativní dopady používání pesticidů, léčiv, průmyslových nečistot:

- vedlejší nepříznivé dopady na ŽP a další necílové organismy
- negativní dopady se objevují až po několika letech a na nečekaných místech (viz. DDT)
- koloběh látek v ŽP → pitná voda, potraviny
  - úlety vzduchem
  - splavování (kal, skládky, pole)
  - výstup ČOV
- potravinový řetězec
- koktejlové efekty látek

Analýzy vzorků – odběr vzorků

ČOV Brno Modřice

- **odběry vzorků**
  - v kampaních (počasí, osídlení)
  - 22 hod. slévané vzorky
  - vzorkovnice (sklo)
  - skladování
- **odběrová místa**
  - vstup (100 VZ)
  - výstup z pilotní jednotky (100 VZ/PJ)
    1. (mikrosíta/UV)
    2. sonolýza ozónu
    3. ultrafiltrace

Stanovení prioritně sledovaných látek

Rozdělení parametrů dle uplatněné metodiky

Pesticidy a vybrané metabolity

- triazinové, močovinové, karbamátové
- fenoxyalkanové

Farmaceutické látky

- léčiva
- steroidní hormony

LC/MS

Průmyslové nečistoty

- alkylfenoly a bisfenol A

GC/MS

Stanovení prioritně sledovaných látek

široké spektrum sloučenin různých fyzikálně-chemických vlastností

- rozdílné funkční skupiny (polarita)
- požadavky na nízké limity 0,01 – 0,001 µg/l

příprava vzorků

- přímý nástřik vzorku (centrifugace/filtrace)
- izolace cílové látky (UTZ, rozpouštědlo, derivatizace)
- přečištění (SPE) – snížení LOD

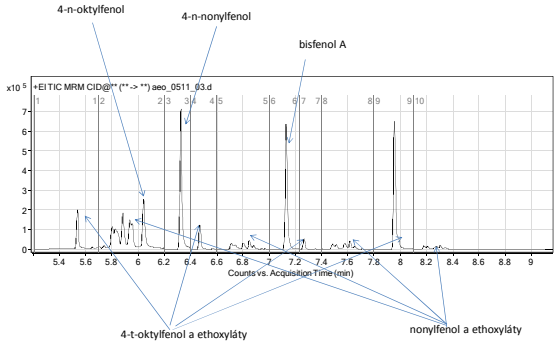
instrumentální (chromatografické) metody

- HPLC (UPLC/MS) – ESI/QqQ
- GC (GC/MS) – EI/QqQ

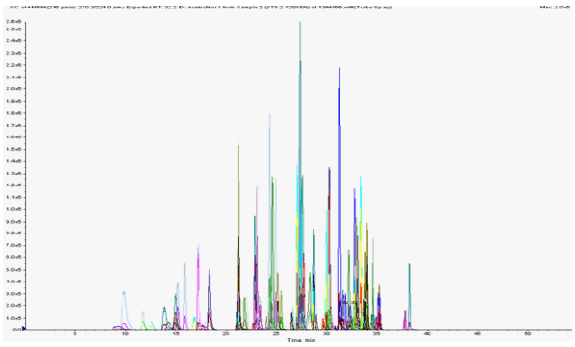
Stanovení prioritních látek

Přístroj	Metoda	Počet analytů	Čas analýzy (min.)	Množství vzorku (ml)	Objem nástřiku (µl)	LOQ (µg/L)
LC/MS/MS	**Metoda 1** Atrazin a metabolity Terbuthylazin a metabolity Terbutryn Diuron a metabolity Isoproturon a metabolity Carboturan a metabolity Chloridazon a metabolity	25	15	10	100	0,001
	Metoda 2 MCPA, MCPB, MCPP, 2,4-D	4	10	10	100	0,001
	Metoda 3 Karbamazepin Diklofenak Diazepam Ibuprofen Ciprofloxacin Sulfomethoxazol Naproxen Paracetamol Tramadol	20	10	10	100	0,01-0,1
	Metoda 4 17-Alpha-Ethinylestradiol 17-Beta-Estradiol Estriol, estone Mestranol	5	10	10	100	0,001
GC/MS/MS	W-AEOGMS01	11	10	250	1	0,01

Stanovení alkylfenolů – GC/MS/MS

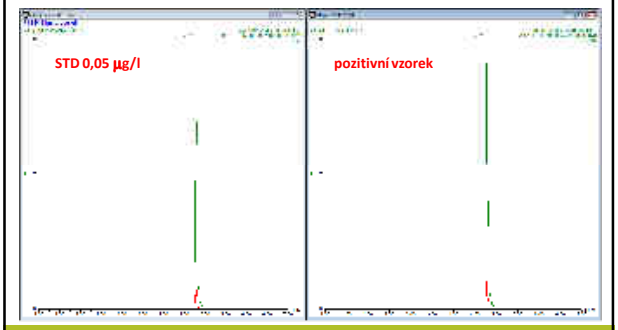


Stanovení reziduí - LC/MS/MS



Stanovení reziduí - LC/MS/MS

- konfirmace výsledků (2 MRM přechody)



První výsledky

	Vstup	LIFE-vystup B1 test 1	LIFE-vystup B1 test 2	LIFE-vystup B1 test 3	LIFE-vystup B2 test 1	LIFE-vystup B2 test 2
	BV-OV	UV + 1 mg/l peroxid	UV + 5 mg/l peroxid	UV + 10 mg/l peroxid	Ozon 10 mg/l	Ozon 5 mg/l + UZ 1,25 kW
2,4-D	0,13	0,131	0,125	0,124	0,049	0,068
Atrazin	0,199	0,184	0,182	0,187	0,115	0,149
Atrazin-2-hydroxy	0,01	0,022	0,021	0,019	<0,0010	<0,0010
Atrazin-desethyl	0,06	0,058	0,058	0,054	0,09	0,076
Atrazin-desisopropyl	0,014	0,018	0,018	0,018	0,146	0,092
Azoxystrobin	0,062	0,033	0,032	0,032	<0,0010	0,011
Chloridazon	0,018	0,019	0,018	0,02	<0,0010	<0,0010
Chloridazon-desfenyl	0,113	0,086	0,073	0,104	<0,030	<0,030
Diuron	0,121	0,102	0,104	0,104	0,024	0,048
Imidacloprid	0,096	0,074	0,072	0,076	0,043	0,065
Isoproturon	0,531	0,478	0,489	0,46	0,06	0,108
MCPA	0,116	0,108	0,104	0,103	0,031	0,049
MCPP (izomery)	0,126	0,114	0,112	0,108	0,032	0,052
Terbuthylazin	0,649	0,598	0,582	0,593	0,364	0,494
Terbuthylazin-desethyl	0,026	0,026	0,027	0,028	0,102	0,073
Terbuthylazin-desethyl-2-hydroxy	0,017	0,02	0,017	0,019	0,04	0,028
Terbuthylazin-hydroxy	0,024	0,094	0,087	0,079	0,017	0,017
Terbutryn	0,024	0,019	0,022	0,022	<0,010	<0,010
suma pesticidních látek	2,3360	2,1840	2,1430	2,1500	1,1130	1,3300

První výsledky

	Vstup	LIFE-vystup B1 test 1	LIFE-vystup B1 test 2	LIFE-vystup B1 test 3	LIFE-vystup B2 test 1	LIFE-vystup B2 test 2
	BV-OV	UV + 1 mg/l peroxid	UV + 5 mg/l peroxid	UV + 10 mg/l peroxid	Ozon 10 mg/l	Ozon 5 mg/l + UZ 1,25 kW
4-t-Oktylfenol	0,028	0,028	0,026	0,021	<0,010	0,011
Nonylfenol	0,112	0,502	0,509	0,493	0,192	0,215
Nonylfenol monoethoxylate	0,026	0,026	0,035	0,031	0,013	0,02
Bisphenol A	1,98	1,8	2,05	1,28	0,221	0,637

	Vstup	LIFE-vystup B1 test 1	LIFE-vystup B1 test 2	LIFE-vystup B1 test 3	LIFE-vystup B2 test 1	LIFE-vystup B2 test 2
	BV-OV	UV + 1 mg/l peroxid	UV + 5 mg/l peroxid	UV + 10 mg/l peroxid	Ozon 10 mg/l	Ozon 5 mg/l + UZ 1,25 kW
Koffein	0,022	0,03	0,03	0,028	0,014	0,011
Karbamazepin	1,04	1,01	0,964	0,904	0,08	0,144
Ciprofloxacin	2,17	2,36	0,678	0,619	0,166	0,167
Diklofenak	1,22	1,48	0,885	0,681	0,136	0,291
Furosemid	1,88	1,38	1,82	2,3	0,19	0,39
Ibuprofen	<0,010	0,024	0,017	0,018	<0,010	0,013
Iohexol	0,76	0,6	0,61	0,59	0,41	0,51
Iomeprol	6,13	5,87	6,33	5,2	4,38	4,21
Iopromide	0,36	0,3	0,28	0,3	0,19	0,26
Naproxen	0,226	0,547	0,227	0,3	0,062	0,091
Sulfamethoxazol	1,56	1,47	1	1,1	0,138	0,331
Tramadol	1,23	1,14	1,12	1,03	0,324	0,548
Warfarin	0,021	0,02	0,02	0,018	<0,010	<0,010
suma farmaceutických látek	16,619	16,231	13,981	13,088	6,09	6,966

Závěr

- **Během řešení projektu se očekává celá řada dílčích výsledků → cílem dosáhnout významného zlepšení odtoku komunálních odpadních vod**
- **Zapojení cílových skupin projektu → osvěta mezi širokou veřejností a sdílení výsledků/postupů nejlepší praxe mezi odborníky z oblasti vodního hospodářství**
- **Pro více informací sledujte webové stránky projektu nebo nám zanechte na sebe kontakt**

Děkuji za pozornost