

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra aplikované ekologie



Bakalářská práce

**Odstraňování mikropolutantů při čištění odpadních
vod aktivačním procesem**

**Removal of micropolutants during activated sludge
wastewater treatment**

**Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Jan Vymazal, CSc.
Autor práce: Kseniia Kovalenko**

© 2019 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Kseniia Kovalenko

Vodní hospodářství

Název práce

Odstraňování mikropolutantů při čištění odpadních vod aktivačním procesem

Název anglicky

Removal of micropollutants during activated sludge wastewater treatment

Cíle práce

1. Charakterizovat mikropolutanty v odpadních vodách.
2. Popsat princip čištění odpadních vod v aktivačních čistírnách.
3. Zhodnotit vliv podmínek na odstraňování mikropolutantů aktivovaným kalem.
4. Určit optimální podmínky pro odstraňování různých skupin mikropolutantů

Metodika

Jedná se o rešeršní práci, a proto základem práce je vyhledávání literárních údajů o daném tématu.

Doporučený rozsah práce

40 stran včetně příloh

Klíčová slova

aktivovaný kal, mikropolutanty, čištění odpadních vod

Doporučené zdroje informací

Pitter, P., 2015. Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT Praha.
Prováděcí rozhodnutí Komise (EU) 2015/495

Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment – a review. Science of the Total Environment 429: 123-155.

Verlicchi, P., Galletti, P., Petrovič, M., Barceló, D., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2013. Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge systems followed by a horizontal subsurface flow bed – Analysis of their respective contributions. Science of the Total Environment 454-455: 411-425.

Předběžný termín obhajoby

2018/19 LS – FŽP

Vedoucí práce

prof. Ing. Jan Vymazal, CSc.

Garantující pracoviště

Katedra aplikované ekologie

Elektronicky schváleno dne 1. 3. 2019

prof. Ing. Jan Vymazal, CSc.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 4. 3. 2019

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 24. 04. 2019

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma: „Odstraňování mikropolutantů při čištění odpadních vod aktivačním procesem“ vypracovala samostatně za použití uvedených zdrojů, vlastních poznatků a pod vedením vedoucího bakalářské práce prof. Ing. Jana Vymazala, CSc. Prohlašuji, že tištěná verze se shoduje s verzí odevzdanou přes Univerzitní informační systém.

V Praze, dne 28. března 2019

Kseniia Kovalenko

PODĚKOVÁNÍ:

Upřímně děkuji prof. Ing. Janu Vymazalovi, CSc. za odborné vedení bakalářské práce, Dr. Ignasi Rodriguez-Roda, Gianluigi Buttiglieri Ph.D., Lucie Gusmaroli za možnost zúčastnit se experimentu v Katalánském institutu pro výzkum vody, rodině a přátelům za podporu během mého studia.

Abstrakt

Přítomnost chemických látek v životním prostředí a výsledné znečištění se staly jednou z hlavních hrozeb pro vodní ekosystémy. Organické mikropolutanty jsou nepřetržitě uvolňovány do životního prostředí různými zdroji, zejména prostřednictvím odpadních vod. Většina čistíren odpadních vod není určena k odstranění těchto mikropolutantů a limity výpustí nejsou stanovené. Pro překonání problému kontaminantů v odpadních vodách je nutné objasnění provozních parametrů ovlivňujících odstranění mikropolutantů v aktivačních čistírnách odpadních vod. Navzdory všem provozním podmínkám testovaným v této studii se zdá, že velký počet organických mikropolutantů je biologicky perzistentní. Dodatečné odstranění omezeného počtu cílových mikropolutantů nemůže zajistit, aby ekotoxikologické účinky odpadních vod byly sníženy. Biologické čistírny odpadních vod mají velké požadavky na prostor a vysoké počáteční investiční náklady, díky čemuž je prakticky a politicky obtížné je rozšířit o další faktory

Klíčová slova: miktopolutanty, aktivační čistírna odpadních vod, aktivovaný kal, provozní podmínky v aktivačních čistírnách, biodegradace

Abstract

The presence of chemicals in the environment and the resulting pollution have become one of the major threats to aquatic ecosystems. Organic micropollutants are continuously released into the environment by various sources, especially through wastewater. Most wastewater treatment plants are not designed to remove these micropollutants and discharge limits are not specified. To overcome the problem of contaminants in wastewater, it is necessary to clarify the operating parameters affecting the removal of micropollutants in the wastewater treatment plants, which are based on the conventional activated sludge. It has been found that, despite all the operating conditions tested in this study, a large number of organic micropollutants appear to be biologically persistent, the additional removal of a limited number of target micropollutants cannot ensure that the ecotoxicological effects of wastewater have been reduced and that biological wastewater treatment plants have high space requirements and high initial investment costs, making it practically and politically difficult to extend them to other factors

Keywords: micropollutants, conventional activated sludge, activated sludge, operating conditions in activation treatment plants, biodegradation

Keywords:

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Cíle práce	3
3	Literární rešerše	4
3.1	Charakteristika mikropolutantů v odpadních vodách.	4
3.2	Princip čištění odpadních vod v aktivačních čistírnách.....	19
3.3	Vliv podmínek na odstraňování mikropolutantů aktivovaným kalem.....	22
3.3.1	Teplota	22
3.3.2	pH.....	22
3.3.3	Doba zdržení kalu	23
3.3.4	Hydraulický doba zdržení.....	23
3.3.5	Redoxní podmínky.....	24
4	Optimální podmínky pro odstraňování různých skupin mikropolutantů.....	25
4.1.1	Léčiva.....	25
4.1.2	Pesticidy.....	26
4.1.3	Hormony	26
5	Diskuse.....	27
6	Závěr a přínos práce.....	29
7	Přehled literatury a použitých zdrojů.....	31
8	References.....	Error! Bookmark not defined.
8.1	Seznam piktogramů	43
9	Přílohy.....	44
9.1	Popis experimentu.....	44
9.1.1	Cíl experimentu.....	44
9.1.2	Materialy a metody	44
9.1.3	Předúprava a analýzy	51
9.1.4	Výsledky experimentu	52

1 Úvod

Voda je cenným a nepostradatelným zdrojem ekologické aktivity všech živých bytostí. Důležité je množství a její kvalita. Kvalita vody byla v posledních desetiletích ohrožena v důsledku růstu počtu obyvatelstva a průmyslového rozvoje. Zvýšení znečištění životního prostředí ovlivnilo vodní zdroje a v důsledku toho i lidské blaho.

Přítomnost chemických látek v životním prostředí a výsledné znečištění se staly jednou z hlavních hrozeb pro vodní ekosystémy. Organické mikropolutanty jsou nepřetržitě uvolňovány do životního prostředí různými zdroji (městskými, průmyslovými a zemědělskými), zejména prostřednictvím odpadních vod a přírodní vody.

Vznikající kontaminanty, jako nové uznávané třídy environmentálních mikrokontaminantů, se týkají vědecké komunity a společnosti obecně. V posledním desetiletí získávají značnou pozornost díky jejich přítomnosti v životním prostředí a toxikologickým vlastnostem (Evgenidou et al., 2015). I když jsou přítomny v nízkých koncentracích, ekotoxikologické problémy jsou značně zvýšeny (Stülten et al., 2008). Je obtížné určit riziko vyplývající ze znečištění vody, stejně jako vědět, jaké účinky přítomné sloučeniny mají.

Z těchto důvodů Evropská unie aktualizuje své právní předpisy s cílem omezit uvolňování vznikajících kontaminujících látek. Směrnice 2013/39 / EU stanoví nový mechanismus shromažďování údajů o výskytu kontaminantů ve vodním prostředí, a to zejména s ohledem na ty chemikálie, pro které jsou stávající informace nedostatečné pro posouzení rizik. Prováděcí rozhodnutí Komise (EU) 2015/495, které bylo zveřejněno v březnu 2015, obsahuje seznam látek, které mají být sledovány v rámci celé Evropy. Cílem rozhodnutí je shromáždit vysoce kvalitní údaje a podpořit proces stanovení priorit. Seznam sledovaných látek obsahuje 17 sloučenin z různých chemických skupin. Skládá se ze tří sloučenin narušujících endokrinní systém, léčiv (lék proti bolesti a tři antibiotika z rodiny makrolidů), antioxidačního činidla, UV filtru a různých pesticidů (insekticidy zejména neonikotinoidy, herbicidy).

Rovněž se v odpadní vodě zvýšilo množství farmaceutických účinných látek, které představují riziko pro životní prostředí. Zájem o informace o jejich nepříznivých účincích a množství v životním prostředí, zejména ve vodě, roste. Problematika je znepokojující i z toho důvodu, že se hustota obyvatelstva a spotřeba léčiv neustále zvyšuje. Z důvodu reprezentace odlišné biologické odbouratelnosti byla vybrána nejčastěji se vyskytující léčiva

(metoprolol, ibuprofen, sulfamethoxazol, venlafaxin a karbamazepin) z různých terapeutických tříd.

Současné čistírny odpadních vod (ČOV) nejsou speciálně určené k odstraňování těchto látek, proto byly identifikovány jako hlavní zdroj vypouštění mikropolutantů do životního prostředí (Buttiglieri a Knepper, 2008; Chambers et al., 1997). Většina ČOV není určena k odstranění těchto mikropolutantů a limity výpustí nejsou stanovené. V nejbližší době však stanovené budou. Pro překonání problému kontaminantů v odpadních vodách je nutné brát v úvahu pokročilé procesy jejich zpracování. Tyto jsou však finančně náročné na údržbu a provoz. Z těchto důvodů je biodegradace považována za jednu z nejslibnějších technologií díky nízkým nákladům a potenciálu pro úplné odstranění mikropolutantů. K objasnění provozních parametrů ovlivňujících odstranění mikropolutantů v čistírnách odpadních vod je potřebná studie biodegradace mikropolutantů v konvenčních systémech aktivovaného kalu.

2 Cíle práce

Hlavní cíle této práce jsou následující:

1. Charakterizovat mikropolutanty v odpadních vodách.
2. Popsat princip čištění odpadních vod v aktivačních čistírnách.
3. Zhodnotit vliv podmínek na odstraňování mikropolutantů aktivovaným kalem.
4. Určit optimální podmínky pro odstraňování různých skupin mikropolutantů

3 Literární rešerše

3.1 Charakteristika mikropolutantů v odpadních vodách.

Problém širokého výskytu mikropolutantů ve vodním prostředí vyvolal rostoucí zájem vědecké i laické veřejnosti (Carlsson et al., 2006). Přítomnost mikropolutantů v životním prostředí může vyvolat nežádoucí účinky na ekosystémy jako je chronická toxicita, endokrinní narušení a vývoj rezistentních bakterií (Deblonde et al., 2011; Gavrilesco et al., 2015). Akumulace mikropolutantů ve vodě je výsledkem jejich kontinuálního, nekontrolovaného uvolňování a jejich odolnosti vůči degradaci (Cruzeiro et al., 2016; Radović et al., 2015). Voda je klíčovou podmínkou pro přežití a udržování všech ekosystémů a je zdrojem pitné vody, proto by měly být povrchové vody chráněny, a to na základě výsledků monitorovacích programů a zhodnocení rizik pro zdraví člověka a ostatních živočichů (Zhao et al., 2017). Z tohoto důvodu Evropská Unie vytvořila Seznam sledovaných látek, do kterého je zahrnuto 17 níže uvedených mikropolutantů (2015/495 / EU). Zároveň se zvýšily obavy ohledně rostoucího množství farmaceutických účinných látek, které představují riziko pro životní prostředí. Problematika je znepokojující, protože hustota obyvatelstva a spotřeba léčiv stále roste. Z důvodu reprezentace odlišné biologické odbouratelnosti byly vybrány nejčastěji se vyskytující léčiva (metoprolol, ibuprofen, sulfamethoxazol, venlafaxin a karbamazepin) z různých terapeutických tříd.

Od roku 1997, kdy bylo na problém poprvé upozorněno, vzrůstá zájem Evropského parlamentu o sloučeniny narušující endokrinní systém. Podle pracovní definice Evropské komise „Endokrinní disruptor je exogenní látka nebo směs, která mění funkci (funkce) endokrinního systému a následně způsobuje nepříznivé účinky na zdraví v intaktním organismu nebo jeho potomstvu, nebo (sub) populaci“ (COM 1999). Lze rozlišovat dvě třídy endokrinních disruptorů: přírodní hormony a xenobiotické látky. Přírodní hormony jsou přirozeně produkovány lidským a zvířecím tělem nebo rostlinami a zahrnují pohlavní hormony a fytoestrogeny. Druhá třída endokrinních disruptorů zahrnuje, jak synteticky vyrobené hormony, to znamená látky záměrně vyráběné pro provádění stejných funkcí jako přírodní hormony (např. antikoncepce), a umělé chemikálie, jako jsou pesticidy, látky zabraňující hoření a průmyslové čisticí prostředky. Tyto látky pravděpodobně zasahují do endokrinního systému lidí a volně žijících živočichů. (Clara et al., 2004). Bylo zjištěno, že

hormony vyvolávají účinky na endokrinní disrupci v povrchových vodách v koncentracích tak nízkých jako jsou ng/l (Desbrow et al., 1998; Routledge et al., 1998), včetně vzniku vitellogeninu a intersexu u ryb žijících v blízkosti výtoků (Servos et al., 2005).

První tři mikropolutanty ze seznamu sledovaných látek, které jsou předmětem výzkumu v této bakalářské práci, jsou sloučeniny narušující endokrinní systém: Estrone (E1), 17-beta-estradiol (E2) a 17-alfa-ethinyloestradiol (EE2). E1 a E2 patří do třídy přirozených hormonů a jsou to zejména dva hlavní estrogény produkované lidským tělem. Produkují se převážně vaječníky a varlaty, a pak se vylučují močí a stolicí (De Mes et al., 2005). Vývoj, růst a fungování periferních tkání ženských a mužských reprodukčních systémů jsou regulovány estrogény. Tyto hormony hrají klíčovou roli ve správné funkci dělohy, vagíny, vaječníků, mléčné žlázy u žen a varlat, epididymisu a prostaty u mužů. Jsou také klíčové pro kosti, kardiovaskulární systém a centrální nervový systém (Shimada et al. 2001).

Po metabolizaci lidskými játry se estrogény vylučují buď jako glukuronidové nebo sulfonidové konjugáty (Andreolini et al., 1987; Guengerich, 1990). Konjugace zvyšuje jejich rozpustnost ve vodě, podporuje vylučování, ale naopak zvyšuje jejich mobilitu v prostředí (De Mes et al., 2005). Přesto nebyly v předchozích studiích detekovány ve výtocích z ČOV (Belfroid et al., 1999). To by mohlo být způsobeno přítomností β -glukuronidázového enzymu v CAS bakteriích, která vyvolává rychlé štěpení glukuronidové skupiny v odpadních vodách (Ternes et al., 1999a).

Zdá se však, že k jejich dekonjugaci v kanalizačním systému dochází rychle, neboť endokrinní disruptory byly detekovány v čistírnách odpadních vod v jejich volné formě (Johnson a kol., 2000; Belfroid a kol., 1999).

17-alfa-ethinyloestradiol (EE2)

patří do třídy synteticky produkovaných hormonů a používá se hlavně jako perorální antikoncepce (Nie et al., 2009). Až 80% antikoncepční tabletky



Obrázek č. 1:
Nebezpečnost pro zdraví

Obrázek č. 2: Velká
nebezpečnost pro zdraví

Obrázek č. 3:
Nebezpečnost pro
životní prostředí

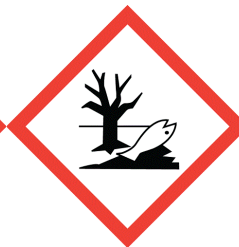
EE2 35 μ g se vylučuje jako nemetabolizovaný konjugát. Předpokládá se, že se jedná pouze o 1% celkového množství vylučovaných estrogenů (de Mes et al., 2005), ale vykazuje vyšší

perzistenci v ČOV než přírodní estrogény (Ternes et al., 1999a). Rovněž je známo, že jeho estrogenní účinnost je vyšší než účinnost E1 a E2 (de Mes et al., 2005).

17-beta-estradiol (E2) je nejdůležitější přírodní endokrinní disruptor: je to lidský pohlavní hormon a steroid, stejně jako hlavní ženský pohlavní hormon. Estradiol hraje klíčovou roli v regulaci ženských reprodukčních cyklů a je zodpovědný za vývoj a udržování reprodukčních tkání žen (Nie et al., 2009). Navíc vykazuje nejvyšší biologickou aktivitu mezi přírodními estrogény (Matsui et al., 2000). Přibližně 400 µg E2 je denně vylučováno lidským tělem (Römbke et al., 1996).



Obrázek č. 4: Velká nebezpečnost pro zdraví



Obrázek č. 5: Nebezpečnost pro životní prostředí

Estrone (E1) je hlavně produkován vaječníky, placentou a tukovou tkání mužů a postmenopauzálních žen (www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov). Estron je méně biologicky aktivní než estradiol (Nie et al., 2009), ale koncentrace v odpadních vodách je několikanásobně vyšší (Suzuki a Maruyama, 2006). Biodegradace estronu je nižší než estradiolu.



Obrázek č. 6: Nebezpečnost pro zdraví



Obrázek č. 7: Velká nebezpečnost pro zdraví

Diklofenak

Diklofenak je široce používaný nesteroidní protizánětlivý lék (Reddy et al. 2013). Má analgetické, protizánětlivé a antipyretické vlastnosti a používá se při akutních i chronických stavech (Harirforoosh et al., 2013). Diklofenak má vedlejší nežádoucí účinky: gastrointestinální obtíže, jako jsou žaludeční vředy, a aterosklerotické komplikace vedoucí k infarktu myokardu a cévní



Obrázek č. 8: Akutní toxicita



Obrázek č. 9: Nebezpečnost pro zdraví

mozkové příhodě. Diklofenak způsobuje tyto potíže v nízkých i vysokých dávkách (MHRA,2010; Sukkar,2015). Navzdory vedlejším účinkům je diklofenak stále jedním z nejpopulárnějších nesteroidních protizánětlivých léků a jeho prodej na celém světě převažuje nad prodejem méně rizikových léků (Pharmaceutical Press,2011).

Diklofenak je v mnoha evropských zemích volně prodejný lék. V důsledku kardiovaskulárních nežádoucích účinků způsobených dlouhodobým užíváním diklofenaku však některé země změnilly svou politiku a přidaly vysoké dávky perorálního diklofenaku do seznamu léků na předpis (EMA, 2003).

Diklofenak má rovněž negativní vliv na životní prostředí. Vylučuje se močí a žlučí většinou jako konjugáty metabolitů diklofenaku a méně než 1% se vylučuje jako nezměněné léčivo. Tím se dostává do vodního prostředí (Vieno et al., 2014; Khetan et al., 2007; Barbosa et al., 2016; Huebner et al., 2015). Diklofenak je těžce biologicky odbouratelný. Odstranění diklofenaku úpravou odpadních vod se pohybuje mezi 0% až 80% (Barbosa et al., 2016; Zhang et al., 2008; Schröde et al., 2016; Petrovic et al., 2009). Proto je detekován ve výtocích z ČOV (Swan et al., 2006), povrchových i podzemních vodách (Petrovic et al., 2009). V minulosti byl v několika evropských zemích detekován diklofenak ve vodovodní vodě kvůli neúspěšnému ošetření vody s cílem odstranit farmaceutické zbytky (Brodin et al., 2014). Diklofenak je relativně rozpustný ve vodě a má nízkou tendenci k absorpci na organické hmoty (Brodin et al., 2014). Diklofenak se nepodařilo úplně odstranit konvenčními metodami. Má zvýšenou perzistenci na pokročilejší ošetření jako je membránový bioreaktor (Brodin et al., 2014), proto se ve struktuře diklofenaku vyskytl chlor.

V Indii se snížila populace supů po konzumaci těl mrtvého skotu, léčeného diklofenakem. U supů se vyvinulo závažné selhání ledvin (Huebner et al., 2015; Yu et al., 2013). Diklofenak může způsobit nedostatek chuti k jídlu a snížit aktivitu u japonských ryb medaka (Mehinto et al., 2010). Dále bylo prokázáno, že koncentrace diklofenaku ve žluči pražmy a plotice je výrazně vyšší než koncentrace diklofenaku zjištěná ve vodě jezera, ve kterém plavaly. Z toho vyplývá, že se může hromadit ve vodních organismech (Barbosa et al., 2016).

2,6-di-terc-butyl-4-methylfenol je syntetický antioxidant, který se používá jako konzervační látka v potravinách, krmivech pro zvířata, živočišných a rostlinných olejích, ropných produktech, kaučuku a plastech (K.N.Thakore, 2014). Přítomnost 2,6-di-terc-butyl-4-methylfenolu v krmivu pro dobytek a následně i v masu může zlepšit jeho oxidační stabilitu, ale zároveň může způsobit problém. Spotřeba potravin obsahujících velké množství 2,6-di-terc-butyl-4-methylfenolu je spojena s nežádoucími lidskými zdravotními problémy, jako je centrilobuární nekróza a krvácení v játrech (Yehye et al., 2015). Na druhou stranu několik studií naznačilo, že pokud se jedná o nízké dávky může mít 2,6-di-terc-butyl-4-methylfenol příznivé účinky na snížení rakoviny u lidí a na ochranu před toxickými sloučeninami vzniklými oxidací mastných kyselin (Botterweck, Verhagen, Goldbohm, Kleinjans, & van den Brandt, 2000; Williams, Iatropoulos, & Whysner, 1999). Nicméně kvůli širokému použití tohoto antioxidantu může být denní příjem vyšší než přijatelný, tj. 0,25 mg/kg tělesné hmotnosti/den. Je tedy nutné hledat alternativu daného antioxidantu (EFSA, 2012).



Obrázek č. 10:
Nebezpečnost pro
životní prostředí

UV filtry jsou látky znečišťující životní prostředí. Nacházejí se v produktech pro osobní péči, především pro ochranu těla před slunečním zářením. Kromě toho se používají v průmyslových výrobcích, jako jsou barvy, pesticidy, plasty nebo textilie, aby se zabránilo fotodegradaci jejich složek (Richardson, 2010, Zenker et al., 2008).

2-ethylhexyl-4-methoxycinamát je jedním z nejčastěji používaných chemických UV filtrů. Byl detekován v neupravených a zpracovaných odpadních vodách (Balmer et al., 2005, Magi et al., 2013), povrchových vodách (Giokas et al., 2005) a v organických aerosolech (Mayol-Bracero et al., 2001). To, že UV filtry mají nízkou rozpustnost ve vodě, vysokou lipofilitu a vysoký koeficient organického uhlíku a vody, znesnadňuje jejich odstranění z čistíren odpadních vod (Bluthgen et al., 2014). Jelikož se UV filtry víc používají přes léto, má koncentrace znečištění vod UV filtry sezonní charakter (Balmer et al., 2005; Ekpeghere et al., 2016; Y. Tashiro, Y. Kameda, 2013). Ve vodním prostředí byla bioakumulace zjištěna v trofické



Obrázek č. 11:
Nebezpečnost pro zdraví

síti zahrnující ryby a ptáky (Fent et al., 2010). Kromě toho by předpokládaná endokrinní aktivita mohla představovat potenciální riziko pro lidské zdraví (Schlumpf et al., 2008).

Makrolidová antibiotika

Makrolidová antibiotika, včetně tří ze seznamu sledovaných látek: erythromycin, klarithromycin, azithromycin, jsou považována za škodlivá pro životní prostředí, a to i při nízkých koncentracích (Xekoukoulotakis et al., 2010). Je to skupina antibakteriálních antibiotik, která jsou často používána v humánní a veterinární medicíně pro léčbu a prevenci bakteriálních infekcí (Xekoukoulotakis et al., 2010; Lange et al., 2006). Jsou účinná proti grampozitivním kokům, kromě enterokoků, proti některým gramnegativním bakteriím a proti atypickým patogenům (Kano et al., 2010).

Makrolidy mají podobné spektrum účinku jako peniciliny a jsou používány při léčbě pacientů s intolerancí penicilinu. Mají relativně mírný profil vedlejších účinků.

Environmentální obavy, týkající se vlivu makrolidů na životní prostředí, jsou zaměřeny především na neustále rostoucí antimikrobiální rezistence. Antibiotika se nejčastěji dostávají do kanalizačního systému tím, že jsou vylučována močí a exkrementy, dále jejich likvidací na toaletě, odtokem ze zemědělských zařízení a v nemocničním odpadu. V odpadních vodách USA byly makrolidy detekovány při velmi vysokých koncentracích (až 1,5 µg/l) (Le-Minh et al., 2010).

Hlavním problémem v odstranění makrolidových antibiotik z odpadních vod je to, že konvenční čistírny odpadních vod je nedokáží zcela odstranit. Tím vzniká problém s výskytem těchto látek v ošetřených odpadních vodách, povrchových a podzemních vodách (Xekoukoulotakis, et al., 2010). Přesto sekundární čištění odpadních vod aktivovaným kalem je úspěšnější (Lange et al., 2006; Le-Minh et al., 2010). Existují obavy že Makrolidová antibiotika v odpadních vodách mohou přispět ke zvýšení antimikrobiální rezistence. Současně studie prokázaly, že klarithromycin a erythromycin mají zvýšenou toxicitu, což způsobuje inhibici růstu řasám a dalším vodním fotoautotrofům (Amaryllis et al., 2016).

Erytromycin byl odvozen od *Streptomyces erythraeus* v roce 1952 (Brayfield, Martindale, 2014). Používá se při léčbě nekomplikované genitální chlamydiové infekce a při léčbě akutní nespecifické uretritidy (Joint Formulary Committee., 2016). Makrolidy mají relativně mírný



Obrázek č. 12:
Nebezpečnost
pro zdraví

Obrázek č. 13:
Velká nebezpečnost pro
zdraví

profil vedlejších účinků, nicméně bylo zjištěno, že erythromycin má zvýšenou prokinetickou aktivitu, což znamená, že způsobuje gastrointestinální vedlejší účinky častěji než ostatní makrolidy. Tento nežádoucí účinek je však důležitý pouze u pacientů se srdečním onemocněním nebo jinými relevantními komorbiditami (Rubinstein, 2001; Abu-Gharbieh et al., 2004; Albert, Schuller, 2014).

Pouze 2% až 5% perorálně podaného erythromycinu se vylučuje v aktivní formě v moči; 12% až 15% po intravenózní infuzi. Antibiotikum se koncentruje v játrech a vylučuje se do žluči (Hardman et al., 2006).

Klarithromycin je syntetické makrolidové antibiotikum odvozené od erythromycinu (Brayfield, Martindale, 2014). Klarithromycin má relativně zvýšenou aktivitu, a to jak ve srovnání s erythromycinem tak i s azithromycinem. Používá se pro širokou škálu mírných až středně velkých bakteriálních infekcí (Joint Formulary Committee., 2016). Vylučuje se močí a stolicí v nezměněné formě a jako metabolit. Ve specifických případech byl klarithromycin detekován ve výtocích po celém světě v koncentracích v rozmezí od 12 do 536 ng/l (Watanabe et al., 2016; Baumann et al., 2015; Liu et al., 2015).



Obrázek č. 14:
Nebezpečnost pro zdraví

Azithromycin

Je napůl syntetické antibiotikum odvozené od erythromycinu (Brayfield, Martindale, 2014). Narozdíl od většiny makrolidů, které mají relativně podobné spektrum aktivity, má



Obrázek č. 15:
Nebezpečnost
pro zdraví



Obrázek č. 16: Velká
nebezpečnost
pro zdraví



Obrázek č. 17:
Nebezpečnost pro
životní prostředí

azithromycin sníženou aktivitu vůči gram pozitivním mikroorganismům a zvýšenou aktivitu vůči gram negativním, včetně Haemophilus influenza, (Joint Formulary Committee., 2016). Používá se při léčbě nekomplikované genitální chlamydiové infekce a při léčbě akutní nespecifické uretritidy (Joint Formulary Committee., 2016).

Methiokarb je moluskocid s neurotoxickým účinkem

(Zhang, Lee, 2006; Plácido et al., 2013). Používá se také jako insekticid a odpuzovač ptáků při aplikaci na semena rýže a ovocných plodin (Plácido et al., 2013; TOXNET, 2011). Patří mezi karbamátové pesticidy, způsobuje nervosvalovou paralýzu a je považován za karcinogen (vede k výskytu



Obrázek č. 18:
Akutní toxicita



Obrázek č. 19:
Nebezpečnost pro
životní prostředí

rakovinných nádorů) a mutagen (zvyšuje pravděpodobnost mutace) (Plese et al., 2005; Tange et al., 2016). Karbamátové pesticidy jsou používány po celém světě hlavně proto, že jsou snadno degradovatelné. Degradáty methiokarbů zahrnují methiokarb fenol, methiokarb sulfoxid fenol a methiokarb sulfon fenol, methiokarb sulfoxid, methiokarb sulfon (Tian et al., 2010). Bylo však zjištěno že methiokarb sulfon má stejnou toxicitu (Plácido et al., 2013) a methiokarb sulfoxid je toxičtější než methiokarb (Tian et al., 2010).

Methiokarb je mírně perzistentní a relativně imobilní v půdě, proto se považuje za nemožné, aby se dostal do podzemních vod (USEPA; 1994). Přesto byl detekován v podzemních vodách Ameriky, Austrálie, Mexika a Španělska od 0,03 do 5,4 ug/L (Tian et al., 2010).

Neonikotinoidy jsou neuroaktivní insekticidy chemicky podobné nikotinu. Jsou nejrozšířenějšími insekticidy na světě, protože jsou méně toxické než starší insekticidy.

Ve srovnání s organofosfátovými a karbamátovými insekticidy způsobují neonikotinoidy nižší toxicitu u ptáků a savců než u hmyzu. Některé produkty rozkladu jsou pro hmyz také toxické (Tomizawa, 2005).

Masový úhyn medonosných včel ve Francii v roce 1999 a hlavně v Německu v roce 2008 upoutal pozornost vědců, kteří během zkoumání zjistili, že na vině byly neonekotinoidy (Zeng et al., 2013). Některá následující laboratorní a terénní studia prokázala, že neonikotinoidy vážně ohrožují včely medonosné a další opylovače. Z tohoto důvodu Evropská unie je připravena zakázat používání určitých neonikotinoidů.

Ve vodních tocích se vyskytují jen zřídka. Jedná se o krátké, ale intenzivní události, jako jsou odtok dešťové vody nebo úlet postřikové kapaliny během aplikace. V této době se mohou vyskytovat v koncentracích vyšších než jsou referenční hodnoty. Experimentálně bylo prokázáno, že neonikotinoidy krátkým, ale intenzivním působením, nepříznivě účinkují na necílové vodní organismy. Byly zaznamenány poruchy rozvoje a přežití. (Kunze et al; 2015).

Imidakloprid je nejrozšířenější insekticid na světě. Do životního prostředí se může uvolňovat různými způsoby. V případě, že se uvolní do půdy, bude mít střední až nízkou mobilitu. V případě uvolnění do vody se předpokládá, že imidakloprid se adsorbuje na

suspendované pevné látky a sedimenty. Potenciál pro biokoncentraci ve

vodních organizmech je nízký. Imidakloprid je fotodegradován ve vodě a půdě, to znamená, že je náchylný k přímé fotolýze slunečním zářením. O biodegradaci imidaklopridu nejsou známá data (TOXNET, 2016).



Obrázek č. 20:
Nebezpečnost pro zdraví



Obrázek č. 21:
Nebezpečnost pro
životní prostředí

Thiacloprid je xenobiotik, environmentalní kontaminant a neonikotinoidní insekticid (ChEBI, 2015). Používá se k hubení hmyzu škodlivého přímo jako přenašeče chorob (žravý a savý hmyz) nebo nepřímo jako škůdce textilu, plodin a potravinářských výrobků (Crop Protection Handbook 2004). Pokud se thiacloprid uvolní do půdy, očekává se, že bude mít mírnou mobilitu. Pokud se uvolní do vody, předpokládá se, že se thiacloprid adsorbuje na suspendované pevné látky a sediment. K biokoncentraci ve vodních organizmech je nízký potenciál.



Obrázek č. 22: Akutní toxicita



Obrázek č. 23: Velká nebezpečnost pro zdraví



Obrázek č. 24: Nebezpečnost pro zdraví



Obrázek č. 25: Nebezpečnost pro životní prostředí

Thiamethoxam, je nitro-substituovaný neonicotinoid, jeden z nejpoužívanějších insekticidů na světě, jako postřik plodin a mořidla semen (Sluijs et al., 2013; Nauen et al., 2003). Nedávné studie ukázaly subletální účinky dokonce nízkých dávek thiamethoxamu během letů včel (Henty et al., 2012). Thiamethoxam je jedním z nejpoužívanějších pesticidů na plodinách přitahujících včely medonosné (jako řepka olejná (Nauen et al., 2003)).



Obrázek č. 26: Nebezpečnost pro zdraví



Obrázek č. 27: Nebezpečnost pro životní prostředí

Klothianidin je hlavním metabolitem thiamethoxamu, konvertuje se v rostlinách a hmyzu (Nauen et al., 2003). Klothianidin je komerčně dostupný, a je údajně méně toxický než thiamethoxam (Benzidane et al., 2010).



Obrázek č. 28: Nebezpečnost pro zdraví



Obrázek č. 29: Nebezpečnost pro životní prostředí

Acetamiprid, chlorpyridinylový neonikotinoid, je považován EPA (U.S. Environmental Protection Agency) za výhodnou volbu pro kontrolu škůdců rezistentních vůči organofosforovým, urethanovým a syntetickým pyrethroidním pesticidům a důležitou náhradu organofosforových pesticidů (EPA 2002). Acetamiprid se široce používá v ochraně plodin díky širokému insekticidnímu spektru a relativně nízké akutní a chronické toxicitě pro savce (Fitzgerald, 2004; Yao et al., 2006). Přestože poločas rozpadu acetamipridu v poli je 2,8-14 dní (Singh a Kumar, 2008), je riziko znečištění okolí, hlavně ve vodě, stále přítomné (Seccia et al., 2005). Byl prokázán nepříznivý vliv na pracovníky ve sklenících postřikujících acetamiprid (Marín et al., 2004), půdní mikroorganismy (Yao et al., 2006) a užitečný hmyz (Fitzgerald, 2004). Rezidua acetamipridu v plodinách jsou sledovaná vzhledem k jejich potenciální toxicitě pro člověka (Pramanik et al., 2006; Sanyal, 2008).



Obrázek č. 30:
Nebezpečnost pro zdraví

Oxadiazon je selektivní preemergentní herbicid, patřící do chemické třídy oxadiazolů. Používá se převážně v pěstování rýže proti mono a dvouděložným plevelům (Hoque et al., 2007, Ahmed et al., 2008). Je široce používaným herbicidem v Evropě, USA a v Austrálii. Je charakteristický nízkou akutní toxicitou (Von Burg, 1994) a dlouhou perzistencí v půdě (Ambrosi et al., 1977; Barrett a Lavy, 1984). Oxadiazon má nepříznivé účinky na reprodukční zdraví a na endokrinní funkce indukci aktivity aromatázy (Laville et al., 2006) a aktivací receptoru X pro těhotné (Lemaire et al., 2006). Může indukovat rakovinu jater (Kuwata et al., 2016; Richert et al., 1996). Po použití se herbicid dostává do půdy a potom do povrchových a podzemních vod.



Obrázek č. 31:
Nebezpečnost pro
životní prostředí

Triallát je selektivní herbicid určený pro kontrolu plevelů (NCBI, 1994). Je slabě rozpustný ve vodě (jenom 4mg/l) (MacBean, 2008-2010). Studií na zvířatech bylo prokázáno, že triallat způsobuje dráždění očí a



Obrázek č. 32: Nebezpečnost pro zdraví



Obrázek č. 33: Velká nebezpečnost pro zdraví kůže



Obrázek č. 34: Nebezpečnost pro životní prostředí

(Zhavoronkov et al., 1972), snížení fertility, vyvolává krvácení, degenerativní nekrotické změny v játrech, ledvinách a reprodukčních orgánech (Zhavoronkov et al., 1973), vyvolává deprese, anorexii, slinění, slabosti, křeče a parézy (Humphreys, 1988). Statické testy akutní toxicity naznačily, že triallát byl velmi toxický pro vodní bezobratlé (Johnson, 1986).

Ibuprofen je nesteroidním protizánětlivým léčivem a používá se jako analgetikum, antipyretikum a jako protizánětlivý přípravek pro zmírnění projevů artritidy, revmatických poruch a horečky



Obrázek č. 35: Nebezpečnost pro zdraví



Obrázek č. 36: Velká nebezpečnost pro zdraví



Obrázek č. 37: Nebezpečnost pro životní prostředí

(Hayashi et al., 2008). Je zařazen do „Seznamu základních léků“ Světové zdravotnické organizace. Používá se v celém světě. Po použití se uvolňuje močí a stolicí a tak se dostává do odpadních vod. Byly hlášeny vysoké koncentrace Ibuprofenu v odpadních vodách (až 84 µg/l) (Brun et al., 2006, Gómez et al., 2007) a byl detekován v povrchových vodách (Kasprzyk-Hordern et al., 2008; Kim et al., 2007). Z tohoto důvodu jsou odpadní vody zřejmým zdrojem Ibuprofenu ve vodním prostředí. Vzhledem k aktivní povaze Ibuprofenu, širokému výskytu ve vodním prostředí a jeho neúmyslnému vypouštění do ekosystému, rostou obavy o jeho dopadech na necílové druhy.

Metoprolol je beta-blokátor široce používaný pro léčbu anginy pectoris, hypertenze, arytmie, infarktu, hypertyreózy a dalších příbuzných onemocnění (Liu et al., 2006.) Patří mezi 20 nejčastěji se vyskytujících léčiv v evropských odpadních vodách a povrchových vodách (Hughes et al., 2013; Küster et al., 2010),. Příčinou toho je rozsáhle použití a neúplný metabolismus (Gros et al., 2010). Metoprolol byl detekován v odpadních vodách s hodnotami v rozmezí 160 až 2000 ng/l (Rubirola et al., 2014). Má vysokou mobilitu v životním prostředí a má velkou odolnost vůči biologickému rozkladu (Rivas et al., 2010). I když údaje o ekotoxicitě nejsou kompletní, je známo že i při nízkých koncentracích beta-blokátory mohou ovlivnit vodní organismy (Piram et al., 2008). Otrava beta-blokátory má kardiovaskulární a neurologické následky (Unverir et al., 2007).



Obrázek č. 38:
Nebezpečnost pro zdraví

Sulfamethoxazole je jeden z nejčastěji detekovaných antibiotik. Má vysokou rychlost vylučování, vysokou rozpustnost a perzistence v životním prostředí (García-Galán et al., 2011); Do přírodního prostředí, kde koncentrace dosahovaly až 211 µg/l (Zhao et al., 2015a), sulfamethoxazol se



Obrázek č. 39: Nebezpečnost pro zdraví
Obrázek č. 40: Velká nebezpečnost pro zdraví

dostává hlavně z odpadních vod. Důvodem k tomu je jeho polarita a antibakteriální povaha, kvůli čemu nemůže být snadno adsorbován nebo biologicky odbourán aktivním kalem. (Rosal et al., 2010; Clara et al., 2015; Gonzáles et al., 2007; Michael et al., 2013). Ve vodním prostředí sulfamethoxazole může ovlivnit necílové druhy. Taky je známo že sulfamethoxazol byl detekován v pitné vodě 12 ng/l (Padhye et al., 2013) To může zvýšit riziko vzniku rezistence vůči antibiotikům u lidí v důsledku nepřetržitého účinku malého množství antibiotik (Hu et al., 2011; Dirany et al., 2012)

Venlafaxine je antidepresivum, které působí jako inhibitor zpětného vychytávání serotonin-norepinefrin (García-Galán et al., 2016a). Venlafaxin se široce používá k léčbě deprese, fibromyalgie, generalizované



Obrázek č. 41: Nebezpečnost pro zdraví

Obrázek č. 42: Velká nebezpečnost pro zdraví

Obrázek č. 43: Nebezpečnost pro životní prostředí

úzkostné poruchy, v menší míře jako profylaxe migrény a diabetické neuropatie (Edvardsson, 2015). Koncentrace venlafaxinu u nemocničního výtoku dosahovala až 1914ng/l (Santos et al., 2013), u odpadních vod až 2190ng/l (Schultz a Furlong, 2008). Eliminace venlafaxinu konvenčními úpravami ČOV je považována za neefektivní a proto se vyskytuje v povrchových vodách až 45,9ng/l (Lajeunesse et al., 2008). Experimentálním způsobem bylo prokázáno, že venlafaxin způsobuje pokles koncentrací serotoninu v mozku, což vysvětluje změny chování (Bisesi et al., 2014) a u měkkýšů a korýšů způsobuje uvolnění nohy (Fong a Molnar, 2013), což je potenciálně subletální účinek, který by mohl vést k přemístění cílových organismů do nepříznivých stanovišť.

Karbamazepin je z léčivem pro léčbu různých psychiatrických poruch, jako je psychomotorická epilepsie a trigeminální neuralgie (Daghrir et al. 2013; Mohapatra et al. 2014a). Celosvětová spotřeba karbamazepinu se odhaduje na 1 014 tun ročně (Zhang et al. 2008). Přibližně 50% toho množství ve formě nezměnné látky a jeho



Obrázek č. 44: Nebezpečnost pro zdraví

Obrázek č. 45: Velká nebezpečnost pro zdraví

metabolitů bylo vylučováno močí a stolicí a uvolňováno do vlivů komunálních čistíren odpadních vod (Lienert et al., 2007). Z toho důvodu že karbamazepin je vysoce odolný vůči degradaci v ČOV, velká část karbamazepinu přežila procesy čištění odpadních vod a vstoupila do okolních vodních systémů (Ternes, 1998). Karbamazepin byl detekován v odpadních vodách v koncentracích až 6,3 µg/l (Ternes, 1998), povrchových vodách v koncentracích až 2,1 µg/l (Zhang et al., 2007), podzemních vod v koncentracích až 0,41µg/l (Ternes et al., 2007) a dokonce i v pitné vodě v koncentracích až 0,26 µg/l (Jones et al., 2005, Guo a Krasner, 2009). V literatuře data o toxicitě karbamazepinu chybí ale je

známo, že perzistence karbamazepinu v životním prostředí může způsobit potenciální poškození jater pstruha duhového a imunitního systému mušlí v přírodních ekosystémech (Ferrari et al., 2003).

3.2 Princip čištění odpadních vod v aktivačních čistírnách

Aktivovaný kal je biomasa produkovaná v odpadních vodách růstem organismů v aeračních nádržích za přítomnosti rozpuštěného kyslíku (Buttiglieri a Knepper, 2008) Nazývá se „aktivovaný“ proto, že obsahuje velké množství bakterií, plísní a prvoků. Od primárního kalu se liší tím, že obsahuje mnoho živých organismů, které se mohou žít rozpuštěnými organickými látkami obsaženými v odpadní vodě (Buttiglieri a Knepper, 2008; Bhargava, 2016).

Ošetření odpadních vod aktivovaným kalem je vhodné pro komunální vody a technické vody z celulózového, papírenského, ropného, textilního průmyslu atd. (Bhargava, 2016).

Linka na úpravu vody se obvykle skládá z následujících částí:

- Mechanické části předběžné úpravy: hrubá česla, jemná česla, lapák šterku, lapák písku a lapák tuků.
- Usazovací nádrže pro sedimentaci primárního kalu.

Dále následuje biologická úprava čištění odpadních vod aktivovaným kalem a skládá se ze vzájemně provázaných složek:

- Aktivační nádrž je nádrž sloužící k provzdušňování a míchání kalu, proto je označována též jako provzdušňovací. V této nádrži se aktivovaný kal smíchá s odpadní vodou. Tato směsná kapalina se míchá a provzdušňuje, protože biomasa potřebuje kyslík pro svůj život. Po dobu svého života spotřebovává rozpuštěné organické látky, a to k produkci nových buněk. Tím dochází k odstraňování nebo snižování množství patogenů ve vodě. Bez odstranění těchto složek budou přijímací vody znečištěné a eutrofizované. V této části ČOV se aerobním bakteriím daří nejvíce, rychle se množí a rostou s dostatečným množstvím potravy a kyslíku..

- Dosazovací nádrž neboli odkalovač je nádrž, kde se pevné látky usazují na dně a jsou oddělovány od zpracované odpadní vody. Po určité retenční době je část usazeného kalu čerpána zpět do aktivační nádrže, kde je smíchána s další příchozí odpadní vodou. Přebytný kal je odstraněn ze systému, aby se zachovala koncentrace kalu a požadovaný retenční čas pevných látek pro účinné organické odstranění. Odstraněné kaly se dále využívají, resp. zpracovávají obvykle v zemědělství, ve spalovnách, případně se ukládají na skládky. Některé členské státy EU, konkrétně Belgie-Valonsko, Dánsko, Španělsko,

Francie, Irsko, Spojené království a Maďarsko, uplatňují v zemědělství 50% nebo více kalu (86/278/EHS a zpráva {SEK (2006) 972}).

V případě potřeby lze do procesu čištění zahrnout i následující úpravy:

- Terciální úpravy (odstaňování fosfátů).
- Filtrace, chemická oxidace, adsorpce na aktivním uhlí atd.
- Chlorace, ošetření UV zářením nebo kyselinou peroxyoctovou

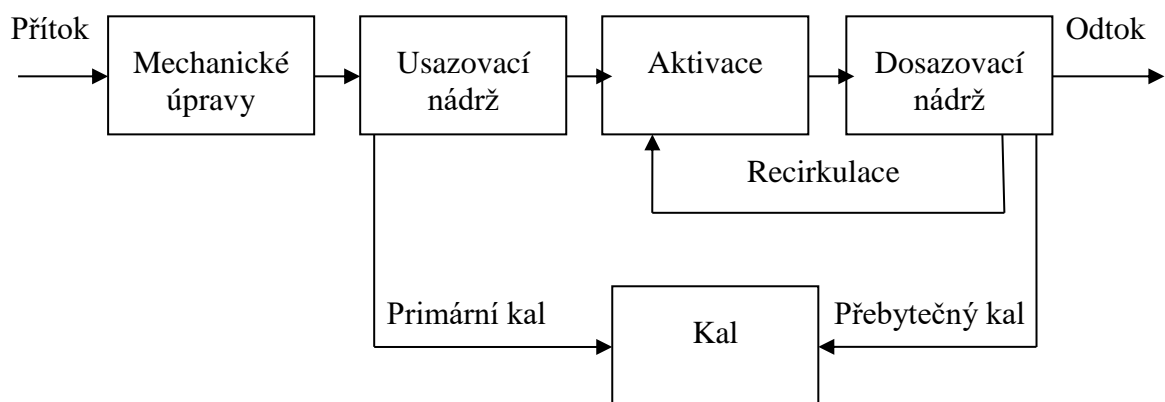


Schéma č.1, Linka úpravy vody

Během ošetření aktivovaným kalem jsou 3 hlavní cesty degradace:

- mikrobiální procesy (metabolická nebo ko-metabolická biodegradace),
- sorpce na kalových vločkách (zejména pro hydrofobní sloučeniny)
- těkavost (zejména během provzdušňování)

V aktivačních čistírnách jsou měřené následující parametry (Buttiglieri a Knepper, 2008)

-fyzikální parametry (pH, rozpuštěný kyslík a teplota) ovlivňují biologickou aktivitu biomasy. V závislosti na specifických charakteristikách a potřebách jsou tyto parametry optimalizovány. Extrémní podmínky pH snižuje aktivitu nebo škodí bakteriím. Nižší teplota snižuje kinetiku odstraňování. Rozpuštěný kyslík musí být přítomný v provzdušňovaných nádržích (více než 1,5-2mg/l)

-hydraulická doba zdržení je měřítkem průměrné doby, po kterou zůstane rozpustná sloučenina v reaktoru. Hydraulická doba zdržení má být vybrána pro optimalizace výkonu procesu. Parametry pro její stanovení jsou: dostatečná doba kontaktu v reaktorech a ne příliš velký objem odpadních vod.

-doba zdržení kalu je měřítkem doby, po kterou kal zůstane v úpravně vody. Ovlivňuje celkovou koncentraci suspendovaných pevných látek při aktivačním procesu.

-koncentrace suspendovaných pevných látek označuje množství pevných látek suspendovaných ve vodě

-koncentrace těkavých suspendovaných pevných látek označuje množství těkavých sloučenin a obvykle souvisí s obsahem biomasy. Podle tohoto parametru se sleduje růst biomasy v aktivačních čistírnách.

-biochemická spotřeba kyslíku a chemická spotřeba kyslíku udávají obsah organické hmoty a biologickou odbouratelnost odpadních vod. Čím vyšší je poměr biochemická spotřeba kyslíku / chemická spotřeba kyslíku tím snadnější je biologická odbouratelnost odpadní vody.

-obsah dusíku a fosforu. Je třeba vzít v úvahu celkový obsah dusíku, jakož i obsah dusičnanů a amoniaku při navrhování správně provzdušňované a anoxické fáze v biologické části. Fosfor musí být kontrolován pro snížení eutrofizace přijímacích vod.

-patogeny. Ve vypouštěné vodě musí být zkontrolován obsah patogenů pro případ opětovného použití vody.

3.3 Vliv podmínek na odstraňování mikropolutantů aktivovaným kalem.

Biodegradace mikropolutantů je mnohostranný proces, ovlivněný biotickými a abiotickými faktory jako jsou teplota, pH, doba zdržení kalu, hydraulická doba zdržení, obsah kyslíku, fyzikálně-chemické vlastnosti mikropolutantů a jejich molekulární struktura (Han Tran et al., 2013). Optimalizací těchto faktorů jsme schopni ovlivnit biologickou odbouratelnost pro určité kontaminanty.

V literatuře jsou uvedené dost odlišné hodnoty pro odstranění stejných mikropolutantů. To je zčásti způsobeno tím, že experimenty nebo ošetření aktivovaným kalem v čistírnách odpadních vod se provádějí za různých podmínek.

3.3.1 Teplota

Kolísání teploty je ovlivněno sezónními a denními výkyvy. Obecně platí že větší nádrž má menší teplotní kolísání. Jelikož v aktivovaném kalu jsou různé mikroorganismy jejich reakce na kolísání teplot jsou odlišné. Zároveň každý druh účinkuje na různé kontaminanty a úpravou teploty můžeme způsobit rychlejší nebo pomalejší biodegradaci určitých mikropolutantů. Potvrzení tomu je uvedeno v literatuře: odstranění léčiv v létě bylo vyšší než v zimě (31% v létě a 0% v zimě) při průměrných teplotách 18,6 ° C a 9,7 ° C (Buttiglieri a Knepper, 2008). Teplotní rozdíl mezi 16° C a 26° C neovlivňuje odstranění estradiolu (E2) nebo ethinylestradiolu (EE2) (Suarez et al., 2005). Není žádný rozdíl mezi E1 a E2 pod 10° C a 20° C. (Gabet-Giraud et al., 2010). Obecně se dá říct že většina hydrofobních mikropolutantů stabilně biodegraduje v teplotním rozmezí od 10° C do 35° C (Hai et al., 2011). Teplota nad 35° C poškozuje bakteriální enzymy, které štěpí benzenový kruh, což je klíčový krok v procesu biologického rozkladu většiny fenolických mikropolutantů (Lan et al., 2011). Taky teplota může ovlivnit rozpustnost kontaminantů ve vodní fázi.

3.3.2 pH

Fyziologie mikrobů a rozpustnost kontaminantů ve vodě jsou ovlivněné pH vodního prostředí. Extrémní hodnoty pH smíšené kapaliny (kyselé prostředí: nižší než 3 nebo

zásadité: vyšší než 9), jakož i náhlé změny pH smíšené kapaliny mohou inhibovat mikrobiální růst a následně zpomalit nebo zastavit biodegradace mikropolutantů..

Stejně jak změnou teploty, tak i pomocí změny pH je možné ovlivnit strukturu mikrobiálních komunit zapojených do biodegradace. Při pH 4,5 se snižuje růst bakterií a plisní a zvyšuje se růst hub(Bothe et al., 2000.)

Pro odstranění kyselých léčiv je vhodnější nízké pH: ibuprofen byl odstraněn na >90% při hodnotě pH < 6 (Urase et al., 2005.). Pro neutrální kontaminanty(např. Karbamazepin) hodnota pH není relevantní (Urase et al., 2005.)

3.3.3 Doba zdržení kalu

Doba zdržení kalu, neboli věk kalu, udává průměrnou dobu setrvání mikroorganismů v reaktoru a souvisí s rychlostí růstu mikroorganismů. Delší doba zdržení kalu zvyšuje mikrobiální diverzitu a umožňuje vývoj pomalu rostoucích bakterií, které produkují odpovídající enzymy pro biologickou degradaci (Clara et al., 2005)V důsledku větší mikrobiální diverzity se zvyšuje eliminace velkého množství mikropolutantů a zvyšuje se odstranění organické hmoty a živin(Clara et al., 2005) Ještě jednou výhodou delší doby zdržení kalu je to že mikroorganismy mají dostatek času aby vyvinuly odpovídající enzymy pro biodegradaci určité sloučeniny(Han Tran et al., 2013.)

Nicméně výsledek zvýšení doby zdržení kalu není přímočarý a může se výrazně lišit v závislosti na testovaných sloučeninách (Joss et al., 2005.)

3.3.4 Hydraulická doba zdržení

Hydraulický retenční čas odpovídá střední době zdržení kapalné fáze v reaktoru. Degradace sloučeniny s vysokými rychlostními konstantami biologické degradace a nízkými sorpčními schopnosti je víc ovlivněná hydraulickým retenčním časem, zatím co degradace jiných sloučenin je více ovlivňována dobou zdržení kalu. Je známo, že hydraulická doba zdržení neovlivňuje sloučeniny s vysokým poločasem rozpadu, zatím co pro sloučeniny se středním poločasem rozpadu (10-20 dnů) hraje významnou roli (Gros et al., 2010).

3.3.5 Redoxní podmínky

Redoxní podmínky (aerobní / anaerobní podmínky) silně ovlivňují stupeň a cestu biotransformace mikropolutantů. Při srovnání aerobního a anoxického odstranění mikropolutantů bylo zjištěno, že většina sloučenin byla účinně odstraněna za aerobních podmínek, zatímco jiné byly odstraněny pouze za anoxických podmínek (Burke et al. 2014.) Taky některé mikropolutanty (např. karbamazepin, sulfamethoxazole) nebyly ovlivněné redoxní podmínkou a vykazovaly vysokou odolnost vůči biologické transformaci. (Suarez et al., 2010.) Provoz biologických reaktorů při různých redoxních podmínkách vede ke zvýšené mikrobiální diverzitě a širšímu spektru enzymů, což zvyšuje biotransformaci mikropolutantů (Suarez et al. 2012)

4 Optimální podmínky pro odstraňování různých skupin mikropolutantů

Odstranění mikropolutantů v čistírně odpadních vod se systémem aktivního kalu závisí na mnoha faktorech: chemické a biologické perzistenci jednotlivých sloučenin, jejich sorpčním chování, odpařování vodními párami a na podmínkách při čištění odpadních vod (teplota, pH, doba zdržení kalu a hydraulická doba zdržení, redoxní podmínky atd.)

4.1.1 Léčiva

Proces sorpce nemá u většiny farmaceutických produktů velký význam kvůli jejich vysoké polaritě. Rozhodujícím procesem odstranění léčiv je jejich transformace nebo mineralizace mikroorganismy (Buttiglieri a Knepper, 2008).

Nejdůležitější způsob odstraňování léčiv z rozpuštěné fáze, je aerobní a anaerobní biologická degradace se zvýšenou dobou zdržení kalu a hydraulickou dobou zdržení. Například diklofenak byl významně biodegradován v případě, že retenční doba kalu byla alespoň 8 dní (Nikolau et al., 2007). Antibiotika jsou odstraněna ze systémů odpadních vod kometabolickou biologickou degradací při době zdržení kalu > 30 dnů. Pro léčiva je vyšší účinnost odstranění pozorována při době zdržení kalu 20 dnů (De la Torre et al., 2015).

Byl proveden experiment, při kterém byla hydraulická doba zdržení stanovena na 12 hodin a doba zdržení kalu jenom 3 hodiny. Ibuprofen degradoval na více než 75%, avšak karbamazepin a metoprolol nebyly odstraněny vůbec. (Radjenovic et al., 2007).

Dle experimentů Kosjkem et al bylo stanoveno, že při teplotě 10 °C a době zdržení kalu 10 dní se významně sníží koncentrace některých sloučenin (zejména ibuprofen, diklofenak, karbamazepin). Navíc tato hodnota odpovídá v konstrukčních pokynech doporučenému minimálnímu věku kalu na odstraňování dusíku. Tato doporučená účinnost úpravy odpovídá normám pro aktivační čistírny v citlivých oblastech (91/271 / EEC).

Odstranění některých batablokátorů je silně závislé na hydraulické době zdržení (Maurer et al., 2007). Diklofenak byl odstraněn přibližně na 70% při dlouhém hydraulickém retenčním čase (13 dní), zatímco při nižším hydraulickém retenčním čase (1,2 dne) bylo odstranění zanedbatelné (Clara et al., 2005).

4.1.2 Pesticidy

Většina publikací o dopadu pesticidů a jejich odstranění se týká laboratorních zkoušek, protože společnosti dodávající vodu skoro nikdy nezveřejnily příslušné údaje. Z tohoto důvodu nemohou laboratorní zkoušky reprodukovat praktické podmínky (Buttiglieri a Knepper, 2008).

Odstranění hydrofobních sloučenin sorpcí se může zvýšit ve srovnání s biodegradací v případě, že doba zdržení v aktivační čistírně je příliš krátká nebo je vysoká úroveň nutrientu. Pokud je úroveň nutrientu vysoká, biodegradace se sníží, protože mikroorganismy mají snadněji přístupnou alternativu (Meakins et. al., 1994). Na méně hydrofobní sloučeniny nemá sorpce skoro vliv (Katsoyiannis et al., 2004.) Z předchozích studií vyplývá, že aktivační čistírny nejsou účinné při odstraňování pesticidů z odpadních vod (Buttiglieri a Knepper, 2008). Nicméně v laboratorních podmínkách se ukázalo, že některé herbicidy (např. mekoprop) však jsou biologicky rozložitelné (téměř 100%), a to za podmínky dlouhé adaptační doby aktivovaného kalu, což není dosažitelné v reálných podmínkách (Nitschke et. al., 1999, Mangat, Elefsiniotis, 1999).

4.1.3 Hormony

Odstranění následujících hormonů 17-alfa-ethinylestradiolu, 17-beta-estradiolu a estronu je vyšší za aerobních podmínek než za anaerobních (Zhang et al. 2015; Joss et al., 2004) a není závislé na teplotě (Alvarino et al., 2018). Významný vliv má doba zdržení kalu na eliminaci lipofilních sloučenin (např. estrogeny). Kritická doba zdržení kalu pro přírodní estrogeny je 10 dní (Clara et al., 2005). Při době zdržení kalu nad 20 dní se odstranění 17-alfa-ethinylestradiolu zvýšilo o 11% (Suárez et al., 2012). Přírodní hormony 17-beta-estradiol a estron jsou snadněji degradovatelné než 17-alfa-ethinylestradiol. Mezi odstraněním 17-alfa-ethinylestradiolu a nitrifikací je závislost (Yi a Harper , 2007.) Nejdříve se štěpí aromatický kruh a potom 17-alfa-ethinylestradiol oxiduje na estron.

5 Diskuse

Po přijetí vodní rámcové směrnice o vodách 2000/60/ES, ve které byla definována strategie proti znečištění vody, se pozornost vědecké společnosti obrátila k mikropolutantům. Od té doby až po současnost přetrvává studium těchto kontaminantů, i když se výzkumné trendy mění:

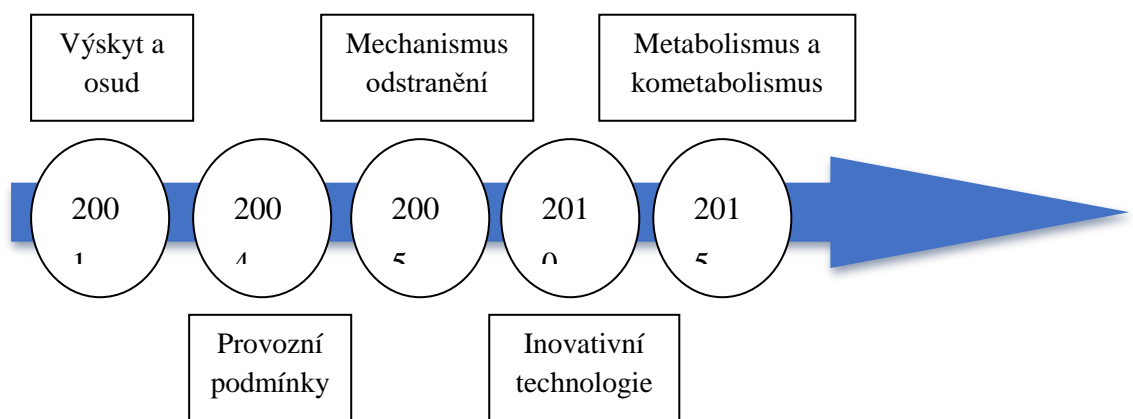


Schéma č. 2 Vývoj výzkumných trendů zabývajících se mikropolutanty v ČOV. Upravil autor práce

Přestože mikropolutanty, jejich výskyt, dopad a způsoby odstraňování se zkoumají již dlouho, informace o některých stále chybí. Pro posouzení osudu určitého mikropolutantu nestačí zkoumat pouze mateřskou sloučeninu. (Knepper, 2004) Je třeba vědět jakým způsobem vznikají metabolity, jak jsou stabilní a toxické. Navíc je známo, že některé metabolity jsou více toxické, a z některých může opět vzniknout mateřská sloučenina.

Vznik nových xenobiotiků může ovlivnit přítomnost nebo odstranění kontaminantu (Buttiglieri a Knepper, 2008). V případě objevení nové sloučeniny, je třeba tuto sloučeninu detailně prozkoumat, aby mohlo být určeno skutečné toxikologické a ekologické riziko, stabilita a popsány všechny výsledné metabolity.

Co se týče odstranění mikropolutantů v aktivačních čistírnách jsou v literatuře uváděny poměrně velké rozdíly v účinnosti jejich odstranění. Je to pravděpodobně způsobeno rozdíly v provozních parametrech systémů (teplota, pH, doba zdržení kalu, hydraulická doba zdržení, redoxní podmínky, biologické složení kalových vloček a chemické složení odpadních vod).

Dosud nejsou určeny všechny parametry pro odstraňování mikropolutantů. To může být způsobeno tím, že některé kritické parametry nejsou známy, nebo že se nepředpokládá, že by jednotlivé parametry ovlivnily degradaci strukturně odlišných mikropolutantů ve smíšených mikrobiálních komunitách, jako jsou biologické systémy odpadních vod (Falas et al., 2016.)

Rovněž nejsou dostatečně prozkoumány interakce různých provozních podmínek, které by mohly být důležité pro odstranění mikropolutantů v odpadních vodách.

V neposlední řadě lze konstatovat, že modernizace biologických způsobů zvyšujícího odstranění mikropolutantů z odpadních vod je oprávněná, ale zároveň i sporná. Navzdory všem provozním podmínkám testovaným v této studii se zdá, že velký počet organických mikropolutantů je biologicky perzistentní. Dodatečné odstranění omezeného počtu cílových mikropolutantů nemůže zajistit, aby ekotoxikologické účinky odpadních vod byly sníženy. Současně je nutné připomenout, že biologické čistírny odpadních vod mají velké požadavky na prostor a vysoké počáteční investiční náklady. Z tohoto důvodu je prakticky i politicky obtížné rozšířit ČOV o další faktory vod (Falas et al., 2016).

6 Závěr a přínos práce

Mikropolutanty uvedené v této bakalářské práci jsou toxické a mají nepříznivé účinky na životní prostředí. Z tohoto důvodu je důležité najít způsob jejich eliminace z odpadních vod, které se následně mohou stát hlavním zdrojem znečištění povrchových a podzemních vod.

Schopnost eliminovat mikropolutanty závisí na různých faktorech, včetně chemicko-biologické perzistence jednotlivých sloučenin, jejich sorpčního chování, těkavosti a technologických a provozních podmínek (např. teplota, hydraulická retenční doba a retenční doba kalu atd.). Sorpce na suspendované pevné látky v odpadních vodách a na částice kalu a následné odstranění sedimentací je relevantní pro lipofilní a některé hydrofilní sloučeniny. U vysoce polárních látek (jako je většina léčiv) a odpovídajících metabolitů je nejdůležitějším procesem odstraňování biologická transformace nebo mineralizace mikroorganismy, která silně závisí na technologii zpracování a provozních podmínkách. Míry odstranění ukázaly velkou variabilitu kvality odstranění podle čistíren odpadních vod a typů úprav.

Bylo stanoveno, že na odstranění některých kontaminantů dobře působí anoxický stav, na jiné aerobní. To znamená, že kombinace redoxních podmínek by prospěla v biodegradaci mikropolutantů. Zvýšení doby zdržení kalu a hydraulické doby zdržení je rovněž prospěšné pro odstranění některých mikropolutantů. Hodnoty pH a teploty jsou variabilní pro různé kontaminanty a není možné určit optimální hodnotu pro všechny mikropolutanty.

Modernizace aktivačních čistíren pro zlepšení odstranění mikropolutantů je oprávněná a zároveň sporná. Navzdory všem provozním podmínkám testovaným v této studii se zdá, že velký počet organických mikropolutantů je biologicky perzistentní. Dodatečné odstranění omezeného počtu cílových mikropolutantů nemůže zajistit, aby ekotoxikologické účinky odpadních vod byly sníženy. A biologické čistírny odpadních vod mají velké požadavky na prostor a vysoké počáteční investiční náklady, proto je prakticky a politicky obtížné je rozšířit o další faktory

Pro pokračování ve výzkumu je třeba prozkoumat více do detailu vliv provozních podmínek na vyskytující se mikropolutanty, zaměřit se na výzkum interakce různých provozních podmínek a zvážit možnost následného zpracování odpadních vod nebo možnost pokročilých metod ošetření.

Zároveň je důležité zhodnotit výhody a nevýhody různých xenobiotických látek a případně omezit nebo zakázat jejich používání.

7 Přehled literatury a použitých zdrojů

- Abu-Gharbieh, E., Vasina, V., Poluzzi, E., & De Ponti, F. (2004). Antibacterial macrolides: A drug class with a complex pharmacological profile. *Pharmacological Research*.
- Ahmed, T., Chowdhury, A.K.M.M.B., Sayem, S.M., Karim, M.M. (2015). Impacts of integrated weed management in transplant aman rice. *Int. J. Sust. Crop Prod.*
- Albert, R., & Schuller, J. (2014). Macrolide antibiotics and the risk of cardiac arrhythmias. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*.
- Alvarino, T., Lema, J., Omil, F., & Suárez, S. (2018). Trends in organic micropollutants removal in secondary treatment of sewage. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*.
- Ambrosi, D., Kearney, P., & Macchia, J. (1977). Persistence and metabolism of oxadiazon in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
- Baumann, M., Weiss, K., Maletzki, D., Schüssler, W., Schudoma, D., Kopf, W., & Kühnen, U. (2015). Aquatic toxicity of the macrolide antibiotic clarithromycin and its metabolites. *Chemosphere*.
- Belfroid, A., Van Der Horst, A., Vethaak, A., Schäfer, A., Rijs, G., Wegener, J., & Cofino, W. (1999). Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands. *Science of the Total Environment*.
- Benzidane, Y., Touinsi, S., Motte, E., Jadas-Hécart, A., Communal, P., Leduc, L., & Thany, S. (2010). Effect of thiamethoxam on cockroach locomotor activity is associated with its metabolite clothianidin. *Pest Management Science*.
- Bisesi, J., Bridges, W., & Klaine, S. (2014). Reprint of: Effects of the antidepressant venlafaxine on fish brain serotonin and predation behavior. *Aquatic Toxicology*.
- Blüthgen, N., Meili, N., Chew, G., Odermatt, A., & Fent, K. (2014). Accumulation and effects of the UV-filter octocrylene in adult and embryonic zebrafish (*Danio rerio*). *Science of the Total Environment*.
- Brayfield, A. (2014). Martindale: The Complete Drug Reference. *Pharmaceutical Press: London*.
- Brodin, T., Piovano, S., Fick, J., Klaminder, J., Heynen, M., & Jonsson, M. (2014). Ecological effects of pharmaceuticals in aquatic systems—impacts through behavioural alterations. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*.

- Brun, G., Bernier, M., Losier, R., Doe, K., Jackman, P., & Lee, H. (2006). Pharmaceutically active compounds in Atlantic Canadian sewage treatment plant effluents and receiving waters, and potential for environmental effects as measured by acute and chronic aquatic toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*.
- Burke, V., Richter, D., Hass, U., Duennbier, U., Greskowiak, J., & Massmann, G. (2014). Redox-dependent removal of 27 organic trace pollutants: Compilation of results from tank aeration experiments. *Environmental Earth Sciences*.
- Buttiglieri, G., & Knepper, T. (2008). Removal of emerging contaminants in wastewater treatment: Conventional activated sludge treatment. *Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5: Water Pollution*.
- Carlsson, C., Johansson, A., Alvan, G., Bergman, K., & Kühler, T. (2006). Are pharmaceuticals potent environmental pollutants?. Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. *Science of the Total Environment*.
- CE, C. (2007). *on the implementation of the "Community Strategy for Endocrine Disrupters: a range of substances suspected of interfering with the hormones systems of humans and wildlife"*.
- CEC—Commission of the European communities. (1999). Community strategy for endocrine disrupters: a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife. *Communication from the commission to the council and the European parliament*.
- Chambers, C.A., Cado, D., Truong, T., Allison, J.P. (1997). Thymocyte differentiation occurs normally in the absence of CTLA-4. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*.
- Chemical Entities of Biological Interest (ChEBI) (online) [cit. 13.11.2015], dostupné z <https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:39175>
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O., & Kroiss, H. (2005). The solids retention time - A suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research*.
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., & Kroiss, H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*.
- Clara, M., Strenn, B., Saracevic, E., & Kreuzinger, N. (2004). Adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiol and 17 α - ethinylestradiol to sewage sludge. *Chemosphere*.

- Crop Protection Handbook 2004. (Formerly Farm and Chemicals Handbook) Willoughby. (2004). *Meister Publishing Co.*
- Cruzeiro, C., Rocha, E., Pardal, M., & Rocha, M. (2016). Seasonal-spatial survey of pesticides in the most significant estuary of the Iberian Peninsula - The Tagus River estuary. *Journal of Cleaner Production.*
- Daghrir, R., Drogui, P., Dimboukou-Mpira, A., & El Khakani, M. (2013). Photoelectrocatalytic degradation of carbamazepine using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a pulsed laser deposition process. *Chemosphere.*
- De La Torre, T., Alonso, E., Santos, J., Rodríguez, C., Gómez, M., & Malfeito, J. (2015). Trace organics removal using three membrane bioreactor configurations: MBR, IFAS-MBR and MBMBR. *Water Science and Technology.*
- Edvardsson, B. (2015). Venlafaxine as single therapy associated with hypertensive encephalopathy. *SpringerPlus.*
- EFSA. (2012). Panel on food additives and nutrient sources added to food (ANS); scientific opinion on the reevaluation of butylated hydroxytoluene BHT (E 321) as a food additive. *EFSA J.10(3),2588.doi:10.2903/j.efsa.2012.2588.*
- Ekpeghere, K., Kim, U., O, S., Kim, H., & Oh, J. (2016). Distribution and seasonal occurrence of UV filters in rivers and wastewater treatment plants in Korea. *Science of the Total Environment.*
- European Medicines Agency (EMA). Diclofenac Summary Report. (2013). *The European Agency for the Evaluation of Medicinal Products Veterinary Medicines and Inspections: London, UK.*
- Falås, P., Wick, A., Castronovo, S., Habermacher, J., Ternes, T., & Joss, A. (2016). Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. *Water Research.*
- Fent, K., Zenker, A., & Rapp, M. (2010). Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland. *Environmental Pollution.*
- Ferrari, B., Paxéus, N., Giudice, R., Pollio, A., & Garric, J. (2003). Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety.*
- Fong, P., & Molnar, N. (2013). Antidepressants cause foot detachment from substrate in five species of marine snail. *Marine Environmental Research.*

- García-Galán, M., Rodríguez-Rodríguez, C., Vicent, T., Caminal, G., Díaz-Cruz, M., & Barceló, D. (2011). Biodegradation of sulfamethazine by *Trametes versicolor*: Removal from sewage sludge and identification of intermediate products by UPLC-QqTOF-MS. *Science of the Total Environment*.
- Giokas, D., Sakkas, V., Albanis, T., & Lampropoulou, D. (2005). Determination of UV-filter residues in bathing waters by liquid chromatography UV-diode array and gas chromatography-mass spectrometry after micelle mediated extraction-solvent back extraction. *Journal of Chromatography A*.
- Gómez, M., Martínez Bueno, M., Lacorte, S., Fernández-Alba, A., & Agüera, A. (2007). Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*.
- González, O., Sans, C., & Esplugas, S. (2007). Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton. Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *Journal of Hazardous Materials*.
- Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A., & Barceló, D. (2010). Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment International*.
- Groshart, Okkerman P.C, C. (2000). Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption. *EUROPEAN COMMISSION DG ENV*.
- Hai, F., Tessmer, K., Nguyen, L., Kang, J., Price, W., & Nghiem, L. (2011). Removal of micropollutants by membrane bioreactor under temperature variation. *Journal of Membrane Science*.
- Harirforoosh, S., Asghar, W., & Jamali, F. (2013). Adverse effects of nonsteroidal antiinflammatory drugs: An update of gastrointestinal, cardiovascular and renal complications. *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*.
- Hayashi, Y., Heckmann, L., Callaghan, A., & Sibly, R. (2008). Reproduction recovery of the crustacean *Daphnia magna* after chronic exposure to ibuprofen. *Ecotoxicology*.
- Henry, M., Béguin, M., Requier, F., Rollin, O., Odoux, J., Aupinel, P., . . . Decourtye, A. (2012). A common pesticide decreases foraging success and survival in honey bees. *Science*.
- Hoque, M., Wilkins, R., Kennedy, A., & Garratt, J. (2007). Sorption behaviour of oxadiazon in tropical rice soils. *Water Science and Technology*.
- Hu, L., Stemig, A., Wammer, K., & Strathmann, T. (2011). Oxidation of antibiotics during water treatment with potassium permanganate: Reaction pathways and deactivation. *Environmental Science and Technology*.

- Huebner, M., Weber, E., Niessner, R., Boujday, S., & Knopp, D. (2015). Rapid analysis of diclofenac in freshwater and wastewater by a monoclonal antibody-based highly sensitive ELISA. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
- Humphreys, D.J. *Veterinary Toxicology*. 3rd ed. (1988). *Bailliere Tindall*.
- Joss, A., Andersen, H., Ternes, T., Richle, P., & Siegrist, H. (2004). Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: Consequences for plant optimization. *Environmental Science and Technology*.
- Johnson, B.T. *Environ Toxicol Chem* 5. (1986)
- Joint Formulary Committee. *British National Formulary*, 71st ed. (2016). *British National Formulary*.
- Jones, O.A., Lester, J.N., Voulvoulis, N. (2005). Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends Biotechnol*.
- Joss, A., Keller, E., Alder, A., Göbel, A., McArdell, C., Ternes, T., & Siegrist, H. (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research*.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R., & Guwy, A. (2008). The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research*.
- Katsoyiannis, A., & Samara, C. (2004). Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: Occurrence and removal. *Water Research*.
- Knepper, T. (2004). Analysis and mass spectrometric characterization of the insect repellent Bayrepel and its main metabolite Bayrepel-acid. *Journal of Chromatography A*.
- Kosjek, T., Heath, E., & Kompare, B. (2007). Removal of pharmaceutical residues in a pilot wastewater treatment plant. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
- Kunze, W., Josefsson, S., Örberg, J., & Johansson, F. (2015). Combination effects of pyrethroids and neonicotinoids on development and survival of *Chironomus riparius*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.
- Kuwata, K., Inoue, K., Ichimura, R., Takahashi, M., Kodama, Y., & Yoshida, M. (2016). Constitutive active/androstane receptor, peroxisome proliferator-activated receptor α , and cytotoxicity are involved in oxadiazon-induced liver tumor development in mice. *Food and Chemical Toxicology*.

- Lajeunesse, A., Gagnon, C., & Sauvé, S. (2008). Determination of basic antidepressants and their N-desmethyl metabolites in raw sewage and wastewater using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*.
- Lan, C., Kumar, M., Wang, C., & Lin, J. (2011). Development of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in a sequential batch reactor. *Bioresource Technology*.
- Lange, F., Cornelissen, S., Kubac, D., Sein, M., von Sonntag, J., Hannich, C., . . . von Sonntag, C. (2006). Degradation of macrolide antibiotics by ozone: A mechanistic case study with clarithromycin. *Chemosphere*.
- Lienert, J., Güdel, K., & Escher, B. (2007). Screening method for ecotoxicological hazard assessment of 42 pharmaceuticals considering human metabolism and excretory routes. *Environmental Science and Technology*.
- Liu, H., Ren, J., Hao, Y., Ding, H., He, P., & Fang, Y. (2006). Determination of metoprolol tartrate in tablets and human urine using flow-injection chemiluminescence method. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*.
- Liu, J., Lu, G., Xie, Z., Zhang, Z., Li, S., & Yan, Z. (2015). Occurrence, bioaccumulation and risk assessment of lipophilic pharmaceutically active compounds in the downstream rivers of sewage treatment plants. *Science of the Total Environment*.
- MacBean, C., ed. e-Pesticide Manual. 15th ed., ver. 5.1. (2008-2010). *British Crop Protection Council*.
- Mangat, S., & Elefsiniotis, P. (1999). Biodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-d) in sequencing batch reactors. *Water Research*.
- Marín, A., Martínez Vidal, J., Egea Gonzalez, F., Garrido Frenich, A., Glass, C., & Sykes, M. (2004). Assessment of potential (inhalation and dermal) and actual exposure to acetamiprid by greenhouse applicators using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*.
- Mavragani, A., Sypsa, K., Sampri, A., & Tsagarakis, K. (2016). Quantifying the UK online interest in substances of the EU watchlist for water monitoring: Diclofenac, estradiol, and the macrolide antibiotics. *Water (Switzerland)*.
- Mayol-Bracero, O., Rosario, O., Corrigan, C., Morales, R., Torres, I., & Pérez, V. (2001). Chemical characterization of submicron organic aerosols in the tropical trade winds of the caribbean using gas chromatography/mass spectrometry. *Atmospheric Environment*.

- Meakins, N., Bubb, J., & Lester, J. (1994). The behaviour of the s-triazine herbicides, atrazine and simazine, during primary and secondary biological waste water treatment. *Chemosphere*.
- Medicines and Healthcare products Regulatory Agency (MHRA). Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs and Cardiovascular Risks in the General Population (online) [cit. 2010], dostupné z: <http://www.mhra.gov.uk/home/groups/s-par/documents/websiteresources/con068576.pdf>
- Mehinto, A., Hill, E., & Tyler, C. (2010). Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout (*oncorhynchus mykiss*). *Environmental Science and Technology*.
- Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C., Manaia, C., Merlin, C., Schwartz, T., . . . Fatta-Kassinos, D. (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research*.
- Mohapatra, D., Brar, S., Tyagi, R., Picard, P., & Surampalli, R. (2014). Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Science of the Total Environment*.
- National Center for Biotechnology Information (online) [cit. 1994], dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/mesh/68014214>
- Nauen, R., Ebbinghaus-Kintscher, U., Salgado, V., & Kausmann, M. (2003). Thiamethoxam is a neonicotinoid precursor converted to clothianidin in insects and plants. *Pesticide Biochemistry and Physiology*.
- Nie, Y., Qiang, Z., Zhang, H., & Adams, C. (2009). Determination of endocrine-disrupting chemicals in the liquid and solid phases of activated sludge by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*.
- Nikolaou, A., Meric, S., & Fatta, D. (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
- Nitschke, L., Wilk, A., Schüssler, W., Metzner, G., & Lind, G. (1999). Biodegradation in laboratory activated sludge plants and aquatic toxicity of herbicides. *Chemosphere*.
- Okkerman P.C, C. (2000). Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption. *European Commission Dg Env*.

- Padhye, L., Yao, H., Kung'u, F., & Huang, C. (2014). Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. *Water Research*.
- Pharmaceutical Press. Clarke's Analysis of Drugs and Poisons. (2011). *Pharmaceutical Press: London, UK*.
- Piram, A., Salvador, A., Verne, C., Herbreteau, B., & Faure, R. (2008). Photolysis of β -blockers in environmental waters. *Chemosphere*.
- Plácido, A., Paíga, P., Lopes, D., Correia, M., & Delerue-Matos, C. (2013). Determination of methiocarb and its degradation products, methiocarb sulfoxide and methiocarb sulfone, in bananas using QuEChERS extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
- Pramanik, S., Bhattacharyya, J., Dutta, S., Dey, P., & Bhattacharyya, A. (2006). Persistence of Acetamiprid in/on Mustard (*Brassica juncea* L.). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*.
- Prováděcí rozhodnutí Komise (EU) 2013/39.
- Prováděcí rozhodnutí Komise (EU) 2015/495.
- R. Von Burg. Oxadiazon. (1994). *J. Appl. Toxicol.*
- Radjenovic, J., Petrovic, M., & Barceló, D. (2007). Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
- Radović, T., Grujić, S., Petković, A., Dimkić, M., & Laušević, M. (2015). Determination of pharmaceuticals and pesticides in river sediments and corresponding surface and ground water in the Danube River and tributaries in Serbia. *Environmental Monitoring and Assessment*.
- Reddy, K., & Roy, A. (2013). Cardiovascular Risk of NSAIDs: Time to Translate Knowledge into Practice. *PLoS Medicine*.
- Richardson, S.D. Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues. (2010). *Anal. Chem.*
- Richert, L., Price, S., Chesne, C., Maita, K., & Carmichael, N. (1996). Comparison of the induction of hepatic peroxisome proliferation by the herbicide oxadiazon in vivo in rats, mice, and dogs and in vitro in rat and human hepatocytes. *Toxicology and Applied Pharmacology*.

- Risk of heart problems prompts removal of OTC diclofenac from UK pharmacy shelves. (2015). *The Pharmaceutical Journal*.
- Rivas, F., Gimeno, O., Borralho, T., & Carbajo, M. (2010). UV-C radiation based methods for aqueous metoprolol elimination. *Journal of Hazardous Materials*.
- Römbke, J., Knacker, Th., Stahlschmidt-Allner, P. (1996). Studie über Umweltprobleme im Zusammenhang mit Arzneimitteln. Study about environmental problems in context with drugs. *FqE Vorhaben. Berlin: Umweltbundesamt*.
- Rubinstein, E. (2002). Comparative safety of the different macrolides. *International Journal of Antimicrobial Agents*.
- Rubirola, A., Llorca, M., Rodriguez-Mozaz, S., Casas, N., Rodriguez-Roda, I., Barceló, D., & Buttiglieri, G. (2014). Characterization of metoprolol biodegradation and its transformation products generated in activated sludge batch experiments and in full scale WWTPs. *Water Research*.
- Santos, L., Gros, M., Rodriguez-Mozaz, S., Delerue-Matos, C., Pena, A., Barceló, D., & Montenegro, M. (2013). Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*.
- Sanyal, D., Chakma, D., & Alam, S. (2008). Persistence of a neonicotinoid insecticide, acetamiprid on chili (*Capsicum annum* L.). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*.
- Schlumpf, M., Durrer, S., Faass, O., Ehnes, C., Fuetsch, M., Gaille, C., . . . Lichtensteiger, W. (2008). Developmental toxicity of UV filters and environmental exposure: A review. *International Journal of Andrology*.
- Schröder, P., Helmreich, B., Škrbić, B., Carballa, M., Papa, M., Pastore, C., . . . Mascolo, G. (2016). Status of hormones and painkillers in wastewater effluents across several European states—considerations for the EU watch list concerning estradiols and diclofenac. *Environmental Science and Pollution Research*.
- Schultz, M., & Furlong, E. (2008). Trace analysis of antidepressant pharmaceuticals and their select degradates in aquatic matrixes by LC/ESI/MS/MS. *Analytical Chemistry*.
- Servos, M., Bennie, D., Burnison, B., Jurkovic, A., McInnis, R., Neheli, T., . . . Ternes, T. (2005). Distribution of estrogens, 17 β -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*.
- Suarez, S., Lema, J., & Omil, F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research*.

- Suárez, S., Ramil, M., Omil, F., & Lema, J. (2005). Removal of pharmaceutically active compounds in nitrifying-denitrifying plants. *Water Science and Technology*.
- Swan, G., Naidoo, V., Cuthbert, R., Green, R., Pain, D., Swarup, D., . . . Wolter, K. (2006). Removing the threat of diclofenac to critically endangered Asian vultures. *PLoS Biology*.
- Tashiro, Y., & Kameda, Y. (2013). Concentration of organic sun-blocking agents in seawater of beaches and coral reefs of Okinawa Island, Japan. *Marine Pollution Bulletin*.
- Ternes, T., Kreckel, P., & Mueller, J. (1999). Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Science of the Total Environment*.
- Thakore, K. (2014). Butylated Hydroxytoluene. In K. Thakore, *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*.
- Toxicology Data network (online) [cit. 25.10.2016], dostupné z <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+138261-41-3>
- Unverir, P., Topacoglu, H., Bozkurt, S., & Kaynak, F. (2007). Cardiovascular toxicity due to metoprolol poisoning in a patient with coronary artery disease. *British Journal of Clinical Pharmacology*.
- U.S. Environmental Protection Agency (online) [cit. 2002], dostupné z <http://www.epa.gov/opprd001/factsheets/acetamiprid.pdf>
- United States National Library of Medicine (online) [cit. 2011], dostupné z <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
- USEPA Office of Pesticide Programs, Health Effects Division, Science Information Management Branch. (2006). Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential.
- USEPA. (1994). R.E.D. Facts: Methiocarb
- Zlogolih, D. (2001). Communication from the commission to the council and the european parliament. *on the implementation of the Community Strategy for Endocrine Disrupters - a range of substances of interfering with the hormone systems of humens and wildlife*.
- Watanabe, H., Tamura, I., Abe, R., Takanobu, H., Nakamura, A., Suzuki, T., . . . Tatarazako, N. (2016). Chronic toxicity of an environmentally relevant mixture of

pharmaceuticals to three aquatic organisms (alga, daphnid, and fish).
Environmental Toxicology and Chemistry.

- Williams, G., Iatropoulos, M., & Whysner, J. (1999). Safety assessment of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene as antioxidant food additives. *Food and Chemical Toxicology*.
- Xekoukoulotakis, N., Xinidis, N., Chroni, M., Mantzavinos, D., Venieri, D., Hapeshi, E., & Fatta-Kassinos, D. (2010). UV-A/TiO₂ photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity. *Catalysis Today*.
- Yao, X., Min, H., Lü, Z., & Yuan, H. (2006). Influence of acetamiprid on soil enzymatic activities and respiration. *European Journal of Soil Biology*.
- Yi, T., & Harper, W. (2007). The link between nitrification and biotransformation of 17 α -ethinylestradiol. *Environmental Science and Technology*.
- Yu, H., Nie, E., Xu, J., Yan, S., Cooper, W., & Song, W. (2013). Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments. *Water Research*.
- Zeng, G., Chen, M., Zeng, Z. (2013). Risks of Neonicotinoid Pesticides, *Science*.
- Zenker, A., Schmutz, H., & Fent, K. (2008). Simultaneous trace determination of nine organic UV-absorbing compounds (UV filters) in environmental samples. *Journal of Chromatography A*.
- Zhang, S., Zhang, Q., Darisaw, S., Ehie, O., & Wang, G. (2007). Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA. *Chemosphere*.
- Zhang, Y., Geißen, S., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*.
- Zhang, Z., Gao, P., Su, H., Zhan, P., Ren, N., & Feng, Y. (2015). Anaerobic biodegradation characteristics of estrone, estradiol, and 17 α -ethinylestradiol in activated sludge batch tests. *Desalination and Water Treatment*.
- Zhao, H., Liu, S., Chen, J., Jiang, J., Xie, Q., & Quan, X. (2015). Biological uptake and depuration of sulfadiazine and sulfamethoxazole in common carp (*Cyprinus carpio*). *Chemosphere*.
- Zhao, L., Ji, Y., Yao, J., Long, S., Li, D., & Yang, Y. (2017). Quantifying the fate and risk assessment of different antibiotics during wastewater treatment using a Monte Carlo simulation. *Journal of Cleaner Production*.

Zhavoronkov, N.I. (1973). Veterinariya (8).

Zhavoronkov, N.I. (1972). Veterinariya (Moscow).

7.1 Seznam obrázků

Následující obrázky (1-45) byly převzaty z <http://www.guard7.cz/novinky/260-znacenichemickych-latek-a-smesi-od-1-dot-6-2015>



-Akutní toxicita



-Velká nebezpečnost pro zdraví



-Nebezpečnost pro zdraví



-Nebezpečnost pro životní prostředí

Obrázky 46-55 byly pořízeny autorem práce, červen 2018

Schéma č. 1 – vytvořeno autorem práce, duben 2019.

Schéma č. 2 – Alvarino et. al., 2018; upravil autor práce, duben 2019.

8 Přílohy

8.1 Popis experimentu

V rámci mobility Erasmus + jsem se zúčastnila experimentu „Odstranění mikropolutantu z odpadních vod pomocí systému aktivního kalu za různých podmínek“ v Katalánském institutu pro výzkum vody, město Girona, Španělsko. Veškeré fotografie použité v popise experimentů byly pořízeny autorem v červnu 2018. Popis uvedeného experimentu níže.

8.1.1 Cíl experimentu

Cílem tohoto experimentu bylo studium chování a další přítomnosti vybraných mikropolutantů v konvenčních systémech aktivovaného kalu. Dále prohloubení znalostí o jejich biodegradaci a tendenci vybraných mikropolutantů adsorbovat na konvenční aktivovaný kal. Tím mohla být doplněna data získaná z experimentů s biodegradací a zjištěna úloha, kterou hraje adsorpce. Očekává se, že biodegradace bude hlavním mechanismem odpovědným za eliminaci studovaných mikropolutantů v konvenčních systémech aktivovaného kalu, ale je nutné zkoumat, zda jsou tyto sloučeniny kromě biologických a chemických procesů náchylné k adsorpci na biomasu. To spolu s údaji o biodegradaci umožní odhalit úlohu různých parametrů ovlivňujících odstraňování mikropolutantů a její optimalizaci v čistírnách odpadních vod. Pro tuto studii bylo vybráno 9 mikropolutantů ze seznamu sledovaných látek a 3 relevantní sloučeniny PhACs (Pharmaceutically Active Compounds -farmaceuticky účinné sloučeniny) (tabulka č.1). Tyto mikropolutanty byly studovány v dávkových testech aktivovaného kalu a s aktivovaným kalem prováděných s autoklávovanou biomasou za různých podmínek (aerobních a anoxických), při dvou různých hodnotách pH, dvou různých teplotách a dvou různých úrovních koncentrace kalu .

8.1.2 Materialy a metody

8.1.2.1 Návrh Experimentu

Dvě sady experimentu byly prováděny podle experimentálního návrhu (tabulka č.1). Počet experimentů byl 16 pro sadu z aktivovaným kalem a 16 pro sadu z autoklávovanou biomasou, písmena A, B, C a D odpovídají vyhodnoceným parametrům ve studii: A = teplota, B = koncentrace kalů, C = aerobní nebo anoxické

podmínky, D = pH. Pro každý parametr byly definovány dvě úrovně: „-“ pro nižší úroveň (12 °C, 1 g TSS (celkové množství suspendovaných pevných látek) / L, anoxické a 6,5) a „+“ pro horní úroveň (25 °C, 5 g TSS/L, aerobní a 7,5).

Tabulka č.1 Experimentální návrh

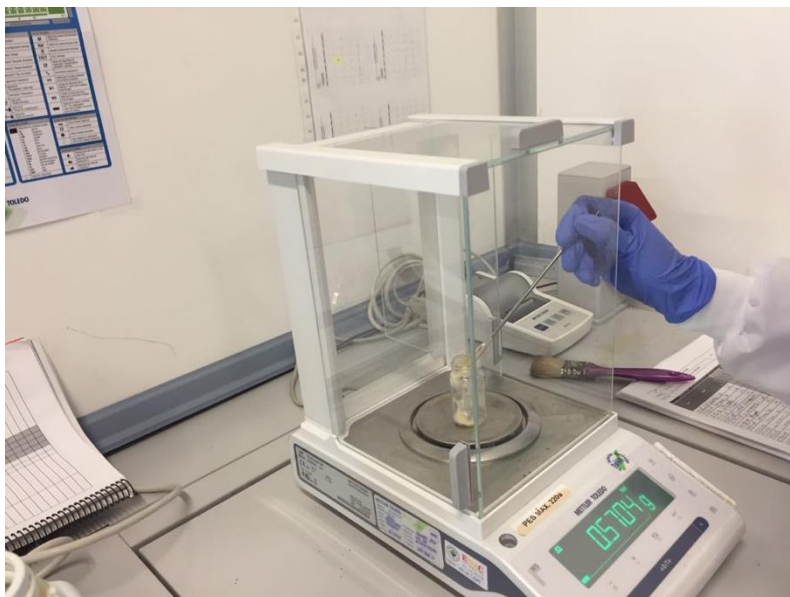
Exp.	A	B	C	D
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

8.1.2.2 Pufry, stopy, organické a dusičnanové / amoniakové roztoky

Na začátku každého experimentu byly přidány různé roztoky obsahující stopové množství kovů, pufry a organických látek, čímž byly napodobeny skutečné podmínky a složení odpadních vod.

Tabulka 2. Složení stopového roztoku

	g/L
FeCl ₃ 6H ₂ O	1.5
H ₃ BO ₃	0.15
CuSO ₄ 5H ₂ O	0.03
KI	0.18
MnCl ₂ 4H ₂ O	0.12
Na ₂ MoO ₄ 2H ₂ O	0.06
ZnSo ₄ 7H ₂ O	0.12
CoCl ₂ 6H ₂ O	0.14
EDTA	10



Obrázek č. 46. Váhy

Tabulka 3. Složení pufrového roztoku

	g/L
KH ₂ PO ₄	0.95
Na ₂ HPO ₄	2.56
NaHCO ₃	28

Tabulka 4. Složení organického roztoku

	g/0.25L (5gTSS/L)
Octan sodný	0.086
Propionát sodný	0.029
Výtažek z kvasnic	0.010

Roztok amoniaku (NH₄Cl při 1,9 g / l) byl přidán do systému, když pracoval za aerobních podmínek, zatímco za anoxických podmínek byl přidán roztok dusičnanů (NaNO₃ při 15,2 g / l).

8.1.2.3 Roztoky mikropolutantů

Směsný roztok následujících mikropolutantů, včetně některých sloučenin ze Seznamu sledovaných látek, byl vyhotoven z výchozích roztoků v různých koncentracích.

Tabulka 5. Mikropolutanty této studie

Sloučenina	Koncentrace zásobního roztoku	Počáteční koncentrace
17-Alpha-ethinylestradiol (EE2)	1000mg/L	2 µg/L
17-Beta-estradiol (E2)	1000mg/L	2 µg/L
Estrone (E1)	1000mg/L	2 µg/L
Diclofenac	1000mg/L	2 µg/L
EHMC	1000mg/L	2 µg/L
Erythromycin	1000mg/L	2 µg/L
Methiocarb	1000mg/L	2 µg/L
Thiacloprid	1000mg/L	2 µg/L
Clothianidin	1000mg/L	2 µg/L
Ibuprofen	5000mg/L	10 µg/L
Venlafaxine	5000mg/L	10 µg/L
Metoprolol	5000mg/L	10 µg/L



Obrázek č. 47. Výchozí roztoky mikropolutantů

Jednotlivé roztoky byly připraveny v MeOH v koncentraci 1000 mg / l pro sloučeniny ze Seznamu sledova0ných látek a 5000 mg / l v případě ostatních PhACs. 0,1 ml každé sloučeniny bylo přidáno do lahvičky a směs byla odpařena pod mírným proudem dusíku až do úplného vysušení. Roztok byl pak rekonstituován v 10 ml vody (MIX 1) a umístěn do ultrazvukové lázně (obrázek č. 4) po dobu 15 minut, aby se zajistila jeho homogenizace. Tato směs pak byla dále zředěna, aby se získal konečný roztok (MIX 2).



Obrázek č. 48. Ultrazvuková lázeň

8.1.2.4 Inaktivace kalu

Aktivovaný kal byl odebrán z WWTP Celrà (Katalánsko, Španělsko), navržený pro 20000 PE a průtoku 2,100 m³ / d, s 48hodinovou hydraulickou retenční dobou (HRT) a retenční dobou kalu (SRT) 20- 22 dnů. Kal byl inaktivován umístěním do autoklávu (obrázek č. 5, obrázek č. 6) po dobu 20 minut při teplotě 120 °C.



Obrázek č. 49. Autokláv

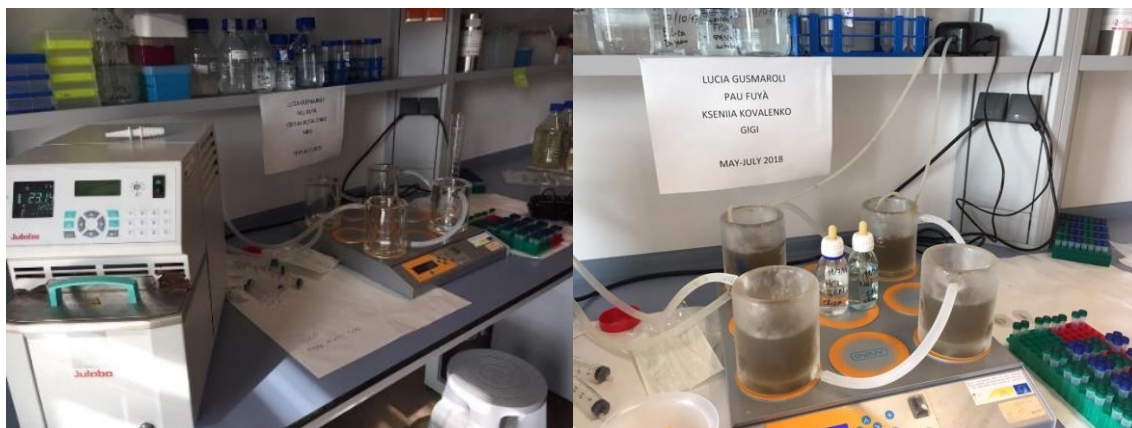


Obrázek č. 50. Biomasa v autoklávu

8.1.2.5 Protokol

Sady krátkodobých (6 hodin) experimentů byly prováděny v triplikátech, aby se vyloučilo experimentální zkreslení nebo jakákoliv náhodná chyba.

Experimenty byly prováděny v opláštěných reaktorech, kde byla udržována požadovaná pracovní teplota pomocí termostatické lázně (obrázek č. 7).



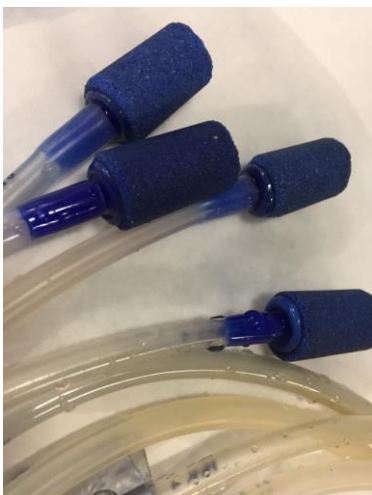
Obrázek č. 51. Sestava experimentu

Dávkové testy byly prováděny za stálého míchání pomocí magnetických míchadel (obrázek č. 8), které se otáčely rychlostí 200 otáček za minutu.



Obrázek č. 52. Magnetická míchadla

Při práci v aerobních podmínkách byl vzduch do systému čerpán vzduchovým difuzorem (obrázek č.9).



Obrázek č. 53. Zařízení pro aeraci

Inaktivovaná biomasa byla zředěna vodou z vodovodu, aby se dosáhlo požadované koncentrace a celkového pracovního objemu 250 ml. Před začátkem každého testu byly přidány pufrы, stopové, organické a dusičnanové roztoky. Hodnota pH byla nastavena na 6,5 nebo 7,5 přidáním kyseliny (HCl) nebo báze (NaOH).

Před přidáním mikropolutantů byl proveden slepý test: předběžné vzorky byly odebrány a byly změřeny koncentrace mikropolutantů, aby se zkontrolovala koncentrace prostředí a ověřila se absence kontaminace v systému.

Na začátku byl do systému přidán 1 ml mikropolutantů (MIX 2) a vzorky byly odebrány po 30 sekundách. Ostatní doby odběru vzorků byly: 10', 60', 120', 360'. Pro oddělení biomasy od vzorku vody byly všechny vzorky mikropolutantů přefiltrovány přes filtrační jednotky PVDF (s velikostí pórů 0,45 μm) a ihned zmrazeny při $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do analýzy. Během experimentu bylo pH měřeno každých 30 minut a v případě potřeby upraveno. Kromě sledování seznamu a analýz PhACs byly provedeny analýzy TOC (Total Organic Carbon – celkový organický uhlík), TN (Total Nitrogen – celkový dusík) a živin na vzorcích odebraných na začátku a na konci každého testu. Odpovídající filtry jsou znázorněny na obrázku č. 10.



Obrázek č. 54. Filtry pro mikropolutanty (vlevo), analýzy amoniaku, dusitanů a dusičnanů (uprostřed) a pro TOC a TN (vpravo).

8.1.3 Předúprava a analýzy

8.1.3.1 Stanovení TSS

Pro výpočet kalové koncentrace bylo použito vakuové filtrační zařízení (Obrázek č. 11). Znamý objem roztoku (10 ml) se nechal projít přes filtr a pak se sušil v sušárně při 105 °C po dobu 2 hodin (standardní metody). Tento postup umožňuje výpočet kalové koncentrace v aktivním kalu, a určit množství biomasy, které je třeba přidat do reaktorů, aby se dosáhlo požadované koncentrace. Poté se filtr zahřívá na 550 °C po dobu 1 hodiny, aby se stanovily netěkavé suspendované pevné látky v biomase.



Obrázek č. 55. Zařízení pro vakuovou filtraci

8.1.3.2 Analýza TOC, TN a živin

Tabulka 6. Metoda a LOQ (Limit of quantification – mez kvantifikace) pro analýzy provedené během experimentů s odpovídajícím číslem ISO.

Parameter	LOQ (mg/L)	Metoda	Číslo ISO
N-NH ₄ ⁺	0.001		UNE-EN 14911:2000
N-NO ₂ ⁻	0.004	Ionexová chromatografie	UNE-EN ISO 10304-2:1997
N-NO ₃ ⁻	0.023		UNE-EN ISO 10304-2:1997
TOC/TN	0.005	Analyzátor	UNE-EN-1484
		TOC/TN	UNE-EN-12260

8.1.3.3 Analýzy mikropolutantů

Sloučeniny ze Seznamu sledovaných látek byly analyzovány pomocí online SPE-UHPLC-MS / MS podle metody popsané v Gusmaroli et al. 2018, zatímco PhACs byly analyzovány metodou UPLC-QqLIT podle metody Gros et al 2012.

8.1.4 Výsledky experimentu

V současné době experiment přetrvává a výsledky zatím nejsou k dispozici.