

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



Kontaminace kalů z čistíren odpadních vod farmaky

Bakalářská práce

Kristýna Kuntová

Obor studia: Veřejná správa v zemědělství a krajině

Vedoucí práce: prof. Ing. Pavel Tlustoš, CSc.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Kontaminace kalů z čistíren odpadních vod farmaky" jsem vypracovala samostatně pod vedením prof. Ing. Pavla Tlustoše, CSc. a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala prof. Ing. Pavlu Tlustošovi za cenné rady, připomínky a veškerý čas, který mi věnoval prostřednictvím konzultací. Rovněž děkuji Ing. Filipu Merclovi, Ph. D. za odborné vedení a poskytnuté informace.

Kontaminace kalů z čistíren odpadních vod farmaky

Souhrn

Téma, které nese tato bakalářská práce je v poslední době velmi aktuální. Farmaka se nově sledují v čistírenských kalech, je proto nesmírně důležité, aby byla tato problematika studována a monitorována.

V této práci je zpracována literární rešerše, která se věnuje zprvu nastínění úplných počátků budování kanalizace až po současnou situaci. Dále se věnuje samotné odpadní vodě, jejímu složení a konkrétním druhům a taktéž čištění odpadních vod. Právě čištění odpadní vody má velký význam. Dělí se na několik stupňů, přičemž každý stupeň má svou úlohu a obsahuje různá zařízení. V oblasti odpadních vod jsou také důležité ukazatele znečištění vody, například biochemická a chemická spotřeba kyslíku, nebo stanovení veškerých látek organických či anorganických.

S čištěním souvisí i samotné čistírny, kterým je v práci taktéž věnována pozornost. Ty produkují čistírenský kal, který může být bohatým zdrojem živin a organických látek, ale bohužel je více či méně kontaminován rizikovými prvky a sloučeninami. Kaly mají různé využití. Při aplikacích na zemědělskou půdu je naprosto nezbytné dodržovat vyhlášku č. 437/2016 Sb, která stanovuje podmínky, za kterých může být kal aplikován na zemědělskou půdu, stanovuje maximální hodnoty koncentrací rizikových prvků a dalších látek v kalech. K nově sledovaným kontaminantům patří i farmaka, která se dostávají do životního prostředí a jsou tudíž předmětem mnoha studií, včetně této práce. Farmak, jež kontaminují odpadní vody je nepřeberné množství. Z tohoto důvodu bylo zvoleno 6 látek, na které se práce zaměřuje.

V experimentální části bylo záměrem těchto 6 látek prokázat ve vzorcích čistírenského kalu. Celý experiment probíhal na půdě České zemědělské univerzity a pro stanovení byla zvolena metoda extrakce. Výsledky měření byly zaznamenány a porovnány s výsledky jiných autorů. Ve vlastním výzkumu bylo prokázáno všech 6 vybraných farmak.

Karbamazepin byl stanoven ve všech sledovaných vzorcích kalů. Nejvyšší průměrná koncentrace karbamazepinu byla v kalech pocházejících z velkých čistíren odpadních vod (59,167 ng/g) a nejnižší průměrná koncentrace z malých čistíren (40,899 ng/g). Podobné koncentrace byly zjištěny jinými autory v Brazílii a Francii. Ve městě Rio Grande se naměřené koncentrace pohybovaly v rozmezí 10,2 – 23,8 ng/g. Ve Francii kolem 34 – 39 ng/g. Naopak v Číně byly koncentrace nižší (1,8 – 2,4 ng/g). Na Slovensku byly koncentrace karbamazepinu v tomto porovnání nejvyšší (86 ng/g) a byl zjištěn u všech sledovaných vzorků.

Diklofenak byl nalezen pouze u třech sledovaných vzorků. V kalech, které byly odebrány z velkých čistíren, byl diklofenak pod limitem kvantifikace. Ve středních čistírnách ho bylo nejvíce. Jeho průměrné koncentrace činily 43,255 ng/g. Naměřené koncentrace v Brazílii byly 25 – 60,6 ng/g, ve Francii 24 – 140 ng/g, v Číně 7 ng/g a ve Španělsku 93 – 238 ng/g. V testovaných vzorcích ze Slovenska byl diklofenak prokázán ve všech sledovaných kalech a nalezen s nejvyšší koncentrací (330 ng/g).

Propranololem byly nejvíce kontaminovány kaly ze středních čistíren s průměrnou koncentrací 2218 ng/g. Naopak nejméně kaly z velkých čistíren (358,33 ng/g). V Indii a Brazílii byly zjištěné hodnoty podstatně nižší (46 – 54 ng/g, 61,2 – 94,3 ng/g). Větší rozptyl byl pak u kalů ve Francii. Tam koncentrace kolísaly v rozmezí 82 – 849 ng/g. Výsledky ze Slovenska byly v rámci propranololu pod limitem kvantifikace.

Co se sulfamethoxazolu týče, nejvyšší průměrné koncentrace byly objeveny v kalech ze středních čistíren (5006,95 ng/g), nejnižší z velkých čistíren (715,589 ng/g). Koncentrace této látky byla na Slovensku pod limitem kvantifikace.

Tramadolem byly nejvíce znečištěny kaly ze středních čistíren s průměrnou koncentrací 132,6 ng/g a nejméně kaly z malých čistíren (49,001 ng/g). Medián koncentrací na Slovensku byl 20 ng/g.

Poslední sledovanou látkou byl venlafaxin, který byl nejvíce obsažen v kalech z velkých čistíren (99,982 ng/g) a nejmenší průměrná koncentrace byla ze středních čistíren (35,437 ng/g). U kalů ze Slovenska byl venlafaxin prokázán u všech sledovaných kalů s mediánem koncentrací 44 ng/g.

Klíčová slova: Farmaka, Čistírenské kaly, Odpadní vody

The Sewage Sludge Contamination by Pharmaceuticals

Summary

The topic of this bachelor thesis has become very relevant lately. Drugs are now being monitored in sewage sludge and it is therefore extremely important that this issue be studied and monitored.

In this thesis, a literature research is processed, which is first devoted to outline the very beginnings of sewerage to the development into the current state. It also deals with the wastewater itself, its composition and its specific types, as well as wastewater treatment. Wastewater treatment is of great importance. It is divided into several stages where each stage has its own purpose and includes different devices. In regard with dealing with wastewater, indicators of water pollution such as biochemical and chemical oxygen demand or the determination of all organic and inorganic substances, are of high importance.

The treatment plants themselves are crucial in relation to waste water cleaning. Those are subject of this work as well. These are related to sewage sludge, which can be, on one hand, a rich source of nutrients and organic matter as well as more or less contaminated with risk elements, on the other. Sludges have various means of usage. When applying to agricultural land, it is absolutely necessary to comply with Decree No. 437/2016 Coll., which sets the conditions under which sludge can be applied to agricultural land, sets maximum values for concentration of risk elements in sludge and much more. This work is also focused on drugs that enter the environment and are therefore the subject of many studies, this work included. The pharmaceuticals that contaminate wastewater exists in a variety of kinds. Based on that, 6 substances were chosen to be further assessed in this work.

In the experimental part, the intention was to prove the presence of chosen substances in sewage sludge samples. The whole experiment took place on the premises of the Czech University of Life Sciences and the extraction method was chosen as the testing method. The measurement results were recorded and compared with the results of other authors.

Carbamazepine was detected in all monitored sludge samples. The highest average concentration of carbamazepine was in sludges from large wastewater treatment plants (59.167 ng/g) and the lowest average concentration found in sludges from small treatment plants (40.8985 ng/g). Similar concentration levels have been found by other authors in Brazil and France. In the city of Rio Grande, the measured concentrations ranged from 10.2 ng/g to 23.8 ng/g. In France around 34 ng/g – 39 ng/g. In contrast, the concentration levels in China were lower (1.8 ng/g – 2.4 ng/g). In Slovakia, carbamazepine concentration levels were the highest in this comparison (86 ng/g) and the result has been similar throughout all monitored samples.

Diclofenac was only found in three monitored samples. In sludges collected from large treatment plants, diclofenac was below the limit of quantification. It was present at highest

levels in sludges from medium treatment plants. Its average concentration was 43.2545 ng/g. The concentration levels indicated in Brazil were 25 ng/g – 60.6 ng/g, in France 24 ng/g – 140 ng/g, in China 7 ng/g and in Spain 93 g/g – 238 ng/g. The presence of Diclofenac has been detected in all samples from Slovakia while the highest concentration level was 330 ng/g.

Propranolol was detected at highest levels in sludges from medium size treatment plants with an average concentration of 2218.026 ng/g. On the contrary, the least significant amount of Propranolol was detected in sludges from large treatment plants (358.333 ng/g). In India and Brazil, the values found were significantly lower (46-54 ng/g, 61.2-94.3 ng/g). The greatest inconsistency of Propranolol in sludge in was measured in France where the concentrations varied in the range of 82 - 849 ng/g. The results from Slovakia were below the limit of quantification

Regarding sulfamethoxazole, the highest average concentration was found in sludges from medium treatment plants (5006.984 ng/g), the lowest concentration was measured in sludges from large treatment plants (715.604 ng/g). The concentration of this substance was below the limit of quantification in Slovakia.

Presence of Tramadol was measured at highest levels in sludges from medium size treatment plants with an average concentration of 132.5995 ng/g. Smallest amount was measured in sludges from small treatment plants with an average concentration of 49.001 ng/g. The median concentration in Slovakia was 20 ng/g.

The last substance monitored was venlafaxine, which was present in highest concentration in sludge from large treatment plants (99.9805 ng/g) and the lowest average concentration was measured in sludge from medium treatment plants (35.4365 ng/g). In the case of sludge from Slovakia, venlafaxine was detected in all monitored sludge samples with a medium concentration of 44 ng/g.

Keywords: Pharmaceuticals, Sewage sludge, Waste water

Obsah

Úvod	10
Cíl práce	11
Literární rešerše	12
1.1 Historie a současná situace čištění odpadních vod	12
1.1.1 Odpadní voda.....	13
1.1.2 Složení odpadní vody	13
1.1.3 Druhy odpadních vod.....	13
Odpadní vody z průmyslu	14
Splškové odpadní vody	14
Infekční odpadní vody.....	15
Ostatní druhy odpadních vod	15
1.1.4 Čištění odpadních vod.....	15
První stupeň – předčištění	16
Druhý stupeň – mechanické čištění	18
Třetí stupeň – biologické čištění	18
1.1.5 Ukazatele znečištění vody.....	19
Biochemická spotřeba kyslíku.....	19
Chemická spotřeba kyslíku	20
Stanovení koncentrací látek	20
Stanovení amoniálního dusíku (N-amon)	21
Neutralizační kapacita vody	21
1.1.6 Čistírny odpadních vod	21
Kořenové čistírny	21
1.2 Čistírenské kaly	22
1.2.1 Možnosti využití čistírenských kalů	23
Kompostování kalu	24
Aplikace kalu na zemědělskou půdu.....	24
Spalování kalu	25
Další možnosti nakládání s kalem	26
1.3 Farmaka a látky osobní potřeby	28
1.3.1 Farmaka	29
Výskyt léčiv v prostředí	29

1.3.2	Kontaminace léčivý	29
1.3.3	Druhy farmak vyskytujících se v odpadních vodách	31
1.3.4	Výčet konkrétních kontaminujících látek	32
	Karbamazepin	32
	Diklofenak	33
	Propranolol	34
	Sulfamethoxazole	34
	Tramadol	35
	Venlafaxin	35
1.3.5	Postup analýzy léčiv	36
	Metodika	39
	Výsledky	41
	Diskuze	47
	Závěr	51
	Literatura	52
	Seznam obrázků	60
	Seznam grafů	60
	Seznam tabulek	61
	Seznam použitých zkratk a symbolů	62

Úvod

V současné době, tedy ve 21. století, už nikoho z nás nepřekvapí pojem „konzumní život“. Tím můžeme rozumět přílišné tvoření odpadu, nešetrné zacházení s chemickými prostředky, léčivými a dalšími chemickými látkami, které se každodenně dostávají do životního prostředí vlivem lidské činnosti. Právě činy lidí, mohou mít za následek kontaminaci půd a vod, z čehož se následně kontaminují i potraviny. Škodlivé látky se prostřednictvím kontaminované půdy a vody dostanou do potravního řetězce a požitím takové potravy se v nás mohou kumulovat látky, které nám poté mohou způsobovat zdravotní komplikace.

Předmětem této práce je zpracování problematiky právě s kontaminanty v čistírenském kalu, který je produktem při čištění odpadních vod. Důraz je kladen také na samotné odpadní vody a možnosti čištění. Jde o velmi aktuální téma, neboť stále dochází k únikům rizikových látek do vodního recipientu. Je naprosto nezbytné, aby se tento problém řešil a nebyl zanedbáván. Vhodné technologické postupy při čištění odpadních vod, zamezení rizikovým situacím, kdy může dojít k havárii, osvěta populace a jednotlivců, to vše je velmi důležité pro to, aby nedocházelo k šíření nemocí způsobené právě kontaminovanou vodou. Do odpadní vody se škodlivé látky mohou dostávat ze zemědělské činnosti, z průmyslu a velkou měrou se podílejí i domácnosti. Ne však každá domácnost tvoří stejné množství odpadu. Průmyslová odvětví se na znečištění odpadních vod podílí stejně. Množství, složení a koncentrace škodlivin se odvíjí od lokality, zaměření podniku, míry produkce.

Ačkoliv dnes žijeme v blahobytu a přebytku, s čímž souvisí i vyšší produkce odpadu a únik toxických látek do životního prostředí, je situace lepší, než bývávala. Lidé jsou více uvědomělí ohledně této problematiky, jednotlivci se ve svém osobním zájmu informují o možnostech snížení dopadu jich samotných na životní prostředí. Velký vliv mají i sociální sítě, díky kterým se spojují lidé, kteří tvoří a vymýšlí způsoby, jak snížit negativní dopad konzumního života.

Cíl práce

Cílem bakalářské práce je vypracovat literární rešerši zabývající se odpadními vodami, jejich produkcí z rozdílných zdrojů, procesem čištění odpadních vod a využitím kalů z čistíren odpadních vod. V další části práce byly shrnuty informace o kontaminujících látkách, především o farmakách a látkách osobní potřeby a o metodách umožňujících jejich remediace.

Cílem experimentální části práce je vyhodnotit zatížení kalů z čistíren odpadních vod z různě velkých aglomerací na přítomnost a koncentraci vybraných farmak v těchto kalech.

Literární rešerše

1.1 Historie a současná situace čištění odpadních vod

V dávných dobách neexistovaly kanalizace. V 18. až 19. století probíhala průmyslová revoluce, která měla významný vliv na rozvoj průmyslu i společnosti. Vývoj civilizace sebou však nesl i jistá úskalí. V menších i větších městech, kde se lidé shromažďovali, byl častý problém s nevyhovujícím sanitárním systémem. Existovaly pouze suché klozety. Dnes už známe mnoho způsobů, jak s odpadní vodou nakládat, jak ji čistit, případně ji dál využívat. Jako obdoba dnešní kanalizace sloužil tehdy pouze příkop. Do něj byla odváděna znečištěná voda z měst, ulic a stékala rovnou do vodního recipientu. To mělo samozřejmě za příčinu tehdejší nadprůměrný výskyt nemocí. Hygienické podmínky nebyly dobré. Znečištěná voda mohla za mnoho chorob, jako je například mor, cholera a další nemoci, které se šířily kvůli znečištěné vodě. S průmyslovou revolucí přišly jak problémy, tak změny.

Změny se týkaly především nutnosti zavedení stok, které by sváděly dohromady odpadní vody. Taktéž se snažili zajistit splachovací záchody ve všech domácnostech. Tyto podstatné změny se začaly dít na začátku 19. století.

Příchod stokového systému, pomocí něhož se odváděla odpadní voda z domácností, přinesl další problémy. Stoky byly vypouštěny do řek a ty se staly po krátké době velmi kalné, neboť příroda nestačila sama znečištěnou vodu vyčistit. Před rokem 1900 takřka čištění odpadních vod neexistovalo. Jediný způsob, jenž byl prováděn na farmách, bylo zavlažování polí. Odpadní voda se používala k zavlažení obilí a dalších rostlin. Byl ale zde problém s omezenou schopností půdy vsakovat odpadní vodu.

Poblíž velkých měst se vytvářely čistírny odpadních vod. Odstraňovaly pomocí přerušované sedimentace látky, které se dobře usazují. Po naplnění usazovací nádrže se voda stáhla a kal, který se tam usadil, byl vyhrnut. Voda, která byla vypouštěna i tak neměla ty správné vlastnosti. Nebyla zcela nezávadná. Proto se využil další krok a to, že se voda přefiltrovala přes pískové lože. V případě, že průtok vody nebyl dostatečně velký, aby se vyplatilo vyprazdňovat nádrž od kalu, tak se tam kal ponechal a ustoupilo se od pravidelného vyklízení kalu. V roce 1910 proběhly prvotní pokusy o vyhánění kalu. Postupně se vyvinuly šterbinové nádrže (Hlavínek et al., 1996).

Aktuální stav vodovodů a stokového systému v České republice je uspokojivý. V roce 2018 bylo 94,7 % obyvatel České republiky zásobeno vodou z vodovodu. Délka vodovodní sítě tak činí celkem 78 750 km. Podíl obyvatel, kteří obývají dům napojený na kanalizaci, činí 85,5 % (tedy 9 090 tisíc osob, o 38 tisíc osob více než předešlý rok. Počet čistíren odpadních vod v ČR má vzestupnou tendenci. V roce 2017 jich bylo evidováno 2612, následující rok zaznamenal o 65 čistíren více. Ze statistiky tudíž plyne, že vše funguje na principu přímé úměry. Větší množství vypouštěné odpadní vody do kanalizace si žádá více čistíren s větší kapacitou a delší kanalizační sítě.

V České republice bylo za rok 2018 evidováno celkem 2677 čistíren odpadních vod s celkovou kapacitou 4 274 245 m³/den. Nejvíce čistíren je ve střeďočeském kraji (516) a nejméně v hlavním městě Praha (25). V Praze i přes malý počet čističek je největší celková kapacita a to 907 615 m³ denně. Nejmenší kapacita je v karlovarském kraji (107 764 m³/den) (Český statistický úřad, 2019).

1.1.1 Odpadní voda

Jako odpadní vodu můžeme považovat veškerou vodu, která obsahuje látky a částice nevhodné pro přímé užití, například k pití, či využití v potravinářství. Jde o vodu, která vzniká jako odpad konzumního života. Tento kapalný odpad obsahuje určité pevné látky, které jsou produkovány lidmi. Jde o odpady z domácností či průmyslu (Stephens & Fuller, 2009).

1.1.2 Složení odpadní vody

Odpadní voda je složena z látek různé velikosti a různé povahy. Její charakter nejvíce závisí na původu znečištěné vody. Jiné složení bude mít odpadní voda z domácnosti, jiné z různých druhů průmyslu, přičemž právě tato voda má pokaždé jiný charakter, to se odvíjí od daného odvětví. Podle původu je můžeme rozdělit na organické, mezi které patří bílkoviny, sacharidy, tuky (aminokyseliny, vyšší mastné kyseliny) a anorganické, které se mohou vyskytovat jako soli (Pitter, 1999).

Již zmíněné znečištění organickými látkami, které se nejvíce vyskytuje v domácnostech, ale i v potravinářství, se čistí na linkách čistíren odpadních vod biologickým procesem. Látky organického původu vyskytující se v odpadních vodách, se rozlišují na biologicky těžko rozložitelné nebo naopak, rozložitelné. Pokud bychom chtěli stanovit látky kontaminující odpadní vodu, nestanovujeme je jednotlivě, ale jako celek daného znečištění. To lze například stanovit jako podíl hmotnosti na objem nebo za časovou jednotku průtoku látek.

Nutno zmínit i znečištění anorganické, které se vyskytuje nejčastěji v rozpuštěné formě. Jde o látky, které se řadí do skupiny kovů, nekovů, polokovů apod. Vyskytují se v disociované formě (Groda et al., 2007; Pitter, 1999).

Odpadní voda může být kontaminována i nebezpečnými látkami, kterých je velké množství. Představují vysoké riziko pro životní prostředí. Může se jednat o antibiotika, která jsou dnes aktuálním problémem, stejně tak jako další farmaka (Fojtů, 2012).

Je velmi náročné regulovat sloučeniny, které představují riziko pro životní prostředí a zdraví lidstva a ostatních organismů. Jednou z teorií, proč se stále vyskytují škodlivé a nebezpečné látky v odpadní vodě, je nedostatečná informovanost o toxicitě látek, nesprávné zacházení s chemickými látkami a jejich dopadů na životní prostředí. Mnoho těchto látek je vypouštěno vědomě i nevědomě ze zemědělství, průmyslu a podstatnou část tvoří i dnešní konzumní způsob života lidí (Lofrano, 2012).

1.1.3 Druhy odpadních vod

Členění je poměrně rozmanité. Lze je rozdělit podle původu, či způsobu kontaminace. Splaškové odpadní vody, neboli domovní, jsou odpady pocházející z kuchyní domácností, koupelen, toalet, prádelen apod. Dále průmyslové odpadní vody, jejichž znečištění závisí na druhu a způsobu výroby. Nelze opominout také infekční odpadní vody z nemocnic, mikrobiologických laboratoří a v neposlední řadě, odpadní vody ze zemědělství a dešťové vody (ČSN 75 6101; Kuraš, 2008).

Odpadní vody z průmyslu

Voda, která vzniká při procesu výroby v průmyslových podnicích, při těžbě surovin, jejím zpracování.

Do průmyslových vod bývají zahrnuty i vody ze zemědělské činnosti. Zemědělství tvoří rovněž podstatnou část znečištění vod. Nejde o vodu pouze z rostlinné činnosti, ale i živočišné. V rostlinné sféře může jít o nadměrné či nesprávné užívání látek zlepšující úrodnost a zneškodňující škůdce (pesticidy, hnojiva, fungicidy etc.). Dalším zdrojem je živočišná sféra. Především jde o odpad z chovu zvířat, menších i větších (Bindzar et al. 2009).

Do kategorie vod ze zemědělství patří veškeré odpady z provozu i výroby. Výjimku tvoří kejda, siláž a močůvka, které nemohou být do kanalizací vypouštěny (Chejnovský, 2010).

Podstatným znakem průmyslové vody je proměnlivost. Vlastnosti i obsah látek v ní obsažený se liší dle charakteru výroby, jak už bylo zmíněno výše. Tyto vody vstupují do procesu čištění buď samostatně, nebo jsou čištěny společně s vodami splaškovými.

Odpadní voda z průmyslového podniku se musí odvádět odděleně u vod srážkových, splaškových a technologických. Za technologické vody považujeme takové, které mají vysoký obsah solí, nerozpuštěných a ropných látek, toxické látky nebo látky kyselé a alkalické.

Technologie čištění odpadních vod se neustále posouvají vpřed, s tím se mění i míra a produkce látek, které jsou obsaženy ve vodě. Není neobvyklé, že některé látky z odpadní vody vymizí a některé se zase objeví (Švehla et al., 2004; Dohányos et al., 2007).

Vzhledem k tomu, že se zde mohou objevit i látky méně či více toxické, tak se nepoužívá čištění biologické, ale spíše chemické a fyzikálně – chemické způsoby čištění odpadních vod (Pitter, 1999).

Splaškové odpadní vody

Co se týče této odpadní vody, tak je z mnoha hledisek jednou z nejvíce infekčních. Jde o vodu z domácností, tedy o odpad z kuchyní, koupelen, stravovacích zařízení a dalších zařízení fungujících jako ubytování. Splašková voda obsahuje jak organické, tak anorganické látky, včetně různých mikroorganismů. Největší zastoupení znečištění představují fekálie a moč, ve kterých se v sušině nachází asi 10 % fosforu v nerozpuštěné formě. Zdrojem fosforu jsou hnojiva, prací a čisticí prostředky. Fosfor, který se váže organicky, se do vodního prostředí dostává rozkladnými procesy živočišných odpadů nebo biomasy. Zvýšené množství fosforu v pracích prostředcích nebo prostředcích na mytí nádobí je dnes už právně regulováno. Od roku 2013 je zakázáno přidávat fosfáty do prostředků na praní. vysoký obsah fosfátů uniká do odpadních vod i při běžném mytí v myčce. Tablety do myček s obsahem fosfátů změkčují vodu a tím se nečistoty lépe rozpustí. Nevýhodou je negativní vliv na životní prostředí. Dnes se již dají koupit prostředky, které jsou ekologické. Jde o detergenty, které neobsahují fosfáty. Používáním tablet bez fosfátů se tak přispívá i ke snížení prostředků na provoz čistíren odpadních vod (MZP, 2016; Pitter, 1999).

Lze zjistit, jaké množství splaškové vody vzniká. Je třeba znát počet obyvatel v místě, ve kterém nás zajímá množství této vody a specifickou spotřebu vody, která je v nejčastějším případě uvažována okolo 100 až 200 litrů vody na obyvatele denně. Čím vyšší je úroveň obyvatelstva v dané lokalitě, tím je spotřeba vody vyšší. Množství splaškové vody není vždy stejné, jiné je přes den, v noci a ke kolísání dochází i v průběhu celého roku (Švehla et al., 2004).

Infekční odpadní vody

Za infekční odpadní vody jsou považovány veškeré odpady vyprodukované v infekčním provozu. Může jít o nemocniční zařízení, veterinární nemocnice, TBC léčebny a další (Hlavínek & Hlaváček, 1996).

Než se tato voda vypustí zpět do vodního recipientu, musí být provedena řádná desinfekce. Voda se desinfikuje chlorem ve speciální jímce, kde má předem stanovenou dobu, po kterou se voda v jímce může zdržet. Kaly, které se ze znečištěné vody zachytí, jsou dále desinfikovány. Provádí se termicky pomocí páry. Toto zařízení je umístěno v ČOV a infekční voda je přiváděna odděleně, tudíž se nesmísí s vodou splaškovou či dešťovou (Klen, 2007).

Ostatní druhy odpadních vod

Do kategorie městských odpadních vod spadá vícero druhů odpadních vod. Patří sem výše popsané průmyslové a splaškové. Městská odpadní voda, kterou tvoří směs, dále pokračuje do čistírny odpadních vod.

Další kategorií jsou odpadní vody balastní. Jsou poměrně málo znečištěné a odpadní voda je zachycována mimo kanalizační síť. V podstatě jde o vodu, která tam nepatří.

Posledním druhem je voda dešťová. Srážkami se dostane na povrch. Samotná dešťová voda je relativně čistá. Odpadní vodou se stane až po splachu různých ploch, povrchů, chodníků, střech apod. Spadem a omýváním na sebe nabaluje nečistoty a stane se kontaminovanou všemožnými látkami. Kvalita dešťové vody je velice proměnlivá. S příchodem deště v období sucha bývá srážková voda silně znečištěna. Vysoký podíl na tom má splach vozovky. V zimním období je kvalita dešťové vody opět zhoršena. Za nepříznivých podmínek jsou vozovky sypané solí. Sníh začne tát spolu s dešťovou vodou a dochází tím k vysokému obsahu chloridu v dešťové vodě. Dešťová voda může mít mnoho využití. Lze ji shromažďovat v retenční nádrži a z té poté čerpat vodu na zavlažování zahrad či ji využít na mytí auta, zahradního vybavení. Své využití by jistě našla i při splachování toalet, což není běžně viděno v praxi. Tímto způsobem by se dalo ušetřit mnoho pitné vody (Švehla et al., 2004; Hlavínek et al., 2003).

1.1.4 Čištění odpadních vod

Metod čištění odpadních vod je mnoho. K výběru metody je zapotřebí zvážit více parametrů. Nejdůležitějším je složení znečištění, jaké látky odpadní voda obsahuje, ale i zvážit ekonomickou stránku.

Je významný rozdíl v čištění odpadních vod z malých a z velkých sídel. Mnozí by si mohli myslet, že z malých sídel se vody čistí stejným způsobem, jako ze sídel velkých. Neznamená, že malá čistička je pouhou zmenšeninou té velké. Malé sídlo má počet ekvivalentních obyvatel (EO) pod 2000, někdy i do 500 EO. V České republice je takových sídel mnoho a proto se tomuto tématu věnuje velká pozornost. Už i kvůli tomu, že čistírny, které čistí odpadní vodu z malých sídel, mají svá vlastní specifika. Koncentrace a množství znečišťujících látek není konstantní. Neustále dochází ke kolísání těchto látek.

Ministerstvo životního prostředí prosazuje „boj proti suchu“. Myslí tím to, že se odpadní voda, která prošla procesem čištění z domovních čistíren odpadních vod, znovu využije. To ovšem může znamenat výrazné riziko a možnosti zdravotních komplikací. Domovní čistírny, které se řadí do kategorie malých čistíren odpadních vod, často nedostačují v důkladné dezinfekci. Taktéž často nelze dohledat a zjistit informace o vodě, která je vypouštěna. Zda je bezpečná či minimálně zdravotně nezávadná. Odborníci, kteří se touto problematikou zabývají, jsou toho názoru, že opětovně by se měla využívat pouze vyčištěná voda, která je vypouštěna z velkých čistíren odpadních vod. U nich lze spoléhat s vyšší pravděpodobností, že s vodou nebudou pojena zdravotní rizika.

Co se týče vývoje čistírenských technologií, tak převládajícím způsobem je aktivační proces, což je biologický proces čištění. Poprvé ho popsali chemici Arden a Lockett v Manchesteru. Aktivačním procesem se v tu dobu zabývalo mnoho vědců. Dokonce docházelo k patentovým sporům ohledně detailů, jak aktivační proces skutečně funguje. Neshody vědců započaly po první světové válce. Největšího rozkvětu však aktivační proces nabyl až po druhé světové (Wanner, 2019; Hlavínek, 2006).

K tomu, aby byla voda zbavena nečistot, hrubých, jemných a veškerých látek rozpuštěných ve vodě, je zapotřebí zkombinovat celý cyklus procesu čištění. Ten je rozdělen na jednotlivé stupně. Prvním a nejdůležitějším stupněm je předčištění, bez kterého by se následující stupně neobešly. Do procesu předčištění jsou zařazeny lapáky šterku, česle, lapáky písku a v případě potřeby i lapáky tuku. Poté, co je odpadní voda zbavena těch největších nečistot, může pokračovat k mechanickému čištění (primárnímu). Zde dochází k sedimentaci a k tvorbě primárního kalu. Proces probíhá v usazovacích nádržích. Odpadní voda je následně přiváděna do dalšího stupně a probíhá biologické čištění, tedy sekundární. Jde o aerobní proces, který je složen z aktivační a dosazovací nádrže. Aktivační nádrž zastává úlohu odstraňování organických látek, které jsou biologicky rozložitelné. V dosazovací nádrži dochází k separaci biomasy od odpadní vody a vzniká tak sekundární kal, který se dále zahušťuje ve specializované nádrži (zahušťovací). Odseparovaná biomasa je ve stavu suspenze, která se vrátí do aktivační nádrže. Pro vyčištění zbytkového množství chemikálií a mikroorganismů se využívá terciálního čištění. Lze využít chloraci, biologické dočištění probíhající ve stabilizační nádrži, srážení nebo filtraci (Švehla et al., 2007).

První stupeň – předčištění

Velmi významná fáze čištění. Lze ji nazývat jako ochrannou část čistírny odpadních vod. Může tím zamezit poškození či zanešení různých zařízení, která jsou zapotřebí v dalších stupních, například čerpadel. V prvotní fázi vyčistí ty největší nečistoty, jako větve, větší nerozpustný materiál, toaletní papír apod. Odpadní voda postupně prochází jednotlivými zařízeními. A to lapákem šterku, česlemi, lapákem písku a tuku. Předčištěním se voda zbaví zhruba 40 – 70 % nečistot (Kreníková, 2014).

1.1.4.1.1 Lapáky šterku

Podstatou lapáku šterku je zachycení velkých a těžkých nečistot. voda proudí stokou a v jímcě se usazuje šterk a další předměty jako jsou třeba cihly nebo dlažební kostky. Na významu nabírá během silných dešťů (Bindzar et al., 2009).

Lapáky šterku nejsou součástí malých čistíren odpadních vod. Jsou konstruovány pouze ve velkých čistírnách a to hlavně z důvodu rozsáhlých stokových sítí (Pošta et al., 2005).

1.1.4.1.2 Česle

Spolu se síty mají za úkol odstraňovat hrubé nečistoty. Právě zde dochází k zabránění poškození a zároveň k ochraně čistírny odpadních vod. Pokud by proces předčištění byl zanedbán, mohlo by dojít k narušení provozu čerpadla či jiného vybavení ČOV. Česle mohou být hrubé, střední a jemné. Volný prostor mezi jednotlivými česlicemi, kudy protéká znečištěná voda k dalšímu čištění, se nazývá průliny. Materiál, ať už patogenní nebo organický, se shromažďuje na česlích a je obecně označován jako shrabky. Ty mohou být ručně nebo strojně stírané (Švehla et al., 2004).

Česle mají vzhled jakési mříže, která je pod úhlem 30 – 60°. Průliny jsou u jednotlivých typů česlí různé. U hrubých česlí jsou průliny poměrně velké. Mohou dosahovat až 100 mm, běžně však kolem 40 mm. U středních česlí, které se používají zřídka, jsou průliny 20 – 40 mm a jemné 3 – 20 mm. Na funkčnosti česlí se ve velké míře podílí i rychlost průtoku. Ta je pro správné čištění klíčová. Pokud by rychlost klesla pod 0,3 m.s⁻¹, usazoval by se na česlích písek, což není žádoucí. Zároveň by průtok vody neměl být vyšší než 1 m.s⁻¹. v takovém případě by již zachycené nečistoty z česlí tlakem vody odplouvaly a celý proces by tak neplnil svůj účel. Ideální rychlostí je tedy 0,7 – 0,9 m.s⁻¹ (Pošta et al., 2005).

1.1.4.1.3 Lapáky písku

V této části procesu čištění by se měly zachycovat pouze minerální částice a především písek. Podstatou je snížení rychlosti průtoku odpadní vody. Díky tomu jsou zachycována zrna velikosti 0,1 – 0,2 mm (Dohányos et al., 2007).

Písek se do stok dostává spolu s deštěm. Způsobuje problémy v kalovém hospodářství a v některých stupních čištění, například v biologickém. Z toho důvodu byl do procesu předčištění zařazen lapák písku. Ten funguje na jednoduchém a základním principu gravitace. Využívá také rozdílných hustot minerálních částic a vody. Písek, který se v lapáku zachytí, se musí poté odstranit. V tomto odvětví se odstraňování písku říká „těžení“. Lapáků písku existuje více druhů. Jde o pravouhlý horizontální, vertikální, vírový a provzdušňovací. Každý je jinak konstruován a má rozdílné vlastnosti. Princip však stejný (Švehla et al., 2004).

1.1.4.1.4 Lapáky tuku

V běžné praxi se příliš nepoužívají. Jsou uzpůsobené na odstraňování tuků a olejů. Zavedení lapáku tuku je třeba uvážit na základě možného výskytu těchto látek v odpadní vodě. Odstranění tuků funguje na principu hromadění tuku a olejů na hladině, neboť mají nižší hustotu než voda a nejsou v ní rozpustné. Následně se nahromadí na hladině a jsou pravidelně odstraněny do žlabu (Švehla et al., 2004).

Druhý stupeň – mechanické čištění

Látky, které se nezachytí v prvním stupni, přicházejí odpadní vodou do druhého stupně a zde se zachytávají. Mechanické čištění funguje na principu usazování v usazovací nádrži. Zde se usazují látky, především organické, které nedokázal zachytit první stupeň. V usazovací nádrži voda protéká pomalu, takže je možné zachytit i částice s nižší hustotou. Látky, které se nedokázaly rozpustit, se v nádrži separovaly a vznikl primární kal. Na hladině také často plavou další nerozpustné látky, jako je tuk a olej, který je také potřeba odseparovat. Tuky a oleje nejsou zpracovávány v čistírně, ale jsou odváženy do kalového hospodářství. K tomu, aby byla voda čistá a mohla být opět vypuštěna do vodního recipientu, mechanické čištění nestačí. Touto metodou se vyčistí asi 1/3 objemu znečištění, především se odstraní látky organické. V čištěné vodě však zůstávají ještě látky anorganické. K odstranění anorganických látek je potřeba využít i dalších metod (Dolejš, 1996).

1.1.4.1.5 Usazovací nádrže

Důležitým zařízením k separaci znečišťujících látek jsou usazovací nádrže. využívá se gravitačních sil (Hlavínek, Hlaváček et al., 1996).

Podle průtoku a také tvaru lze usazovací nádrže dělit na pravoúhlé s horizontálním průtokem, kruhové s horizontálním průtokem a kruhové s vertikálním průtokem (Hlavínek et al., 2003).

V usazovací nádrži se odděluje primární kal. Ten je v dalším využití velmi cennou energetickou surovinou. Složení primárního kalu závisí na tom, jaké látky obsahuje voda, která do usazovací nádrže přitéká. ve velkých čistírnách odpadních vod se z primárního kalu vyrábí i bioplyn (Hlavínek et al., 2003).

1.1.4.1.6 Dosazovací nádrže

Principiálně jde o stejný způsob provedení nádrže, jako již zmíněná usazovací. Avšak s tím rozdílem, že jsou hlubší. Dosazovací nádrže se využívají v biologickém čištění. Odděluje se aktivovaný kal, který už není nazýván primárním, ale sekundárním kalem. Díky tomu, že je nádrž hlubší, má kal lepší možnost se usazovat a mikroorganismy, které jsou zde v hojném počtu, tak podporují proces (Pošta et al., 2005).

1.1.4.1.7 Zahušťovací nádrže

Zahušťovací nádrže jsou také hluboké, ale výrazně jednodušší než usazovací a dosazovací nádrže. V těchto nádržích se kal zahušťuje, případně skladuje na dobu určitou. Zatímco v předešlých nádržích má kal obsah sušiny mezi 0,5 – 2 %, v zahušťovacích 5 – 8 %. I přesto, že se hustota značně zvýšila, kal i tak zůstává tekutý a lze jej odčerpávat, aby byl snadno přepravitelný (Pošta et al., 2005).

Třetí stupeň – biologické čištění

Opadní vodu je možné přefiltrovat i využitím mikroorganismů. Funguje to na principu jejich metabolismu. Organismy rozkládají znečištění, především organické.

Znečištění je v podstatě potravou pro mikroorganismy. Tento biologický proces není už tak jednoduchý jako mechanické čištění. Využívá vícero reakcí a jeho rychlost je závislá na mnoha faktorech. Mezi ně patří hodnota pH, typ znečištění, obsah O₂, teplota, velikost částic etc. Biologický stupeň je však limitován tím, že dokáže pojmout jen tolik znečištění, kolik dokáže přijmout hmota buňky. V závislosti na podmínkách se rozlišují dva stupně biologického čištění.

1.1.4.1.8 Aerobní rozklad

Během aerobního čištění se oxidují organické látky a zároveň zde působí mikroorganismy. Na konci procesu vzniká CO₂ a H₂O a pokud se účastní proces dusík, tak vzniká amoniak. To, v jaké míře je toto čištění účinné, se dá hodnotit podle biochemické a chemické spotřeby kyslíku, podle množství nerozpuštěných látek v odpadní vodě, nebo podle obsahu dusíku a fosforu (Dolejš, 1996).

Mikroorganismy, které se podílejí na aerobním čištění, mohou být ve formě tzv. biofilmu. Jde o jakýsi film, který roste na nosiči. Jednotlivé buňky se velmi dobře zachytávají na nosiči. Tato forma čištění odpadní vody se využívá spíše u malých čistíren, například u domovních. Jde o velmi složitý systém procesů, který je složen z biologického reaktoru a separačního zařízení. Biologické reaktory můžeme dělit podle typu nosiče nebo podle toho, jakým způsobem přijde do kontaktu s vodou či vzduchem. Taktéž je lze vyčlenit jako biofiltry, rotační biologické reaktory, biologické kolony nebo reaktory, které kombinují kultivace biomasy (Švehla et al., 2007).

1.1.4.1.9 Anaerobní rozklad

Anaerobní čištění má největší užitek u velmi znečištěné vody, ale i u likvidace kalů. Největší význam mají anaerobní podmínky u průmyslových vod. Procesem bez přítomnosti O₂ se látky začnou oxidovat na CO₂ a H₂O a mezitím dochází u jiných látek k redukci na plyny jako je například CH₄. Podmínek bez přístupu kyslíku lze využít i při odstraňování fosforu z odpadní vody (Dolejš, 1996).

Velkou výhodou anaerobního čištění odpadních vod je zužitkování organických látek obsažených ve vodě k přeměně na bioplyn, který má vysokou energetickou hodnotu. Oproti aerobnímu čištění, které zhruba 60 % energie spotřebuje na chod procesu a asi 40 % úplně ztratí uvolněním tepla, je na tom anaerobní proces, co se týče využitím energie podstatně lépe. Anaerobní proces ztratí asi 3 – 5 % tepla, kolem 5 – 7 % využije k růstu biomasy a takřka 90 % energie se zachová v bioplynu, který vzniká (Švehla et al., 2007).

1.1.5 Ukazatele znečištění vody

Biochemická spotřeba kyslíku

Biochemickou spotřebou kyslíku se nepřímo stanovuje množství organických látek, tedy v jaké míře je odpadní voda znečištěna. Jedná se o množství kyslíku, které spotřebují mikroorganismy v průběhu biochemické oxidace. Tento proces probíhá za aerobních podmínek (Riffat, 2013).

Číslice uváděná u BSK jako dolní index vyjadřuje počet dnů, po které test probíhá. Nejběžněji se provádí pětidenní test, který je značen jako BSK₅. Může probíhat i po dobu 7 dnů. Biochemická spotřeba kyslíku je v jednotkách mg/l.

V praxi test probíhá tak, že vložíme do inkubační nádoby vzorek, jenž je nasycen kyslíkem. V průběhu oxidace dochází ke změně koncentrace kyslíku vlivem mikroorganismů, ta klesá a sledují se změny. Na konci testu se zjistí rozdíl spotřeby organických látek mezi nultým a posledním dnem (Švehla, 2012).

Chemická spotřeba kyslíku

Tato metoda je velmi podobná jako biochemická spotřeba kyslíku. Má však rozdílný princip stanovení. Vyjadřuje množství látek, které jsou chemicky oxidovatelné. Probíhá rychleji (Drinan, 2012).

Dochází zde k redukci kyslíku a není zde využíváno mikroorganismů, nýbrž chemických činidel. Jedná se o metodu, která je často využívána v laboratořích. Můžeme využít oxidačního činidla, jako je například manganistan draselný (KMnO₄) nebo dichroman draselný (K₂Cr₂O₇) (Horáková, 2003; Groda et al., 2007).

Oxidační činidlo se přidá do vzorku s vodou, vloží se do nádoby, která má zpětný chladič a přivedeme k varu po dobu dvou hodin. Většina organických látek chemicky zoxiduje. Po tomto procesu se zjistí množství oxidačních činidel, které ve vzorku zbylo. U chemické spotřeby kyslíku existují dvě metody, CHSKCr, CHSKMn. CHSKCr je za použití dichromanu draselného při analyzování odpadní vody. CHSKMn využívá hypermanganu naopak při analyzování pitné vody (Pošta et al., 2005).

Stanovení koncentrací látek

Rozlišujeme koncentraci veškerých, rozpuštěných, nerozpuštěných, organických a anorganických látek. Jde o základní ukazatel znečištění odpadních vod, které se stanovuje gravimetricky v jednotkách g/l. Pokud bychom chtěli stanovit celkové znečištění, stanovíme koncentraci veškerých látek. Nerozlišujeme, zda jsou látky organického či anorganického původu. Stanovení probíhá tak, že odpipetujeme homogenizovaný vzorek do misky, která musí být předem zvážena. Na vodní lázni necháme zcela odpařit, vložíme do sušárny na dvě hodiny za teploty 105 °C. Vyjmeme ze sušárny a celé zvážíme. Koncentraci veškerých látek v odpadní vodě zjistíme tak, že výsledná hodnota je rozdíl vysušeného vzorku s miskou a původní samotné misky, která byla vážena na začátku pokusu. Při stanovení pouze koncentrace rozpuštěných látek postupujeme stejně, jako u stanovení veškerých látek s tím rozdílem, že z homogenizátu nejprve odstraníme nerozpuštěné látky, než budeme pokračovat v dalších krocích analýzy. Odstranění nerozpuštěných látek probíhá přes filtr, případně lze odstředit. V případě stanovení nerozpuštěných látek provedeme rozdíl veškerých a rozpuštěných látek. Koncentrace nerozpuštěných látek má velký význam, pokud bychom chtěli hodnotit jednotlivé vlastnosti čistírenských kalů (Švehla et al., 2007).

Poté, co máme stanovenou koncentraci veškerých látek, případně rozpuštěných látek, tak po zvážení suché misky vložíme do pece na vyžhání. Ztrátou žháním lze zjistit veškeré organické látky. Pec nastavíme na teplotu 550 °C a necháme péct 1 hodinu. Hodnotu, která

nám určí ztrátu žíháním, zjistíme rozdílem zvážené misky po vyžhání a misky před vložením do pece. Pokud bychom vzorek ještě odstředili, zjistíme koncentraci organických rozpuštěných látek. Z rozdílu ztráty žíháním a odstředěného vzorku pak zjistíme organické nerozpuštěné látky. V misce však stále zůstávají látky anorganické. To, co v misce s homogenizovaným vzorkem zbyde, ukazuje veškeré anorganické látky a po odstředění udává koncentraci anorganických rozpuštěných látek neboli solí (Švehla et al., 2007).

Stanovení amoniálního dusíku (N-amon)

Tato forma dusíku je toxická pro organismy žijící ve vodě. Toxicita se projevuje i při velmi malých koncentracích. Přítomnost amoniálního dusíku se úměrně zvyšuje s rostoucí hodnotou pH. Koncentrace amoniálního dusíku je vyjádřena mg/l. Nejtoxičtěji působí NH_3 , na jehož koncentraci má vliv i teplota. Amoniační dusík se stanovuje spektrofotometricky (Švehla et al., 2004).

Neutralizační kapacita vody

Ukazatel, který stanovuje množství kyseliny, nebo zásady, které je zapotřebí k neutralizaci vody. Značí se jako zásadová, nebo kyselinová neutralizační kapacita (ZNK, KNK). Dolním indexem, který se přičítá za zkratku, pak vyjadřujeme hodnotu pH. Hodnota neutralizační kapacity se stanovuje titračně a je vyjádřena v mmol/l (Švehla et al., 2004).

1.1.6 Čistírny odpadních vod

Za poslední desítky let se čistírny odpadních vod staly naprosto běžnou součástí většiny obcí. To výrazně přispělo ke snížení ekologického zatížení a k vyšší kvalitě vody

V dnešní době je vyšší variabilita, co se typů čističek týče. Existují velké, které jsou využívány pro města a malé čistírny, domovní. Mezi ně se řadí kořenové čistírny, septiky, stabilizační nádrž, rybník, čistírna s biodisky. To, kolik a jak moc znečištěná voda bude přitékat, závisí na oblasti a stavu stoky. V současné době už je možné velmi dobře degradovat z odpadních vod látky, které výrazně přispívají k eutrofizaci. Zdokonalující se technologie dnes dokážou eliminovat z vody většinu uhlíku organického původu, též lépe odstraňovat fosfor nebo dusík (Hlavínek, 2006).

Kořenové čistírny

Využití mají tyto čistírny zhruba od 70. let. Jsou extenzivní a jejich největší výhodou je nízká spotřeba energie (Vymazal, 2008).

Kořenové čistírny dokážou velmi dobře zachycovat farmaka, hůře fosfor nebo amoniak. Čištění je založeno na principu horizontálního průtoku vody substrátem, který je propustný. Substrát tvoří mokřady a tím se zajistí dostatečná průtočnost bez ucpávání. Odpadní voda se

tak čistí, ovšem za souhry biologických, chemickým a v neposlední řadě fyzikálních procesů. Rostliny, které obrůstají substrát, jsou tak nejenom užitečné k čištění odpadní vody, ale mají i schopnost zateplit povrch v období zimy, kumulovat živiny a podporovat růst bakterií. (Vymazal, 2007).

Největšími přednostmi kořenových čistíren odpadních vod nejsou jen jednodušší provedení stavby, nižší náklady a nároky na vybavení a technologie, ale i minimální spotřeba energie a potřeby obsluhy. V letních obdobích vyniká lepšími účinky čištění, je možné provoz i dlouhodobě přerušit. Mimo to, že se dá skvěle zakomponovat do přírody, dokáže vázat dusík, fosfor i některé těžké kovy.

Ačkoliv kladů je mnoho, najde se i spousta odpůrců. K nedostatkům patří potřeba větší plochy k záběru, závislost na počasí (srážky, teplota, vítr, sluneční svit), zvýšená péče o vegetační plochy. Nejvíce problémů může nastat při nedostatečně kvalitním provedení vegetační čistírny a špatné údržbě. To by mohlo vést ke znečištění podzemí vody. Účinek kořenové čistírny je nižší v zimě, plocha zamrzne, zmenší a sníží se přísun O₂ (MZ ČR, 1994).

Na procesu čištění se podílí mikroorganismy. Bakterie, které mají svou přirozenou schopnost mineralizace organických látek, dokážou fungovat v čistírnách, nádržích, vodních tocích i přímo v odpadních vodách. V čistírnách se taktéž využívá bakterií a to tak, že se uměle navodí samočištění. Bakterie působí ve znečištěné vodě a dochází k degradaci znečišťujících látek. Látky rozkládají pomocí enzymů. Ve vegetačních čistírnách působí přirozeněji. Bakterie utváří jakýsi porost či mech na kořenech a také se vytváří blána. Mikroorganismy jsou v rámci čištění velmi podstatní. Mají významný podíl na rozkladu N látek, rozkladu tuku, škrobu, celulózy, organických i anorganických látek. Podílí se na nitrifikačních a denitrifikačních procesech. Veškeré procesy se odvíjí od množství znečištění a O₂ (US EPA, 1988).

1.2 Čistírenské kaly

Kal je vedlejším produktem, který vzniká po vyčištění odpadní vody. Je bohatý na dusík a fosfor, který prospívá půdě. Na druhou stranu má vysoký obsah těžkých kovů, patogenních organismů a organických zbytků, které se těžko rozkládají (Danso – Boateng, 2017).

Cílem je, aby výsledný kal měl co možná nejnižší vliv na životní prostředí a zdraví lidstva, využívat kvalitní technologie, které se v dnešní době nabízejí a produkovat kal s vysokým obsahem sušiny. Kal se může přidávat do orné půdy nebo jako pohonná hmota (Malík, 2006; Sigh & Agrawal).

Podle vzniku čistírenského kalu ho můžeme rozdělit na primární a sekundární. Při druhém stupni čištění odpadní vody, tedy mechanickém čištění vzniká primární kal. Ten se sedimentuje v usazovací nádrži. Sekundární kal se tvoří až po dalším čištění a to biologickém. Oba vzniklé kaly lze promíchat dohromady za vzniku surového směšného kalu. (Kutil & Dohányos, 2005; Zhang, 2015).

Takový kal však nevyhovuje z hlediska hygieny. Proto se nejčastěji využívá technologie, kdy se kal anaerobně stabilizuje. Děje se tak za zvýšené teploty a tím se eliminuje množství mikroorganismů, díky kterým by kal hygienicky neodpovídal (Lundin et al., 2004; Dohányos, 2006).

Čistírenský kal je složen hlavně ze zrn minerálního charakteru, z různých organických zbytků, detritu a obsahuje i vyhnitou biomasu. Zrna jsou drobná, obvykle pod 2 mm (Macnicol, 1989).

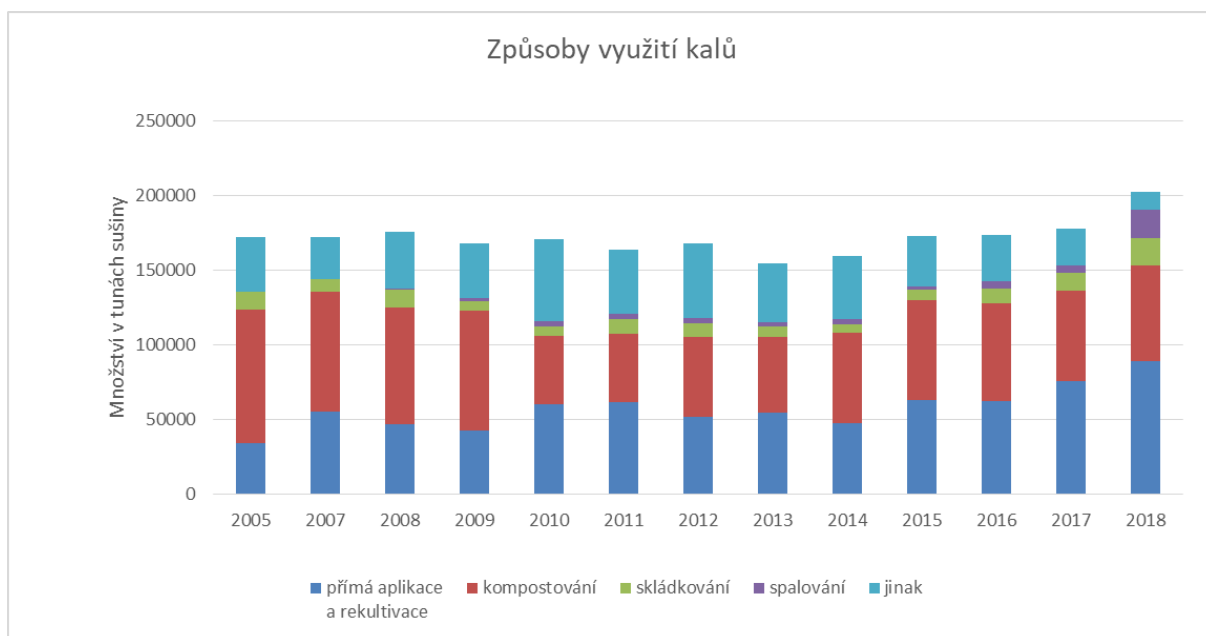
Kal obsahuje mnoho organických látek, které jsou prezentovány i těly mikroorganismů. V kalu se mohou taktéž nacházet i patogeny, jež mohou vykazovat nebezpečné vlastnosti vůči zdraví. Může jít o prvky, viry, nebo bakterie. V čistírenském kalu se také nacházejí látky anorganické. Obsah dusíku a fosforu v kalu je významný z hlediska následného zapravování do zemědělské půdy. Kal obsahuje mezi 33 – 57 % uhlíku, dusíku 3,7 %, vápníku 3 %, fosforu 2,2 %, draslíku a hořčíku méně než 1 %. Obsah těžkých kovů se však musí sledovat a je důležité, aby byl celkový obsah těchto látek v půdě pravidelně monitorován. Těžké kovy jsou v kalech nežádoucí, neboť mohou v půdách vykazovat jejich zvýšenou koncentraci v širokém spektru a mít tak dopad na lidské zdraví (Černý et al. 2009; Alloway & Jackson, 1991).

1.2.1 Možnosti využití čistírenských kalů

Kalové hospodářství produkuje stabilizovaný kal. Hlavním cílem je zaopatřit produkci kalu, který je z hygienických hledisek bezpečný. Na základě toho se dále rozhodne, zda bude zlikvidován, nebo bude využit dále (Bindzar et al. 2009).

To, jakým způsobem lze s kalem nakládat, závisí hlavně na jeho biologické, chemické a fyzikální povaze (Dohányos, 2006)

Legislativně nakládání s kaly upravuje zákon o odpadech (185/2001 Sb.) a vyhláška (437/2016 Sb)



Graf 1: vlastní zpracování, ČSÚ, Statistická ročenka ČR – 2019, tab: 3-27. Produkce kalů v ČOV a způsob jejich zneškodnění

Z dat, která byla zpracována do grafu 1 vyplývá, že v roce 2005 nebyla přímá aplikace a rekultivace příliš populární. Rok poté se situace začala mírně měnit. Zneškodňování kalů tímto způsobem se zvyšovalo a opět snižovalo. Největší podíl byl zaznamenán v roce 2018.

Oproti tomu, kompostování bylo zpočátku velice populární. Z grafu je znatelný úpadek v roce 2010, postupně se křivka zvyšovala, ale nenabrala už takové popularity jako právě v roce 2005. Skládkování v roce 2018 nabralo jistý význam. V roce 2005 bylo skládkování vcelku využíváno, v následujících letech upadalo. Využívat se skládkování více začalo až v roce 2018. Další variantou, jak naložit s kalem, je jeho spalování. V letech 2005–2007 docházelo ke spalování kalu jen zřídka. Až s příchodem následujícího roku se spalování kalu začalo více využívat. V dnešní době už nejde o tak neobvyklou věc.

Kompostování kalu

Proces probíhá za aerobních podmínek a za účasti mikroorganismů, kteří přetvářejí nestabilní látky na stabilní látky humusové povahy. Vzniklé látky obohacují půdu o živiny. Finální kompost snižuje asi o polovinu svoji hmotnost oproti kompostu v počáteční fázi. Je zapotřebí, aby kompost prošel všemi fázemi. Každá z nich je důležitá a všechny jsou na sebe vázány. První fáze je rozkladná, ve druhé fázi se látky přeměňují a ve třetí humus dozrává (Raclavská, 2007; Kalina, 2004).

Kompostování kalu je velmi efektivní způsob, jak s ním nakládat. Organická hmota, která je v kalu obsažena má zde výborné využití. Lze použít kal ještě surový, ale i už anaerobně stabilizovaný. Velice důležitým kritériem pro vznik kvalitního humusu je správný poměr uhlíku a dusíku, který by měl být v ideálním případě 25:1. Kompost je dále aplikován do půd jako hnojivo nebo rekultivován (Dohányos, 2006).

Aby byl kompost stabilizován, je třeba smíchat odvodněný kal s dalším materiálem. Ten mohou tvořit štěpky, piliny, tráva, seno. Při rozkladné fázi se teplota směsi vyšplhá asi na 50 – 65°C. Právě v první fázi se díky vysoké teplotě eliminuje počet látek, které mohou být i vysoce patogenní a snižuje se celková hmotnost. Po rozkladné fázi nastává fáze přeměnná. Teplota klesne na 10 – 20°C a látky se začínají přeměňovat na humus. Poslední fáze je stabilizační, kdy se teplota vzniklého humusu vyrovnává s teplotou prostředí. Tím je výsledný kompost hotov. Velmi významným parametrem kvalitního humusu, je jeho pravidelná aerace, neboli pravidelné provzdušňování, překopávání. Kompost je vhodné aerovat zhruba jednou až dvakrát po dobu procesu. Přibližně po šesti měsících je kompost zralý. Samotné procesy kompostování probíhají buď v uzavřených, nebo v otevřených zařízeních (Lyčková et al. 2008, VŠCHT, 2009).

Aplikace kalu na zemědělskou půdu

Aby mohly být kaly přímo aplikovány na zemědělskou půdu, musí splňovat určité limity dané legislativou. Aplikaci kalů do půdy řeší zákon o odpadech č. 185/2001 Sb. a vyhláška o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě (č. 437/2016 Sb.)

Důvodů, proč aplikovat kal do půdy je vícero. Nejenom že dochází ke zlepšení půdních vlastností, udržují lépe vlhkost v půdě, mají vliv na kapilární kapacitu, ale i pórovitost se zlepšuje (De Brouwere, 2006).

Zemědělská půda se může hnojit pouze kaly, které jsou již stabilizované. Takové, které jsou už předupravené. Je to důležité z hlediska zamezení úniku škodlivých, či toxických

látek do prostředí. Z půdy se škodlivé látky dostanou do vypěstovaných surovin a tím do potravního řetězce (Černý 2010).

Podle zákona o odpadech § 32, 33 je možné na půdu používat pouze kaly, které jsou upravené. Zřetel musí být brán na výživové potřeby rostlin. Zapravením kalu do půdy nesmí být snížena, či dokonce zhoršena kvalita jak půdy, tak i povrchové a podzemní vody. Podstatou této legislativy je, aby upravený kal, tedy biologicky, chemicky a tepelně upraven, nevykazoval vysoký obsah škodlivých a patogenních organismů. Je více než nutné, aby byla legislativa dodržována. Paragraf 33 se zabývá povinnostmi, které musí právnická či fyzická osoba dodržovat vzhledem k použití čistírenského kalu na půdu.

Není žádnou novinkou, že se v kalu vyskytují i rizikové prvky. Vyhláška č. 437/2016 sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě stanovuje, že na jeden hektar zemědělské plochy může být aplikováno 5 tun sušiny čistírenských kalů. Tato vyhláška zároveň stanovuje maximální možnou koncentraci těžkých kovů v kalu. Hodnoty jsou uvedeny níže v tabulce.

Těžký kov	Maximální hodnoty koncentrací v kalech [mg.kg ⁻¹ sušiny]
Kadmium	5
Měď	500
Chrom	200
Olovo	200
Nikl	100
Zinek	2500
Rtuť	4
Arsen	30

Tabulka 1: Maximální hodnoty koncentrací vybraných rizikových látek a prvků v kalech pro jejich použití na zemědělské půdě (ukazatele pro hodnocení kalů v ČR) podle vyhlášky č. 437/2016 Sb.

Na severozápadě Pyrenejského ostrova v Galicii prováděli rozbor půdy. Jejich výzkum spočíval ve stanovení obsahu těžkých kovů. Zjistili, že kovy jako měď, nikl, zinek, chrom, kadmium, olovo se ukázaly v hodnotách pod limitem, který španělská vláda povolila. Výsledek byl prokázán u 93,3 % z celkového množství vzorků (Mosquera – Losada et al. 2017).

Hodnoty rizikových prvků, které by se mohly v půdě vyskytovat, jsou proto pod neustálým monitoringem. Nově se začínají sledovat i farmaka. Ta se mohou do půdy dostat z kalu, který byl aplikován do půdy. Farmak je velké množství. Odborníci se věnují hlavně kontaminaci antibiotiky. V půdě může docházet k hromadění antibiotik a vzhledem k tomu, že rozpad těchto látek může trvat i roky, tak je právě aplikování kalů na půdu bráno jako rozšiřování rezistence vůči antibiotikům (Julen et al. 2019).

Spalování kalu

Čistírenský kal je možné i spálit. Buď se pálí samostatně, nebo se k němu přidá palivo. To musí splňovat dostatečnou výhřevnost. V případě pálení bez přidaného paliva musí

obsahovat dostatek hmoty organického původu. Před pálením je potřeba kal odvodnit, vysušit. Zvolená technologie spalování kalu závisí na obsahu sušiny v čistírenské kalu. Vysušením kalu při teplotě 85 °C se odstraní vlhkost, která umožní jednodušší průběh spalování. Z kalu v konečné fázi tedy vznikne popel (Kutil & Dohányos, 2005; Hyžík, 2006).

I ze vzniklého popela lze získat důležitou látku, tedy fosfor pro využití na hnojivo. Donatello et al. (2010) se snažil z popela extrahovat fosfor. Zjistil, že ho je v popelu kolem 5 – 7,9 %. Louhoval ho v kyselině sírové, zamíchal, filtroval přes vakuový filtr a poté zahustil kationtem měničové kolony. Roztok, který vznikl, vykazoval i koncentrace hořčíku, vápníku, zinku, železa, hliníku a fosforu. Na konci výzkumu zjistil, že se podařilo extrahovat 71- 90 % fosforu.

Popel vzniklý spalováním kalu má i jiné využití. Lze ho použít jako náhražku hlíny, ze které se poté vyrábí cihly, různé dlaždice a střešní tašky (Lundin et al., 2004).

Další možnosti nakládání s kalem

Výše zmíněné možnosti využití kalů využívaly živiny a dále je zužitkovaly. Existují ale i jiné možnosti, kde není primárním cílem zpracovat kal kvůli živinám obsažených v kalu. Kal lze uložit na skládku, je to však ekonomicky nevýhodné.

V České republice neustále vzrůstají poplatky za skládkování a tak se od tohoto způsobu spíše upouští (Dohányos, 2006).

Evropská unie se snaží podporovat předcházení a minimalizování kalového odpadu. Skládkování kalu nemá takový význam, jako jeho další recyklování. V rámci legislativy Evropské unie by Česká republika měla do roku 2025 minimalizovat produkci kalu vhodného pouze pro skládkování a v průběhu dalších pěti let zcela skládkování kalů odstranit (Wanner, 2017).

Další alternativou je výroba briket ke spálení a tudíž produkce energie. Brikety se vyrábějí usušením kalu a slisováním (Dohányos, 2006).

Kaly v roce 2019 v tunách sušiny			Způsob využití kalů			
Kraj	Kaly produkované v ČOV celkem	Přímá aplikace a rekultivace	Kompostování	Skládkování	Spalování	Jinak
Česká republika	196 967	90 663	63 462	16 869	15 206	10 767
Hl. město Praha	22 893	20 622	2 270	0	0	1
Středočeský	20 204	5 464	12 759	1 878	0	103
Jihočeský	11 922	7 384	4 213	56	0	269
Plzeňský	8 601	5 788	2 049	597	0	167
Karlovarský	3 959	0	1 541	1 086	55	1 277
Ústecký	32 445	14 052	254	3 264	11 585	3 290
Liberecký	5 029	4 701	0	296	1	31
Královéhradecký	9 705	3 594	5 456	483	0	172
Pardubický	7 023	973	1 992	449	0	3 609
Vysočina	6 764	3 412	2 913	152	0	287
Jihomoravský	20 156	1 521	14 974	294	2 933	434
Olomoucký	9 746	7 726	1 290	206	93	431
Zlínský	15 221	5 210	1 864	7 477	539	131
Moravskoslezský	23 299	10 216	11 887	631	0	565

Tabulka 2: Český statický úřad, vodovody, kanalizace a vodní toky – 2019, tab. 1.4 Kaly

Z tabulky č. 2 je patrné, že největší produkce kalu v čistírnách odpadních vod za rok 2019 má Ústecký kraj. Množství vyprodukovaného kalu činí 32 445 tun sušiny. Nejméně kalu naopak produkuje kraj Karlovarský, ten vytvoří pouhých 3 959 tun sušiny.

Co se týče způsobu využívání kalu, tady je už větší variabilita. Přímo aplikuje a rekultivuje nejvíce hlavní město Praha, s číslem 20 622 tun sušiny a tento způsob zneškodňování kalu se vůbec nevyskytuje u Karlovarského kraje. Nejvíce se kompostuje v Jihomoravském kraji (14 974 tun sušiny), v Libereckém kraji kompostování nevyužívají. Zlínský kraj vyniká skládkováním (7 477 tun sušiny) a v Praze se tomu vyhýbají. Česká republika v současné době využívá spoustu jiných alternativ než je spalování čistírenského kalu. Ze statistiky vyplývá, že spalování využívá už pouze kraj Ústecký (11 585 tun sušiny) Jihomoravský, dále kraj Zlínský, Olomoucký a Karlovarský.

1.3 Farmaka a látky osobní potřeby

V angličtině se běžně používá zkratka PPCP (Pharmaceuticals and Personal Care Products). Mezi tyto látky patří veškerá léčiva, produkty sloužící k osobní péči (kosmetika, mýdla, krémy, parfémy, šampóny), doplňky stravy, konzervanty, potravinářská barviva, repelenty a další chemické prostředky. Zdrojem je právě lidská činnost, díky které se látky dostávají do odpadních vod. Ať už se jedná o nemocniční odpad, drogy nebo léčiva, která se dostávají do vody exkrementy nebo je lidé samovolně do odpadu vyhazují.

Už desítky let se v přírodě vyskytují, ale za posledních pár let se jejich výskyt více sleduje. Je to z toho důvodu, že zvýšený výskyt může představovat riziko pro lidstvo a životní prostředí (EPA, 2007).

Do povědomí lidí se tyto látky dostávají až v 90. letech minulého století. Velký vliv na to měla průmyslová revoluce, kdy se rozvíjela technika. Tempo, jakým se začala rozvíjet, bylo rychlé. A právě v této době vznikaly nové technologie, nové vědecké a technické vynálezy a s nimi i nové látky. Vznik nových látek, především syntetických, dal podnět vědcům, aby jejich pozornost byla zaměřena především na léčiva a další látky ve vodách. S revolucí a prudkým nárůstem novinek nepřišly jen látky nové, ale i přesnější techniky rozpoznávání takových látek ve vodním ekosystému (Mompelat et al., 2009).

Pojem PPCP byl zaveden roku 1999 Daughtonem a Ternesem. Svě speciální místo mají ve skupině léčiv. Vyznačují se značně rozdílnými chemickými vlastnostmi i fyzikálními. Nelze je jednoznačně označit za látky člověku i přírodě nebezpečné. Je však důležité udržovat míru užívání a eliminovat nadměrné úniky do odpadních vod. Bohužel problém s únikem léčiv do odpadních vod nelze významně regulovat. Není možné omezit výrobu sortimentu, spotřebované množství či zabránit úniku do splaškových vod. Požitá léčiva člověkem se dostávají z těla ven exkrementy nebo močí. Samotná látka, doprovodné látky v samotném léku a také jeho metabolity. Do čistírný odpadní vod se dostane směs látek, které mají velmi proměnlivé vlastnosti a strukturu. Ke sledování a stanovení obsahu látek je třeba většinou využít více analytických metod. V České republice se za rok do odpadní vody dostane okolo deseti tun ibuprofenu a podobné množství látky proti bolestem, paracetamolu. Pseudoefedrin je látkou, která je obsažena v některých volně prodejných léčích a právě z těchto látek se vyrábí pervitin (Daughton & Ternes, 1999; Svoboda et al. 2009).

V obecném předpokladu se léčiva do vod dostávají kvůli městským čistírnám, kde se objevují po požití lidmi. Léčiva se do vod dostávají hlavně jejich výrobou, ale jsou i další zdroje. Vysoké procento odpadů vzniká v nemocnicích, rizikové je i vyhazování léčiv, které člověk nespotřebuje nebo nepoužije (Kümmerer & Al-Ahmad, 1997).

Dnes už spíše platí předpoklad, že nevyužití léky jsou adekvátně zlikvidovány, tedy odevzdány zpět do lékáren nebo vyhozeny s odpady putujícími na skládky. Léčiva, která by mohla být na seznamu významných kontaminantů odpadních vod, jsou ovlivněna různými faktory. Je to odvislé od množství farmak, které se spotřebuje, což se odvíjí od státu a daného času. Dále, jak velký výskyt je v povrchových i podzemních vodách (Jjemba, 2006)

1.3.1 Farmaka

Látky, které jsou primárně používány k prevenci, léčbě nemoci či zmírnění příznaků a průběhu nemocí. Na celém světě je spotřeba léku vysoká, tak jako škála jednotlivých druhů léčiv. V odpadních vodách se farmaka vyskytují přímo úměrně jejich prodeji a spotřebě (Kotyza et al. 2009).

Výskyt léčiv v prostředí

Farmaka se ve vodném prostředí vyskytují převážně díky lidem, kteří léky požívají. Léčiva jsou z těla vylučována buď v nezměněné formě, nebo v podobě metabolitů. Spolu se splašky se dostávají do ČOV, kde se podstatná část reziduí léčiv vyčistí. Některé látky se nedokážou zachytit, tak dojde k jejich průniku do řek a kontaminování pitné vody. Léčiva se mohou vyskytovat i v čistírenském kalu, který je využíván jako hnojivo na zemědělské půdě a tím se dostane do potravního řetězce. Další možnou variantou kontaminace farmaky mohou být skládky. Prošlé léčivo, které začne na skládce prosakovat do půdy, se tak může opět dostat do koloběhu přírody (Kotyza et al. 2009).

Do odpadních vod se dostává velké množství léčiv, včetně jejich reziduí. Podstatným zdrojem kontaminace jsou zdravotnická zařízení a průmysl. Čistírny odpadních vod tak zde hrají ohromnou roli, neboť eliminují a zamezují další únik reziduí léčiv do vodních zdrojů a celkově tak do životního prostředí. Ke správnému odstranění reziduí léčiv je potřeba vhodných mechanismů. (Šídlová et al., 2011)

Odstranění léčiv z odpadních vod není snadný úkol. Některé látky se dokážou zachytit velmi dobře, rozloží se a voda může být považována za vyčištěnou, některé nikoliv. A v tomto případě musí dojít k monitoringu během čistícího procesu. Látky, které se vyskytují ve vodě ve zvýšené míře, jsou tyto: ibuprofen, diclofenac, naproxen. Jejich vliv a působení ve vodním prostředí není dosud zcela známo. Jsou to látky, které nejsou příliš těkavé. Šíří se primárně transportem ve vodě (Šídlová et al., 2011).

Uživatel léčiv může organismu potřebnou látku dodat různou formou. Často se jedná o pilulky, masti, spreje, injekce, kapsle či roztoky. Závisí to na způsobu potřeby užití, jenž konečný uživatel preferuje, nebo je mu doporučeno. (Lüllmann et al, 2004; Hampel et al., 2015)

1.3.2 Kontaminace léčivy

Ročně se vyrobí velké množství léků. Své využití najdou jak u přímého konzumenta, tedy v domácnostech, tak i v nemocnicích, medicíně celkově, včetně té veterinární. V různých koncentracích se vyskytuje ve vodním ekosystému kolem 200 druhů farmak. Což je vysoké číslo. Ve vodě mohou být přítomny látky antibiotické, antikoncepční, antidepressivní, hormonální a léky tlumící bolesti (Lee et al., 2017)

V současné době, kdy je nejenom vysoká produkce léčiv, ale i spotřeba, se musí odborníci více zabývat touto problematikou. Největším problémem jsou právě rezidua léčiv, která se vylučují do vodních zdrojů z lidského organismu. Tyto látky se dostanou spolu se splaškovou vodou do čističky. Čistírny odpadních vod se sice snaží maximalizovat účinnost vyčištění reziduí léčiv, odstranění se však ne vždy podaří. Odpadní voda s léčivy sice

projde procesem čištění, ale i tak se stává, že se do vodního recipientu dostanou i rezidua léčiv. Z povrchových toků se dále může kontaminovat půda i ovzduší i potravní řetězce. Rezidua léčiv tak ovlivňují i ryby (Šídllová, 2015).

Léčiva byla a jsou důležitou součástí našich životů. Na některé organismy mohou mít nepříznivý vliv. Polutanty jsou totiž biologicky aktivní, právě jejich aktivita může vyvolat i ve velmi nízkých koncentracích nežádoucí účinky. Značné riziko mohou léčiva, která kontaminovala odpadní vodu, představovat pro organismy žijící ve vodě (Kotyza et al., 2009).

Léčiva lze rozdělit podle různých hledisek. Nejběžněji se dělí na základě jejich mechanismu účinku. Nejvýznamnější a nejrozšířenější skupinou jsou léčiva antibakteriální neboli antibiotika. Ty lze opět dělit na dvě podskupiny podle toho, jak působí na bakterie. Buď je usmrcují, pak se nazývají baktericidní, například penicilin. Nebo pouze inhibují jejich růst (bakteriostatické). V tomto případě jde například o tetracykliny (Perlík, 2005; Slíva & Votava, 2010).

Další skupinou jsou protizánětlivá léčiva. Ta působí proti zánětům nebo zmírňují horečku. Fungují tak, že zabraňují hromadění prostaglandinů, což jsou látky podobné hormonům, vyskytují se takřka ve všech tělních orgánech. K přenosu nedochází krví, ale účinkují přímo v místě. Ovlivňují krvetvorbu, imunitu i tvorbu hormonálních látek. Nejznámější protizánětlivou látkou je ibuprofen (Perlík, 2005; Fent et al., 2006).

Látky, které zmírňují bolest, znečitlivují, potlačují bolest, kterou vnímáme, patří do skupiny analgetik. Působí na centrální nervový systém. Mají i protizánětlivé účinky. Jako příklad lze uvést látku paracetamol nebo kyselinu acetylsalicylovou. Paracetamol není vhodné užívat ve vysokých dávkách, neboť nepříznivě působí na játra (Perlík, 2005; Slíva & Votava, 2010).

Léčiva můžeme rozdělit ještě na beta – blokátory, což jsou látky, pomocí kterých se léčí nemoci oběhové soustavy. Dokážou snižovat srdeční frekvenci a využití mají i při snižování krevního tlaku. Mezi tyto látky patří proplanolol (Perlík, 2005; Fent et al., 2006).

Dělit léčiva lze i podle kódu ATC. Ten má 5 úrovní. První obsahuje 14 skupin, které jsou uvedené v tabulce 3 podle Světové zdravotnické organizace. První úroveň se označuje písmenem a tomu odpovídá určitá anatomická soustava, na kterou farmaka působí. Druhá úroveň je vyjádřena dvěma číslicemi, které představují terapeutickou skupinu. Třetí úroveň se značí opět jedním písmenem a značí terapeuticko – farmakologickou. Čtvrtá úroveň je taktéž tvořena jedním písmenem a jde o chemicko – terapeuticko – farmakologickou podskupinu. Poslední pátá úroveň obsahuje dvě číslice a značí danou účinnou látku nebo její kombinaci.

První úroveň ATC kódu podle WHO	Anatomická soustava
A	Trávicí ústrojí a metabolismus
B	Krev a krevetvorné orgány
C	Kardiovaskulární systém
D	Dermatologika
G	Urogenitální systém a pohlavní hormony
H	Systémové hormonální přípravky kromě pohlavních hormonů a inzulínu
J	Protiinfekční léčiva pro systémové použití
L	Antineoplastika a imunomodulující léčiva
M	Muskuloskeletální systém
N	Nervová soustava
P	Antiparazitika, insekticidy, repelenty
R	Dýchací ústrojí
S	Smyslové orgány
V	Různé

Tabulka 3: První úroveň ATC kódu hlavní skupiny léčiv dle WHO

Chování reziduí ve vodním prostředí může být ovlivněno mnoha faktory, například klimatickými podmínkami, chemickou strukturou, sorpcí, rozpustností, perzistencí nebo vlastnostmi vody, v níž se rezidua léčiv nacházejí (Lee et al., 2017)

Vysokou váhu má právě rozpustnost kontaminující látky ve vodním prostředí. Léčiva se vodě většinou rozpouštějí velmi dobře a tady působí na necílové organismy. Nejvíce zasažené bývají ryby. Látka zvaná 17 α -ethinylestradiol, která je obsažena v hormonálních pilulkách, ale také diclofenac mají nepříznivý vliv na střeva ryb. Některá léčiva mohou i při dlouhodobé expozici ovlivnit i rybí reprodukci. Diclofenac působí i na řasy, konkrétně na jejich chloroplasty. Taktéž i karbamazepin. Tyto látky narušují proces fotosyntézy. Nebezpečnou látkou pro řasy je také sulfamethoxazol, což je látka, která má antibiotické účinky (Li, 2014).

1.3.3 Druhy farmak vyskytujících se v odpadních vodách

Problém minulých i současných let s únikem farmak do odpadních vod je řešen nejen zde u nás, ale i v západních zemích Evropy a USA. Právě kvůli tomu, že dříve svět tuto problematiku ignoroval, vznikla užitečná databáze, díky níž můžeme dnes posuzovat a srovnávat rizika léčiv v životním prostředí. Databázi spravují Američané a má zkratku NCCOS (National Centers for Coastal Ocean Science). Databáze byla vytvořena v roce 1999 a dnes se zabývá mnoha tématy na ochranu životního prostředí. Vodní zdroje nejvíce kontaminují antibiotika, beta blokátory, analgetika, antidepresiva, hormony a mnoho dalších (Kotzya et al., 2009).

Podstatnou skupinou léčiv jsou hormonální sloučeniny, které nepříznivě ovlivňují vodní organismy. Spadají do skupiny EDC (z anglického endocrine disrupting compounds). Složky obsažené v této skupině léčiv ovlivňují lidský organismus i některé vodní organismy.

Hormonální látky jsou nebezpečné z toho důvodu, neboť působí už při nízké koncentraci látky. Jejich škodlivost potvrzuje i jejich vysoká biologická aktivita. V odpadních vodách se nejvíce vyskytuje hormon, který nese název estrogen. Jde o skupinu hormonů, kam spadá ještě estron, estriol a estradiol. Nejproblémovějším estrogenem je právě ethinylestradiol. Tato sloučenina je součástí nám známé antikoncepce. Tu dnes využívá více než 50 % populace žen. S nástupem moderní doby je využívána víc a víc. Dívky již od 15. věku konzumují hormonální antikoncepci. Dnes, v 21. století začíná přicházet trend, kdy se ženy snaží přeorientovat na jiné formy zabránění početí a přestávají hormonální antikoncepci užívat. I tak to s křivkou užívání antikoncepce výrazně nehýbe. Valná většina žen se stále přiklání k bezstarostnému sexuálnímu vyžití pouhým polknutím tabletky denně. Avšak si neuvědomují, jakou měrou ovlivňují životní prostředí, zejména vodní zdroje. Lidský organismus nedokáže zcela vstřebat účinnou látku. Tudíž se močí dostane do odpadní vody. V čističce se sice velká část pomocí bakterií degraduje, avšak ne všechno množství látky se dokáže rozložit. Může pak dojít k transformaci účinku této látky a často může mít i vyšší účinnost, než jakou měla původně (Li, 2014).

Existuje mnoho studií, které dokazují nepříznivý vliv hormonální antikoncepce na vodní organismy. Experiment spočíval v tom, že do sledovaného jezera vypustili roztok s hormonální antikoncepcí a sledovali střevle. Podmínkou úspěšného experimentu bylo provádět ho v izolovaném prostředí. Po 5 letech průzkumu zjistili, že u samic z kaprovité čeledi došlo ke snížení plodnosti a u samců k zastavení produkce mlíčí. Došlo tedy k předpokládanému fatálnímu výsledku, který prokázal kompletní narušení rozmnožování. Další průzkumy byly například zkoumány v Britské Kolumbii, kde došlo ke změnám pohlavních orgánů u lososa. V Americe taktéž zkoumali vliv antikoncepce u vodních organismů a tam sledovali vliv na aligátory. Výstupem u nich byla porucha vývoje. Ať už se zkoumá vliv na různé vodní organismy, ani v jedné případě nelze říct, že by byl prokázán alespoň jeden pozitivní vliv na životní prostředí a organismy v něm žijící (Kotyza et al., 2009).

1.3.4 Výčet konkrétních kontaminujících látek

Látek kontaminujících odpadní vody existuje velké množství. Pro účel této práce byl zvolen konkrétní výčet šesti látek kontaminujících odpadní vody, na které byl zaměřen vlastní výzkum.

Karbamazepin

Lék neboli antiepileptikum, které je využíváno na zmírnění bolestí, léčí záchvaty (epilepsie), zmírňuje průběh neurologických problémů a poruch nervového původu. Poruchy nervového původu mají významný vliv na život člověka. Tyto poruchy jsou nazývány manie, deprese, nebo jejich kombinace (Inchem, 1999; Bialer, 2012).

V Evropě je karbamazepin prodejný od roku 1962, v USA se začal lék používat na epilepsii až v roce 1972. Jako většina léků, které zásadním způsobem působí na tělo a mírní neurotické problémy, se prodává pouze na předpis. Tato látka je jednou z těch, které

jsou velmi často nalezeny v odpadních vodách. Ročně se karbamazepinu ve světě spotřebuje kolem 1000 tun. Tak vysoké číslo zároveň značí, že jde o významný zdroj znečištění odpadních vod (Bialer, 2012; Zhang & Geissen, 2008).

S karbamazepinem je to v přírodě poměrně složité. Nepatří mezi látky, které by se daly jednoduše odstranit ze životního prostředí. Při jeho stanovování je zapotřebí sledovat jeho metabolity, neboť právě kolem 97 % se vylučuje touto formou. V počáteční formě, tedy v té původní se vylučují asi jen 3 % (Smrček, 2014)

Toxické účinky karbamazepinu jsou prokazatelné. Zabývala se tím například studie zaměřená na kapra obecného. Ti byli vystaveni této látce (koncentrace 59,7 mg/l) po dobu 24 hodin. Po uplynutí času mohli sledovat sníženou aktivitu enzymů, především v játrech, nebo svalech (Malarvizhi et al., 2012).

Karbamazepin je látka běžně se vyskytující v prostředí. Prochází čistírnami odpadních vod takřka beze změny a bylo zjištěno, že je v prostředí vysoce rezistentní. Potenciálním zdrojem kontaminace půdy je použití kalu na zemědělských polích a použití odpadní vod z čistíren pro zavlažování. Posouzení interakce mezi karbamazepinem a půdou má zásadní význam pro pochopení osudu látky v životním prostředí (Calisto & Esteves, 2012).

Výskyt a chování léčiva zkoumali ve vodním prostředí delty čínské řeky Yangtze. Vzorky byly obohaceny extrakcí na pevné fázi a analyzovány vysoce účinnou kapalinovou chromatografií s detektorem diodového pole. Karbamazepin nebyl detekován v jedné z čistíren odpadních vod. Byl však nalezen v surových přítocích a odpadních vodách v dalších třech vybraných čistírnách v Šanghaji. Koncentrace se pohybovaly v rozmezí 230 až 1100 ng/l. Po sekundárním zpracování nebyl karbamazepin úplně eliminován (Zhou et al., 2010)

Diklofenak

Jedná se o látku s protizánětlivými a analgetickými účinky. U nás se spotřebuje zhruba 20 tun ročně, ve světě kolem 940 tun. Diklofenak je těžko odstranitelný z odpadní vody. Obsahuje účinnou léčivou látku, kterou známe pod názvem Voltaren. Nejčastěji je v podobě masti, nebo prášků. Odpadní vodu kontaminuje právě ve formě mastí. Diklofenak je významnou účinnou látkou, která je obsažena v lécích převážně na zmírnění bolestí a otoků. Pomáhá lidem trpícím na kloubní onemocnění, jako je například artróza či artritida. Léčivou látku lze využít i proti bolestem zad, k úlevě natažených svalů, nebo i ke snížení menstruačních bolestí a dalších gynekologických problémů (Leitner, 2010; Zhang & Geissen, 2008).

OAKS et al., (2004) přišli na to, že diklofenak zapříčinil značný úhyn supů afrických. Roku 1990 v národním parku Keoladeo v Indii byl zpozorován nadlimitní pokles populace supů (takřka 95 %). Úmrtí bylo způsobeno tím, že supi pozřeli maso a vnitřnosti kontaminované právě diclofenakem. U obratlovců může diklofenak narušovat funkčnost ledvin a trávicího traktu (Santos et al., 2010)

Protizánětlivá nesteroidní léčiva jako je diklofenak, se často vyskytují v kalech a vodách z čistíren odpadních vod. Kal, který se získá z čištění odpadních vod, se používá

jako hnojivo v zemědělství. Experimentem ve skleníku byla zkoumána přítomnost diklofenaku ve dvou různých plodinách (sója, pšenice) po aplikaci kalu jako hnojiva. Do půdy byla zapravena dvě různé množství kalu (doporučené množství a dvojnásobné doporučené množství). Jeden vzorek byl tzv. blank (vzorek bez přidaného kalu). Sklizeň proběhla po 60 a po 110 dnech. V kalu byl diklofenak detekován v koncentracích 22 ng.g⁻¹ sušiny (Cortés et al., 2013).

Propranolol

Jde o beta – blokátor. Látka, která ovlivňuje činnost srdce a oběh krve. Lék, který nese název Hemangeol slouží k ústnímu podání a je podáván malým dětem od 5 týdnů věku. Lék obsahuje 4,28 mg propranololu. Slouží k léčbě genetického onemocnění hemangiom. Jde o nezhoubné nádory na kůži, které mají červenou či fialovou barvu. Na kůži nejsou nijak škodlivé, mohou se však objevit i na orgánech a tam mohou způsobit zdravotní komplikace. Hemangeol by neměly používat děti, které mají astma nebo slabší srdce. Látka propranolol se dále využívá k léčbě vysokého krevního tlaku (hypertenze), léčí poruchy srdečního rytmu nebo pomáhá při léčbě migrén. Lze ji využít i jako prevenci před infarktem. Citlivost na propranolol se velmi liší a jeho dávkování by mělo být zvyšováno postupně. Hypotenzní účinek často trvá kolem šesti až osmi týdnů, než dosáhne svého maxima (Sinha, 2018; Prichard & Gillam, 1969).

Pro stanovení různých léčiv v čistírenských kalech (včetně propranololu) byla vyvinuta a ověřena citlivá metoda. Je vhodná i pro stanovení steroidních hormonů a přípravků pro osobní péči. Metoda spočívá v extrahování pomocí ultrazvukové extrakce, po ní následuje extrakce v pevné fázi. Chemikálie byly stanoveny vysoce účinnou kapalinovou chromatografií, nebo tandemovou hmotnostní spektrometrií. Výtěžnosti se pohybovaly kolem 63 až 119 % s relativní směrodatnou odchylkou do 15 %. Limity kvantifikace metody byly 0,1 – 3 ng.g⁻¹ suché hmotnosti pro čistírenské kaly. Tato metoda byla použita na předběžné zkoumání léčiv a přípravků pro osobní péči (PPCP) v čistírenských kalech a sedimentech v deltě Perlové řeky v jižní Číně. Propranolol byl ve vzorcích kalů a sedimentů kvantifikován (Yu et al., 2010).

Sulfamethoxazole

Sulfamethoxazole je sulfoamid používaný k léčbě infekcí bakteriálního původu, infekcí močového měchýře, malárie, toxoplazmózy a trachomu. Látka se často používá s kombinací léku nesoucí název trimethoprim. Jako lék byl představen na konci 60. let. V kombinaci těchto dvou látek má lepší účinky než jednotlivé látky samostatně. Z farmakologického hlediska byl optimální poměr koncentrace těchto dvou léčiv pro potenciální synergii stanoven na 20 dílů sulfamethoxazolu a 1 díl trimethoprimu. Lék je dostupný v perorálních a intravenózních přípravcích. Jedna tableta léku obsahuje 400 mg sulfamethoxazolu a 80 mg trimethoprimu. Obě složky léčiva se dobře absorbují do těla a není třeba brát ohledy na kombinaci s jinými léky. Trimethoprim je však absorbován rychleji než sulfamethoxazol a je rozšířen po celém těle. V důsledku nerovnoměrného vstřebávání se dosahuje různých koncentrací v různých tkáních a tělních tekutinách. Do odpadních vod se při vysokých koncentracích v těle dostávají močí. Trimethoprim-sulfamethoxazol je považován za obecně bezpečný lék s dobře definovaným profilem nežádoucích účinků. Má 2 – 3 x vyšší výskyt nežádoucích

účinků v porovnání s novějšími antibiotiky, jako jsou fluorochinolony, při léčbě podobných infekcí (Masters et al., 2003).

Antibiotikum sulfamethoxazol je za aerobních podmínek biologicky rozložitelný. Jeho osud v procesu aktivovaného kalu byl studován za použití sekvenčního dávkového reaktoru (Sequencing Batch Reactor). Aerobní biomasa byla aklimatizována na sulfamethoxazol a byla provedena řada kinetických experimentů za účelem zkoumání dopadu jiných zdrojů dusíku a uhlíku na degradaci antibiotika. Bylo zjištěno, že sulfamethoxazol slouží jako zdroj dusíku a uhlíku pro obohacené konsorcium. Byl degradován pokaždé, když v napájecím médiu došlo k vyčerpání uhlíku nebo dusíku, případně obojího. Zatímco v přítomnosti octanu amonného (což jsou alternativní zdroje uhlíku a dusíku) zůstal sulfamethoxazol neporušený (Drillia et al., 2005).

Bylo zjištěno, že působením sulfamethoxazolu může dojít k narušení procesu fotosyntézy u řas (Li, 2014).

Tramadol

Je významnou látkou, která je používána při výrobě léčiv. Toto analgetikum tlumí bolesti a mají vliv na centrální nervovou soustavu. Tramadol je látkou, která je řazena do skupiny opiátů. Do povrchové vody se nejvíce dostává z odtoků z čistíren odpadních vod (Rua – Gomez & Püttman, 2012a).

Tramadol je vhodný pro pacienty se středně závažnými či chronickými problémy. Při perorálním užití působí 3 – 6 hodin, přičemž nejnižší hlášená úleva od bolesti byla 1 – 4 hodiny. Z testů vyplývá, že lék má nízký potenciál k propuknutí fyzické závislosti. Během dlouhodobé léčby však nelze možnost fyzické závislosti vyloučit. Po perorálním podání ve formě tablet nebo tobolek se účinná látka objeví v krevní plazmě během 15 až 45 minut a své maximální plazmatické koncentrace dosahuje přibližně do dvou hodin (Lee et al., 1993). Bylo provedeno několik studií a výsledky byly srovnány. Podle výsledků studií bylo zjištěno, že tramadol přijímán perorálně a parenterálně (uměle) účinně zmírnil střední a těžkou pooperační bolest spojenou s chirurgickým zákrokem. Jeho celková analgetická účinnost byla podobná jako u morfinu. Oproti opioidům nemá tramadol nepříznivé účinky respiračního a kardiovaskulárního charakteru (Scott, 2000).

V rámci studie bylo zkoumáno rozšíření a chování tramadolu v německých čistírnách odpadních vod, konkrétně v Hesensku. Vzorky přítoků z odpadních vod byly shromážděny v období leden – září 2010. Analytické vzorky byly extrahovány ze vzorků odpadních vod extrakcí v pevné fázi a pevných vzorků sonikací. Extrakty byly měřeny pomocí plynové chromatografie/ hmotnostní spektrometrie. Výsledek studie prokázal přítomnost tramadolu. Ten byl přítomen v neošetřené odpadní vodě při nejvyšších koncentracích max. 3302 ng l⁻¹. Tramadol byl v čistírně odstraněn jen částečně, a proto je spolu s dalšími látkami průběžně vypouštěn do příslušného vodního recipientu (Rua – Gomez & Püttman, 2012).

Venlafaxin

Venlafaxin je antidepresivum. Patří do skupiny léčiv, které se nazývají selektivní inhibitory zpětného vychytávání serotoninu a norepinefrinu. Ovlivňuje chemické látky v mozku. Právě tyto chemické látky mohou být u lidí trpících depresí nevyvážené. Venlafaxin léčí depresivní poruchy, úzkosti a panické ataky (Entringer, 2019).

Léčivá látka má poměrně nízké nežádoucí účinky. Právě díky tomu, že funguje na principu duálního antidepresiva, je lék považován za bezpečný a jeho účinek nastupuje relativně rychle. Tato látka je vhodná i pro starší pacienty (Tran et al., 2003).

Na psychiatrické klinice v Kladně byla provedena studie, která si kladla za cíl sledovat bezpečnost a efektivitu léčení pacientů venlafaxinem s depresivními poruchami. Během jednoho roku sledovali 102 pacientů. Těm byly podávány různé dávky venlafaxinu a byly pečlivě sledováni. Studie prokázala 95 % úspěšnost. U všech pacientů se zlepšil jejich sexuální život. Léčba jim pomohla získat si lepší nadhled a lépe řešit nastalé problémy ať už v profesním či osobním životě. Zúčastnění pacienti měli větší motivaci hledat možnosti k dovršení spokojenosti. Výrazně se snížily depresivní a úzkostlivé stavy. Dlouhodobé podávání léku nemělo vliv na sexuální život, ten byl takřka stejný jako před zahájením studie. Při užívání léku se lépe dařilo ženám, primárně v reprodukčním věku. Muži vykazovali vyšší výskyt vedlejších účinků (Borzová, 2005).

Výskyt a odstranění účinnosti léčiv venlafaxinu a dalších látek byl studován na čtyřech čistírnách odpadních vod, které byly vybaveny technologií čištění aktivovaného kalu. Souběžně s úpravou aktivovaného kalu byla zkoumána účinnost odstraňování sloučenin v pilotních a plnohodnotných projektech prováděných na čistírnách. V rámci těchto projektů byly testovány dvě různé metody zpracování: adsorpce na práškové/ granulované aktivní uhlí a ozonace. Koncentrace zkoumaného léčiva venlafaxinu kolísala mezi 54 – 336 ng.l⁻¹, zatímco koncentrace ve vzorcích odtoku se pohybovaly v rozmezí 22 – 176 ng.l⁻¹. I přes to, že bylo pozorováno snížení koncentrací cílových analytů, kontinuální vypouštění cílových analytů při těchto koncentracích odpadních vod do vod povrchových by mohlo mít nepříznivé účinky na vodní prostředí (Rua – Gomez et al., 2012).

Nedávno studie prokázala, že koncentrace venlafaxinu na úrovni pikogramů na litr způsobují významné oddělení nohou od substrátu u sladkovodních hlemýžďů. Účinek venlafaxinu by tak na ně mohl mít smrtelné následky. Mimo jiné nelze vyloučit toxikologické účinky způsobené interakcí různých léčiv v odpadních vodách (Fong & Hoy, 2012; Cleuvers, 2004).

1.3.5 Postup analýzy léčiv

Pro dlouhodobý provoz čistíren odpadních vod je důležité, aby byly pravidelně stanovovány obsahy vybraných látek. Odebíráním vzorků z odpadních vod můžeme sledovat dodržování limitů dané legislativou, limity vypouštěných nečistot do vodního recipientu, stanovování množství kontaminantů či posuzovat vliv čistíren na životní prostředí. Jsou tak získávána data, která pak slouží k vyhodnocování kvality, účinnosti a porovnávání hodnot. Se získanými daty lze předcházet problémům, nebo plánovat další opatření zajišťující plynulý provoz (Kotlík et al., 2012)

První částí analýzy je odebrání vzorku. Nejdůležitějším kritériem je reprezentativnost. To znamená, že vzorek musí mít objektivní obraz. Snahou je, aby reprezentoval zkoumanou oblast. V případě, že bude vzorek odebrán špatně, dojde k mnoha chybám, které

už nelze většinou opravit. Odběr vzorku je proto stěžejní. Než vůbec k odběru vzorku dojde, je třeba si pečlivě připravit a rozmyslet, jaké látky chceme sledovat, jaký zvolíme postup práce a v jakém časovém horizontu budeme úkoly plnit (Horáková, 2003).

V závislosti na vlastnostech látek, které odebíráme, zvolíme nádoby, do kterých vzorky odebereme. Může jít o skleněné vzorkovnice, nebo plastové. Odebírat zkoumanou vodu lze dvěma způsoby. Odběr prostý, tedy nahodilý a jednorázový. Druhý způsob je směsný. Ve vzorkovnici je smíšeno v daném časovém intervalu vícero vzorků. Mísíme ve stejném poměru odebíraných vzorků (Kotlík et al., 2012; Horáková, 2003).

Nelze opomenout, že mnoho kontaminujících látek má nestálou povahu, tudíž může docházet ke změnám. Zabráníme tomu tak, že se pokusíme co možná nejvíce zkrátit dobu mezi odebráním vzorku a analýzou vzorku. To však pouze za předpokladu, že je vše ideální, což v praxi mnohdy nebývá. I pro tyto případy lze učinit opatření. Zabránit rozkladu látek můžeme chlazením vzorku, přidávkem konzervačního činidla nebo upravíme hodnotu pH (Horáková, 2003).

Přehled technických norem popsany níže se zabývá správným odběrem vzorku, konzervací i celým postupem vypracování.

ČSN EN ISO 5667–1 (757051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběru vzorků.

ČSN EN ISO 5667–3 Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 3: Konzervace vzorků vod a manipulace s nimi.

ČSN ISO 5667–10 (757051) Jakost vod. Odběr vzorků. Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod.

ČSN ISO 5667–14 (757051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 14: Pokyny k zabezpečování jakosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi.

Ke správnému stanovení znečišťujících látek v odpadní vodě je podstatnou součástí vzorek před analýzou upravit. V případě léčiv se často stanovuje i velmi nízká koncentrace látek ve vodě, proto se využívají metody, které i při stopovém množství jsou schopné látky stanovit (Čáslavský et al., 2014).

Sloučenina	Limit metody (µg/L)	Sloučenina	Limit metody (µg/L)
Anastrozole	0.01	Furosemide	0.01
Atenolol	0.01	Gabapentin	0.01
Azathioprine	0.01	Gemfibrozil	0.02
Bezafibrate	0.01	Hydrochlorothiazide	0.01
Buprenorphine	0.01	Chloramphenicol	0.01
Butorphanol	0.01	Ibuprofen	0.05
Caffeine	0.01	Ifosfamide	0.01
Capecitabine	0.01	Indomethacin	0.01
Carbamazepine	0.01	Iohexol	0.03
Ciprofloxacin	0.03	Iomeprol	0.03
Citalopram	0.01	Iopamidol	0.03
Clofibric Acid	0.01	Iopromide	0.03
Cyclobenzaprine	0.01	Ketoprofen	0.01
Cyclophosphamide	0.01	Lincomycin	0.01
Diazepam	0.01	Loperamide	0.01
Diclofenac	0.01	Metoprolol	0.01
Enalapril	0.01	Metronidazole	0.01
Fluoxetine	0.01	Mycophenolate Mofetil	0.01
Flutamide	0.01	Naproxen	0.01
Oxazepam	0.01	Sulfamethazine	0.01
Paclitaxel	0.01	Sulfamethoxazole	0.01
Paracetamol (Acetaminophen)	0.01	Terbutaline	0.01
Paraxanthine	0.03	Thebain	0.01
Piroxicam	0.01	Tramadol	0.01
Propranolol	0.01	Trimethoprim	0.01
Salbutamol	0.01	Valsartan	0.01
Salicylic acid	0.05	Warfarin	0.01
Sertraline	0.01	Zolpidem	0.01
Sotalol	0.01		

Tabulka 4: Seznam léčiv stanovovaných ve vodách v ALS (Alsglobal, 2018)

Data z tabulky 4 byla zjištěna v laboratoři ALS. Používají metodu, která jim umožňuje stanovit rezidua léčiv v odpadních vodách i ve stopovém množství. Metoda se nazývá kapalinová chromatografie s tandemovou hmotnostní detekcí. Tuto metodu se snaží dále rozšiřovat a zdokonalovat a pokouší se o zařazení dalších látek do analýzy.

Metodika

K provedení experimentu byla zvolena metoda extrakce. Touto metodou byla získána data k prokázání přítomnosti konkrétních látek v čistírenském kalu. Výzkum probíhal na půdě České zemědělské univerzity. Zpracování vzorků bylo provedeno na katedře Agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, a vlastní stanovení na katedře Kvality a bezpečnosti potravin.

Výsledky, které byly naměřeny, jsou ze šesti různých kalů, přičemž každý pochází z jiné čistírny. Pro účely a přehlednost této práce jsou označeny od čísla 1 až 6 a měřitelné výsledky zaokrouhlené na tři desetinná místa. Pokus byl původně součástí většího souboru a jeho interní označení je uvedeno v závorkách tohoto odstavce.

Kaly jsou rozděleny podle konstrukční kapacity čistíren odpadních vod do tří skupin. Kal číslo 1 (2) a 2 (3) je řazen do první skupiny, tedy <50 000 EO (ekvivalentních obyvatel). Kal číslo 3 (15) a 4 (11) do druhé skupiny (50 – 100 000 EO) a kal číslo 5 (9) a 6 (18) do skupiny třetí (> 100 000 EO). Každý vzorek kalu byl stanoven ve třech opakováních.

Měřeno bylo na přístroji UHPLC – QTOF – MS (The ultra – high performance liquid chromatography – quadrupole time – of – flight mass spectrometry Bruker Impact II. Jde o nový přístup v chromatografických separacích s vysokým rozlišením a požadovanou citlivostí (Hamid & Javed, 2015).

Postup extrakce

Pro extrakční roztok (ES) potřebujeme roztok A a methanol (MeOH). Roztok A s pH 2,5 se připraví rozpuštěním 5 ml kyseliny mravenčí a 1 g EDTA (Na₂EDTA = Chelaton 3) v Mili-Q vodě. Po úplném rozpuštění doplníme do objemu 1 l přidáním Mili-Q vody.

Extrakční roztok se potom připraví smícháním roztoku A s methanolem v objemovém poměru 50:50; např. 100 ml methanolu se přidá do 100 ml roztoku A (nevznikne 200 ml ES, ale 180 ml ES). Připravený extrakční roztok je třeba použít v den založení. V opačném případě dojde k vysrážení EDTA a roztok se musí zlikvidovat.

Odvážíme si 0,4 g vzorku a vložíme do zkumavky Falcon (používáme pouze kuželové s modrým víčkem). Ke vzorku se přidá 8 ml extrakčního roztoku a provede se ultrazvuková extrakce při 50 ° C po dobu 15 minut.

Poté vložíme do odstředivky a odstředíme při 10 000 ot / min. Přeneseme extrakt pomocí Pasteurovy pipety do rotavapové baňky s kulatým dnem. Celý postup se pak dvakrát opakuje. Po ukončení této fáze máme troje opakování. Extrakt se spojí dohromady a rotavaporem zcela vysušíme.

Rotavapor, na němž je nasazena baňka, se nastaví na 100 RPM (otáček za minutu) při teplotě 50 ° C. vodní lázeň musí být téměř plná. vakuum se nejprve nastaví na methanol. Při tomto nastavení, které trvá zhruba 5 – 6 minut, odpaříme methanol. Následně v menu změníme na vodu. Tato fáze trvá asi 15 minut. Čekáme, než extrakt zcela vyschne. Odpařování vody někdy vede ke kondenzaci vody v rotavaporovém konektoru. vypínáme dvojitým stiskem, zvolíme rychlost na 0, jakmile hodnota klesne na 800 mbar, můžeme baňku vyjmout. Po odpojení baňky se kapka vody vrací zpět do vzorku.

Tomu je třeba zabránit plnou horkou lázní, správným úhlem rotavaporu a také tím, že spojení mezi baňkou a rotavaporem bude suché. Taktéž je zapotřebí dostatečný čas a proces příliš neuspěchat. Postupně vysušujeme všechny ostatní baňky se vzorky.

Po dokončení, když jsou vzorky úplně suché, baňky naplníme dusíkem, uzavřeme víčkem a obalíme parafilmem. vzorky vložíme do mrazáku na $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obrázek 1: Rotavapor (zdroj: vlastní)

Po vyjmutí z mrazáku byly vzorky převedeny pomocí 2 ml směsi MeOH: H₂O v poměru 25: 75, dále zfiltrovány přes stříkačkový filtr (RC; 0,2 um) a analyzovány pomocí UHPLC-qTOF-MS systému.

	KAL 1	KAL 2	KAL 3	KAL 4	KAL 5	KAL 6
Kapacita ČOV (EO)	44000	36000	65000	80000	428000	375000
pH	6,87	7,41	7,41	7,1	7,09	7,29
EC (mS/cm)	2,23	1,27	2,4	2,36	2,43	1,91
Popeloviny (%)	40,6	41,3	46,6	44,4	47,6	43,8
Sušina (%)	20,2	25,8	21,1	27,1	26,8	26,8
Obsah C (%)	29,9	26,3	26,2	26,3	25,2	28,2
Obsah H (%)	4,82	4,77	4,31	4,39	4,28	4,51
Obsah N (%)	4,53	3,79	3,33	3,84	3,23	3,82
C/N	7,7	8,08	9,16	7,98	9,11	8,59
H/C	1,92	2,16	1,96	1,99	2,02	3,12
O/C	0,47	0,65	0,55	0,56	0,52	0,42
(O+N)/C	0,6	0,78	0,66	0,69	0,63	0,54

Tabulka 5: Parametry jednotlivých hodnocených čistírenských kalů

Výsledky

	KAL 1	KAL 2	KAL 3	KAL 4	KAL 5	KAL 6
Karbamazepin [ng/g]	48,444	36,165	49,274	58,545	65,308	37,420
	50,612	32,166	48,564	69,748	88,645	47,684
	42,184	35,819	49,379	68,709	70,686	45,257
Diklofenak [ng/g]	<20 (pod limitem kvantifikace)	15,920	64,036	17,813	<20 (pod limitem kvantifikace)	<10 (pod limitem detekce)
	<20	14,102	59,418	25,458	<20	<10
	<20	17,772	71,721	21,082	<20	<10
Propranolol [ng/g]	3,862	2301,609	3813,30 9	1962,71 9	31,895	790,512
	6,082	2568,486	3890,56 8	2471,55 9	40,338	587,691
	4,030	2410,795	3838,74 1	2219,80 1	35,034	664,528
Sulfamethoxazo l [ng/g]	<10 (pod limitem detekce)	2929,554	6139,83 7	3579,46 9	38,058	1531,08 6
	<10	3034,853	6023,84 2	4235,21 4	41,678	1247,18 9
	<10	2578,058	5997,84 5	4065,69 9	31,799	1403,81 4
Tramadol [ng/g]	48,298	<20 (pod limitem kvantifikace)	161,395	95,809	72,434	118,269
	47,191	<20	157,391	120,639	80,368	129,840
	51,515	<20	152,082	108,282	72,555	133,636
Venlafaxin [ng/g]	76,046	13,780	46,816	23,346	43,489	136,065
	65,050	13,453	46,123	25,822	62,088	153,401
	68,469	14,588	45,692	24,822	47,135	157,706

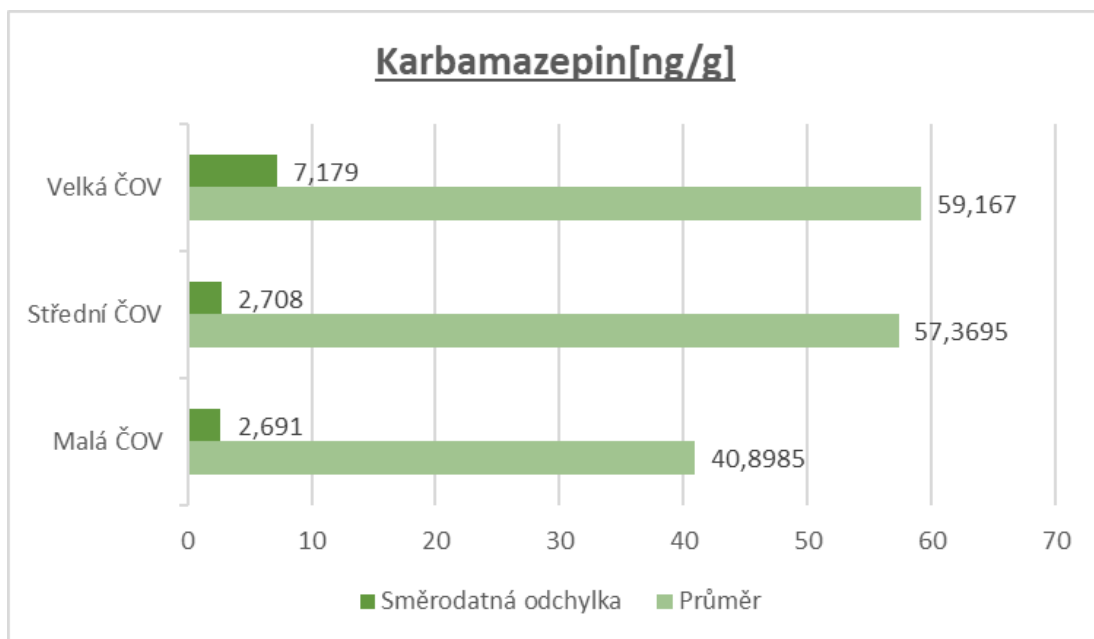
Tabulka 6: Naměřené koncentrace sledovaných farmak v sušině kalu (hodnoty jsou vyjádřeny ve třech opakováních)

Výsledné obsahy jednotlivých látek byly zprůměrovány a byla vypočtena směrodatná odchylka, která určuje, do jaké míry jsou čísla odchýlena od průměrných hodnot.

	Kal 1	Kal 2	Kal 3	Kal 4	Kal 5	Kal 6
<u>Karbamazepin[ng/g]</u>						
Průměr	47,08	34,717	49,072	65,667	74,880	43,454
Směrodatná odchylka	3,573	1,809	0,362	5,054	9,978	4,380
<u>Diklofenak [ng/g]</u>						
Průměr	<20	15,931	65,058	21,451	<20	<10
Směrodatná odchylka	N/A	1,498	5,074	3,132	N/A	N/A
<u>Propranolol [ng/g]</u>						
Průměr	4,658	2427	3847,5	2218	35,756	680,91
Směrodatná odchylka	1,009	109,55	32,149	207,74	3,484	83,607
<u>Sulfomethoxazol[ng/g]</u>						
Průměr	<10	2847,5	6053,8	3960,1	37,178	1394
Směrodatná odchylka	N/A	195,3	61,727	277,92	4,081	116,1
<u>Tramadol [ng/g]</u>						
Průměr	49,001	<20	156,96	108,24	75,119	127,25
Směrodatná odchylka	1,834	N/A	3,814	10,137	3,712	6,536
<u>Venlafaxin [ng/g]</u>						
Průměr	69,855	13,94	46,210	24,663	50,904	149,06
Směrodatná odchylka	4,595	0,477	0,463	1,017	8,047	9,354

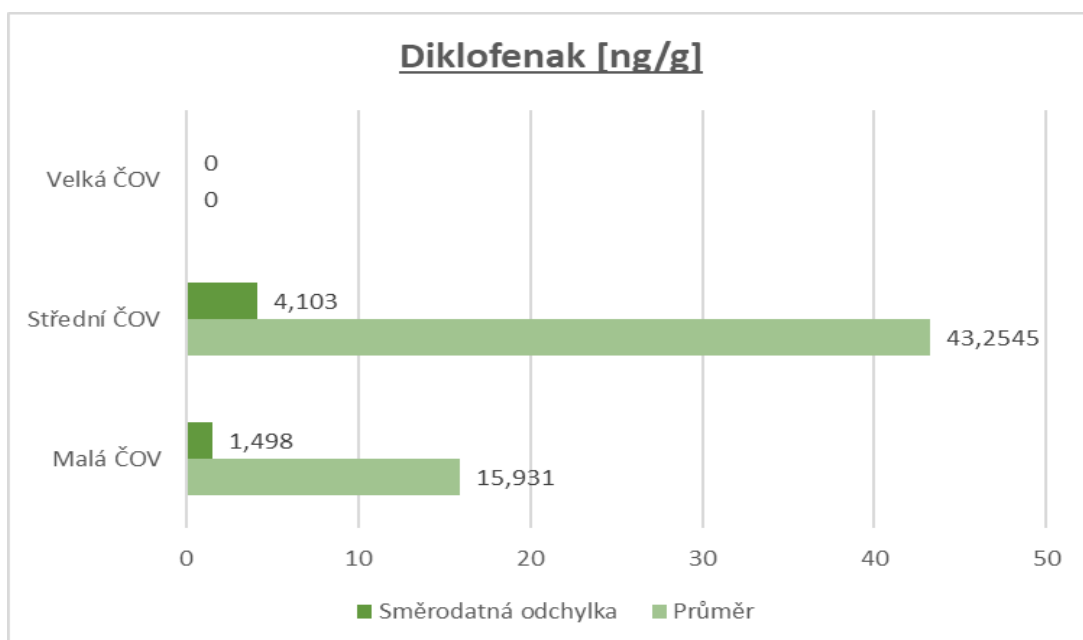
Tabulka 7: Naměřená data jednotlivých látek v ng/g

U vzorků, kde nebylo možné vypočítat směrodatnou odchylku, bylo uvedeno znaménko N/A neboli „nelze určit“. Důvodem je nedostatečné množství analytu ve vzorku, tudíž ho daná instrumentace nebyla schopna určit. To však z analytického hlediska neznámá, že je hodnotou 0. Znaménko <20 vypovídá, že je analyt pod limitem kvantifikace (LOQ), nelze ho dobře změřit. v tabulce je i znaménko <10, což představuje limit detekce (LOD). Analyt je ve vzorku pod tímto limitem, tudíž jeho koncentrace je natolik nízká, že ji měřicí systém nedokáže rozpoznat.



Graf 2: zdroj (vlastní zpracování pro látku karbamazepin)

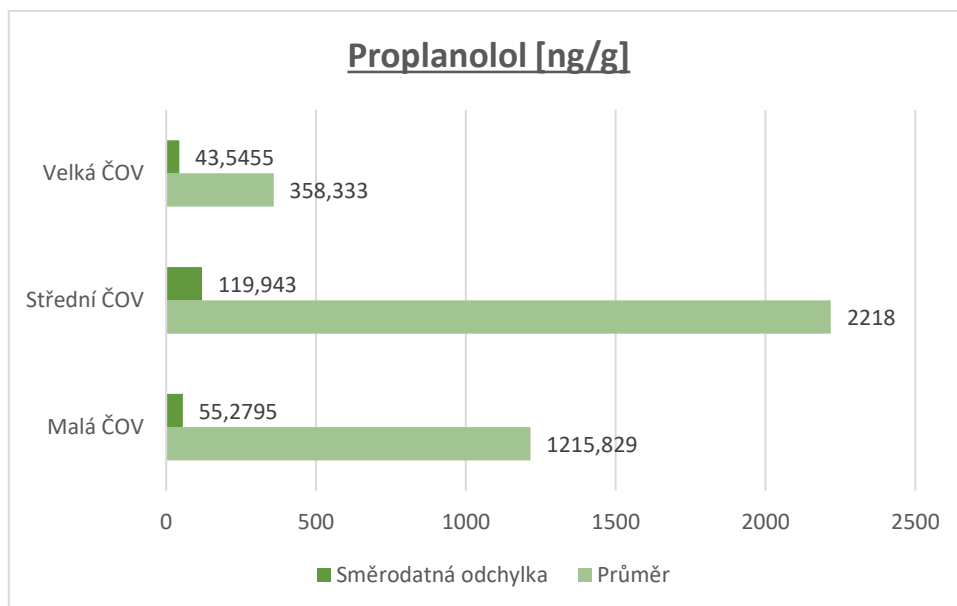
Z grafu uvedeného výše plyne, že průměrná koncentrace karbamazepinu je nejvyšší u velkých čistíren odpadních vod a má zároveň nejvyšší průměrnou směrodatnou odchylku. Nejnižší koncentrace látky jsou znatelné u malé čistírny, včetně směrodatné odchylky. Průměrná směrodatná odchylka se oproti střední čistírně příliš neliší.



Graf 3: zdroj (vlastní zpracování pro látku diklofenak)

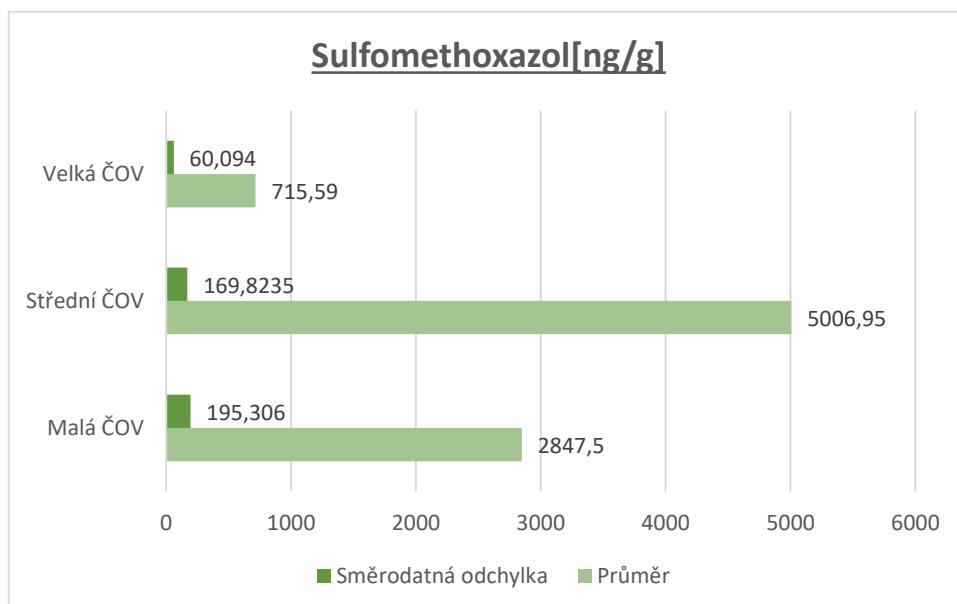
U velkých čistíren byl diklofenak pod limitem kvantifikace a detekce. Nebylo možné tak kvůli nedostatku analytu ve vzorku zavést do grafu určitou hodnotu. Koncentrace

diklofenaku byla u vzorků kalů z velké čistírny tak nízká, že ji nebylo možné změřit. Graf prokázal nejvyšší průměrnou koncentraci u kalů ze střední čistírny.



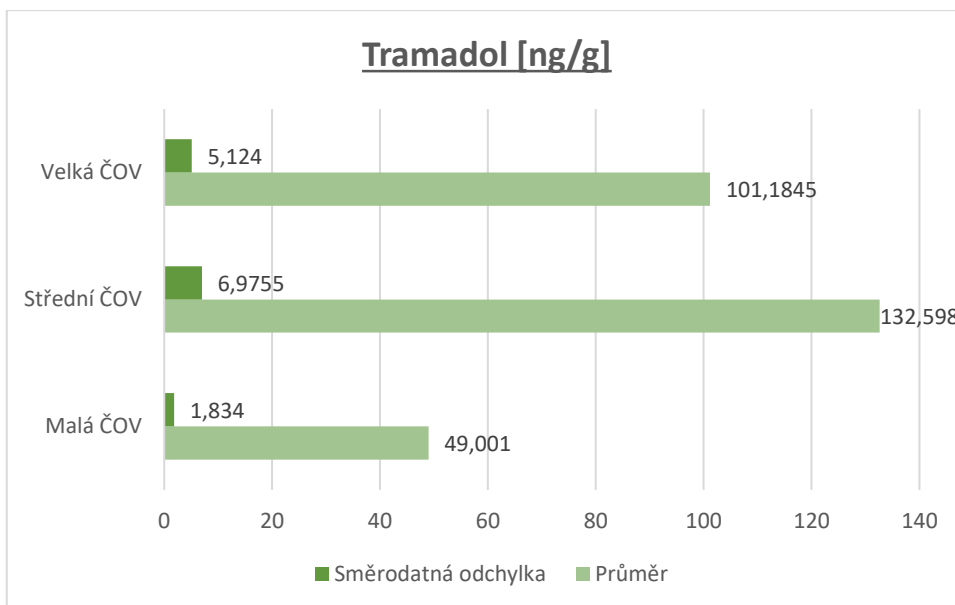
Graf 4: zdroj (vlastní zpracování pro látku propranolol)

Z grafu 4 vyplývá, že v kalech ze středních čistíren byla analyzována nejvyšší průměrná koncentrace propranololu a taktéž nejvyšší průměrná směrodatná odchylka. Nejnižší průměrná koncentrace kontaminující látky byla zjištěna u velké čistírny odpadních vod.



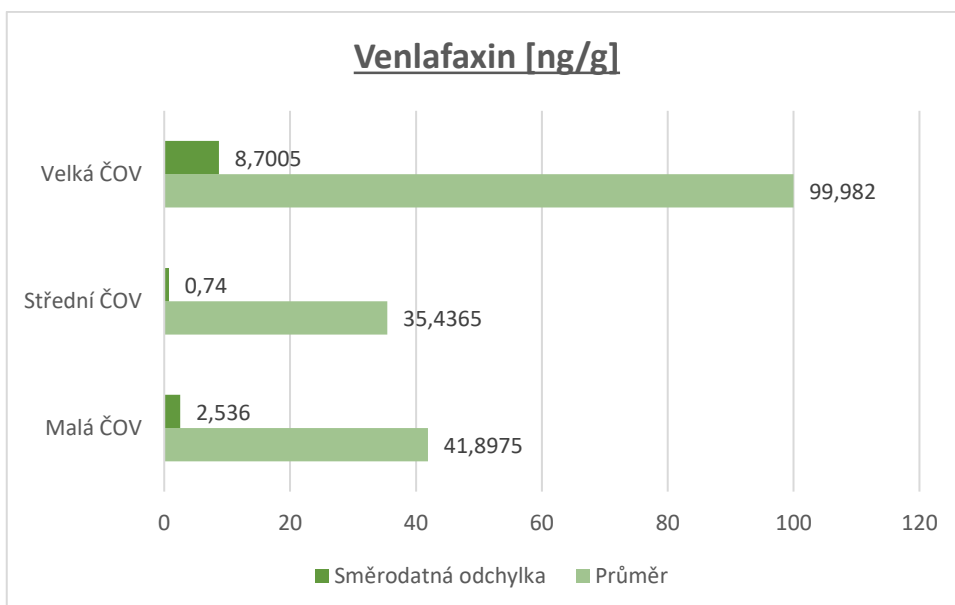
Graf 5: zdroj (vlastní zpracování pro látku sulfamethoxazol)

Průměrná koncentrace u sulfamethoxazolu je opět nejvyšší u kalů ze středních čistíren, nejnižší u velkých čistíren.



Graf 6: zdroj (vlastní zpracování pro látku tramadol)

U grafu 6 byl tramadol nejvíce nalezen ve středních čistírnách, v malých byly naopak koncentrace látky nejnižší, včetně směrodatné odchylky.



Graf 7: zdroj (vlastní zpracování pro látku venlafaxin)

Nejvyšší průměrné koncentrace venlafaxinu byly změřeny u velkých čistíren odpadních vod. Nejnižší u středních čistíren včetně nejnižší směrodatné odchylky.

Z výsledných dat, která byla získána rozborem většího souboru sledovaných farmak vyplývá, že všechny vybrané látky byly v čistírenských kalech prokázány.

Karbamazepin byl nejvíce detekován v kalu číslo 5. U tohoto kalu s procentuálně největším zastoupením sušiny, tj. 26,8 % bylo zjištěno průměrně 74,88 ng/g karbamazepinu v sušině. Ze sledovaných kalů má i nejvyšší hodnotu elektrické vodivosti v roztoku. Naměřena byla hodnota 2,43 mS/cm. Nejvyšší má i obsah popelovin ve vzorku (47,6 %). Při porovnávání s ostatními kaly bylo taktéž zjištěno, že kal číslo 5 obsahuje nejmenší procentuální zastoupení vodíku a dusíku (4,28 a 3,23 %). Nejmenší zastoupení karbamazepinu, který je dnes významným zdrojem znečištění odpadních vod, obsahuje kal číslo 2 (34,717 ng/g).

Diklofenak, lék na zmírnění bolestí a otoků je taktéž látkou, která je často nalezena v kalech z čistíren odpadních vod. Nejvíce ho obsahuje kal číslo 3 (65,058 ng/g). Nejmenší množství bylo nalezeno v kalu číslo 6. Jeho množství je menší než 10 ng/g. ve vzorku bylo tak malé množství diklofenaku, že ho přístroj na měření nebyl schopen přesně určit. U kalu číslo 3 s největším množstvím diklofenaku byla naměřena nejvyšší hodnota pH (7,41). Stejnou hodnotu pH měl i kal číslo 2. Kal číslo 3 s obsahem sušiny 21,1 % obsahoval nejvyšší hodnotu poměru uhlíku a dusíku (9,16).

Propranolol, který ovlivňuje oběhovou soustavu, se taktéž dostává do odpadních vod ve značném množství. v kalu číslo 3 bylo zjištěno největší množství propranololu ze sledovaných šesti vzorků, tedy 3847,5 ng/g v jeho sušině.

Pouhé 4,658 ng/g této látky obsahoval kal číslo 1. Naměřeno bylo také nejnižší pH s porovnáním s ostatními sledovanými kaly. v kalu číslo 1 s nejnižším obsahem sušiny (20,2 %) se vyskytoval i nejmenší obsah popelovin (40,6 %). vynikal nejvyšším procentuálním zastoupením uhlíku, kyslíku a dusíku (29,9; 4,82 a 4,53 %). Nejnižší hodnoty u kalu 1 byly u poměru uhlíku s dusíkem a vodíku s uhlíkem (7,7 a 1,92).

Sulfamethoxazol používaný jako antibiotikum je opět nejvíce nalezen v kalu číslo 3 (6053,8 ng/g). Naopak v kalu číslo 5 bylo sulfamethoxazolu objeveno nejméně (37,178 ng/g).

Tramadolem, který má analgetické účinky, tlumí bolesti a ovlivňuje centrální nervovou soustavu je nejvíce znečištěn kal číslo 3 (156,96 ng/g). Kal 2 s nejmenším množstvím tramadolu, jehož hodnota je nižší než 20 ng/g, tedy pod limitem kvantifikace, má i nejnižší elektrickou vodivost (1,27 mS/cm). Jeho pH je stejné jako u kalu číslo 3 (7,41). Kal číslo 2 dominuje nad ostatními kaly nejvyššími hodnotami u poměru kyslíku s uhlíkem a u poměru součtu kyslík + dusík s uhlíkem (0,65 a 0,78).

Venlafaxin má využití jako antidepresivum. Látkou, která ovlivňuje chemické procesy v mozku, byl nejvíce zasažen kal číslo 6 (149,06 ng/g). Procentuální obsah sušiny je nejvyšší ze sledovaných kalů, stejnou hodnotu sušiny má i kal 5 (26,8%). Kal číslo 6 se vyznačuje nejvyšší hodnotou poměru vodíku a uhlíku (3,12). Nejnižší hodnoty byly u poměru kyslíku s uhlíkem a u poměru součtu kyslík + dusík s uhlíkem (0,42 a 0,54).

Při zhodnocení největší kontaminace kalů farmaky lze označit kal číslo 3 za ten nejvíce rizikový. U tohoto kalu byly naměřeny nejvyšší hodnoty diklofenaku, propranololu, sulfamethoxazolu a tramadolu. Kal byl zařazen v této práci do druhé skupiny na základě

rozdělení podle konstrukční kapacity. Kapacita čistírny odpadních vod, ze které kal číslo 3 pochází byla 65 000 EO (ekvivalentních obyvatel).

Na druhou stranu kal, který obsahoval nejčastěji nejvyšší množství kontaminujících látek, ze skupiny první, tedy 36 000 EO. Jeho nejvyšší hodnoty byly prokázány u karbamazepinu, tramadolu a venlafaxinu.

Diskuze

Přítomnost farmak v čistírenských kalech jsou pozorovány po celém světě. Koncentrace některých PPCP (Pharmaceuticals and Personal Care Products), jako například Diklofenak a Propranolol, jsou běžně pozorovanými látkami v čistírenských kalech většiny čistíren odpadní vod. Výzkum, který byl prováděn v letech 2012 – 2018 se zabýval přípravou vzorků a následnou analýzou čistírenských kalů. V Indii byl antihypertenzivní propranolol detekován ve vzorcích v koncentracích 46 – 54 ng/g.

Ve Francii mezi 82 – 849 ng/g. Protizánětlivý diklofenak byl také nalezen ve Francii v čistírenských kalech při průměrné koncentraci 140 ng/g (Ferhi et al., 2016) a 24 ng/g (Peysson & vulliet, 2013).

Karbamazepin, který je indikovaný k léčbě epilepsie byl nalezen v téže zemi v koncentracích 34 – 39 ng/g (Pérez – Lemus et al., 2019).

Koncentrace látek v jednotlivých zemích (ng/g)						
Sloučenina	Indie	Brazílie	Francie	Čína	Španělsko	Naše analýzy
Karbamazepin	X	10,2 – 23,8	34 – 39	1,8 – 2,4	X	34,717 – 74,88
Diklofenak	X	25 – 60,6	24 – 140	7	93 – 238	15,931 – 65,058
Propranolol	46 – 54	61,2 – 94,3	82 – 849	X	X	4,658 – 3847,539

Tabulka 8: Přehled zjištěných farmak v kalech v jednotlivých výzkumech + porovnání s vlastním výzkumem

Ve městě Rio Grande byly v kalech taktéž nalezeny různé koncentrace PPCP. Vzorky splaškových kalů byly analyzovány v únoru 2016, 2017 a v dubnu 2017. Diklofenak byl v Brazílii nalezen v koncentracích 25 – 60,6 ng/g. V Rio Grande byl propranolol nalezen v hodnotách 61,2 – 94,3 ng/g a karbamazepin v koncentracích 10,2 – 23,8. V Číně se vyskytoval karbamazepin kolem 1,8 – 2,4 ng/g a diklofenak v koncentracích 7 ng/g. Ve Španělsku byly hodnoty diklofenaku vyšší, 93 – 238 ng/g (Cerqueira et al., 2018).

Ve výzkumu přítomnosti farmak v různých kalech z různých čistíren odpadních vod z České republiky prováděném na půdě České zemědělské univerzity, byl diklofenak stanoven v průměrných koncentracích 15,931 – 65,058 ng/g.

Polovina sledovaných vzorků byla v případě diklofenaku pod limitem kvantifikace a detekce. Další sledovaná látka, propranolol, byl v této práci naměřen v koncentracích 4,658 – 3847,5 ng/g. v případě výsledků z ČZU je zde velký rozptyl. U poloviny vzorků byly naměřeny výrazně vyšší hodnoty, než byly zjištěny v Indii a ve Francii. U některých vzorků jsou hodnoty podobné koncentracím propranololu ve Francii.

V porovnání s výzkumem uvedeným výše, lze usoudit, že koncentrace diklofenaku se v porovnání s údaji z Brazílie a Francie výrazně neliší.

Z výsledků lze pozorovat, že zjištěné koncentrace kontaminujících látek jsou ve většině podobné u všech autorů z jednotlivých zemí. Je tak velmi důležité apelovat na pečlivé ošetření kalů v případě jejich využití jako aditiva do zemědělských půd. Kontaminující látky se mohou akumulovat půdě, následně v rostlinných tkáních a mohou se dostat do podzemních a povrchových vod (Wu & Ding, 2010).

Pro další srovnání byl zvolen výzkum prováděný na Slovensku. Bylo tak učiněno z důvodu předpokládané podobnosti výsledků. Ve výzkumu byly analyzovány aerobně i anaerobně ošetřené kaly z pěti čistíren odpadních vod. Zkoumané čistírny byly zvolené tak, aby výběr dostatečně reprezentoval odhad množství léčiv v kalech na Slovensku. Analýzy byly provedeny metodou LC-MS/MS, což je jedna z nejběžnějších bioanalytických metod. Jde o kapalinovou chromatografii s tandemovou hmotnostní spektrometrií. Tato metoda je velmi univerzální, citlivá a přístupná automatizaci (Teuscher, 2014; Ivanová et al., 2018).

Medián koncentrací (ng/g) a (četnost výskytu ze sledovaných kalů)		
místo výzkumu→ Sloučenina↓	Slovensko	Naše analýzy
Karbamazepin	86 (5/5)	48,076 (6/6)
Diklofenak	330 (5/5)	21,451 (3/6)
Propranolol	pod LOQ	1449,5 (6/6)
Sulfamethoxazol	pod LOQ	2847,5 (5/6)
Tramadol	20 (4/5)	108,24 (5/6)
Venlafaxin	44 (5/5)	48,557 (6/6)

Tabulka 9: Koncentrace látek Slovensko x ČZU (Ivanová et al., 2018; upraveno Kuntová, 2020)

Diklofenak na Slovensku byl kvantifikován ve všech vzorcích kalu. Největší koncentrace léčiv byly nalezeny v kalech z čistíren odpadních vod v Bratislavě a v Senci. ve slovenském městě Senci se koncentrace diklofenaku pohybovaly v průměru kolem 434 ng/g a nejvyšší koncentraci naměřili 1080 ng/g. Metabolit karbamazepinu byl zjištěn ve všech analyzovaných vzorcích pod limitem kvantifikace, medián karbamazepinu, jako takového, byl 86 ng/g. Taktéž antibiotikum sulfamethoxazol byl ve všech vzorcích kalu pod limitem

kvantifikace. I v několika dalších studiích byly hlášeny velmi nízké koncentrace těchto látek. Potvrzuje to tak jejich nízké sorpční schopnosti nebo vysokou rozložitelnost kalu. Propranolol se jako léčivo využívá na kardiovaskulární potíže. Na Slovenku tyto léky patří mezi nepoužívanější. Očekává se, že některé z léčiv budou absorbovány do kalu a zůstanou tak k němu navázány i po aerobních či anaerobních stabilizačních procesech. Ve vzorcích kalu bylo analyzováno 14 kardiovaskulárních léčiv, z nichž 6 bylo pod limitem kvantifikace, například propranolol (Ivanová et al., 2018).

Tramadol, taktéž patří mezi látky, jež se často objevují ve slovenských odpadních vodách. Vyskytoval se v koncentracích mezi 288 až 2070 ng/l. Medián tramadolu byl v koncentraci 20 ng/g a byl zjištěn u všech kalů kromě jednoho. V kalu pak vykazoval jeho relativně nízké koncentrace (21 – 27 ng/g). Na základě tohoto výzkumu to naznačuje minimální sorpci kalu. Koncentrace tramadolu zjištěné ve vlastním výzkumu na ČZU se pohybovali ve vyšších koncentracích 49,001 – 156,96 ng/g s výjimkou jednoho vzorku, kde byla koncentrace pod limitem kvantifikace. U sulfamethoxazolu byly výsledky značně rozlišné v porovnání se Slovenskem. Tam bylo antibiotikum ve všech vzorcích kalů pod limitem kvantifikace, u výzkumu na ČZU se koncentrace pohybovali mezi 37,178 a 6053,8 ng/g s jedním případem, kdy byla koncentrace pod limitem detekce. (Ivanová et al., 2018).

Látka	Počet balení vydaných léčivých přípravků v ČR za rok 2017	Způsob podání
Karbamazepin	273 360	perorální
Diklofenak	1 157 957	Intramuskulární/intravenózní podání, perorální, rektální, kožní, transdermální, oční
Sulfamethoxazol v kombinaci s trimethoprimem	384 586	Intravenózní, perorální
Propranolol	209	perorální
Tramadol	848 327	Subkutánní/intramuskulární/intravenózní podání, perorální, rektální
Venlafaxin	591 445	perorální

Tabulka 10: Souhrnné údaje o vydaných léčivých přípravcích za rok 2017 (Státní ústav pro kontrolu léčiv, 2017; upraveno Kuntová 2020)

Údaje z tabulky uvedené výše, byly zvoleny pro rok 2017 z důvodu kompletnosti dat o vydaných léčivých přípravcích se zaměřením na léčivé látky, které uveřejnil Státní ústav pro kontrolu léčiv. Srovnání výsledků naměřených ve vlastním výzkumu a výsledků od kolektivu autorů ze Slovenských kalů, mohlo být ovlivněno mnoha faktory. Srovnání je tak pouze pro představu, neboť výzkumy byly prováděny v jiném časové období, za jiných

podmínek a ovlivněny rozdílnými faktory a okolnostmi, případně mohly vzniknout i chyby při měření.

Při srovnání výsledků měření a počtu vydaných balení léčivých přípravků, lze pozorovat, že diklofenaku bylo vydáno nejvyšší množství a v kalu byl nalezen v nejnižší koncentraci oproti ostatním a byl nalezen pouze ve třech kalech ze šesti. Lze tedy předpokládat, že se léčivá látka velmi dobře vstřebává po užití a její únik do odpadních vod je tak nejmenší ze sledovaných látek. Lze i připustit, že se látka dostane do vodního prostředí jako látka jiná. Naopak propranololu se vydalo minimální množství při srovnání s ostatními vydanými léčivy. Jeho koncentrace byly dost vysoké a byl nalezen ve všech vzorcích kalu. To může znamenat, že ho lidé hůře vstřebávají a do odpadních vod ho tak přejde více.

Počet vydaných léčivých přípravků v milionech balení		
Rok	Česká republika	Slovensko
2015	143,84	163,01
2016	122,99	162,59
2017	137,87	159,96

Tabulka 11: SÚKL, Roční hodnocení výdejů LP 2017; NCZI, Spotřeba humánných liekov v SR: rok 2015 – 2017

Z tabulky 11 vyplývá, že množství vydaných léčivých přípravků je každý rok podobné. Byla zvolena pouze data, která byla dostupná pro obě země ve stejném roce.

Závěr

Bakalářská práce si kladla za cíl zpracovat literární rešerši a následně na ni navázat vlastním experimentem. V práci byla rozpracována problematika čistírenských kalů a vybraných farmak, jež je kontaminují. Tím, jak roste populace, vzrůstá i tlak vyvíjen na životní prostředí. Roste tak i produkce kalů a čistírny odpadních vod jsou dnes už budovány i v malých sídlech. Čistírenské kaly obsahují mnoho významných organických látek a jsou tak bohaté na živiny, ale jsou i zdrojem různých rizikových prvků a celé řady toxických sloučenin. V případě dalšího využití kalu, například pro aplikaci na zemědělskou půdu, jsou legislativou stanoveny limity a podmínky aplikace.

Literární část byla zpracována na základě dostupné literatury a byl popsán vývoj čištění odpadních vod, jejich rozdělení a charakterizace vybraných znečišťujících látek, které byly předmětem vlastního experimentu.

Experimentální část měla za cíl homogenizaci čistírenských kalů ze šesti různých čistíren odpadních vod a následně prokázání přítomnosti a úrovně koncentrace vybraných farmak v suché hmotě jednotlivých kalů. Vlastní experiment byl prováděn metodou extrakce suchého kalu. Analyzovalo se 6 kalů z různých čistíren. Nejvyšší koncentrace znečišťujících látek obsahoval kal číslo 3. Ze šesti sledovaných látek byly právě u tohoto kalu prokázány čtyři s nejvyšší koncentrací (diklofenak, propranolol, sulfamethoxazol, tramadol). Naopak kal s nejvyšším počtem nejnižších koncentrací znečišťujících látek byl kal číslo 2.

Cílem diskuze bylo porovnat vlastní naměřené výsledky s výsledky jiných autorů. Karbamazepin je antiepileptikum a taktéž se používá na zmírňování bolestí. Tuto látku je náročné zcela odstranit ze životního prostředí. Jeho hodnoty v Brazílii a Francii byly podobné jako hodnoty naměřené ve vlastním experimentu. V Číně byly naopak hodnoty velmi nízké. Propranolol neboli beta – blokátor je látkou ovlivňující srdeční činnost a oběhovou soustavu. V zahraničním výzkumu byla data značně rozlišná u některých kalů. V Indii, Brazílii a Francii byly hodnoty podobné, na Slovensku byly hodnoty pod limitem kvantifikace. Ve vlastním experimentu dosahovaly hodnoty u poloviny vzorků velmi vysokých koncentrací. Spotřeba propranololu v České republice je nejnižší ze sledovaných látek. Předpokládá se horší vstřebatelnost v těle a tím vyšší únik do prostředí. Naopak diklofenaku, jež má protizánětlivé a analgetické účinky, se do kalů dostává výrazně menší množství oproti propranololu. Diklofenak je taktéž těžko rozložitelný, tudíž lze předpokládat, že se dobře vstřebává a do prostředí se tolik neuvolňuje.

Byly prokázány všechny látky, které byly předmětem experimentu.

Literatura

1. Alloway BJ, Jackson AP. 1991. The behaviour of heavy metals in sewage sludge – amended soils. *Science of The Total Environment*. **100**: 151-176.
2. Alsglobal. 2018. Rezidua léčiv ve vodách. Als Czech Republic. Available from https://www.alsglobal.cz/aktuality/Rezidua-leciv-ve-vodach_1076 (accessed November 2019).
3. Bialer M. 2012. Chemical properties of antiepileptic drugs (AEDs). *Advanced Drug Delivery Reviews*. **64**: 887 – 895
4. Bindzar J. et al. 2009. Základy úpravy a čištění vod. Vysoká škola chemicko – technologická. Praha.
5. Brodin T, Fick J, Jonsson M, Klaminder J. 2013. Dilute Concentrations of a Psychiatric Drug Alter Behavior of Fish from Natural Populations. *Science*. **339**: 814 – 815.
6. Calisto V, Esteves VI. 2012. Adsorption of the antiepileptic carbamazepine onto agricultural soils. *Journal of Environmental Monitoring*. **14**: 1597 – 1603.
7. Celkový fosfor. 2016. Integrovaný registr znečišťování. Ministerstvo životního prostředí. Praha. Available from https://www.irz.cz/sites/default/files/latky/Celkovy_fosfor.pdf (accessed February 2020).
8. Cerqueira MRB, Soares KL, Caldas SS, Primel EG. 2018. Sample as solid support in MSPD: A new possibility for determination of pharmaceuticals, personal care and degradation products in sewage sludge. **211**: 875 – 883.
9. Cortés JM, Larsson E, Jönsson ÅJ. 2013. Study of the uptake of non-steroid anti-inflammatory drugs in wheat and soybean after application of sewage sludge as a fertilizer. *Science of The Total Environment*. **449**: 385 – 389.
10. Cleuvers M. 2004. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **59**: 309–315.
11. Čáslavský, Georg J & J, Ševčík K. 2014. Analýza organických látek: učební text projektu "Příprava kurzů a učebních textů v oboru vzorkování a chemické analýzy": modul K02-2014. 2 THETA. Český Těšín.
12. Černý J, Balík J, Švehla P, Kulhánek M. 2009. Využití odpadů ČOV jako zdroje organických látek a živin. Racionální použití hnojiv. ČZU. Praha.

13. Černý J. 2010. Využití odpadů z ČOV jako zdroje organických látek a živin. Biom. Available from <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuzitiodpadu-z-cov-jako-zdroje-organickych-latek-a-zivin>>. (accessed August 2019).
14. Český statistický úřad. 2019. Čistírny odpadních vod (počet). Available from <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2018> (accessed March 2020).
15. Český statistický úřad. 2019. Vodovody, kanalizace a vodní toky – 2019. Tabulka 1.4 Kaly. Available from <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2019> (accessed February 2020).
16. Čistírna (čistička) odpadních vod – popis technologie. 2019. ASIO čištění a úprava vod [online]. ASIO. Brno. Available from <http://www.asio.cz/cz/as-variocomp-k-ultra> (accessed October 2019).
17. Danso-Boateng, E (ed.) 2017. Sewage Sludge: Assessment, Treatment and Environmental Impact. Nova Science Publishers, Incorporated. New York.
18. Daughton CG, Ternes TA. 1999. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of subtle change? Environmental Health Perspectives. **107**: 907 – 938.
19. De Brouwere K. 2006. Risks of sewage sludge amended soils. Relation to crop and soil microbial processes. Katholieke Universiteit Leuven. Belgium.
20. Dohányos M. 2006. Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů. Biom. Available from < <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu> >. (accessed September 2019).
21. Dohányos M, Koller J, Strnadová N. 2007. Čištění odpadních vod. Vysoká škola chemicko – technologická. Praha.
22. Dolejš P. 1996. Příručka pro čištění a úpravu vody. KEMIFLOC . Přerov.
23. Drillia P, Dokianakis SN, Fountoulakis MS, Kornaros M, Stamatelatou K, Lyberatos G. 2005. On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. Journal of Hazardous Materials. **122**: 259 – 265.
24. Drinan J, Spellman FR. 2012. Water and Wastewater Treatment: A Guide for the Nonengineering Professional. CRC Press. Boca Raton.
25. Entringer S, PharmD. 2019. Venlafaxine. Drugs.com. Available from <https://www.drugs.com/venlafaxine.html> (accessed March 2020).

26. EPA. United States Environmental Protection Agency. 2007. PPCPs in the Environment: An Overview of the Science. Science Inventory. Available from https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NERL&TIMSType=&count=10000&dirEntryId=161023&searchAll=&showCriteria=2&simpleSearch=0&startIndex=20001 (accessed September 2019).
27. EPA/625/1-88/022. 1988. Constructed Wetlands and Aquatic Plant System for Municipal Wastewater Treatment. Design Manual. Center for Environmental Research information, Cincinnati.
28. Fent K, Weston AA, Caminada D. 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*. **76**: 122 – 159.
29. Ferhi S, Bourdat – Deschamps, Daudin JJ, Houot S, Nélieu S. 2016. Factors influencing the extraction of pharmaceuticals from sewage sludge and soil: an experimental design approach. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **408**: 6153– 6168.
30. Fojtů M. 2012. Ani čistá voda není tak úplně čistá. Masarykova univerzita. Available from <https://www.online.muni.cz/tema/3227-ani-cista-voda-neni-tak-uplne-cista> (accessed August 2019).
31. Fong PP, Hoy CM. 2012. Antidepressants (venlafaxine and citalopram) cause foot detachment from the substrate in freshwater snails at environmentally relevant concentrations. *Marine and Freshwater Behaviour Physiology*. **45**: 145 – 153.
32. Fytoremediace léčiva jejich reziduí. 2018. Ústav experimentální botaniky Akademie věd ČR, Praha. Available from <http://docplayer.cz/19436034-Fytoremediace-leciv-a-jejich-rezidui.html> (accessed October 2019)
33. Groda B, Vítěz T, Machala M, Foller J, Surýnek D, Musil J. 2007. Čištění odpadních vod jako nástroj k ochraně životního prostředí v zemědělské praxi a na venkově. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita. Brno. Available from eagri.cz/public/web/file/26962/cistení_odpadnich_vod.pdf (accessed September 2019)
34. Hamid K, Javed A. 2015. UHPLC/Q/TOF-MS Technique: Introduction and Applications. *Letters in Organic Chemistry*. **12**: 371 – 378
35. Hampl F, Rádl S, Paleček J. 2015. *Farmakochemie*. 3., upravené a rozšířené vydání. Vysoká škola chemicko – technologická. Praha.
36. Han S, Choi K, Kim J et al. 2010. Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*. *Aquatic Toxicology* **98**: 256 – 64.
37. Horáková M. 2003. *Analytika vody*. Vysoká škola chemicko – technologická. Praha.

38. Hlavínek P, Hlaváček J et al. 1996. Čištění odpadních vod – praktické příklady výpočtů, Noel 2000 s.r.o. Brno.
39. Hlavínek P, Hlaváček J. 1996. Nové trendy v čištění odpadních vod. NOEL. Brno.
40. Hlavínek P, Mičín J, Prax P, Hlušík P, Mifek R. 2006. Stokování a čištění odpadních vod. FAST. Brno.
41. Hlavínek P, Mičín J, Prax P. 2003. Stokování a čištění odpadních vod. CERM. Brno.
42. Hyžík, J. 2006. Technologické možnosti zpracování čistírenských kalů. In: Odpady: odborný časopis pro odpadové hospodářství. Technopress. Praha.
43. Chejnovský P. 2010. Zdravotní vodohospodářské stavby. Sobotáles. Praha.
44. Inchem. 1999. Carbamazepine. Inchem. Available from <http://www.inchem.org/documents/pims/pharm/pim100.htm> (accessed October 2019)
45. Šídllová P, Podlipná R, Vaněk T. 2011. Cytostatická léčiva v životním prostředí. Chemické listy. **105**: 8 – 14
46. Ivanová L, Mackuľak T, Grabic R et al. 2018. Pharmaceuticals and illicit drugs – A new threat to the application of sewage sludge in agriculture. Science of Total Environment. **634**: 606 – 615.
47. Julen U, Itziar A, Iker M, Lur E, Carlos G. 2019. Application of sewage sludge to agricultural soil increases the abundance of antibiotic resistance genes without altering the composition of prokaryotic communities. Science of the Total Environment **647**: 1410 – 1420
48. Jjemba PK. 2006. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. Ecotoxicology and Environmental Safety. **63**: 113 – 130.
49. Kalina M. 2004. Kompostování a péče o půdu. Česká zahrada. Praha.
50. Kotlík B, Langhans J, Bernáth P. 2015. Vzorkování v životním prostředí: učební text projektu "Příprava kurzů a učebních textů v oboru vzorkování a chemické analýzy": modul K03 – 2015. 2 Theta. Český Těšín.
51. Kotyza J, Soudek P, Kafka Z, Vaněk T. 2009. Léčiva – „Nový“ environmentální polutant. Chemické listy. **103**: 540 – 547.
52. Klen J. 2007. Odvádění odpadních vod z infekčního oddělení. Česká společnost pro sterilizaci. Available from <https://www.steril.cz/2007/04/zdravim-mam-dotaz->

[ohledne-odpadnich-vod-ze-zdrav-zarizeni-konkr-z-infekcniho-odd-existuje-legislativa-navod-dle-ceho-postupovat-dekuji-za-odpoved/](#) (accessed September 2019).

53. Kreníková V. 2014. a druhotné suroviny II. Univerzita J. E. Purkyně v Ústí n. Labem, Fakulta životního prostředí. Ústí nad Labem.
54. Kutil J, Dohányos M. 2005. Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů. Biom. Available from <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu-2> (accessed October 2019)
55. Kuraš, M. 2008. Odpadové hospodářství. Ekomonitor. Chrudim.
56. Kümmerer K, Al-Ahmad A. 1997. Biodegradability of the anti – tumour agents 45 – fluorouracil, Cytarabine, and Gemcitabine: impact of the chemical structure and synergistic toxicity with hospital effluent. *Acta Hydrochimica et hydrobiologica*. **25**: 166 – 172.
57. Lee Ch, Palaniandy P, Dahlan I. 2017. Pharmaceutical residues in aquatic environment and water remediation by TiO₂ heterogeneous photocatalysis. *Environmental Earth Sciences* (611) DOI.org/10.1007/s12665-017-6924-y.
58. Lee CR, McTavish D, Sorkin EM. 1993. Tramadol. *Drugs*. 46: 313 – 340.
59. Leitner P. 2010. PPCPs – farmaka a produkty osobní péče a vody. Enviweb. Available from <http://www.enviweb.cz/clanek/chemlatky/84704/ppcps-farmarka-aprodukty-osobni-pece-a-vody> (accessed November 2019)
60. Li WC. 2014. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental pollution*. **187**: 193-201.
61. Lofrano G, ed. 2012. Emerging compounds removal from wastewater: Natural and solar based treatments. Springer. Dordrecht. XVIII. Springer briefs in molecular science. Green chemistry for Sustainability. Netherlands.
62. Lofrano G. 2012. Green technologies for wastewater treatment. Springer. New York.
63. Lundin M, Olofsson M, Pettersson GJ, Zetterlung H. 2004. Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options. *Resources, Conservation and Recycling*. **41**: 255 – 278.
64. Lüllmann H, Mohr K, Wehling. 2004. Farmakologie a toxikologie. Vyd. 2. České. Grada. Praha.
65. Lyčková B. 2009: Posouzení možnosti využití kalů z ČOV na povrchu terénu. Biom. (Available from <https://biom.cz/cz/odborneclanky/posouzeni-moznosti-vyuziti-kalu-z-cov-na-povrchu-terenu>). (accessed September 2019)

66. Macnicol RD, Beckett PHT. 1989. The distribution of heavy metals between the principal components of digested sewage sludge. *Water Research*. **23**: 199 – 206.
67. Malarvizhi A, Kavitha C, Saravanan M, Ramesh M. 2012. Carbamazepine (CBZ) induced enzymatic stress in gill, liver and muscle of a common carp, *Cyprinus carpio*. *Journal of King Saud University – Science* **24**: 179 – 186.
68. Malík K. 2006. Současný stav zpracování, využití a odstraňování kalů v ČR. *Biom*. Available from <https://biom.cz/cz/zpravy-z-tisku/soucasny-stav-zpracovani-vyuziti-a-odstranovani-kalu-v-cr> (accessed March 2020)
69. Masters PA, O'Bryan TA, Zurlo J, Miller DQ, Joshi N. 2003. Trimethoprim – Sulfamethoxazol Revisited. *Arch Intern Med*. **163**: 402 – 410.
70. Mompelat S, Le Bot B, Thomas O. 2009. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by – products, from resource to drinking water. *Environment international*. **35**: 803 – 814.
71. Mosquera – Losada R, Amador – Garcia A, Munoz – Ferreiro N, Javier Santiago – Freijanes J, Ferreiro – Dominguez N, Romero – Franco R, Rigueiro – Rodriguez A. 2017. Sustainable use of sewage sludge in acid soils within a circular economy perspective. *Catena*. **149**: 341 – 348
72. MUDr. Claudia Borzová. 2005. Venlafaxin v praxi. *Psychiatria Pre Prax*. **6**: 84 – 86.
73. Oaks JL, Gilbert M, Vinari MZ et al. 2004. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*. **427**: 630 – 3.
74. Perlík F. 2005. *Základy farmakologie*. Galén. Praha.
75. Pérez – Lemus N, López – Serna R, Pérez – Elvina SI, Barrado E. 2019. Analytical methodologies for the determination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in sewage sludge: A critical review. **1083**: 19 – 40
76. Peysson W, Vulliet E. 2013. Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography – time – of – flight – mass spectrometry. *Journal of Chromatography*. **1290**: 46 – 61.
77. Pitter P. 1999. *Hydrochemie*. Vysoká škola chemicko – technologická. Praha.
78. Pošta J et al. 2005. *Čistírny odpadních vod*. Česká zemědělská univerzita v Praze, Technická fakulta. Praha.

79. Prichard BNC, Gillam PMS. 1969. Treatment of Hypertension with Propranolol. *Br Med J*; 1. Available from <https://www.bmj.com/content/1/5635/7.abstract> (accessed March 2020).
80. Raclavská H. 2007. Technologie zpracování a využití kalů z ČOV. Vysoká škola báňská – Technická univerzita. Ostrava.
81. Riffat R. 2013. Fundamentals of wastewater treatment and engineering. CRC Press. London.
82. Rúa – Gómez PC, Guedes AA, Ania CO, Püttmann W. 2012. Upgrading of Wastewater Treatment Plants Through the Use of Unconventional Treatment Technologies: Removal of Lidocaine, Tramadol, venlafaxine and Their Metabolites. *Water*. **4**: 650 – 669.
83. Rúa – Gomez PC, Püttmann W. 2012. Impact of wastewater treatment plant discharge of lidocaine, tramadol, venlafaxine and their metabolites on the quality of surface waters and groundwater. *Journal of Environmental Monitoring*. **14**: 1391 – 1399.
84. Rúa – Gómez PC, Püttmann W. 2012. Occurrence and removal of lidocaine, tramadol, venlafaxine, and their metabolites in German wastewater treatment plants. *Environmental Science and Pollution Research*. **19**: 689 – 699.
85. Santos LH, Araújo AN, Fachini A, Pena A, Delerue MC, Montenegro MC. 2010. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous materials* **175**: 45 – 95.
86. Scott LJ, Perry CM. 2000. Tramadol. *Drugs*. **60**: 139 – 176
87. Slíva J, Votava M. 2010. Farmakologie. Lékařské Repetorium. Praha
88. Smrček S. 2014. Cesty k odmoření vod. Vesmír. Available from <https://vesmir.cz/2014/07/16/cesty-odmoreni-vod/> (accessed November 2019)
89. Stephens A, Fuller M. 2009. Sewage Treatment: Uses, Processes and Impact, Nova Science Publishers, Incorporated, New York.
90. Svoboda J, Fuksa JK, Matoušová L, Schönbauerová L, Svobodová A, Váňa M, Šťastný V. 2009. Léčiva a čistírny odpadních vod – možnosti odstraňování a reálná data. *VTEI*. **51**: 9 – 12.
91. Šídllová P, Podlipná R, Vaněk T. 2011. Cytostatická léčiva v životním prostředí. *Chemické listy*. **105**: 8 – 14
92. Švehla P. 2012. Cvičení z předmětu čištění odpadních vod. Česká zemědělská univerzita. Katedra agrochemie a výživy rostlin. Praha.

93. Švehla P, Tlustoš P, Balík J. 2004. Odpadní vody. Česká zemědělská univerzita, Katedra agrochemie a výživy rostlin. Praha.
94. Švehla P, Tlustoš P, Balík J. 2007. Odpadní vody. Česká zemědělská univerzita, Katedra agrochemie a výživy rostlin. Praha.
95. Teuscher N. 2014. Understanding LC/MS/MS. Certara. Princeton, USA. Available from <https://www.certara.com/2014/07/15/understanding-lcmsms/> (accessed April 2020).
96. Tran PV, Baymaster FP, McNamara RK, Potter WZ. 2003. Dual monoamine modulation for improved treatment of major depressive disorder. *Journal of Clinical Psychopharmacology*. **23**: 78 – 86.
97. Vegetační kořenové čistírny odpadních vod. *Obnova venkova*. 1994. Ministerstvo zemědělství ČR. Praha.
98. Vysoká škola chemicko – technologická. 2009. Kalové hospodářství. Vysoká škola chemicko – technologická v Praze. Available from <https://web.vscht.cz/~jenicekp/Kalov%C3%A9%20hospod%C3%A1%C5%99stv%C3%AD/>. (accessed October 2019).
99. Vymazal J. 2007. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of The Total Environment*. **380**: 48 – 65.
100. Vymazal J. 2008. Využití umělých mokřadů pro čištění odpadních vod z malých zdrojů znečištění. *Decentralizované nakládání s odpadními vodami*. ARDEC. Brno.
101. Wanner. 2019. Čištění odpadních vod v ČR, vývoj a současná situace. *Vodníhospodářství*. Available from <http://vodnihospodarstvi.cz/cistení-odpadních-vod-cr/> (accessed December 2019).
102. Wu SF, Ding WH. 2010. Fast determination of synthetic polycyclic musks in sewage sludge and sediments by microwave – assisted headspace solid – phase microextraction and gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography*. **1217**: 2776 – 2781
103. Yu Y, Huang Q, Cui J, Zhang K, Tang C, Peng X. 2010. Determination of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in sewage sludge by ultra – high – performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **399**: 891 – 902
104. Zhang G. 2015. *Environmental and Social – Economic Impacts of Sewage Sludge Treatment : The Evidence of Beijing*. Springer. Singapore.

105. Zhang Y, Geissen SU, Gal C. 2008. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*. **73**: 1151 – 1161.
106. Zhou XF, Dai CM, Zhang YL et al. 2011. A preliminary study on the occurrence and behavior of carbamazepine (CBZ) in aquatic environment of Yangtze River Delta. *Environmental Monitoring Assessment*. China. **173**: 45 – 53.

Normy a vyhlášky

ČSN 75 6101. 2012. Stokové sítě a kanalizační přípojky. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Praha.

ČSN EN ISO 5667 – 1 (757051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběru vzorků.

ČSN EN ISO 5667– 3 Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 3: Konzervace vzorků vod a manipulace s nimi.

ČSN ISO 5667 – 10 (757051) Jakost vod. Odběr vzorků. Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod.

ČSN ISO 5667 – 14 (757051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 14: Pokyny k zabezpečování jakosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi.

Ministerstvo životního prostředí. 2016. vyhláška č. 437 ze dne 19. prosince 2016, o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady a změně vyhlášky č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady a o změně vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady (vyhláška o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady).

Seznam obrázků

Obrázek 1: Rotavapor (zdroj: vlastní)

Seznam grafů

Graf 1: Český statistický úřad. 2019. Statistická ročenka České republiky: 3 – 27. Produkce kalů v ČOV a způsob jejich zneškodnění. Available from <https://www.czso.cz/csu/czso/3-zivotni-prostredi-zdsbcjzyh9> (accessed November 2019).

Graf 2 – 7: zdroj (vlastní zpracování po látce: Karbamazepin, diklofenak, propranolol, sulfamethoxazol, tramadol, venlafaxin)

Seznam tabulek

Tabulka 1: Maximální hodnoty koncentrací vybraných rizikových látek a prvků v kalech pro jejich použití na zemědělské půdě (ukazatele pro hodnocení kalů v ČR) podle vyhlášky č. 437/2016 Sb.

Tabulka 2: Český statický úřad, vodovody, kanalizace, vodní toky – 2019, tab. 1.4 Kaly

Tabulka 3: První úroveň ATC kódu hlavní skupiny léčiv dle WHO

Tabulka 4: Seznam léčiv stanovovaných ve vodách v ALS (Alsglobal, 2018)

Tabulka 5: Parametry jednotlivých hodnocených čistírenských kalů

Tabulka 6: Naměřené koncentrace sledovaných farmak v sušině kalu (hodnoty jsou vyjádřeny ve třech opakováních)

Tabulka 7: Naměřená data jednotlivých látek v ng/g

Tabulka 8: Přehled zjištěných farmak v kalech v jednotlivých výzkumech + porovnání s vlastním výzkumem

Tabulka 9: Koncentrace látek Slovensko x ČZU (Ivanová et al., 2018; upraveno Kuntová, 2020)

Tabulka 10: Souhrnné údaje o vydaných léčivých přípravcích za rok, SÚKL. Státní ústav pro kontrolu léčiv. 2017. Dodávky léčiv – se zaměřením na léčivé látky. Čtvrtletí 1 – 4. Available from <http://www.sukl.cz/rok-2017> (accessed April 2020)

Tabulka 11: Státní ústav pro kontrolu léčiv. 2017. Hodnocení distribuovaných a vydaných léčivých přípravků za rok 2017. Roční informace získané z hlášení lékáren o vydaných léčivých přípravcích. Tabulka: Roční hodnocení výdejů LP 2017. Available from <http://www.sukl.cz/hodnoceni-distribuvanych-a-vydanych-lecivych-pripravku-za-2> (accessed May 2020); Národné centrum zdravotníckých informácií. Spotreba humánných liekov v SR. tab rok 2015– 2017. Available from http://www.nczisk.sk/Statisticke_vystupy/Tematicke_statisticke_vystupy/TOP-50-liekov/Pages/Spotreba-humannych-liekov-v-slovenskej-republike.aspx?fbclid=IwAR3uQWGkyVhgkukKMvCINyTmMyVqK9aCits8BA1QqcrFFI_s5dzCHAKtOJM (accessed May 2020)

Seznam použitých zkratek a symbolů

ČR – Česká republika

EO – Ekvivalentní obyvatel

CO₂ – oxid uhličitý

H₂O – voda

O₂ – kyslík

NH₃ – amoniak

MeOH – methanol

H – vodík

N – dusík

O – kyslík

EDTA – kyselina ethylendiaminotetraoctová

BSK – biochemická spotřeba kyslíku

CHSK – chemická spotřeba kyslíku

ZNK – zásadová neutralizační kapacita

KNK – kyselinová neutralizační kapacita

pH – hodnota určující kyselost či zásaditost vzorku

PPCP – Pharmaceuticals and Personal Care Products

ATC – Anatomicko – terapeuticko – chemická klasifikace léčiv

NCCOS – National Centers for Coastal Ocean Science

UHPLC – QTOF – MS (The ultra – high performance liquid chromatography – quadrupole time – of – flight mass spectrometry

ES – extrakční roztok

RPM – otáčky za minutu (revolutions per minute)

EC (mS/cm) – electrical conductivity (elektrická vodivost, milliSiemens na centimetr

LOQ – limit kvantifikace

LOD – limit detekce

ČOV – Čistírna odpadních vod

RC – stříkačkový filtr (regenerovaná celulóza)

