

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Fakulta agrobiologie,
potravinových a přírodních zdrojů**

**Optimalizace funkce zařízení pro filtraci odpadní vody přes
vrstvu vermikompostu za účelem odstranění vybraných
mikropolutantů**

Diplomová práce

**Autor práce: Bc. Bára Hanzlová
Obor studia: Technologie odpadů
Vedoucí práce: Ing. Pavel Švehla, Ph.D.
Konzultant: Ing. Pavel Míchal, Ph.D.**

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Optimalizace funkce zařízení pro filtraci odpadní vody přes vrstvu vermikompostu za účelem odstranění vybraných mikropolutantů" jsem vypracoval(a) samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor(ka) uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 21. 4. 2024

Poděkování

Ráda bych touto cestou v první řadě poděkovala panu Ing. Pavlu Švehlovi, Ph.D za jeho ochotu, čas a odborné vedení diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat panu Ing. Pavlu Míchalovi, Ph.D za pomoc v laboratoři a paní Mgr. Aleně Grasserové z Mikrobiologického ústavu AV ČR za spolupráci při realizaci stanovení koncentrace sledovaných mikropolutantů ve vzorcích zpracovávaného roztoku. V neposlední řadě bych ráda poděkovala svému partnerovi, přátelům a rodině za podporu během celého studia.

Optimalizace funkce zařízení pro filtraci odpadní vody přes vrstvu vermikompostu za účelem odstranění vybraných mikropolutantů

Souhrn

Čistírny odpadních vod fungují jako primární bariéry proti šíření mikropolutantů, ovšem i přes různé systémy čištění používané na čistírně, nejsou všechny chemické látky těmito procesy dokonale odstranitelné. Velké množství sloučenin a jejich degradačních produktů se tak vymyká kontrole a dochází k jejich přítomnosti v životním prostředí, kde mohou mít negativní dopady. Mezi mikropolutanty bývají zahrnovány různé typy látek, které jsou produkty lidské činnosti.

Ve výzkumné části této práce bylo vybráno sedm mikropolutantů, které byly součástí syntetického roztoku. Tento roztok simuloval odpadní vodu a protékal filtračními reaktory. Reaktory obsahovaly anorganickou filtrační vrstvu, 1 kg vermikompostu a některé z nich také určitý počet žížal. Vzorokly vody, které prošly jednotlivými filtračními reaktory, byly odebrány a zanalyzovány pomocí kapalinové chromatografie v Mikrobiologickém ústavu AV ČR.

Experiment byl rozdělen na dvě série. V první procházel syntetický roztok reaktory (R1-R4) v průtočném množství 3120 ml/den. Cílem této série bylo zjistit, do jaké míry se na eliminaci testovaných mikropolutantů podílí aktivita žížal. V první sérii byly žížaly z R1 ručně vybrány, v R2 bylo obsaženo původní množství žížal (16 ks), v R3 bylo množství žížal doplněno na 516 ks a v R4 na 1016 ks. Během druhé série založené za účelem optimalizace funkce zařízení, byl průtok testovaného roztoku v reaktorech (R2-R4) snížen na 720 ml/den. Účelem druhé série bylo zjistit, zda snížení rychlosti průtoku syntetického roztoku spojené se snížením zatížení systému mikropolutanty povede k navýšení účinnosti eliminace mikropolutantů. V druhé sérii byl v R2 obsažen sterilizovaný vermikompost, z R3 byly žížaly ručně vybrány a v R4 bylo obsaženo 200 ks žížal.

Z výsledků vyplývá, že filtrace přes vrstvu vermikompostu má potenciál odstranit bisfenol A, ibuprofen a triklosan, jejichž účinnost eliminace dosáhla až 100 %. Po optimalizaci filtračního zařízení ve druhé sérii byla testovaná metoda dobře účinná také pro diklofenak, s účinností 91 % a sulfapyridin s účinností 97 %. Naopak, jako nepříliš vhodná se metoda jeví pro karbamazepin, u kterého byla v první sérii maximální účinnost odstranění 28 % a v druhé sérii 66 % a hydrochlorothiazid, u kterého byla nejvyšší dosažená účinnost v první sérii 26 % a v druhé 43 %.

Z výsledků je patrné, že metoda filtrace odpadní vody přes vrstvu vermikompostu není vhodná pro všechny mikropolutanty, také účinnost není v čase vždy stabilní, proto ji v čištění odpadní vody obsahující širokou škálu látek nelze považovat za spolehlivou. Testovaná metoda by mohla být uplatněna pro předčištění farmaceutických vod se známým složením, s cílem minimalizovat koncentrace konkrétních látek.

Klíčová slova: filtrace, mikropolutanty, odpadní vody, vermikompost, zatížení systému, počet žížal

Optimization of the wastewater treatment process based on filtration through vermicompost layer with the aim to remove selected micro-pollutants

Summary

Wastewater treatment plants act as primary barriers against the spread of micropollutants, but despite the various treatment systems used at the plant, not all chemicals are perfectly removable by these processes. Thus, large quantities of compounds and their degradation products are out of control and end up in the environment where they can have negative impacts. Micropollutants include various types of substances that are the product of human activity.

In the research part of this work, seven micropollutants were selected which were contained in the synthetic solution used for the experiment. This solution simulated wastewater and flowed through filtration reactors. The reactors contained an inorganic filter bed, 1 kg of vermicompost and in some cases also contained certain number of earthworms. Samples of the water that passed through each filtration system were collected and analysed by liquid chromatography at the Institute of Microbiology of the CAS.

The experiment was divided into two series. In the first series, the synthetic solution was passed through four reactors (R1-R4) at a flow rate of 3120 ml/day, the aim of this series was to determine the extent to which earthworms activity contributes to the elimination of the micropollutants tested. Earthworms were manually removed from R1, the original quantity (16 earthworms) was contained in R2, the quantity was replenished to 516 in R3 and 1016 in R4. During the second batch established to optimize the operation of the device, the flow rate of the test solution in the three reactors tested (R2-R4) was reduced to 720 ml/day. The purpose of the second series was to determine if the reduction in synthetic solution flow rate, coupled with the reduction in micropollutants loading rate of the system, would result in an increase in micropollutants elimination efficiency. R2 contained sterilized vermicompost, R3 was hand-picked and R4 contained 200 earthworms.

The results show that filtration through the vermicompost layer has the potential to remove bisphenol A, ibuprofen and triclosan, with elimination efficiencies of up to 100%. After optimization of the filtration device, the tested method was also well effective for diclofenac, with 91% removal efficiency, and sulfapyridine, with 97% efficiency. On the other hand, the method appears to be not very suitable for carbamazepine, for which the maximum removal efficiency was 28% in the first run and 66% in the second run, and for hydrochlorothiazide, for which the highest efficiency achieved was 26% in the first run and 43% in the second run.

The results show that the method of filtration of wastewater through a vermicompost layer is not suitable for all types of micropollutants, also the removal efficiency is not always stable over time, therefore it cannot be considered reliable for the treatment of wastewater containing a wide range of substances. The tested method could be applied for the pre-treatment of pharmaceutical waters where the composition is known in order to minimise the concentrations of these particular substances.

Keywords: filtration, micropollutants, wastewater, vermicompost, system load, number of earthworms

Obsah

1	Úvod	9
2	Vědecká hypotéza a cíle práce	10
3	Literární rešerše	11
3.1	Mikropolutanty	11
3.1.1	Persistence	11
3.1.2	Bioakumulace	12
3.1.3	Toxicita	12
3.1.4	Antibiotická rezistence	13
3.1.5	Pesticidy	13
3.1.6	Povrchově aktivní látky	14
3.1.7	Produkty osobní péče	15
3.1.8	Léčiva	15
3.1.9	Endokrinní disruptory	16
3.2	Charakteristika mikropolutantů zvolených pro pokus	17
3.2.1	Bisfenol A	17
3.2.2	Karbamazepin	18
3.2.3	Diklofenak	19
3.2.4	Hydrochlorothiazid	20
3.2.5	Ibuprofen	20
3.2.6	Sulfapyridin	20
3.2.7	Triklosan	21
3.3	Zdroje mikropolutantů	22
3.4	Konvenční procesy čištění odpadní vody	24
3.5	Možnosti odstranění mikropolutantů v rámci terciálního čištění	26
3.5.1	Sorpce na aktivním uhlí	26
3.5.2	Koagulace a flokulace	27
3.5.3	Membránové procesy	28
3.5.3.1	Membránový bioreaktor	29
3.5.4	Pokročilé oxidační procesy	30
3.5.4.1	Ozonizace	30
3.5.5	Biomasa v biofilmu	32
3.6	Žížaly	34
3.6.1	Vermikompostování	35
3.6.2	Vermifiltrace	36
4	Metodika	38

4.1	Syntetický roztok	38
4.2	Laboratorní vybavení	38
4.3	První série experimentu	40
4.4	Druhá série experimentu	41
4.5	Analytická stanovení	42
4.5.1	Stanovení mikropolutantů v syntetickém roztoku	42
4.5.2	Stanovení účinnosti vermifiltrace z hlediska eliminace mikropolutantů	42
4.5.3	Stanovení pH a obsahu kyslíku	42
4.5.4	Chemická spotřeba kyslíku	43
4.5.5	Stanovení veškerých látek, rozpuštěných látek a nerozpuštěných látek, stanovení ztráty žíhaní	44
5	Výsledky	46
5.1	Zkouška uvolňování mikropolutantů z vemikompostu	46
5.2	Výsledky první série experimentu	47
5.2.1	Obsah mikropolutantů ve vstupním syntetickém roztoku	47
5.2.2	Obsah mikropolutantů ve výstupu z filtračních reaktorů	47
5.2.3	Účinnost odstranění jednotlivých mikropolutantů	48
5.2.3.1	Účinnost odstranění bisfenolu A	48
5.2.3.2	Účinnost odstranění karbamazepinu	49
5.2.3.3	Účinnost odstranění diklofenaku	49
5.2.3.4	Účinnost odstranění hydrochlorothiazidu	50
5.2.3.5	Účinnost odstranění Ibuprofenu	50
5.2.3.6	Účinnost odstranění sulfapyridinu	51
5.2.3.7	Účinnost odstranění triklosanu	52
5.3	Výsledky druhé série experimentu	53
5.3.1	Obsah mikropolutantů ve vstupním syntetickém roztoku	53
5.3.2	Obsah mikropolutantů ve výstupu z filtračních reaktorů	53
5.3.3	Účinnost odstranění jednotlivých mikropolutantů	54
5.3.3.1	Účinnost odstranění bisfenolu A	54
5.3.3.2	Účinnost odstranění karbamazepinu	55
5.3.3.3	Účinnost odstranění diklofenaku	56
5.3.3.4	Účinnost odstranění hydrochlorothiazidu	56
5.3.3.5	Účinnost odstranění ibuprofenu	57
5.3.3.6	Účinnost odstranění sulfapyridinu	57
5.3.3.7	Účinnost odstranění triklosanu	58
5.3.4	Koncentrace rozpuštěného kyslíku	59
5.3.5	pH	59

5.3.6	Chemická spotřeba kyslíku	60
5.3.7	Veškeré látky, veškeré organické látky, nerozpuštěné látky a nerozpuštěné organické látky	61
6	Diskuze	62
6.1	Účinnost eliminace jednotlivých mikropolutantů.....	62
6.1.1	Bisfenol A.....	62
6.1.2	Karbamazepin.....	63
6.1.3	Diklofenak.....	63
6.1.4	Hydrochlorothiazid.....	64
6.1.5	Ibuprofen.....	64
6.1.6	Sulfapyridin.....	65
6.1.7	Triklosan	65
6.1.8	Sterilizovaný vermikompost	66
6.2	Podmínky v testovaných reaktorech v druhé sérii.....	66
6.2.1	Kyslík.....	66
6.2.2	pH	67
6.2.3	Chemická spotřeba kyslíku	67
7	Závěr.....	68
8	Literatura.....	69

1 Úvod

Mikropolutanty jsou součástí velké škály látek zahrnující například léčiva, produkty osobní péče, pesticidy a další. Vlivem hojného využívání těchto látek dochází ke kontaminaci životního prostředí (Belete et al. 2023). Mnoho z mikropolutantů může v životním prostředí dlouhodobě přetrvávat (Löffler et al. 2005), působit toxicky (Cleuvers 2002) nebo se podílet na tvorbě kmenů bakteriálních populací rezistentních vůči antibiotikům (Ebele et al. 2017). Velká část mikropolutantů se dostává různými cestami do odpadních vod (Yu et al. 2016), které následně podléhají čištění v čistírnách odpadních vod. Tato zařízení nejsou schopná docílit dokonalého odstranění všech látek (Rogowska et al. 2019), koncentrace většiny mikropolutantů se v odtoku z čistíren odpadních vod pohybují v rozmezí 0,001 až 1 µg/l (Luo et al. 2014). Voda vypouštěná z ČOV je tak považována za jeden z nejvýznamnějších zdrojů znečištění životního prostředí mikropolutanty (Ma et al. 2020). Vzhledem k negativním dopadům, které mohou mikropolutanty v životním prostředí mít, je předmětem zájmu vyvíjet nové technologie, které povedou k intenzivnějšímu a dokonalejšímu čištění odpadních vod.

Studie dokazují, že vermifiltrace spočívající v symbiotickém a synergickém působení mikroorganismů a žížal, má potenciál vést k degradaci a odstranění některých mikropolutantů (Jiang et al. 2015; Samal et al. 2017; Zeb et al. 2020). Jako jedna z možných metod odstranění kontaminantů z odpadní vody se tak jeví její filtrace přes vrstvy obsahující vermikompost a další filtrační materiály (Jiang et al. 2015).

Tato diplomová práce je zaměřená na využití filtrace odpadní vody přes vrstvu vermikompostu za účelem odstranění vybraných mikropolutantů, mezi které patří bisfenol A, ibuprofen, karbamazepin, diklofenak, hydrochlorothiazid, triklosan a sulfapyridin. Dále posoudit možnost zvyšování efektivity odstranění těchto mikropolutantů. V tomto směru je hlavní pozornost věnována hodnocení vlivu průtoku zpracovávané vody, resp. vlivu zatížení systému řešenými mikropolutanty, na efektivitu eliminace jmenovaných látek, tomuto ohledu byla věnována druhá série experimentu. Dále byl hodnocen vliv přítomnosti žížal a jejich počtu na účinnost procesu, za tímto účelem byla zhotovena první série experimentu. K provedení experimentu sloužily filtrační reaktory lišící se svou výplní a syntetický roztok obsahující mikropolutanty, který reaktory protékal.

2 Vědecká hypotéza a cíle práce

Cílem této diplomové práce bylo posoudit možnost zvyšování efektivity odstranění vybraných mikropolutantů při filtraci odpadní vody přes vrstvu vermikompostu. V tomto směru byla hlavní pozornost věnována hodnocení vlivu průtoku zpracovávané vody, resp. vlivu zatížení systému řešenými mikropolutanty, na efektivitu eliminace konkrétních posuzovaných látek. Hodnocen byl také vliv přítomnosti žížal ve vrstvě použitého vermikompostu a jejich počtu na účinnost procesu. Diplomová práce měla tři základní hypotézy.

- 1) Filtrace roztoku obsahujícího vybrané látky z kategorie mikropolutantů přes vrstvu vermikompostu vzniklého vermikompostováním substrátu obsahujícího čistírenský kal povede v závislosti na vlastnostech daného mikropolutantu ke snížení koncentrace tohoto mikropolutantu v řešeném roztoku.
- 2) Snížení průtoku roztoku obsahujícího vybrané mikropolutanty povede ke zvýšení účinnosti odstranění těchto mikropolutantů v důsledku snížení zatížení filtračního systému sledovanými mikropolutanty.
- 3) Aktivita žížal působících ve vermikompostu podporuje eliminaci mikropolutantů, proto zvýšené množství žížal povede ke zvýšení účinnosti odstranění sledovaných látek.

3 Literární rešerše

3.1 Mikropolutanty

Velké množství neustále přibývajících látek jak přírodních, tak syntetických tvoří mikropolutanty (MP), které jsou příčinou kontaminace životního prostředí. Jsou vyrobeny z různých materiálů a mohou obsahovat látky, které se v prostředí nerozpadají. Jde například o léčiva a produkty osobní péče (PPCP), změkčovadla, izolační pěny, pesticidy nebo chemikálie narušující endokrinní systém (ED) (Belete et al. 2023). Obecně jde o sloučeniny, které dříve nebyly považovány za kontaminanty (Stuart et al. 2011), ale po pokroku v instrumentální analýze a biologických testech jejich počet narůstá, postupně jsou odhalovány jejich nepříznivé účinky jako zdravotní rizika a ohrožení ekosystémů (Ma et al. 2020). Výskyt mikropolutantů ve vodním prostředí je často spojován s nežádoucími účinky, jako je krátkodobá a dlouhodobá toxicita, narušení endokrinního systému nebo rezistence vůči antibiotikům (Luo et al. 2014).

Voda vypouštěná z čistírny odpadních vod (ČOV), je považována za jeden z nejvýznamnějších zdrojů znečištění životního prostředí mikropolutanty (Ma et al. 2020). Koncentrace většiny MP se v odtoku z ČOV pohybuje v rozmezí 0,001 až 1 µg/l a bývají o jeden až dva řády nižší než v přítoku (Luo et al. 2014). Odpadní vody (OV) pocházejí z různých zdrojů a cest. Obecně se výzkum nových kontaminantů soustředí spíše na povrchové vody, objektivně je u nich předpokládáno vyšší znečištění vzhledem ke zdrojům jako jsou ČOV, subjektivně je jejich monitorování mnohdy snazší nežli u vod podzemních. Údaje o povrchové vodě nám mohou sloužit jako predikce znečištění podzemních vod (Stuart et al. 2011). I přesto, že tyto kontaminanty pocházejí z běžných lidských činností, bývají konvenční způsoby čištění odpadních vod v jejich odstraňování nedostatečně účinné. Je proto nutné hledat metody pro jejich efektivní odstranění (Ma et al. 2020).

3.1.1 Persistence

Persistence je schopnost látky přetrvávat v prostředí po dlouhou dobu beze změny. Persistentní látky bývají odolné vůči různým formám rozkladu – chemickému, fotochemickému, termickému i biochemickému. To umožňuje jejich koloběh v prostředí, kumulaci v půdách, sedimentech i živých organismech (Holoubek et al. 2001). Ve světovém měřítku jsou perzistentní organické znečišťující látky regulovány Stockholmskou úmluvou a Aarhuským protokolem. V Evropské unii jsou tyto právní předpisy provedeny nařízením o perzistentních organických znečišťujících látkách (ECHA 2023).

Podle poločasu rozkladu (DT_{50}) lze sloučeniny a jejich metabolity rozdělit na málo perzistentní (např. ibuprofen s hodnotou DT_{50} 3,1-7 dnů), středně perzistentní (např. oxazepam s hodnotou DT_{50} 15–54 dnů) nebo vysoce perzistentní (např. karbamazepain s hodnotou DT_{50} = 119–328 dní) (Löffler et al. 2005). Ne všechny PPCP jsou perzistentní, mnoho z nich je však vzhledem k jejich nepřetržitému používání a následnému uvolňování do prostředí považováno za „pseudoperzistentní“. U pseudoperzistentních látek se předpokládá,

že mají větší potenciál perzistence v životním prostředí než jiné organické polutanty (Ebele et al. 2017).

3.1.2 Bioakumulace

Bioakumulace představuje proces, během kterého živé organismy mohou zachytávat a koncentrovat chemické látky buď přímo z okolního prostředí ve kterém žijí nebo nepřímo z jejich potravy (Holoubek et al. 2001). Například PPCP jsou v sladkovodním prostředí detekovány v relativně nízkých koncentracích, i přesto jsou mnohé z nich nebo jejich metabolitů biologicky aktivní a mohou mít vliv na necílové organismy (Ebele et al. 2017).

Mimeault et al. se například zaměřili na regulátor lipidů gemfibrozil (GEM), který byl detekován v koncentracích jednotek až desítek $\mu\text{g/l}$ v městských odpadních vodách a desítek až stovek ng/l v povrchových vodách. Zkoumali příjem GEM karasem zlatým (*Carassius auratus*) a prokázali, že GEM může být rybou přijímán z vody žábrami a následně se akumulovat v plazmě, tak může potencionálně u ryby dojít k endokrinnímu narušení (2005). Bioakumulace a toxicita jednotlivých látek se dá zkoumat na všech trofických úrovních (Vernouillet et al. 2010). Produkty osobní péče (PCP) byly detekovány v řasách, které představují největší rostlinnou biomasu ve vodním prostředí. Obsah lipidů v řasách představuje zdroj pro trofický přenos lipofilních organických kontaminantů. Studie provedená Coogan et al. potvrdila v řece jímací odtok z ČOV v Texasu, přítomnost dvou široce používaných antimikrobiálních látek – triklokarban, triklosan a také jeho metabolitu methyltriklosan. Koncentrace sledovaných PCP ve vzorcích vody byly nízké v rozmezí 50 až 200 ng/l , zatímco u řas byly zjištěny vyšší hladiny 50–400 ng/g čerstvé hmotnosti řas (2007).

3.1.3 Toxicita

Schopnost látky způsobovat poškození nebo smrt živých organismů vyjadřuje její toxicitu (Holoubek et al. 2001). Obavy z toxicity vyvolávají v rámci mikropolutantů zejména léčiva, zvláště perzistentní organické polutanty (POP), jako jsou PCB (polychlorované bifenyly), PFAS (perfluoralkylové látky) a PBDE (polybromované difenylethery), které byly navrženy tak, aby maximalizovaly svou biologickou aktivitu již při nízkých dávkách a byly schopny zacílit na určité metabolické, enzymatické či buněčné signalizační mechanismy (Ebele et al. 2017).

Environmentální problémem neznámá nutně vysoký objem výroby určitého léčiva, ale perzistence v životním prostředí a kritická biologická aktivita (např. vysoká toxicita nebo vysoká účinnost na klíčové biologické funkce, například reprodukci). Příkladem mohou být syntetické steroidní hormony obsažené v antikoncepčních pilulkách, jako je 17 α -ethinylestradiol (EE2). Jeho roční produkce se v EU pohybuje v řádu několika stovek kilogramů za rok, je extrémně silný, poměrně perzistentní v životním prostředí a vykazuje estrogenní účinky u ryb již v koncentraci 1–4 ng/l . Léčiva s hrozbou pro životní prostředí, tedy sdílejí následující vlastnosti: často, ale ne vždy, vysoký objem výroby v kombinaci s odolností vůči životnímu prostředí a biologickou aktivitou, zejména po dlouhodobé expozici (Fent et al. 2006). Riziko plynoucí z léčiv po jejich průniku do životního prostředí spočívá spíše v chronické toxicitě, akutní toxicita je v tomto ohledu méně pravděpodobná. Neojedinělý je výskyt

kombinovaných účinků látek, i přesto, že je toxicita jednotlivé látky nízká, v kombinaci s jinou může dojít k synergickým účinkům. Účinek léčiv zjištěných ve vzorcích vody společně, by tedy měl být takto také stanovován, aby bylo dosaženo lepšího posouzení ekotoxikologického potenciálu zbytků léčiv ve vodním prostředí (Cleuvers 2002).

3.1.4 Antibiotická rezistence

Další z nežádoucích účinků plyne z přítomnosti léčiv v životním prostředí, jde o tvorbu kmenů rezistentních vůči antibiotikům v přirozených bakteriálních populacích. Rozsáhlé používání antibiotik v humánní medicíně a veterinární medicíně je hlavní příčinou vzniku a šíření bakterií odolných vůči antibiotikům (Ebele et al. 2017). Antibiotická rezistence stoupá ve všech částech světa na nebezpečně vysokou úroveň. Vznikají a globálně se šíří nové mechanismy rezistence, které ohrožují schopnost léčit běžná infekční onemocnění. Rostoucí seznam infekcí jako je zápal plic, tuberkulóza, otrava krve, kapavka a alimentární onemocnění je stále obtížnější léčit vlivem nižší účinnosti antibiotik (WHO 2020).

Jsou to právě ČOV, které jsou považovány za důležitá ohniska šíření antibiotické rezistence (Luis Martinez 2009; Novo et al. 2013), ta byla prokázána například u bakterií z biologického stupně čištění v rámci ČOV v Austrálii. Antibiotika zde byla detekována na každém odběrném místě vodního recipientu přijímajícího OV, od přítoku do 500 m po proudu od místa vypouštění vyčištěné OV. Z biologického reaktoru odpovědného za biologické čištění v této ČOV byly izolovány čtyři typy bakterií, které byly následně testovány na odolnost vůči šesti antibiotikům. U všech bakterií byla prokázána rezistence na alespoň dvě z šesti zkoumaných antibiotik (Costanzo et al. 2005).

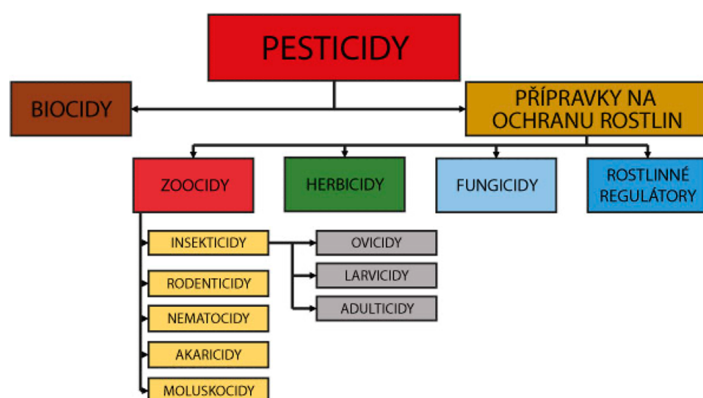
3.1.5 Pesticidy

V Evropské unii spadají pod pesticidy dvě hlavní podskupiny biocidy a přípravky na ochranu rostlin (POR), jejich podrobnější dělení je uvedeno na obrázku 1 (Dvoržáková 2020). Biocidní přípravky jsou definované v *nařízení EP a Rady o uvádění na trh a používání biocidních přípravků 2012/528/EU a v zákonu č. 120/2002 Sb., o uvádění biocidních přípravků a biocidních látek na trh*. Jsou určeny k ochraně před škodlivými činiteli v komunální sféře. Nemohou být tedy využívány v zemědělství k ochraně rostlin nebo rostlinných produktů. Oproti tomu, POR definované v *nařízení EP a Rady (ES) č. 1107/2009 o uvádění přípravků na ochranu rostlin na trh* jsou určeny k ochraně rostlin a rostlinných produktů před škodlivými činiteli, nemohou být používány v komunální sféře. Přitom rozdíl mezi těmito dvěma skupinami bývá často malý a účinné látky se shodují (Prokop 2017).

Za hlavní zdroj pesticidů v povrchových vodách jsou obecně považovány splachy ze zemědělských oblastí, významným zdrojem jsou také městské odpadní vody. Přítomnost pesticidů v městských OV je dána jejich aplikací na travní porosty například golfové hřiště, parky, hřbitovy, ochranou městské vegetace, sezónní ochranou proti komárům a další (Köck-Schulmeyer et al. 2013). Vzhledem k rozšíření škůdců v různých klimatických podmínkách může být používání pesticidů sezonní. Důležitým faktorem jsou také srážky, které ovlivňují přítok OV, a to zejména u jednotného kanalizačního systému (Luo et al. 2014). Prodej pesticidů

v EU v období mezi lety 2011 a 2021 kolísala $\pm 6\%$ kolem hranice 350 000 tun ročně (EUROSTAT 2023).

Köck-Schulmeyer et al. studovali tři objekty ČOV lišící se ve velikosti, provozními podmínkami, přijímanou OV a technologií čištění. Autor potvrzuje celkovou neefektivnost odstranění pesticidů ve všech třech zkoumaných objektech ČOV, i když méně výraznou v případě ČOV opatřené terciálním čištěním. Terciální čištění zde bylo založeno na koagulaci, flokulaci, chloraci a mikrofiltraci (2013).



Obrázek 1 schéma rozdělení pesticidů (Prokop 2017)

3.1.6 Povrchově aktivní látky

Povrchově aktivní látky jinak také tenzidy (Šmidrkal 1999) jsou organické sloučeniny, které mají polární a nepolární skupiny ve stejné molekule. Jsou schopné měnit povrchové a mezifázové vlastnosti kapaliny (Figueiredo Neves et al. 2020). Obecně rozdělujeme povrchově aktivní látky do čtyř základních skupin – aniontové, kationtové, amfoterní a neiontové (Tripathy D et al. 2017). Detergent je směs tenzidů a dalších látek, která má detergenční vlastnosti. Detergence označuje schopnost převádět nečistotu z pevného povrchu do objemové fáze roztoku (Šmidrkal 1999).

Hlavním čisticím činidlem ve většině pracích detergentů jsou aniontové povrchově aktivní látky, ty jsou schopny odstraňovat olej a prach z tkanin. Kationtové povrchově aktivní látky jsou zase v detergentech využívány jako změkčovadla tkanin a antistatická činidla. Právě prací detergenty jsou v současnosti hlavními složkami nacházejícími se v aktivovaných kalesích a organických říčních sedimentech. Pokud nedojde v ČOV k jejich rozložení, uvolní se do životního prostředí (Tripathy et al. 2017). Zdrojem povrchově aktivních látek jsou průmyslové i městské OV (Figueiredo Neves et al. 2020). I přesto, že jsou některé z těchto látek biologicky odbouratelné (Tripathy et al. 2017) mohou negativně ovlivnit biologické procesy na ČOV. Způsobují pění omezující čištění v provzdušňovacích nádržích a podporují přenos znečišťujících látek a bakterií (Carosia et al. 2014), dále omezují sedimentaci pevných látek přítomných v odpadních vodách (Figueiredo Neves et al. 2020).

3.1.7 Produkty osobní péče

Produkty osobní péče, personal care products (PCP) patří mezi nejčastěji detekované sloučeniny v povrchových vodách. Obavy vyvolávají zejména takové sloučeniny, které se používají ve velkých objemech, přetrvávají v životním prostředí, bioakumulují se nebo jsou biologicky aktivní (Peck 2006). Oproti léčivům, která jsou určena k vnitřnímu použití jsou PCP určeny k použití vnějšímu, proto nepodléhají metabolickým změnám a do prostředí se dostávají v nezměněné formě (Ternes et al. 2004). Vzhledem k tomu, že je PCP věnováno ve srovnání s farmaky méně pozornosti, je o jejich toxicitě známo relativně málo (Brausch & Rand 2010).

PCP jsou produkty používané lidmi na denní bázi a slouží ke zlepšení kvality života (Ebele et al. 2017). Můžeme mezi ně zařadit například N,N-diethyl-meta-toluamid, nejběžnější aktivní složku v repelentech proti hmyzu. Dále parabeny a alkylestery kyseliny p-hydroxybenzoové používané od 30. let 20. století jako bakteriostatické a fungistatické látky v léčivech, kosmetice a potravinách. Bakteriocidní látky jako triklosan, který je široce používán v zubní pastách, mýdlech a antimikrobiálních sprejích. Polycyklické pižmo, tonalid nebo galaxolid, které se používají jako vůně v široké škále pracích a čisticích prostředků. Opalovací krémy zase obsahují organické filtry zahrnující benzofenony a methoxycinnamáty (Stuart et al. 2011).

Často se v rámci odborných studií setkáváme s komplexním názvem (PPCP) jde o léčiva a produkty osobní péče, kdy jsou oba typy mikropolutantů hodnoceny jako skupina (Ebele et al. 2017).

3.1.8 Léčiva

Léčiva pro humánní a veterinární účely jsou velkou třídou chemikálií široce a nepřetržitě vypouštěných do vodních recipientů. Za jejich hlavní zdroj jsou považovány splaškové OV. V případě veterinárních léčiv existují také jiné zdroje, které mohou hrát významnou roli (Daughton & Ruhoy 2009). V Evropské unii se v humánní medicíně používá asi 3000 různých látek, zejména analgetika, protizánětlivé léky, antikoncepce, antibiotika, beta-blokátory, regulátory lipidů a neuroaktivní sloučeniny. Ve veterinární medicíně není situace jiná, nejčastěji jsou užívaná antibiotika a protizánětlivé látky (Fent et al. 2006). Celosvětová průměrná spotřeba léčiv se jen v humánní medicíně odhaduje na osobu za rok asi na 15 g. V průmyslových zemích se předpokládá, že se hodnota bude pohybovat mezi 50 až 150 g (Zhang et al. 2008).

Léčiva v posledních letech přitahují stále větší pozornost mezinárodní vědecké komunity. Jde o nově se objevující kontaminanty životního prostředí, které jsou stále více používány v humánní i veterinární medicíně. V mnoha zemích byly detekovány v různých složkách životního prostředí, povrchové, mořské i podzemní vodě. Výskyt léčiv ve vodním prostředí byl poprvé hlášen v USA v čištěných odpadních vodách, kde byla zjištěna kyselina klobifrová v rozmezí 0,8–2 µg/l. V roce 1981 byl hlášen výskyt farmaceutických sloučenin v

říčních vodách ve Spojeném království. V roce 1986 byly v odpadních vodách v Kanadě detekovány ibuprofen a naproxen (Nikolaou et al. 2007).

Většina léčiv je po průchodu lidským tělem přeměněna a dochází k uvolňování významného množství různých metabolitů (Weigel et al. 2004). K další transformaci dochází během čištění odpadních vod (Lishman et al. 2006) a následně po vypouštění OV do vodního recipientu. V mnoha vodních biotopech hrají mikroorganismy podstatnou roli v degradaci přírodních a umělých látek (Winkler et al. 2001). Důležitou roli v tomto ohledu hrají také abiotické procesy například fotodegradace (Andreozzi et al. 2002; Boreen et al. 2003).

3.1.9 Endokrinní disruptory

Endokrinní disruptory (ED) jsou skupinou chemikálií zahrnující jak přírodní sloučeniny, jako fytoestrogeny nebo mykotoxiny, tak řadu umělých chemikálií. Syntetické ED jsou obsaženy ve velké škále produktů, se kterými jsou lidé v každodenním kontaktu. Jsou součástí nábytků a oděvů (perfluoralkylované sloučeniny – PFC), elektrických spotřebičů, automobilových interiérů (bromované zpomalovače hoření) a čisticích prostředků (antimikrobiální látky). Řada z nich je používána v obalech od potravin a plastech (ftaláty), v produktech osobní péče (UV filtry) nebo jako konzervační látky (parabeny) (Wielog Orska et al. 2014).

ED mají schopnost zasahovat do endokrinního systému a vyvolávat nežádoucí účinky nebo narušení homeostázy. Světová zdravotnická organizace (WHO) je definuje jako „exogenní látku nebo směs, která mění funkci/ce endokrinního systému a následně způsobuje nepříznivé zdravotní účinky na organismus, jeho potomstvo nebo subpopulaci“ (Ebele et al. 2017). Agentura ochrany životního prostředí (EPA) je definuje jako „exogenní látku, která narušuje syntézu, sekreci, transport, metabolismus, vazebné působení nebo eliminaci přirozených hormonů přenášených krví, které jsou přítomné v těle a jsou zodpovědné za homeostázu, reprodukci a vývojový proces“ (Diamanti-Kandarakis et al. 2009). Z obou definic jsou zřejmé negativní dopady plynoucí z expozice ED. U volně žijících živočichů byly účinky, které mohou souviset s narušením endokrinní činnosti pozorovány u měkkýšů, korýšů, ryb, plazů, ptáků a savců v různých částech světa. U některých živočišných druhů vedla narušená schopnost reprodukce k poklesu populace. U člověka epidemiologické studie naznačují, že ED mohou být odpovědné za změny lidského zdraví v posledních desetiletích. Patří k nim pokles počtu spermií, zvýšený počet chlapců narozených s malformací pohlavních orgánů a zvýšený výskyt některých typů rakoviny, u nichž je známá citlivost vůči hormonům (ECHA 2023).

ED pocházejí z různých zdrojů, mohou být obsaženy například v průmyslové OV, splaškové OV obsahující produkty osobní péče, látky vyskytující se v hormonální antikoncepci, výluhy z plastů či léky z nemocničního odpadu. Vzhledem k heterogennímu složení a různým zdrojům je nepravděpodobné, že by existovalo univerzální řešení pro odstranění všech znečišťujících látek narušujících endokrinní systém (Krantzberg & Hartley 2018).

3.2 Charakteristika mikropolutantů zvolených pro pokus

Osud organických molekul (ať už přírodních nebo antropogenních) je částečně řízen jejich distribucí v životním prostředí. Distribuce molekul mezi různými složkami prostředí jako je vzduch, voda, půda a biota je fyzikální proces, ke kterému dochází bez chemické změny samotné molekuly. Jak se molekula v prostředí pohybuje je dáno jejími fyzikálně-chemickými vlastnostmi, ty jsou výsledkem povahy přítomných mezimolekulárních sil (Chiou et al. 1977).

Rozdělovací koeficient oktanol-voda (K_{ow}) je laboratorně měřená vlastnost látky, v současné době se používá zejména v lékařské chemii, návrhu léčiv a chemii životního prostředí. Pokud se ke dvěma nemísitelným rozpouštědlům ve vzájemném kontaktu přidá třetí látka, sama se mezi rozpouštědla rozdělí. V rovnováze pak dosáhne poměr koncentrací rozpuštěné látky určité hodnoty (Sangster 1997). Oktanol představuje část lipofilní voda hydrofilní. Čím je hodnota K_{ow} vyšší, tím je látka lipofilnější a bude se lépe kumulovat v tucích organismu (Isac-García et al. 2015).

Obecně platí, že $\log K_{ow} < 2,5$ vede k nízkému sorpčnímu potenciálu, $\log K_{ow} > 2,5$ a $< 4,0$ k střednímu sorpčnímu potenciálu a $\log K_{ow} > 4,0$ k vysokému sorpčnímu potenciálu (Brose et al. 2019). Byly vyvinuté různé experimentální metody pro stanovení rozdělovacího poměru oktanol-voda. Některé z nich jsou přímé jako třepací baňka, jiné zahrnují nepřímá měření například chromatografická. I přes časovou náročnost je metoda třepací baňky považována za referenční (Amézqueta et al. 2020).

Distribuce jednotlivých látek mezi vodnou fází a hydrofobní fází je definována poměrem mezi koncentrací látky v n-oktanolu a ve vodě.

$$K_{OW} = \frac{C_{n\text{-Octanol}}}{C_{\text{Water}}}$$

kde K_{ow} je rozdělovací koeficient n-oktanol/voda, $C_{n\text{-Octanol}}$ je koncentrace chemické látky v n-oktanolu [mg/l], C_{Water} je koncentrace sloučeniny ve vodě [mg/l] (Scheytt et al. 2005).

Hodnota tohoto rozdělovacího koeficientu obecně závisí na teplotě, tlaku, koncentraci, povaze rozpouštědel a rozpuštěné látky. Obvykle se koeficient n-oktanol/voda týká velmi zředěných roztoků, ve kterých má rozpuštěná látka stejnou molekulární formu v obou rozpouštědlech (Sangster 1997).

Následující kapitoly charakterizují mikropolutanty, které jsou součástí syntetického roztoku zhotoveného pro experiment popsaný v praktické části této práce.

3.2.1 Bisfenol A

Bisfenoly jsou skupina uměle vytvořených chemických látek, využívaných k výrobě polykarbonátových plastů a epoxidových pryskyřic. Nejčastěji je z této skupiny látek využíván bisfenol A (BPA) (4,4'-isopropylidendifenol; 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-propan). Použití bisfenolů jako je bisfenol S (BPS) a bisfenol F (BPF) je ve srovnání s bisfenolem A nižší, ovšem vzhledem k omezování BPA dochází k náhradě jeho analogy (SZU 2020; Wang et al. 2019). BPA je jednou z nejrozšířenějších sloučenin na světě, jeho roční světová produkce přesahuje 3,8 milionů

(Hoekstra & Simoneau 2013). V roce 2016 byl Evropskou agenturou pro chemické látky zařazen mezi látky vzbuzující obavy. Toxicita alternativ BPA je stále předmětem výzkumu (Sun et al. 2023). BPA obsahuje dvě fenolové funkční skupiny, jeho výroba spočívá v kombinaci dvou ekvivalentů fenolů s jedním ekvivalentem acetonu. Poprvé byl BPA syntetizován A. P. Dianinem v roce 1891 a později byl zkoumán ve 30. letech 20. století. V té době byl testován pro své estrogenní vlastnosti, od jeho farmaceutického užití bylo ovšem upuštěno pro účinnější diethylstilbestrol (DES) (Vandenberg et al. 2009).

Riziko BPA spočívá v jeho vyluhovatelnosti z nádob na potraviny a nápoje, které jsou pomocí BPA vyrobeny, jde o hlavní zdroj expozice člověka touto látkou. Hlavní parametry ovlivňující uvolňování BPA z nádob jsou doba kontaktu, teplota a pH potravin (Hoekstra & Simoneau 2013). Expozice člověka BPA prostřednictvím konzumace konzervovaných potravin se odhaduje na 6,6 µg/osobu/den. BPA má schopnost proniknout do krevního oběhu (Jalal et al. 2017) a je schopen navázat se na několik druhů receptorů, které jsou spojené s hormony endokrinního systému a dalších systémů těla (Michałowicz 2014).

Vzhledově je BPA pevná, bílá, krystalická látka dobře rozpustná v kyselině octové, vodných alkalických roztocích a organických rozpouštědlech a špatně rozpustná ve vodě (120–300 mg/l při 25 °C). Koeficient oktanol-voda $\log K_{ow} = 3,32$ vysvětluje poměrně dobrou rozpustnost v tucích a nízkou rozpustnost ve vodě (Geueke 2013; Michałowicz 2014). V komunálních ČOV jsou hlavní mechanismy odstraňování BPA sorpce a biodegradace. Aktivační systém vykazuje účinnost odstranění BPA okolo 75 % (Wang et al. 2019).

3.2.2 Karbamazepin

Karbamazepin (CBZ) (5H-dibenzazepin-5-karboxamid) derivát iminostilbenu s tricyklickou strukturou, je jedním z nejčastěji předepisovaných a velmi důležitých léků pro léčbu epilepsie, neuralgie trojklaného nervu a některých psychiatrických onemocnění (Achilleos et al. 2010; Hoekstra & Simoneau 2013). Globálně spotřebovaný objem karbamazepinu se odhaduje na 1014 tun za rok (Zhang et al. 2008).

CBZ má stabilní chemickou strukturu, díky které je odolný vůči konvenčním i pokročilým procesům čištění OV. V důsledku toho je jedním z nejtrvalejších farmaceutických přípravků, které se dostávají do OV a dále různých matric životního prostředí (Liu et al. 2016). Mezi rizika plynoucí z přítomnosti CBZ v OV patří jeho akumulace v rostlinách nebo vodních organismech. Dále může CBZ ovlivňovat růst a morfologii lidských embryonálních buněk, a to v koncentracích relevantních pro životní prostředí. Byly pozorovány teratogenní účinky CBZ a je známo, že zejména u dětí zhoršuje záchvaty. CBZ má jako psychoaktivní droga vedlejší účinek antidepresiv, které mohou potenciálně inhibovat vyhýbání se predátorům u ryb (Liu et al. 2016).

Procentuální úspěšnost odstranění CBZ se pohybuje u konvenčního biologického čištění odpadních vod (<10 %), u membránových bioreaktorů (<20 %), u fyzikálně-chemických procesů jako je koagulace-flokulace a flotace (20–35 %). Na druhé straně pokročilé oxidační procesy (AOP) jako ozonizace UV/H₂O₂ indukovaná fotolytická degradace, fotokatalytická degradace TiO₂ nebo přímá fotolýza vedla k vysokým procentům degradace CBZ (>90 %).

Hlavním omezením je tvorba nežádoucích a někdy toxických vedlejších produktů (Jelic et al. 2011). Rozpustnost ve vodě je pro CBZ 17,7 mg/l při 25 °C (Zhang et al. 2008), koeficient oktanol-voda $\log K_{ow} = 2,25$ naznačuje nízký sorpční potenciál (Scheytt et al. 2005).

3.2.3 Diklofenak

Diklofenak (DCF) (kyselina 2-[2-[(2,6-dichlorfenyl)amino]fenyl]octová) patří mezi nesteroidní protizánětlivá léčiva. Ve zdravotnictví se používá jako analgetikum, antiartritikum a antirevmatikum (Pérez-Estrada et al. 2005). Diklofenak je hojně využíván ke snížení zánětu a bolesti jak ve zdravotnictví, tak veterinární péči (Al-Rajab et al. 2010). Jeho globální spotřeba se odhaduje na 940 tun za rok (Zhang et al. 2008). S poločasem metabolické eliminace mezi 1 a 2,5 dnem mohou metabolity DCF jako je 5-hydroxy diklofenak a N,5-dihydroxy diklofenak, způsobit v lidském těle poškození jater (O'Connor et al. 2003). U jiných metabolitů jako je 4'-hydroxy diklofenak a 4'-hydroxy diklofenak dehydratovaný, nejsou toxikologické účinky prokázány (Stülten et al. 2008). Studie zaměřená na stanovení toxicity více druhů nesteroidních protizánětlivých léčiv včetně diklofenaku, potvrzuje jeho významný vliv na embryonální a larvální vývoj testovaného druhu Dánia pruhovaného (*Brachydanio rerio*) ve vodním prostředí (Zhang et al. 2019).

Právě diklofenak je odpovědný za 97 % pokles populací tří druhů supů Indických. Jde o mrchožrouty živící se mimo jiné na uhynulých hospodářských zvířatech. Příčina úhynů supů spočívá v konzumaci masa z uhynulého dobytka, který byl před smrtí ošetřen diklofenakem. Ukázalo se, že diklofenak je v těle krávy po jejím ošetření detekovatelný v játrech, ledvinách a střevech až 71 hodin po léčbě. Diklofenak se pro supy ukázal toxický, tyto ptáci hojně umírají na onemocnění ledvin (Oaks et al. 2004; Taggart et al. 2007; Stülten et al. 2008)

Hlavním mechanismem transformace diklofenaku v říčním prostředí je fotolýza. Přes značnou rychlost biotransformace této látky se biodegradace za aerobních podmínek stává ve srovnání s fotodegradací spíše nevýznamným procesem (Koumaki et al. 2017). Odstranění diklofenaku v ČOV se v závislosti na provozních podmínkách pohybuje od 0 do 80 %. Většinou je však účinnost odstranění konvenčními metodami nízká, biologickým čištěním je diklofenak odstranitelný z 20-40 % (Joss et al. 2005; Capodaglio et al. 2018). Rozpustnost ve vodě je pro DCF 23,73 mg/l při 25 °C (Zhang et al. 2008), koeficient oktanol-voda $\log K_{ow} = 4,02 - 4,51$ naznačuje dobrý sorpční potenciál (Scheytt et al. 2005). Účinnost odstraňování pomocí oxidačních procesů sestávajících z kombinací ozonu a dalších látek (ultrafialové (UV) záření, H₂O₂, TiO₂) je v případě DCF uváděná okolo 69–75 % (Petrović et al. 2003).

3.2.4 Hydrochlorothiazid

Hydrochlorothiazid (HCTZ)(6-chlor-3,4-dihydro-2H-1,2,4-benzothiadiazin-7-sulfonamid-1,1-dioxid) je diuretikum thiazidového typu, které se klinicky používá již více než půl století (diuréza – vylučování moči). HCTZ je hlavním léčivem používaným při léčbě hypertenze. Léčivo si získalo velkou popularitu pro jeho cenovou dostupnost, účinnost a schopnost zlepšit další zdravotní problémy, jako je srdeční selhávání nebo symptomatický edém (Kumar et al. 2022). HCTZ není metabolizován a nejméně 61 % perorální dávky je eliminováno ledvinami beze změny během 24 hodin (Brigante et al. 2005).

HCTZ není snadno biologicky odbouratelný a na základě studií se neočekává, že by se významně sorboval na kal během čištění odpadních vod. Rozpustnost HCTZ ve vodě je 722 mg/l při teplotě 25 °C, rozdělovací koeficient HCTZ oktanol-voda je nízký $\log K_{ow} = 0.09$ a nemá potenciál bioakumulovat se ve vodních organismech (AstraZeneca 2023). Bylo zjištěno, že ačkoliv UV/chlorace může být účinnou metodou při odstraňování HCTZ, má potenciál produkovat škodlivější vedlejší produkty transformace, nežli je samotná původní sloučenina (Adawiyah Mansor & Soo Tay 2020).

3.2.5 Ibuprofen

Ibuprofen (IBU) (kyselina 2-(4-isobutylfenyl) propionová) patří mezi nesteroidní protizánětlivá léčiva, bývá předepisován proti bolesti kosterního svalstva a zánětlivým revmatickým poruchám. Používá se také pro analgetické a antipyretické účely (Achilleos et al. 2010). Stejně jako diklofenak, byl také ibuprofen v rámci nesteroidních protizánětlivých léčiv testován pro stanovení toxicity a environmentálních rizik. Byl potvrzen jeho významný vliv na embryonální a larvální vývoj testovaného druhu Dánie pruhovaného (*Brachydanio rerio*) ve vodním prostředí (Koumaki et al. 2017).

Ibuprofen je velmi stabilní vůči fotolýze, jeho sorpce na sediment je však značná. Jeho dominantním mechanismem odstraňování z říční vody za aerobních podmínek je biotransformace. Osud ibuprofenu je ovlivněn redoxními podmínkami, jeho přeměna spočívá v biodegradaci, která při absenci kyslíku dramaticky klesá (Koumaki et al. 2017). Míra jeho odstranění je v rámci konvenčního čištění poměrně vysoká a stabilní, pohybuje se okolo 90 % a výše (Bendz et al. 2005). Rozpustnost ve vodě je pro IBU 21 mg/l při 25 °C. Koeficient oktanol – voda $\log K_{ow} = 3,5 - 3,97$ naznačuje střední sorpční potenciál (Scheytt et al. 2005).

3.2.6 Sulfapyridin

Sulfonamidy jsou specifickou třídou organických sloučenin, které mají antibakteriální, protizánětlivé, antivirové a protinádorové účinky (Amaral et al. 2024). Sulfapyridin (SPD) (4-Amino-N-2-pyridinylbenzenesulfonamid) (EDQM 2023) byl jedním z prvních syntetických antibiotik, které vykazovalo obecnou použitelnost pro humánní zdravotnictví. Byl představen v roce 1938 a ukázalo se, že vykazuje vysokou účinnost proti širokému spektru bakterií (Dondoni & Merino 1996). Mimo humánní zdravotnictví je sulfapyridin využíván také ve veterinární medicíně, léčivo je využíváno pro profylaktické nebo terapeutické účely. Existují

studie prokazující přítomnost této látky v živočišných produktech jako je mléko, med nebo maso (Moreno et al. 2018).

Rozdělovací koeficient SPD oktanol-voda $\text{Log } K_{ow}$ je 0,35 (Chen et al. 2015). Sulfoamidy se obecně vyznačují špatnou biologickou odbouratelností, nízkou rozpustností ve vodě a organických rozpouštědlech (Ingerslev & Halling-Sorensen 2000). Průměrná účinnost odstranění na ČOV se u SPD pohybuje okolo 28 % (Aymerich et al. 2016). Nedokonalé odstranění sulfoamidů provází hrozby v podobě šíření genů antibiotické rezistence s potenciální toxicitou. Mnoho výzkumů prokázalo různé negativní účinky SPD, jako je biotoxicita a endokrinní narušení pro vodní živočichy i pro člověka (Ji et al. 2022). Jako účinná metoda používaná pro odstranění sulfapiridinu, respektive antibiotik obecně patří membránové ošetření, zejména reverzní osmóza a nanofiltrace mohou být v tomto směru uplatňovány (Chen et al. 2022).

3.2.7 Triklosan

Triklosan (TCS) (5-chlor-2-(2,4-dichlorfenoxy) fenol) halogenovaný fenol je neiontové, širokospektrální antimikrobiální činidlo používané v Severní Americe, Evropě a Asii jako přísada do mnoha produktů osobní péče, veterinárních, domácích a průmyslových produktů. TCS je součástí některých dezinfekčních prostředků, mýdel, detergentů, zubních past, ústních vod, deodorantů, šamponů a také plastů. TCS je účinný proti mnoha typům bakterií a určitým typům hub, zabráňuje množení bakterií nebo vede k jejich buněčné smrti (Dann & Hontela 2011). TCS byl od svého původního použití v nemocničním prostředí v roce 1972 začleněn do různých zmíněných spotřebitelských produktů (Weatherly & Gosse 2017). Většina tekutých mýdel na ruce prodávaných jako „antibakteriální“ obsahuje jako aktivní složku triclosan (Aiello et al. 2017). Poměrově šlo v roce 2001 asi o 76 % tekutých mýdel na ruce a 29 % pevných kusových mýdel (Perencevich et al. 2001). Avšak existuje studie prokazující, že antibakteriální mýdlo obsahující triklosan v podmínkách běžného používání nepřispívá k snižování bakteriální kontaminace více než mýdlo neantibakteriální (Kim et al. 2015). Navíc bylo zjištěno, že TCS vytváří bakteriální rezistenci, bakterie v životním prostředí se mohou stát rezistentní vůči TCS po úrovních expozice, které jsou pro životní prostředí relevantní (Weatherly & Gosse 2017).

Rozdělovací koeficient TCS oktanol-voda $\text{Log } K_{ow}$ je 4,76. Jde o látku obtížně rozpustnou ve vodě s rozpustností 10 mg/l při 20 °C a snadno rozpustnou v široké škále organických rozpouštědel (Dann & Hontela 2011). Odstranění TCS při čištění v aktivačním systému vykazuje účinnost až 96 % (McAvoy et al. 2002).

3.3 Zdroje mikropolutantů

Je známo několik možností vstupů mikropolutantů do životního prostředí, přičemž většina vede přes OV (Yu et al. 2016). První možností je vstup do OV přímo z výroby, kdy mohou být koncentrace značně vysoké. To potvrdila studie, která podrobila výzkumu ČOV v Indii, která zpracovává OV ze závodu pro hlavní výrobu generických léčiv pro světový trh. Zkoumaný závod Patancheru Enviro Tech Ltd se nachází v Patancheru přijímá přibližně 1500 m³ odpadních vod denně od asi 90 výrobců léčiv. Po odstranění pevných látek se přidá asi 20 % surové splaškové vody, aby se zlepšila účinnost biologického čištění. Ve vzorcích odebraných z této lokality byly zaznamenány vůbec nejvyšší obsahy léčiv, jaké byly dosud v OV naměřeny (Larsson et al. 2007). Druhou cestou je vylučování sloučenin nebo metabolitů léčiv z těla po jejich požití, a to nejčastěji močí či exkrementy v závislosti na povaze sloučeniny a daného organismu. V případě lidí, jsou výměšky odváděny kanalizací přímo do přílehlé ČOV, v případě některých zvířat, mohou být aplikovány na půdu spolu se statkovými hnojivy a vlivem splachů z půdy pak kontaminovat povrchovou vodu (Jjemba 2006). Třetí potencionální cestou vstupu nežádoucího znečištění životního prostředí, může být aplikace čistírenského kalu na půdu. Čistírenské kaly vznikající při procesu čištění odpadních vod a jsou heterogenní suspenzí anorganických a organických látek. Obsahují organickou hmotu a živiny, mohou ovšem zahrnovat také rizikové prvky, nebezpečné organické sloučeniny či patogenní mikroorganismy. Legislativně je problematika nakládání s kaly z ČOV řešena zákonem č. 541/2020 Sb., o odpadech a vyhláškou č. 273/2021 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, kde kromě definic a povinností nakládání s kaly, jsou také mezní hodnoty koncentrací pro rizikové prvky obsažené v kalech a půdě, na které se bude kal aplikovat (MŽP 2023) Poslední možností vstupu, je nesprávná a nedbalá likvidace léčiv ze strany spotřebitelů, nejčastěji jde o spláchnutí léčiv do toalety nebo odstranění spolu s komunálním odpadem. V České republice takto činí asi čtvrtina domácností, v roce 2018 u nás představovala takto zlikvidovaná léčiva v přepočtu odhadem asi 1,3 miliardy korun (SÚKL 2020). I přesto, se tato možnost z celkového pohledu kontaminace nejeví jako nejvýznamnější (Reddersen et al. 2002). Hlavní zdroje MP v životním prostředí jsou různé, a mnohé z nich pocházejí z masově vyráběných materiálů a komodit. Hlavní zdroje a kategorie kontaminantů jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1 hlavní zdroje a kategorie mikropolutantů, upraveno podle (Luo et al. 2014)

Kategorie	Důležité podtřídy	Hlavní zdroje	
Léčiva		Specifické	Nespecifické
	NSAID*, regulátor lipidů, antikonvulziva, antibiotika, β-blokátory a stimulanty	Splašková OV (z vylučování), nemocniční odpadní vody, odtok z CAFO a akvakultury	Mezi zdroje, které nejsou výlučné pro jednotlivé kategorie, patří: Průmyslové OV (z výroby produktů), výluhy ze skládek, nesprávná likvidace použitých, vadných nebo prošlých produktů
Produkty osobní péče	Vůně, dezinfekční prostředky, UV filtry a repelenty proti hmyzu	Splašková OV (osobní hygiena)	
Steroidní hormony	Estrogeny	Splašková OV (exkrementy, moč) Odtok z CAFO * a akvakultury	
Povrchově aktivní látky	Neiontové povrchově aktivní látky, tenzidy a detergenty	Splašková OV (osobní hygiena, praní, mytí nádobí) Průmyslové OV	
Průmyslové chemikálie	Plastifikátory, zpomalovače hoření	průmyslová OV (vyluhování z materiálu)	
Pesticidy	Insekticidy, herbicidy a fungicidy	Splašková OV (stékající ze zahrad, trávníků, cest, polí), zemědělské odpady	

* NSAID: Nesteroidní antiflogistika a antirevmatika – nejčastěji používaná léčiva.

* CAFO: concentrated animal feeding operation – intenzivní výkrm zvířat.

3.4 Konvenční procesy čištění odpadní vody

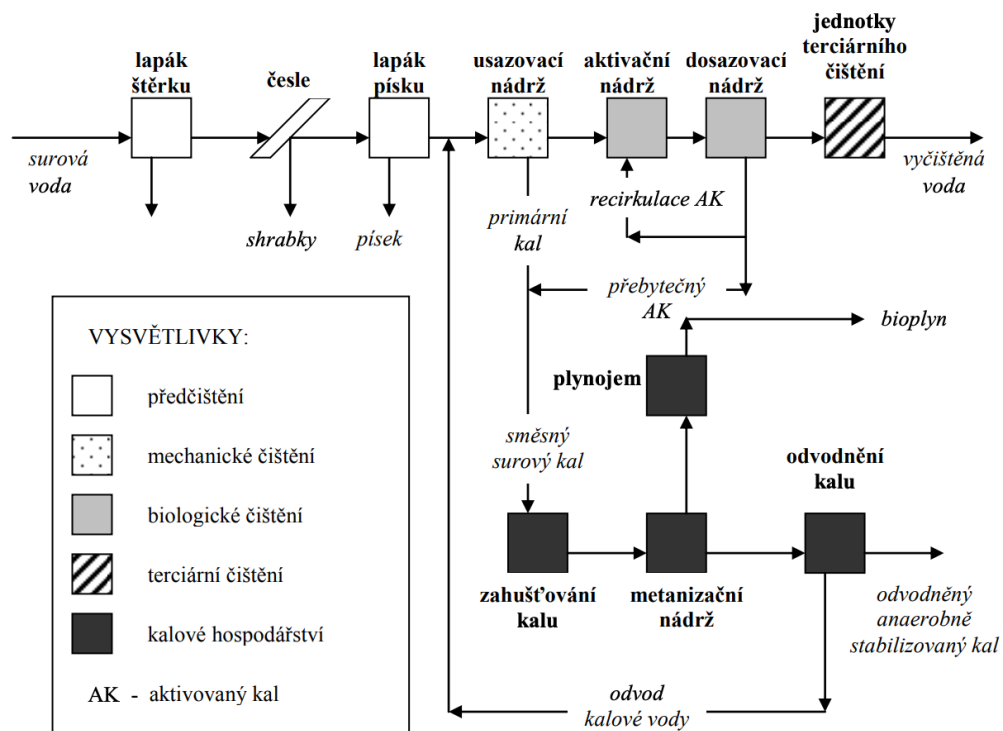
ČOV fungují jako primární bariéry proti šíření mikropolutantů (Luo et al. 2014). Konvenční čištění odpadních vod sestává z kombinace mechanického předčištění, fyzikálních, chemických a biologických procesů vedoucích k odstranění organických látek a některých živin z odpadních vod (Sonune & Ghate 2004). Stupně čištění se řadí podle zvyšující se intenzity čištění na předčištění, primární, sekundární a terciární. Předčištění disponuje lapákem štěrku, hrubými a jemnými česlemi a lapákem písku, které souží k zachycení různých frakcí nerozpuštěných látek. Tyto hrubé pevné látky jsou odstraněny, aby se předešlo poškození dalšího zařízení v následujících krocích čištění (Demirbas et al. 2017). Primární čištění slouží k odstranění organických a anorganických pevných látek pomocí fyzikálních procesů jako je sedimentace a flotace. Během něj je odstraněno přibližně 50 - 70 % nerozpuštěných látek a 65 % tuků a olejů. Dále je také odstraněna část organického dusíku, fosforu a těžkých kovů spojených s pevnými látkami, koloidní a rozpuštěné složky nejsou ovlivněny (Sonune & Ghate 2004).

Sekundární čištění spočívá v biologickém čištění OV s využitím různých typů mikroorganismů v kontrolovaném prostředí. Používají se aerobní biologické procesy, ty se liší především způsobem, jakým je mikroorganismům dodáván kyslík a rychlostí, kterou organismy metabolizují organickou hmotu (Sonune & Ghate 2004). Vzhledem k intenzivnímu výzkumu posledních desetiletí 20. století, jsou technologie sekundárního stupně čištění s odstraňováním živin v současnosti považovány za konvenční. Proces biologického odstraňování se začal vyvíjet na počátku 80. let 19. století a Arden a Lockett jej v roce 1914 pojmenovali jako aktivační systém, protože zahrnoval produkci aktivované hmoty mikroorganismů se schopností aerobně stabilizovat organický materiál v OV. Po druhé světové válce začal Dr. Ir. Aale Pasveer dodávat do odpadních vod v Nizozemsku kyslík, aby urychlil přeměnu organické hmoty. Toto umělé provzdušňování umožnilo další rozvoj aktivačního systému. V současné době se aktivační systém skládá z: reaktoru, kde jsou mikroorganismy udržovány v suspenzi a provzdušňovány, separační jednotky pevná látka-kapalina (usazovací nádrž) a recyklačního systému (dosazovací nádrž). Aktivační systém má schopnost produkovat vločky aktivovaného kalu, které sedimentují a jsou odstraňovány gravitací v dosazovacích nádržích (Ferreira 2022). Blokové schéma základní technologické linky mechanicko-biologických ČOV je znázorněno na obrázku 2.

Účinnost odstraňování silně závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech odstraňované látky a dále se odvíjí od provozních podmínek na konkrétní ČOV, jako je doba zdržení kalu, hydraulická doba zdržení nebo teplota (Pomiès et al. 2012). Kvalita odpadních vod je velice proměnlivá v závislosti na tom, jakou OV čistírna přijímá, může jít například o splaškové OV, suchou a mokrou atmosférickou depozici, splachy z městské zástavby obsahující znečištění související s dopravou nebo zemědělský odpad. Rozsah kontaminantů je ještě širší, jsou-li do přítoku zahrnuty také zmíněné průmyslové OV (Ratola et al. 2012).

I přes velice rozšířené systémy používané na ČOV, nejsou všechny chemické látky těmito způsoby dokonale odstranitelné. Velké množství sloučenin a jejich degradačních

produktů se tak vymyká kontrole (Rogowska et al. 2019). Kromě toho, nejsou vzhledem k absenci specifických předpisů ve většině ČOV dobře zavedena preventivní opatření a monitorování mikropolutantů (Bolong et al. 2009). Z léčiv je například konvenčními čistícími metodami dobře odstranitelný paracetamol nebo ibuprofen a to ze 72–100 %, naopak u sulfamethazinu nebo karbamazepinu je účinnost odstranění značně nižší a to 7–23 % (Ratola et al. 2012). Poměrně často se také můžeme setkat se zvyšujícím se zatížením PPCP během procesu čištění, například diklofenak vykázal nárůst o 105 % v čistírně odpadních vod ve Švédsku (Zorita et al. 2009) a až o 300 % v ČOV v Koreji (Sim et al. 2010).



Obrázek 2 blokové schéma základní technologické linky mechanicko-biologických ČOV (Švehla et al. 2007)

3.5 Možnosti odstranění mikropolutantů v rámci terciálního čištění

Primární a sekundární čištění odstraňuje většinu organických látek a nerozpuštěných látek nacházejících se v odpadních vodách. Ovšem postupem času se tato úroveň čištění ukázala jako nedostatečná (Sonune & Ghate 2004). Dnes je vypouštění odpadních vod z ČOV do povrchových, považováno ve srovnání s jinými zdroji za hlavní příčinu přítomnosti mikropolutantů v povrchových vodách (Kasprzyk-Hordern et al. 2008).

Různé metody využitelné v terciálním čištění se začaly aktivně vyvíjet až koncem 20. století (Kiuru & Oy 1990; Nicolaou & Hadjivassilis 1992). Do čistíren odpadních vod byly přidány další kroky čištění, aby se zajistilo účinnější odstraňování organických a pevných látek, nebo aby se zajistilo odstranění živin a toxických materiálů (Sonune & Ghate 2004). Definici terciálního čištění odpadních vod, udává v legislativě vyhláška 48/2014 Sb., kterou se mění vyhláška č. 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích), ve znění pozdějších předpisů. A sice, že třetí stupeň čištění odpadních vod zajišťuje pomocí doplňujících biologických, fyzikálně-chemických a jiných procesů dodatečné snížení odtokových koncentrací nutrientů a dalšího znečištění (Foller 2018).

Většinou jsou nové technologie umístěny po biologickém čištění, a proto bývají označovány jako terciální. Existují ovšem výjimky, jako je například přidání práškového aktivního uhlí do aktivovaného kalu pro odstranění MP (Ferreira 2022). Následující kapitoly jsou věnovány procesům využitelných pro odstraňování mikropolutantů.

3.5.1 Sorpce na aktivním uhlí

Sorpce je považována za nejstabilnější způsob odstraňování biologicky nerozložitelných organických látek z vody (Aksu 2005). Adsorbent je pevná látka používaná k odstranění kontaminantů z kapaliny nebo plynu (Pandit et al. 2021). Díky své účinnosti a všestrannosti je nejvhodnějším adsorbentem aktivní uhlí, to je získáváno z jakéhokoliv pevného perzektoru s vysokým obsahem uhlíku, ten může být přírodní nebo syntetický. Při výběru prekurzoru je důležitá jeho dostupnost, cena a čistota (Putra et al. 2009). Adsorpční proces je složitý a závisí na faktorech jako je struktura a povrch aktivního uhlí (typ a koncentrace povrchových skupin), chemické vlastnosti adsorbátu-odstraňované látky (polarita, iontová povaha, funkční skupiny, rozpustnost) a vlastnosti čištěné vody (teplota, pH, koncentrace adsorbátu). Tyto faktory určují povahu vazebných mechanismů i rozsah a sílu adsorpčního procesu. Z praktického hlediska je důležité porozumět vztahu mezi zmíněnými faktory a adsorpční účinnosti za účelem optimalizace metod pro čištění odpadních vod, protože i malé zvýšení účinnosti je z ekologického a ekonomického hlediska významné (Marczewski et al. 2016). Ze zmíněných hledisek jsou za velmi důležitý prekurzor považovány zemědělské odpady, jsou obnovitelné a dostupné ve velkém množství, také mají vysoký obsah uhlíku a nízký obsah popela (Putra et al. 2009).

Díky porézní struktuře má aktivní uhlí v granulované nebo práškové formě dobrou kapacitu pro adsorpci organických molekul (Aksu 2005) v některých aplikacích může účinnost

odstranění za jeho pomoci dosáhnout až 100 % účinnosti (Putra et al. 2009). Jeho nevýhoda spočívá ve finanční náročnosti. Cena aktivního uhlí roste spolu s jeho kvalitou a regenerace je nákladná, ve velkém měřítku je navíc nepraktická, protože produkuje odpadní vodu a vede ke ztrátě adsorbentu. Právě ekonomické hledisko vede k hledání levnějších alternativ, jako je dřevěná bagasa, karbonizovaná kůra, rašelina, rýžové slupky, dřevo, popílek nebo karbonizovaný kal z OV. Tyto levné adsorbenty však mají obecně nízkou adsorpční kapacitu, proto je potřeba velké množství adsorbentů (Aksu 2005).

Sorpce na aktivní uhlí, je metoda využívaná například k odstranění pesticidů, její účinnost se pohybuje mezi 50 a 99 % a narůstá se zvyšujícím se poměrem množství adsorbentu/voda. Dále je využíváno jako adsorbent v procesu odstraňování antibiotik (Yu et al. 2016) nebo barviv využívaných v různých průmyslech jako textilním, tiskařském, papírenském, gumárenském nebo plastikářském (Ghaedi et al. 2012). Co se týče mikropolutantů zvolených pro testování v této práci, byla tato metoda účinná například pro Ibuprofen a diklofenak (98 %), méně pak pro karbamazepin (75 %) a bisfenol A (66 %) (Belete et al. 2023).

3.5.2 Koagulace a flokulace

Procesy koagulace a flokulace vyžadují přidání sloučenin známých jako koagulanty a flokulanty. Hlavní typy těchto sloučenin využitelné při úpravě OV jsou dvojmocné kladně nabitě chemické sloučeniny a záporně nabitě polymery, ty se využívají zejména jako flokulanty s vysokou molekulovou hmotností (Budi Kurniawan et al. 2020). Koagulace je založená na spojení nerozpustných částic a/nebo rozpuštěné organické hmotě do velkých agregátů, díky čemuž se usnadní jejich odstranění v následné sedimentaci, flotaci a filtraci (Renault et al. 2008).

Obvykle je rozptýleno jedno nebo několik chemických činidel, které destabilizují koloidní částice, což vede k tvorbě mikrovloček, ty vytváří přidáním flokulačního aditiva větší, hustší vločky, které se snadněji oddělují (Renault et al. 2008). Na účinnost procesu má vliv pH, teplota i dávka koagulantu, při optimalizaci podmínek jsou odstraněny organické látky, viry, bakterie, barvy, koloidy (velmi jemné částice, typicky v rozmezí od 10 nm do 10 μ m) a je možné dosáhnout snížení zákalu odpadní vody o 85 až 98 % (Koohestanian et al. 2008). Soli železa a hliníku ve vodném roztoku disociují (štěpí se) a reagují za vzniku produktu hydrolýzy, které působí jako koagulanty odpovědné za odstraňování zákalu OV a barvy. Například chitosan, je zase účinný koagulant při odstraňování zákalu a suspendovaných částic ve vodě. Výhoda koagulantů spočívá v jejich synergickém účinku (Chaukura 2021). Nevýhoda tohoto procesu spočívá v používání chemických látek, které mohou mít environmentální důsledky jako je zvýšení koncentrace kovů ve vodě nebo produkce velkých objemů toxických kalů (Renault et al. 2008). Bohužel během koagulačních a flokulačních postupů není většina významných mikropolutantů eliminována. Účinnost odstranění při použití koagulantu FeCl_3 25mg/l se pohybuje nízko, u bisfenolu A je to 20 %, ibuprofenu 12 % a diklofenaku 21 % naopak zejména u pižma jako je například galaxolid, celestolide nebo tonalid se účinnost odstranění pohybuje

až kolem 80 % (Belete et al. 2023). Antibiotika, jako jsou tetracyklinová antibiotika ($\log Kow < -1,37$), byla koagulací odstraněna s účinností 43–94 % (Kim & Zoh 2016).

3.5.3 Membránové procesy

Membrána slouží jako bariéra, která odděluje dvě fáze a omezuje transport různých chemikálií selektivním způsobem (Ravanchi et al. 2009). Tlakově řízené membránové procesy jsou nejrozšířenější membránové procesy při čištění OV. Tyto procesy spoléhají na hydraulický tlak k dosažení separace, existují čtyři hlavní typy: mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO). Rozdíly mezi těmito procesy je v požadavku na tlak a ve velikost pórů membrány (Ezugbe & Rathilal 2020). Využívání membránových technologií nabývá díky vývoji výkonnějších membránových materiálů stále většího významu (Chianese et al. 2016). Obecně jsou membrány navrženy tak, aby fungovaly jako fyzická semipermeabilní bariéra, která zachycuje nebo odmítá složky větší, než je velikost příslušných pórů, zatímco umožňuje protékání vody (Ojajuni et al. 2015). Pomocí MF mohou být odstraňovány složky jako jsou bakterie, tuky, organické látky nebo mikročástice, pomocí UF proteiny, pigmenty, cukry a organické látky, pomocí NF sírany, dvojmocné kationty, dvojmocné anionty laktóza nebo sacharóza, a nakonec pomocí RO všechny kontaminanty včetně jednomocných iontů (Ezugbe & Rathilal 2020).

Běžný proces filtrace (takzvaná hloubkové filtrace) spočívá v zachycování nečistot ve filtračním médiu. Membránová filtrace funguje na principu povrchového zadržování nečistot, vzhledem k tomu jsou póry membránových filtrů náchylné k rychlému ucpávání. Membránová filtrace má potenciál dosáhnout vysoce kvalitního vyčištění vody bez přidání chemikálií, jde o perspektivní proces. V membránové filtraci se pro čištění OV nejčastěji používají keramické a polymerní membrány. Většina průmyslově používaných membrán se vyrábí tak, aby měla tenkou vrstvu, která poskytuje požadovanou selektivitu. Membrána je umístěna na horní části silnějšího porézního nosiče, který poskytuje mechanickou stabilitu a pevnost. Tlakově řízené membránové procesy se používají při čištění ve vodárenství i čištění odpadních vod. Nízkotlaké membránové procesy zahrnují mikrofiltraci a ultrafiltraci, zatímco nanofiltrace a reverzní osmóza jsou vysokotlaké membránové procesy (Mulder 1996). Odstraňování mikropolutantů vysokotlakými membránami se řídí mechanismy, které závisí na řadě faktorů zahrnujících vlastnosti materiálu membrány, chemické a fyzikálně-chemické vlastnosti MP, interakci mezi povrchem membrány a MP. Problémy týkající se zanášení hrají hlavní roli v účinnosti vysokotlakých membrán (Ojajuni et al. 2015).

Při čištění OV jsou nejčastěji používané ponořené membránové bioreaktory, kde je nutné zařadit předčištění pro zachycení nečistot obsahu jako jsou vlákna, vlasy nebo jiný drobný obsah předčištěné OV. Doporučená je předfiltrace o šíři mřížek minimálně 3 mm (Melin et al. 2006). Předčištění je klíčové vzhledem k tomu, že vlivem znečištění membrán dochází k nížení intenzity toku, účinnost membrány se snižuje a náklady na provoz ČOV vzhledem k nutnosti výměny membrány rostou (Deng et al. 2014).

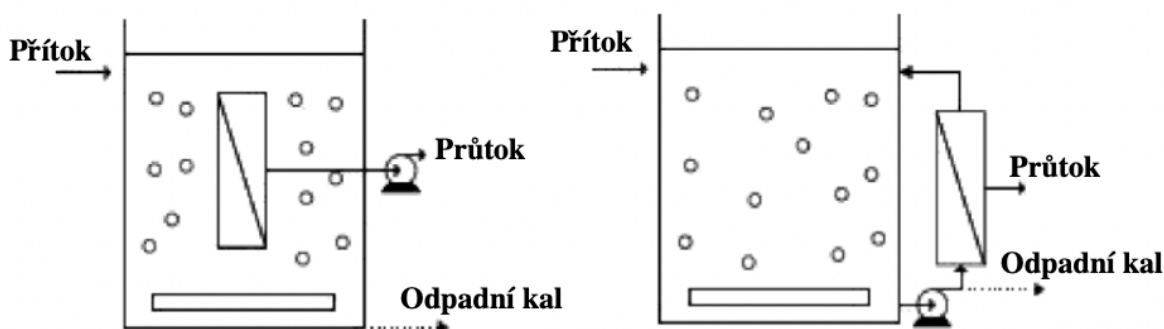
Mikrofiltrace a ultrafiltrace jsou metody využívané pro odstranění zákalu, ovšem pro MP jsou tyto metody neúčinné vzhledem k velikosti pórů membrány, které jsou mnohem větší než

velikosti molekul mikropolutntů. Reverzní osmóza a nanofiltrace mají podstatně těsnější póry a jsou využívány k opětovnému použití vody. Pomocí nanofiltrace byl odstraněn diklofenak z 60 % pomocí reverzní osmózy byla účinnost vyšší 95 %, u ibobrufenu a bisfenolu A byla účinnost dokonce 99 % (Belete et al. 2023).

3.5.3.1 Membránový bioreaktor

Membránový bioreaktor (MBR) je slibnou alternativou k tradičnímu čištění odpadních vod a je využíván stále častěji (Belete et al. 2023). Aktivovaný kal nelze v sedimentační nádrži zcela oddělit a obvykle se lehčí frakce odvádí s vyčištěnou odpadní vodou. V případě použití MBR však lze díky existenci membrány s různou velikostí pórů většinu aktivovaného kalu oddělit spolehlivě (Al-Asheh et al. 2021). Jednoznačně největší výhodou tohoto systému je vysoká kvalita upravené vody, MBR je schopný odstranit těžké kovy, uhlovodíky, barviva z textilního průmyslu i mikropolutanty (El-Sheekh et al. 2021). Dalšími výhodami jsou malé rozměry, dokonalá separace kapaliny a pevné látky, vysoký obsah biomasy, kontrola doby zdržení kalu a jeho nízká produkce (Deng et al. 2014). Mezi nevýhody patří stejně jako u membránových procesů obecně zanášení membrán zvyšující náklady ČOV a vysoká spotřeba energie (Sher et al. 2021).

Existují dva hlavní modely MBR s membránou ponořenou v reaktoru (Obrázek 3 vlevo) nebo membránou umístěnou vně reaktoru, kde zajišťuje cirkulaci OV čerpadlo (Obrázek 3 vpravo) (Le-Clech et al. 2005). Ponořené MBR pracují s nižším průtokem a mají vyšší hydraulickou účinnost díky větší propustnosti. Nízký průtok je u ponořených MBR důležitý, vzhledem k omezení zanášení membrány. Ponořené MBR mají nižší nároky na čerpání vody než externí MBR, ale vyžadují vyšší intenzitu provzdušňování, jelikož provzdušňování je hlavní metoda k předcházení ucpávání membrán. MBR s nízkým průtokem vyžadují větší povrch membrány, počáteční investice jsou vzhledem k tomu vyšší. Pokud je systém MBR na ČOV používán, jde častěji o ponořené MBR (Mert et al. 2018). U většiny MP byla zaznamenána vysoká účinnost odstranění (> 90 %). Avšak karbamazepin, diklofenak, sulfamethoxazol a trimethoprim byly eliminovány pouze částečně (24 % - 60 %). V důsledku toho jsou tyto látky považovány za prospektivní markery pro hodnocení odstranění MP pomocí metod MBR (Belete et al. 2023).



Obrázek 3 schéma MBR systému s ponořenou membránou v reaktoru vlevo a s membránou vně reaktor vpravo, upraveno podle (Mert et al. 2018)

3.5.4 Pokročilé oxidační procesy

Pokročilé oxidační procesy, advanced oxidation processes (AOP) obecně označují soubor postupů chemického čištění určených k odstranění organických (někdy i anorganických) materiálů z odpadní vody oxidací prostřednictvím reakcí s hydroxylovými radikály ($\cdot\text{OH}$). V praxi čištění OV tento termín většinou odkazuje na konkrétní podskupinu takových chemických procesů, které využívají ozón (O_3), peroxid vodíku (H_2O_2) a/nebo UV světlo (AWC 2023). Díky chemické oxidaci dojde k mineralizaci kontaminantů na oxid uhličitý, vodu a další anorganické látky (Andreozzi et al. 1999). Pokud nedojde k úplné mineralizaci znečišťující látky, zajišťuje AOP i ozonizace chemickou degradaci až 90 % kontaminantů na látky biologicky odbouratelnější a méně toxické (Alvares et al. 2001). V některých případech nemusí odstranění cílové látky znamenat úspěšné vyčištění proto, že degradované produkty mohou být stejně nebo více biologicky aktivní než původní sloučenina. Proto je vhodné vyhodnotit zbytkovou toxicitu i po zpracování, aby byla zajištěna dostatečná kvalita vyčištěné OV (Ikehata et al. 2008). Obecně však platí, že při aplikaci ve správně stanovených podmínkách mohou AOP snížit koncentraci kontaminantů z několika stovek ppm na méně než 5 ppb (AWC 2023).

Některé sloučeniny jsou extrémně reaktivní vůči ozónu a hydroxylovým radikálům, jde například o některá antibiotika, karbamazepin nebo diklofenak. Naopak bylo vyzorováno, že pesticidy nebo povrchově aktivní látky jsou odolné vůči oxidační degradaci. Pokročilá oxidace za pomoci UV záření jako je foto-Fentonův proces, byla shledána účinnější při degradaci halogenovaných organických látek ve srovnání s ozonizací díky zvýšené tvorbě hydroxylových radikálů a fotony iniciovanému štěpení vazeb uhlík-halogen (Ikehata et al. 2008). Pomocí pokročilých oxidačních procesů byl odstraněn karbamazepin z více než 99 % (UV lampa), diklofenak 95 % (UV lampa), ibuprofen a diklofenak 100 % (UV/ H_2O_2), karbamazepin 75 % (UV/ H_2O_2) (Belete et al. 2023).

3.5.4.1 Ozonizace

Ve spojitosti s odstraňováním MP byla často zmiňována metoda ozonizace, proto je jí věnována samostatná kapitola. První aplikace založené na ozonizaci OV byly realizovány v 90. letech 20. století čištěním pitné vody, od té doby se rozšířila do mnoha odvětví jako je úprava mořské vody, akvakultura, odstraňování fenolů a uhlovodíků v ropných rafinériích a další včetně čištění OV (Martínez et al. 2011). Ozon (O_3) vzniká, když se molekuly kyslíku (O_2) štěpí na atomy kyslíku a sráží s molekulou kyslíku. Většina ČOV si ozón vytváří sama. Je vhodné, aby ozón vznikal na místě, jelikož je nestabilní a v krátkém čase po vytvoření se rozkládá na elementární kyslík (Weston & Lau 1999).

Právě ozon prokázal vysoký potenciál při degradaci široké škály organických mikropolutantů, jako jsou pesticidy, léčiva a povrchově aktivní látky (Mecha et al. 2016). Ozon je označován za jeden z nejúčinnějších dezinfekčních prostředků a zejména v Evropě je široce používán k inaktivaci patogenů v pitné vodě (Xu et al. 2002).

Ozon má schopnost čistit a dezinfikovat vodu na základě několika mechanismů, prvním je přímá oxidace, destrukce buněčné stěny s únikem buněčných složek mimo buňku. Druhou je reakce s radikálovými vedlejšími produkty vznikajícími rozkladem ozonu. Třetí možností je poškození složek nukleových kyselin (puriny a pyrimidiny) a poslední je přerušování vazeb uhlíku vedoucí k depolymerizaci (Weston & Lau 1999). Pro optimální čištění se v praxi doporučuje dávka ozonu v rozmezí 10 až 15 mg O₃/l. Zbytkový ozon je takový, který po ozonizaci zůstane ve vodě a zajistí dostatečnou úpravu vody, je nutný ke stanovení účinnosti ošetření, avšak jeho hodnota by neměla být příliš vysoká vzhledem k škodlivým účinkům na lidské zdraví (Martínez et al. 2011).

Jak již bylo zmíněno, ozonizace může oxidovat mikropolutanty buď přímou reakcí s ozonem nebo nepřímo vznikem hydroxylových radikálů (Kim & Zoh 2016). Hydroxylové volné radikály peroxidu vodíku (H₂O₂) a hydroxylu (OH^{*}) vznikají rozkladem ozónu ve vodě, mají velkou oxidační kapacitu a hrají důležitou roli v procesu čištění OV (Weston & Lau 1999) vzhledem k tomu, že jejich vlivem jsou MP degradovány na vedlejší produkty (Kim & Zoh 2016). Oxidační vlastnosti mohou být urychleny a zintenzivněny vlivem různých katalyzátorů (John et al. 2022).

Mezi hlavní výhody čištění ozonem patří rychlost čištění, doba kontaktu je asi 10 až 30 minut. Vzhledem k tomu, že ozon vzniká na místě jeho použití, odpadají rizika spojená s přepravou a manipulací. Díky ozonizaci dochází k navýšení koncentrací rozpuštěného kyslíku v OV a může snížit potřebu provzdušňování. Mezi nevýhody patří složitost technologie, potřebné vybavení a nutnost využívání odolných materiálů, jelikož ozon je korozivní, reaktivní, dráždivý a toxický, je tedy také nutné opatření před expozicí pracovníků. Dále je zde vysoká ekonomická náročnost technologie (Weston & Lau 1999) a tvorba nežádoucích vedlejších produktů, jako je bromičnan (podezřelý karcinogen) vznikající ozonizací bromidu (Parrino et al. 2015).

Tato technologie je slibná zejména pro rychlou degradaci organických polutantů v průmyslových OV, která je běžnou biodegradační metodou nevyčistitelná (Rizwan et al. 2020). Ozonizace se v mnoha studiích ukázala jako účinná pro velkou část významných mikropolutantů. Například v ČOV v Pekingu byly během studie při dávce ozonu 5 mg/l a kontaktu 15 minut, úspěšně eliminovány látky jako karbamazepin, diklofenak, indometacin, sulpirid a trimethoprim s mírou odstranění vyšší než 95 %. Nízká účinnost odstraňování byla zjištěna u bezafibrátu, kyseliny klofibrové a kofeinu (Sui et al. 2009).

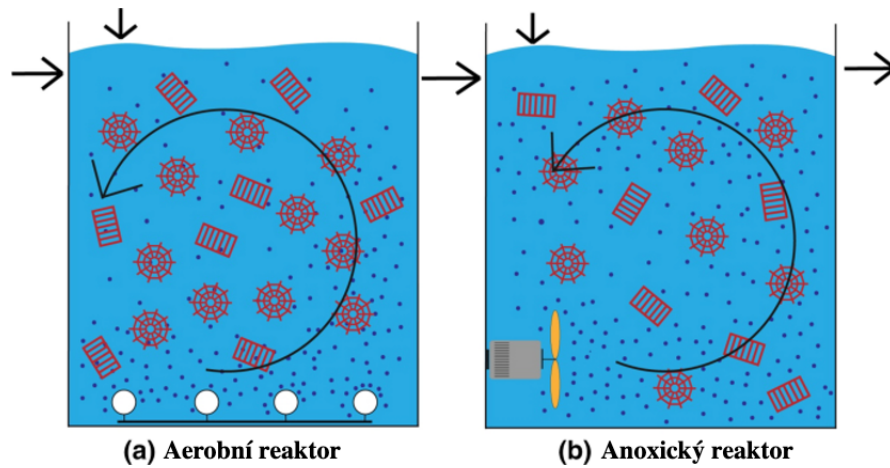
3.5.5 Biomasa v biofilmu

Aktivační systém je běžným řešením biologického čištění využívaným na městských ČOV, proto jsou veškeré jeho technické úpravy vedoucí k vyššímu odstranění MP žádoucí. Saachar et al. dokládají, že modernizace procesů s vysoce zatíženým aktivovaným kalem na odstraňování dusíku prostřednictvím rozšíření čistící nádrže, zlepšuje odstraňování některých mikropolutantů. Hlavní roli při tom hraje hydraulická doba zdržení (2019). Aktivovaný kal má nízkou flexibilitu a účinnost při odstraňování MP. Oproti tomu nosiče biofilmu vykazují v tomto směru lepší výsledky (Azizi et al. 2013; Falá et al. 2013). Konkrétně jde o podstatně vyšší rychlost odstraňování na jednotku biomasy například pro diklofenak a srovnatelnou pro ibuprofen (Falá et al. 2013). Biomasa zachycená na nosič vytváří biofilm na podpůrném médiu, biofilm poskytuje lepší účinnost čištění díky akumulaci vyššího množství mikrobiální populace v přítomnosti velkého povrchu (Azizi et al. 2013). Právě podpůrné médium je považováno za nejdůležitější část tohoto systému (Nabizadeh et al. 2008).

Procesy čištění založené na biofilmu, jako je technologie biofilmového reaktoru s pohyblivým ložem (MBBR) tak mohou být použity pro efektivnější odstraňování MP. Nosiče zde poskytují povrchovou plochu pro připojení pomaleji rostoucích bakterií, což ve srovnání s aktivačním systémem zajišťuje rozvoj specifické mikrobiální komunity a zvyšuje biotransformaci různých MP (Wolff et al. 2021). Nejběžnějšími nosiči jsou malé plastové duté válečky, na nichž se vyvíjí biofilm s hustotou 0,95–0,98 g/cm³ (Madan et al. 2022). Tento biofilm degraduje rozpuštěné znečišťující látky v proudu OV. Vhodný nosič biofilmu zvyšuje efektivitu tím, že zvyšuje aktivní povrchovou plochu udržující bakterie v chráněných buňkách (Barwal & Chaudhary 2014). Objemy použitých nosičů se doporučují na 67 % celkového objemu reaktoru. V aerobních procesech zajišťuje pohyb nosičů provzdušňování, v anoxických a anaerobních procesech mechanické míchání, jak je naznačeno na obrázku 4. Nosiče biofilmu mohou být také modifikovány podle procesu ve kterém jsou použity (aerobní nebo anoxický/anaerobní). Například pro rychle rostoucí heterotrofní biofilm v aerobních podmínkách má vhodný nosič širší otvory pro minimalizaci ztráty specifického povrchu, zatímco média s malými otvory a velkým účinným povrchem prospívají pomalu rostoucím autotrofním mikroorganismům (procesy nitrifikace a annamox) (Madan et al. 2022). Životnost nosičů se pohybuje od 10 do 30 let (Barwal & Chaudhary 2014).

Studie provedená Tang et al. zaměřená na vyhodnocení, zda jsou MBBR použitelné k odstraňování léčiv z odpadních vod dosáhla výsledku, kdy byly všechny sloučeniny do určité míry degradovány (15 léčiv). Jedinou výjimkou byl karbamazepin, který je obecně znám svou odolností vůči biodegradaci (Liu et al. 2016). Například diklofenak označován za obtížně biologicky odbouratelný, byl v tomto experimentu zcela odstraněn během 12 hodin (2017). V jiné studii se účinnost odstranění pro diklofenak pohybovala okolo 80 % a pro ibuprofen okolo 100 % (Belete et al. 2023).

Mnoho z metod terciálního čištění rozebíraných v kapitolách výše jsou sice vysoce efektivní, ale vzhledem k jejich vysoké ceně nejsou v zemích s nízkými příjmy proveditelné. Eliminace MP prostřednictvím biomasy v biofilmu je metodou, která má poměrně vysokou účinnost a pravděpodobně jí bude v budoucnu věnována větší pozornost. Tato metoda čištění odpadních vod by mohla být relevantní i pro rozvojové země (Belete et al. 2023).

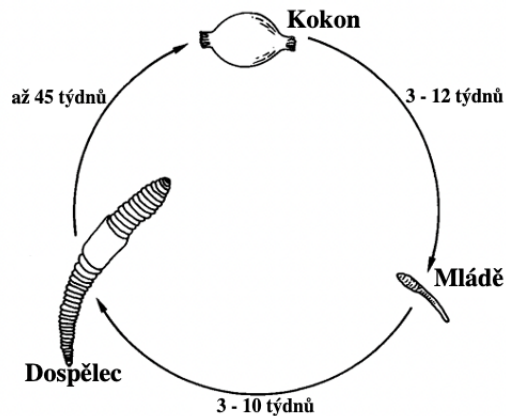


Obrázek 4 princip činnosti biofilmového reaktoru s pohyblivým ložem v aerobním procesu vlevo a anoxickém procesu vpravo, upraveno podle (Madan et al. 2022)

3.6 Žížaly

Žížaly se v půdě řadí do makrofauny, běžně se vyskytují v různých typech půd. Na světě je známo asi 800 rodů a 8000 druhů žížal, které patří do řádu *Oligochaeta* (máloštětinatci). Tři hlavní typy žížal nalezené v půdním ekosystému jsou klasifikovány jako epigeické, endogeické a anecické. Epigeické druhy se živí na horním povrchu, endogeické si vytvořily trvalé hluboké nory a anektické druhy sídlí hlouběji v podpovrchové oblasti půdy (až 2 metry pod povrchem). Epigeické druhy se většinou živí rostlinnými zbytky, právě ony jsou zodpovědné za rozklad organických materiálů a mineralizaci živin (Ojha & Devkota 2014).

Již v roce 1881 Charles Darwin prokázal, že žížaly hrají důležitou roli při mizení odumřelých rostlinných zbytků, jejich rozkladu a zapravování do půdy. Výzkumy zaměřené na ekologii žížal později prokázaly přesnou roli žížal v koloběhu organické hmoty v půdě (Hand 1988). Žížaly významně modifikují fyzikální, chemické a biologické vlastnosti půdy, zvyšují pórovitost a trávící systémem žížal napomáhá k asimilaci organické hmoty a bakterií požitými s půdou. Tyto fyzikální, chemické a mikrobiologické změny obecně vedou ke zvýšené půdní úrodnosti (Clause et al. 2014). Ukázalo se, že na stanovištích obsahující vysoké množství rozkládající se organické hmoty, jako jsou komposty, hromady hnoje nebo kaly z ČOV často dominuje jeden druh *Eisenia fetida*, právě ten se stal předmětem výzkumu pro využití rozkladu organické hmoty. Životní cyklus *E. fetida* je shrnut na obrázku 5. Reprodukce probíhá produkcí kokonů, žížaly jsou hermafroditi (dospělci disponují samčími i samičími pohlavními orgány), při každém páření se vytvoří dva zámotky. Kokony mají tvar citronu, přibližně 4 mm x 3 mm velké. V každém zámotku je přítomno až 20 vajíček, z kterých se obvykle vyvine maximálně 8, přičemž většina zámotků produkuje dvě vylíhlá mláďata (Hand 1988). Žížaly dýchají povrchem těla, je tedy nutné, aby bylo médium, ve kterém žížaly žijí vhodně provzdušněné. Žížaly jsou velmi citlivé na dotek, světlo a sucho. Nízká teplota pro ně nepředstavuje takový problém jako vysoká teplota, jejich aktivita je v zimě výrazně zpomalená, ovšem nadměrná teplota je pro ně smrtelná. Tolerují teplotní rozsah mezi 5 a 29 °C. Optimální pro dobrou funkci žížaly je teplota 20–25 °C a vlhkost 60–75 % (Sinha et al. 2008). Pro užitečné vlastnosti se dnes žížaly využívají v různých technologiích prospěšných životnímu prostředí. Nejznámějším využitím žížal je přeměna biologicky rozložitelného materiálu na biohnojivo tzv. vermikompost. Za účelem čištění OV je využívána vermifiltrace. Pro čištění chemicky kontaminované půdy a zároveň zlepšení celkových fyzikálních, chemických a biologických vlastností půdy a pro její opětovné použití je využívána vermiremediace (Sinha et al. 2010; Zeb et al. 2020). Za nejvhodnější druhy pro úpravu různých pevných a kapalných organických odpadů jsou považovány *Eisenia fetida*, *E. andrei*, *Perionyx excavatus*, *Eudrilus euginae* a *Lumbricus rubellus* (Sinha et al. 2008).



Obrázek 5 životní cyklus *Eisenia fetida*, upraveno podle (Hand 1988)

3.6.1 Vermikompostování

Vermikompostování je biotechnologický proces, při kterém je aktivita žížal využívána k přeměně organického materiálu na materiál známý jako vermikompost. Vhodné druhy žížal jsou schopny konzumovat širokou škálu organických odpadů jako kal z ČOV, zemědělské zbytky, domácí odpad nebo odpad z průmyslu (Yadav & Garg 2011). Tyto odpady pocházejí z různých zdrojů, obsahují cenné živiny a organické látky, které mají významný vliv pro úrodnost půdy a produkci rostlin. Přímá aplikace těchto materiálů na půdu je však vlivem těžkých kovů, toxických organických sloučenin nebo patogenů riziková. Tyto organické materiály mohou naopak vést k omezení růstu rostlin vzhledem k nedostatku dusíku a produkci toxických metabolitů, aby byly organické materiály pro půdu přínosem, musí dojít k jejich stabilizaci (Garg et al. 2011).

Právě žížaly mají potenciál zvýšit rychlost aerobního rozkladu a kompostování organické hmoty, stabilizovat organické zbytky v odpadních vodách a kalech a odstranit škodlivé patogeny a těžké kovy (Sinha et al. 2010). Mechanismů pro úpravu materiálů žížalami je více a funkčně spolu souvisí. Žížaly hrají hlavní roli v redukci patogenů pomocí svých trávicích enzymů a sekreci coelomické tekutiny, která obsahuje lysozymy a imunologicky aktivní buňky (coelomocyty). Kromě toho jejich aktivita v substrátu zvětšuje plochu povrchu pro růst mikroorganismů (Aira & Domínguez 2009), což vede ke změně mikrobiální komunity a fyzikálně-chemických vlastností substrátů, to vše přispívá k odstranění patogenů (Pedraza Torres & Sanchez-Hernandez 2023). Žížaly ve svém střevě hostí miliony mikrobů, počet bakterií a „aktinomyceť“ obsažených v požitém materiálu se při průchodu střevem žížaly zvýší až 1000 x (Sinha et al. 2010). Během vermikompostování žížaly přeměňují a stabilizují organickou hmotu na humusový materiál bohatý na živiny zejména (C, N, P) výsledným produktem je vermikompost. V tomto procesu je působení žížal spíše fyzikální (provzdušňování, míchání a rozměňování organického odpadu) zatímco mikroorganismy jsou zodpovědné za biochemickou degradaci (Aira et al. 2008).

Během konvenčního aerobního kompostování dochází k termofilní fázi, během níž mohou teploty stoupnout až k 70 °C (Ali et al. 2015), během této fáze je usmrceno mnoho prospěšných mikroorganismů a dochází ke ztrátě živin. Žížaly vytvářejí díky provrtávání materiálu aerobní podmínky v odpadních materiálech, čímž inhibují činnost anaerobních mikroorganismů, které uvolňují páchnoucí sirovodík a merkaptany (Sinha et al. 2010).

Eisenia fetida je denně schopná zkonzumovat organickou hmotu rovnající se její tělesné hmotnosti. Účast žížal na rozkladu organické hmoty zvyšuje přirozenou biologickou degradaci a rozklad organické hmoty z 60 na 80 %. Žížaly navíc zdvojnásobují svou populaci každých 60–70 dní, proces se tak postupem času zrychluje. Při optimálních podmínkách – teplota (20–30 °C) vlhkost (60 – 70 %) dokáže asi 5 kg žížal (cca 10 000 ks) zpracovat 1 tunu odpadu na vermikompost za pouhých 30 dní (Sinha et al. 2010). Vermikompostování není nákladný technologický systém, mohou ho tak využívat také drobnější, nekvalifikovaní farmáři. Technika obvykle vyžaduje nádobu nebo plochu, malé množství půdy, organický materiál, vodu a žížaly (Vambe et al. 2023). Použití vermikompostu jako organického hnojiva může navíc snížit náklady pro zemědělce na chemická hnojiva a omezit aplikaci statkových hnojiv, což vede k šetrnějšímu hospodaření na zemědělské půdě (Ramnarain et al. 2019).

3.6.2 Vermifiltrace

Vermifiltrace je proces, který adaptuje tradiční vermikompostování na proces čištění OV s využitím potenciálu epigeických žížal (Tomar & Suthar 2011). Vermifiltrace tkví v zavedení žížal do filtračního systému s vhodnými materiály, k rozkladu organických polutantů (Samal et al. 2017). Poprvé jí popsal prof. Jose Toha na Univerzitě v Chile v roce 1992. Je prokázáno, že jde o alternativní technologii, která produkuje stabilní, dezinfikované, detoxikované a dále využitelné vody (Zhao et al. 2010).

Technicky jde o společné působení žížal a mikroorganismů (symbioticky a synergicky). Mechanismus rozkladu nerozpuštěných organických látek spočívá v jejich průchodu svalnatým žaludkem žížal, tam se ještě před trávením rozmělní, degradují a homogenizují. Potravní aktivita žížal zvyšuje povrch organické hmoty, což je příznivé pro mikrobiální aktivitu a další degradaci látek. Žížaly také přidávají hlen do zpracovaného materiálu, čímž upravují filtrační médium a zlepšují biologickou aktivitu. Vrtání a vytváření chodbiček žížalami ve výplni vermifiltru provzdušňuje substráty a umožňuje průchod vodě, živinám, kyslíku a mikroorganismům (Jiang et al. 2015; Samal et al. 2017). Oproti biofiltru, který neobsahuje žížaly má vermifiltr mnohem bohatší mikrobiální společenství (Zhao et al. 2010). Podle Sinha et al mají žížaly potenciál požírat patogenní organismy (bakterie, houby, prvoky a hlístice) v médiu, ve kterém žijí. Mají schopnost bioakumulovat toxické chemikálie ve svých tkáních a upravená voda se tak stává vhodnou pro opětovné použití například závlahu (2010).

Účinnost čištění vermifiltrací může být ovlivněna konstrukčními parametry, provozními podmínkami a faktory prostředí. Aby byla technologie co možná nejefektivnější v eliminaci znečišťujících látek, je nutné komplexní pochopení ovlivňujících faktorů. Nejdůležitějšími jsou druhy žížal a typy filtračních médií, jde o hlavní biologické složky vermifiltru které mohou v průběhu času přímo i nepřímo měnit procesy odstraňování kontaminantů. Dále je účinnost

čištění vysoce závislá na provozních parametrech, jako je hydraulické zatížení, zatížení živinami, výška náplně a uspořádání filtračních médií. Kromě zmíněných jsou různé procesy odstraňování znečišťujících látek, jako sedimentace, adsorpce, filtrace, třekání, srážení, příjem žížal a mikrobů, obvykle přímo nebo nepřímo ovlivněny různými faktory vnitřního a vnějšího prostředí, jako je teplota nebo pH (Jiang et al. 2015).

Potenciál využití této metody pro čištění odpadních vod spočívá v jeho účinnosti, nízké ceně, snadné údržbě, minimální spotřebě energie a nízké produkci kalu. Navíc konečné produkty jako vermikompost a vermifiltrovaná voda a vedlejší produkty jako biomasa žížal, mají také další ekonomické využití (Sinha et al. 2010; Jiang et al. 2015).

4 Metodika

4.1 Syntetický roztok

Za účelem provedení praktické části této diplomové práce byl vytvořen syntetický roztok, který zahrnoval sedm vybraných mikropolutantů popsanych v kapitolách 3.2.1 až 3.2.7. Syntetická odpadní voda byla vytvořena z vodovodní vody a přidavku vybraných mikropolutantů v koncentraci 10 µg/l pro bisfenol A, karbamazepin, diklofenak, hydrochlorothiazid, triklosan, sulfapyridin a 50 µg/l pro ibuprofen. Jde o látky běžně se v odpadní vodě vyskytující, hodnoty byly ovšem vyšší než v běžné OV za účelem jasněji viditelných výsledků a zjednoduší detekce sledovaných látek. S každým odběrem přefiltrované odpadní vody zpracované v reaktoru, byly zároveň změřeny vstupní hodnoty koncentrace mikropolutantů. Vstupní syntetický odpadní roztok byl uchovávan ve skleněné nádobě, aby se předešlo potencionální sorpci MP.

Experiment byl prováděn ve dvou sériích. Tyto série se lišily počtem žířal obsažených v reaktoru a průtočným množstvím syntetického roztoku přes reaktory. Během první série, procházel syntetický roztok reaktory v průtočném množství 3120 ml/den. Během druhé série založené za účelem optimalizace zařízení byl průtok snížen na 720 ml/den.

4.2 Laboratorní vybavení

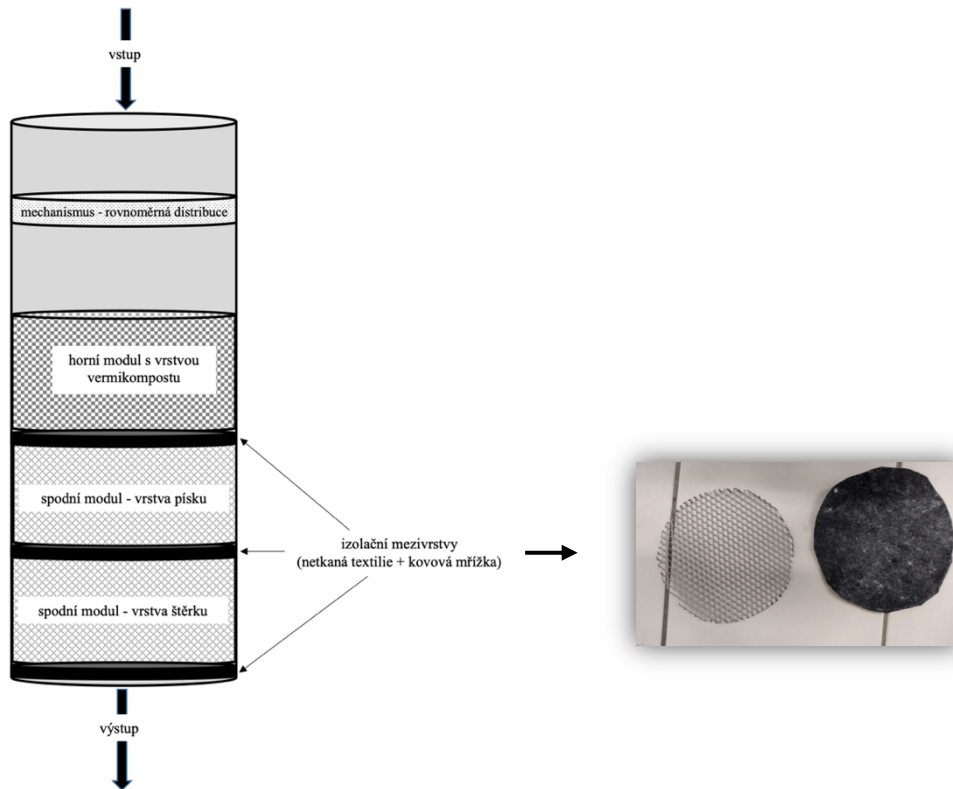
Pro provedení tohoto experimentu, založeného na filtraci syntetické odpadní vody přes vrstvu vermikompostu, bylo nutné laboratorní vybavení. Byl použit skleněný zásobník syntetického roztoku o objemu 50 l. Dále rozvodný systém sloužící k transportu syntetického roztoku ze zmíněného zásobníku do filtračních reaktorů, ten spočíval v soustavě hadiček ze silikonu a čtyř peristaltických čerpadel PCD 21 (individuálně pro každý na sobě nezávislý reaktor). Objem každého reaktoru byl 6 l.

Reaktory byly z plexisla a během pokusu nesly označení R1, R2, R3, R4. Syntetický roztok byl do reaktorů přivádět otvorem umístěným v horní části a odváděn otvorem v dolní části reaktoru. Každý z reaktorů byl opatřen mechanismem tvořeným kovovou mřížkou s otvory o velikosti 0,5 cm x 0,5 cm který měl zajišťovat rovnoměrné rozprostření syntetického roztoku po celém průřezu reaktoru.

Všechny reaktory v obou sériích pokusu byly opatřeny anorganickým materiálem štěrkem a pískem. Nižší vrstva reaktoru byla tvořena štěrkem o zrnitosti 4–8 mm a výše položená vrstva pískem o velikosti částic 0,8 – 1,6 mm. Výška obou těchto vrstev byla cca 5 cm. Mezi jednotlivými vrstvami a na odtoku z filtračního reaktoru byla položená netkaná textilie a kovová mřížka, tato mezivrstva měla zabránit přenosu materiálů tvořící jednotlivé filtrační vrstvy do jiných. Spodní část reaktoru, vyplněna anorganickým materiálem sloužila k mechanické filtraci a horní část k samotné filtraci přes vrstvu použitého vermikompostu.

Vermikompost použitý jako organická filtrační vrstva byl získán vermikompostováním organického materiálu, který obsahoval čistírenský kal z ČOV o kapacitě 33 000 EO (ekvivalentních obyvatel). V rámci provozu dané ČOV byl kal zpracován anaerobní stabilizací a

následně byl odvodněn. Před zahájením vermikompostovacího procesu byl smíchán se slámou v poměru 1 : 4 (sláma : čistírenský kal, poměr sušiny obou substrátů). Do každého reaktoru bylo přidáno 1 kg vlhkého vermikompostu. Schéma filtračního reaktoru znázorňující rozdělení jednotlivých vrstev a umístění mezivrstev je na obrázku 6. Reálná podoba reaktorů během experimentu je zdokumentována na obrázku 7.



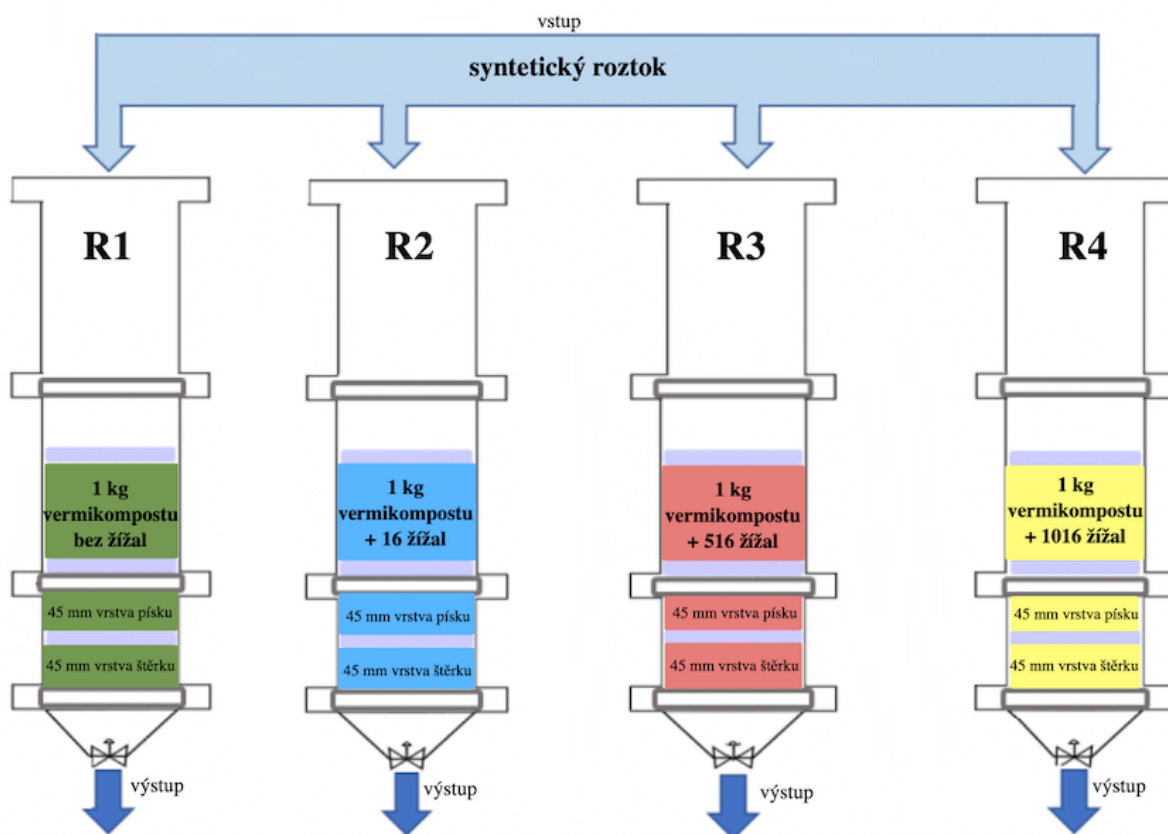
Obrázek 6 schéma platné pro všechny filtrační reaktory znázorňující rozdělení jednotlivých vrstev a umístění mezivrstev včetně jejich detailnějšího znázornění, upraveno podle (Švehla et al. 2023).



Obrázek 7 reaktory v průběhu experimentu

4.3 První série experimentu

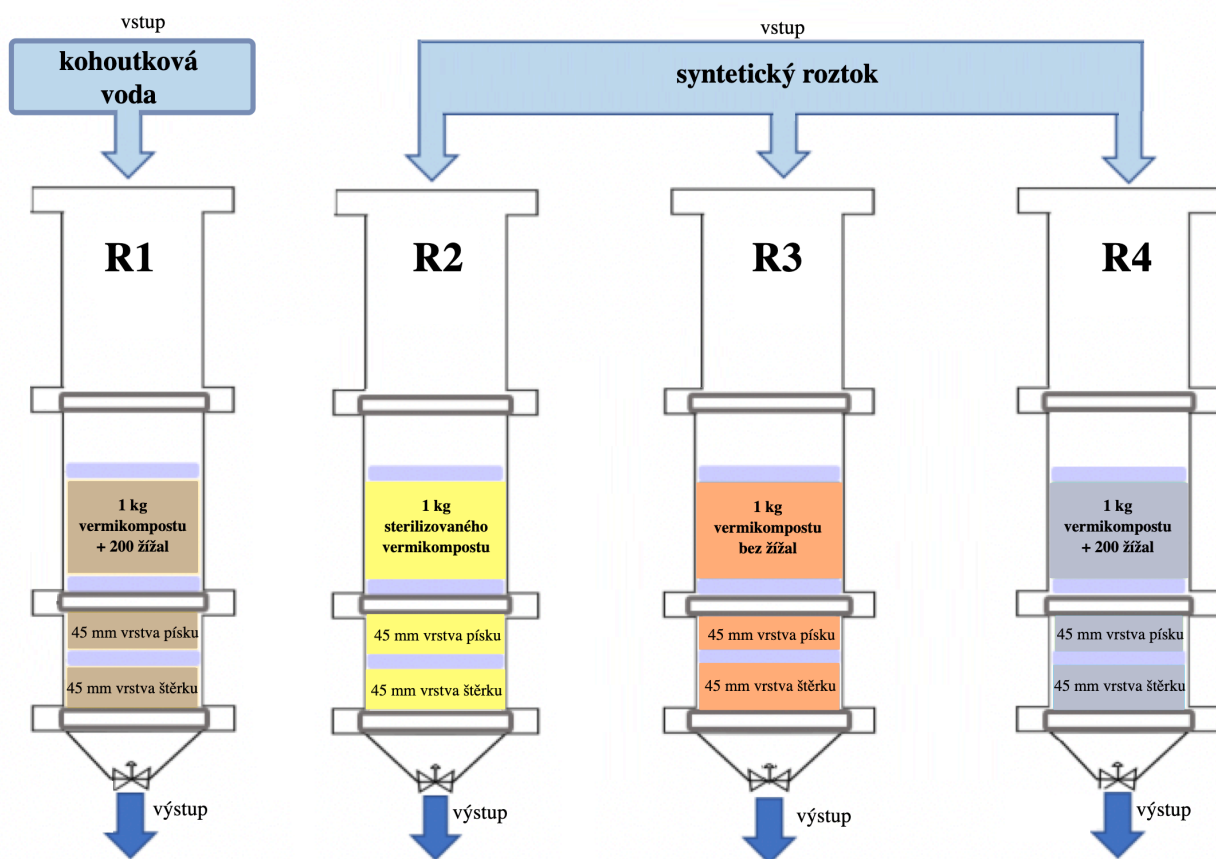
V první sérii experimentu figurovaly 4 filtrační reaktory. Do každého z reaktorů bylo kromě anorganického materiálu přidáno 1 kg vlhkého vermikompostu obsahující konkrétní počet žížal. R1 neobsahoval žádné žížaly, ty byly z vermikompostu ručně vybrány. R2 obsahoval vermikompost s 16 kusy žížal, šlo o původní množství žížal, který vermikompost použitý v tomto experimentu obsahoval, R3 obsahoval vermikompost s 516 kusy žížal a R4 s 1016 kusy žížal. Do R3 a R4 byly žížaly do zmíněných počtů doplněny z vermikompostu původem z univerzitního stravovacího zařízení. Před vložením žížal do použitého filtračního materiálu byly žížaly důkladně promyty. Grafické znázornění náplně reaktorů je patrné z obrázku 8. Účelem první série experimentu bylo zjistit, zda a pokud ano tak do jaké míry má počet žížal ve filtračním reaktorů vliv na odstranění jednotlivých MP.



Obrázek 8 schéma znázorňující výplň jednotlivých reaktorů v první části experimentu

4.4 Druhá série experimentu

V druhé sérii experimentu figurovaly 4 filtrační reaktory. Do každého z reaktorů bylo kromě anorganického materiálu přidáno 1 kg vlhkého vermikompostu obsahující konkrétní počet žížal. R1 obsahoval vermikompost s 200 kusy žížal, neprotýkal jím však syntetický roztok obsahující mikropolutanty jako tomu bylo u ostatních testovaných reaktorů, nýbrž vodovodní voda. Účelem tohoto reaktoru bylo zjistit, zda se MP nevyplavují z použitého organického materiálu. V R2 byl použit sterilizovaný vermikompost. Sterilizace vermikompostu proběhla ve vodní páře po dobu tří hodin při teplotě 121 °C v autoklávu SANYO LaboAutoclave MLS-3781L. R3 obsahoval 1 kg vermikompostu bez žížal, ty byly z vermikompostu před zavedením do reaktoru ručně vybrány. R4 měl stejnou výplň jako R1 tzn. vermikompost s 200 kusy žížal, v případě R4 jím však protékal opět syntetický roztok mikropolutantů. Do R1 a R4 byly žížaly do zmíněných počtů doplněny z vermikompostu původem z univerzitního stravovacího zařízení. Před vložením žížal do použitého filtračního materiálu došlo k jejich důkladnému promytí. Grafické znázornění filtračních reaktorů použitých v druhé sérii pokusu, včetně jejich vstupů a náplně je zobrazeno na obrázku 9. Druhá série experimentu měla za cíl zjistit, zda snížení rychlosti průtoku syntetického roztoku spojeného se zatížením systému mikropolutanty povede k navýšení účinnosti eliminace testovaných MP.



Obrázek 9 schéma znázorňující výplň jednotlivých reaktorů v druhé sérii experimentu

4.5 Analytická stanovení

Podstatnou analytickou metodou tohoto experimentu bylo stanovení mikropolutantů v odebraných vzorcích. Dále byla prováděná doplňková analytická stanovení jako měření pH, koncentrace rozpuštěného kyslíku, stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK), stanovení veškerých látek, rozpuštěných látek, nerozpuštěných látek a stanovení ztráty žíhání. Tato doplňková stanovení byla provedena pro obě série experimentu, prezentována jsou však pouze data pro druhou sérii, která byla pro tuto práci stěžejní. Doplňková stanovení sloužila ke kontrole a dokreslení průběhu celého procesu a byla prováděná v laboratoři Katedry agroenvironmentální chemie a výživy rostlin České zemědělské univerzity v Praze 1x týdně. Pro stanovení mikropolutantů bylo nutné odebírat vzorky do skleněných vialek. Odběry vzorku probíhaly 2 – 3x týdně přičemž byl každý vzorek odebrán 3x. Skleněné vialky se vzorky byly uchovávány v mrazáku a po skončení experimentu byly hromadně přesunuty do laboratoře Mikrobiologického ústavu AV ČR, kde v nich byly stanoveny hodnoty mikropolutantů. Z těchto naměřených hodnot byly následně vypočteny průměry a směrodatné odchylky. Stanovení bylo prováděno pro vzorky odebrané na výstupech jednotlivých filtračních reaktorů ale také na vstupu pro přesnější určení účinnosti.

4.5.1 Stanovení mikropolutantů v syntetickém roztoku

Stanovení koncentrací sledovaných mikropolutantů probíhalo v laboratoři Mikrobiologického ústavu AV ČR. Stanovení hodnot MP bylo provedeno pomocí kapilární chromatografie s využitím hmotnostního spektrometru Agilent 6470. Pro chromatografickou separaci analytů byla použita kolona Agilent Poroshell 120 EC-C18 (Švehla et al. 2023).

4.5.2 Stanovení účinnosti vermifiltrace z hlediska eliminace mikropolutantů

Pro stanovení účinnosti eliminace mikropolutantů v jednotlivých reaktorech byl využit výpočet znázorněn v rovnici 1. Účinnost(η) udává, o kolik procent byla snížena koncentrace mikropolutantů v odpadní vodě.

$$\eta = (vstup\ OV - výstup\ OV) / vstup\ OV \cdot 100 \quad (1)$$

Kde „Vstup OV“ je koncentrace mikropolutantů naměřená ve vstupním syntetickém roztoku a „výstup OV“ je množství mikropolutantů naměřené ve přefiltrované vodě daným reaktorem. Koncentrace jsou udávány v $\mu\text{g/l}$.

4.5.3 Stanovení pH a obsahu kyslíku

Stanovení hodnoty pH bylo prováděno pravidelně pro syntetický roztok a jednotlivé vzorky přefiltrovaného roztoku. Za tímto účelem byl použit pH metr WTW 340i s kombinovanou plastovou sondou SenTix21 s gelovým elektrolytem (Obrázek 10).

Koncentrace rozpuštěného kyslíku (mg/l) byla stejně jako hodnota pH stanovována pro vstupní syntetický roztok a přefiltrované vzorky syntetického roztoku na výstupech. Toto stanovení probíhalo za pomoci kombinovaného oxymetru WTW Oxi3210 s membránovou sondou CelloX 325 (Obrázek 11). Koncentrace rozpuštěného kyslíku byla měřená okamžitě po odebrání vzorku, aby co nejpřesněji vypovídala o obsah kyslíku v daném reaktoru.



Obrázek 10 vlevo pH metr WTW 340i, obrázek 11 vpravo oxymetr WTW Oxi3210

4.5.4 Chemická spotřeba kyslíku

Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK) bylo založeno na oxidaci organických látek přítomných ve vzorku odpadní vody za pomoci silného oxidačního činidla. Jako oxidační činidlo byl použit dichroman draselný (CHSK_{Cr}). Tato metoda slouží ke stanovení veškerých chemicky oxidovatelných organických látek v OV. Stanovení probíhalo jak pro odstředěné, tak neodstředěné vzorky. Odstředění probíhalo po dobu 10 minut rychlostí 13 500 ot/min na odstředivce Sigma 2-16P srotorem 12139.

Postup pro stanovení CHSK byl následovný – do zkumavek HACH o průměru 16 mm bylo odpipetováno 2,5 ml vzorku, následně k němu bylo přidáno pomocí pístoventilového dávkovače 3,5 ml katalyzovaného roztoku a 1,5 ml oxidačního roztoku. Katalyzovaný roztok obsahoval síran stříbrný a kyselinu sírovou, iont Ag⁺ sloužil jako katalyzátor procesu a kyselina sírová zajišťovala dostatečnou kyselost prostředí, pro správnou chemickou reakci. Oxidační roztok představoval dichroman draselný, sloužící jako oxidační činidlo, kyselinu sírovou a síran rtuťnatý. Síran rtuťnatý obstarává „maskování chloridů“ tedy zajišťuje aby chloridy (Cl⁻), které by byly jinak důsledkem reakce s dichromanem draselným přecházely na elementární chlor (Cl₂) nezapříčinily pozitivní chybu stanovení. Zkumavka obsahující vzorek a potřebné roztoky byla řádně zašroubovaná, promíchaná a následně uložena do předem vyhřátého mineralizačního boxu HACH DRB 200 (obrázek 12) na dobu 120 minut při teplotě 150 ± 2 °C. Po tomto čase, během kterého došlo k redukci šestimocného chromu (Cr⁶⁺) na trojmocný (Cr³⁺), byla zkumavka odebrána a ochlazená na laboratorní teplotu ve studené vodě. Po ochlazení byla zkumavka osušena a vložena spektrofotometru, kde bylo změřeno množství vzniklých Cr³⁺ iontů. Měření na spektrofotometru HACH DR 3900 (Obrázek 13) probíhalo při

vlnové délce 600 nm. Stanovení CHSK sloužilo pro kontrolu, zda nedochází k uvolňování znečišťujících látek z jednotlivých vrstev vermifiltračního reaktoru do odpadní vody (Horáková et al. 2003).



Obrázek 12 vlevo mineralizační box HACH DRB 200, obrázek 13 spektrofotometr HACH DR 3900

4.5.5 Stanovení veškerých látek, rozpuštěných látek a nerozpuštěných látek, stanovení ztráty žíhaní

Stanovování veškerých látek (VL) probíhalo gravimetricky, tedy vážením na analytických vahách. VL představují rozpuštěné látky (RL) a nerozpuštěné látky (NL) organického a anorganického znečištění ve vzorku odpadní vody. Pro stanovení VL bylo odpipetováno 10 ml neodstředěného roztoku do předem zvážených hliníkových jednorázových misek. Miska byla následně umístěná na vodní lázeň, která byla provozována pomocí varné desky STUART CB 500. Během vodní lázně došlo k odpaření vody, následně byl vzorek vložen do sušárny Ecocell 55 (Obrázek 14) kde byl umístěn po dobu dvou hodin při teplotě 105 °C. Po uplynutí této doby byl vzorek vyjmut ze sušárny a umístěn do exikátoru kde došlo k jeho vychladnutí v prostředí, které předchází projmutí vzdušné vlhkosti. Po tomto procesu byl vzorek opět zvážen na analytické váze.

Koncentrace VL (g/l) byla vypočítaná pomocí vztahu znázorněného v rovnici 2, kde v čitateli je rozdíl hmotnosti ochlazené misky s homogenizovaným vzorkem po vysušení (m_2) a hmotnosti prázdné misky v gramech (m_1) a ve jmenovateli je objem odpipetovaného vzorku v mililitrech (V_{vz}).

$$\rho(VL) = (m_2 - m_1) / V_{vz} * 1000. \quad (2)$$

Obsah RL byl stanoven stejným způsobem jako VL s rozdílem použití odstředěného vzorku. Koncentrace RL (g/l) byla vypočtena podle vztahu v rovnici 2, která je totožná pro výpočet VL.

Rozdíl obsahu VL a RL pak udává NL (g/l) viz. rovnice 3.

$$\rho(NL) = \rho(VL) - \rho(RL) \quad (3)$$

Stanovením ztráty žíháním (ZŽ) bylo použito k rozlišení organického a anorganického znečištění ve vzorcích. Po stanovení VL a RL byla miska na jednu hodinu při teplotě 550 °C vložena do mufové pece MF5 ELSKO (Obrázek 15), takto došlo k žíhání. Následně byl vzorek vložen do exikátoru, po vychladnutí byl opět zvážen na analytické váze. Rovnice pro výpočet koncentrace organického podílu veškerých látek (VL_{org}) (g/l), byla stanovena pomocí vztahu v rovnici 4, kde v čitateli je rozdíl hmotnosti ochlazené misky s homogenizovaným vzorkem po vyžíhání v peci (m_3) a hmotnosti ochlazené misky s homogenizovaným vzorkem po vysušení v sušárně (m_2) v gramech. Obsah organického podílu rozpuštěných látek RL_{org} (g/l) se stanovil obdobně, jen opět za použití odstředěného vzorku. Organický podíl nerozpuštěných látek NL_{org} (g/l) se vypočítá podobným způsobem jako NL, viz. rovnice 5 (Horáková et al. 2003).

$$\rho(VL_{org}/RL_{org}) = (m_2 - m_3) / V_{VZ} \cdot 1000 \quad (4)$$

$$\rho(NL_{org}) = (VL_{org}) - (RL_{org}) \quad (5)$$



Obrázek 14 sušárna EcoCell 55



Obrázek 15 mufová pec MF5 ELSKO

5 Výsledky

5.1 Zkouška uvolňování mikropolutantů z vermikompostu

Jak již bylo zmíněno v kapitole 4.4, jeden z reaktorů byl sestaven tak, že jím protékala kohoutková voda. Jeho obsah činil stejně jako u ostatních testovaných reaktorů anorganickou filtrační vrstvu a filtrační vrstvu vermikompostu, dále zde bylo obsaženo 200 ks žížal. Účelem tohoto reaktoru bylo zjistit, zda nedochází k uvolňování testovaných mikropolutantů z použitého filtračního média. Na přítomnost MP byly testovány výstupy přefiltrované vody z reaktorů a také vstupní kohoutková voda. Překvapivě, také na vstupu byly koncentrace některých mikropolutantů zaznamenány.

Bisphenol A a ibuprofen nebyl detekován na vstupu ani na výstupu. Carbamazepin byl v nízkých hodnotách zaznamenán ve vstupní kohoutkové vodě celkem třikrát vždy v koncentraci 0,1 µg/l, kromě těchto třech měření byly jeho hodnoty nulové. Na výstupu byly hodnoty CBZ vyšší, průměrně šlo o 0,3 µg/l s nejvyšší naměřenou hodnotou 0,5 µg/l. Hodnoty diklofenaku byly jak ve vstupu, tak na výstupu zaznamenány ve stejné průměrné hodnotě 0,2 µg/l. Hydrochlorothiazid nebyl ve vstupu zaznamenán s výjimkou dvou měření, kde byl naměřen v hodnotách 0,1 a 0,7 µg/l. Na výstupu nebyly zaznamenány žádné hodnoty HCTZ. Sulfapiridin byl na vstupu zaznamenán dvakrát v hodnotách 0,1 µg/l. Na výstupu byl SPD zaznamenán také pouze dvakrát v hodnotách 0,2 a 0,1 µg/l. Triklosan byl ve vstupní kohoutkové vodě zaznamenán v průměrné koncentraci 0,2 µg/l s nejvyšší zaznamenanou hodnotou 0,7 µg/l. Na výstupu z filtračního reaktoru TCS zaznamenán nebyl.

Z výsledku tedy vyplývá, že jediný z mikropolutantů, který má tendenci se z testovaného vermikompostu vyplavovat je carbamazepin a v nepatrné míře sulfapiridin. U těchto látek se tedy dá předpokládat, že jejich výstupní hodnoty z reaktorů mohou být navýšeny o vyplavené množství. Z hlediska celkové účinnosti jde však o v podstatě zanedbatelné hodnoty.

5.2 Výsledky první série experimentu

5.2.1 Obsah mikropolutantů ve vstupním syntetickém roztoku

V tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty vypovídající o skutečné koncentraci jednotlivých MP v syntetickém vstupním roztoku pro první sérii pokusu. Jak je vidět, skutečné hodnoty koncentrací jsou proměnlivé a od předpokládaných koncentrací uvedených v kapitole 4.1 se mírně liší. Obsah MP ve vstupu do reaktorů byly zaznamenány v koncentracích $\mu\text{g/l}$ (ppb). Tabulka 2 shrnuje průměrné, minimální a maximální hodnoty naměřené pro jednotlivé MP, tabulka s konkrétními hodnotami koncentrací pro každý odběrný den experimentu je uvedena v příloze I.

Tabulka 2 vstupní koncentrace MP uvedeny v $\mu\text{g/l}$

MP ($\mu\text{g/l}$)	průměr	minimum	maximum
Bisfenol A (BPA)	9,38±1,91	6,06	12,8
Karbamazepin (CBZ)	9,62±1,12	8,9	12,5
Diklofenak (DCF)	11,1±1,14	9,44	13,7
Hydrochlorothiazid (HCTZ)	10,3±1,02	8,44	12,2
Ibuprofen (IBU)	45,5±5,25	36,9	52,9
Sulfapyridin (SPD)	4,76±0,6	3,83	5,8
Triklosan (TCS)	8,67±0,96	7,5	10,6

5.2.2 Obsah mikropolutantů ve výstupu z filtračních reaktorů

Data získaná ze stanovování obsahu koncentrací MP na výstupech z jednotlivých reaktorů obou sérií jsou uvedena v přílohách III – VII.

Koncentrace na výstupu z R1 jsou uvedeny v příloze III. Pro bisfenol A byly zaznamenány nulové koncentrace během celého pokusu s výjimkou 5. dne, kdy koncentrace činila $3,68 \pm 0,00$. Také u Ibuprofenu byly koncentrace nulové s výjimkou posledního dne, kde koncentrace činila $3,97 \pm 0,0$. Nízká koncentrace byla zaznamenána u triklosanu kde se pohybovala od nuly do $2,62 \pm 1,63$ a sulfapyridinu (od $0,31 \pm 0,09$ do $2,34 \pm 0,15$). Naopak vyšší koncentrace byly zaznamenány u karbamazepinu v rozmezí od $4,99 \pm 0,00$ v první den pokusu s pozvolným nárůstem do hodiny $8,39 \pm 0,45$ v den poslední. Hodnoty u diklofenaku se pohybovaly od $2,54 \pm 0,08$ do $7,2 \pm 0,32$ a u hydrochlorothiazidu od $4,44 \pm 0,00$ do $9,32 \pm 0,8$.

Koncentrace na výstupu z R2 (příloha IV) byly po celou dobu pokusu zaznamenávány nízké koncentrace pro triklosan v rozmezí od nuly do $0,92 \pm 0,23$ u Ibuprofenu byly nulové koncentrace zaznamenány v první polovině pokusu, koncem pokusu se koncentrace zvýšila až na $21,71 \pm 0,11$. Koncentrace sulfapyridinu byly nižší (od $0,25 \pm 0,07$ do $3,15 \pm 0,11$) koncentrace bisfenolu A (od $0,00 \pm 0,00$ do $5 \pm 0,8$). Vyšší koncentrace byly naměřeny u karbamazepinu (od $0,72 \pm 0,00$ do $8,57 \pm 0,31$) a u hydrochlorothiazidu (od $4,81 \pm 0,00$ do $9,27 \pm 0,67$).

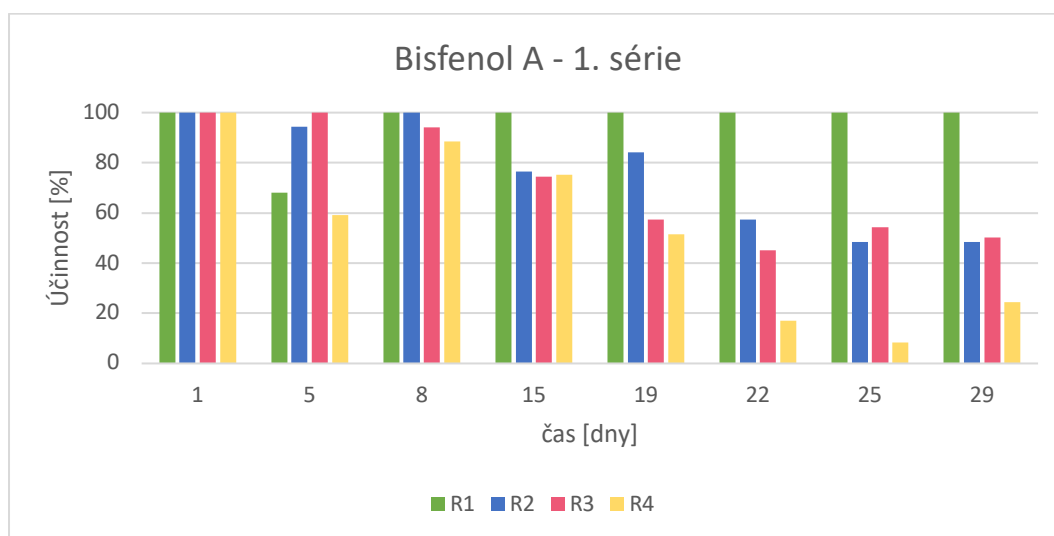
Koncentrace na výstupu z R3 (příloha V) byly po celou dobu experimentu nulové pro triclosan, pro sulfapyridin byly hodnoty koncentrace nízké (od $0,15 \pm 0,01$ do $2,94 \pm 0,05$). Bisfenol A se pohyboval v rozmezí od nuly do $4,83 \pm 0,51$ a diklofenak od $2,52 \pm 0,00$ do $7,83 \pm 0,29$. U karbamazepinu byla v průběhu pokusu zaznamenána rostoucí tendence, první den experimentu byla jeho hodnota nulová a poslední nejvyšší $8,37 \pm 0,49$. Pro hydrochlorothiazin byly zaznamenány hodnoty vyšší (od $3,71 \pm 0,00$ do $9,24 \pm 0,18$). Koncentrace ibuprofenu se pohybovaly od nuly do $13,73 \pm 0,71$.

Koncentrace na výstupu z R4 (příloha VI) byly nulové během celé doby trvání pokusu zaznamenány u triclosanu, nižší hodnoty byly naměřeny pro sulfapyridin (od $0,27 \pm 0,05$ do $3,67 \pm 0,38$). U ostatních MP byly zaznamenány hodnoty koncentrací poměrně vysoké u karbamazepinu od $4,76 \pm 0,00$ do $8,18 \pm 0,29$, u diklofenaku $4,2 \pm 0,08$ do $7,73 \pm 0,97$, u hydrochlorothiazidu od $5,99 \pm 0,00$ do $9,36 \pm 0,63$, u ibuprofenu od nuly do $18,17 \pm 2,13$ a u bisfenolu A od nuly do $8,01 \pm 1,69$.

5.2.3 Účinnost odstranění jednotlivých mikropolutantů

5.2.3.1 Účinnost odstranění bisfenolu A

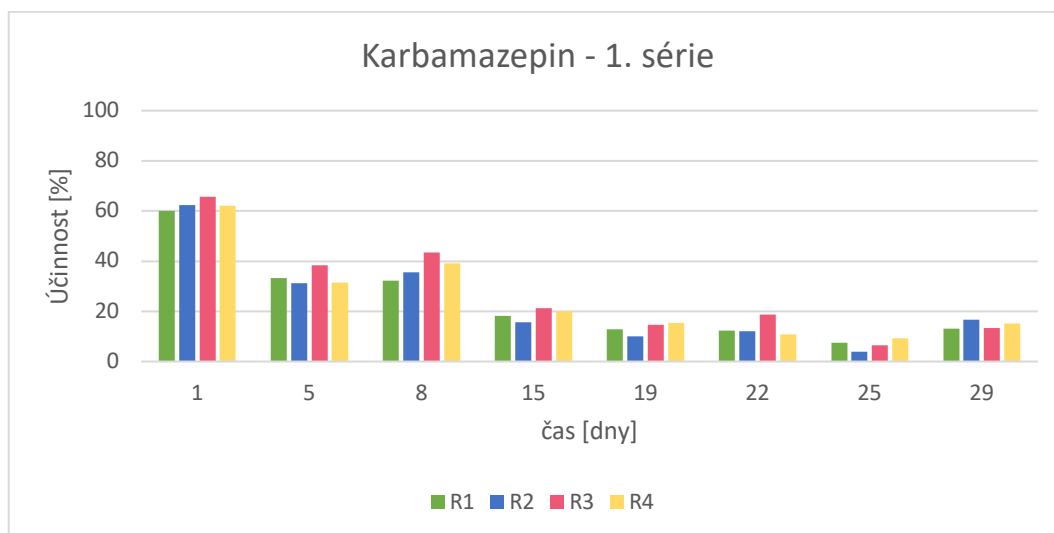
Vývoj účinnosti odstranění bisfenolu A je zaznamenán v grafu 1. První den byla jeho stoprocentní eliminace naměřena v rámci všech reaktorů, následně se efektivita jednotlivých reaktorů lišila. Nejefektivnější eliminaci zajistil R1, ta byla 100 % s výjimkou 5. dne pokusu, kdy odstranění kleslo na 68 %. U R2 neklesla účinnost eliminace BPA pod 90 % první tři měření, následně měla účinnost sestupný charakter. Také u R3 účinnost první tři měření neklesla pod 90 %, následně od 19. dne činila průměrně 51,8 % až do konce experimentu. R4 byl v eliminaci BPA nejméně účinný. První den dosáhla účinnost eliminace 100 % během zbývajících doby pokusu účinnost výrazně klesla a průměrně dosahovala pouze 46,3 % přičemž nejnižší hodnota eliminace byla zaznamenána 25. den (8,4 %).



Graf 1 vývoj eliminace BPA v jednotlivých reaktorech v 1. sérii pokusu.

5.2.3.2 Účinnost odstranění karbamazepinu

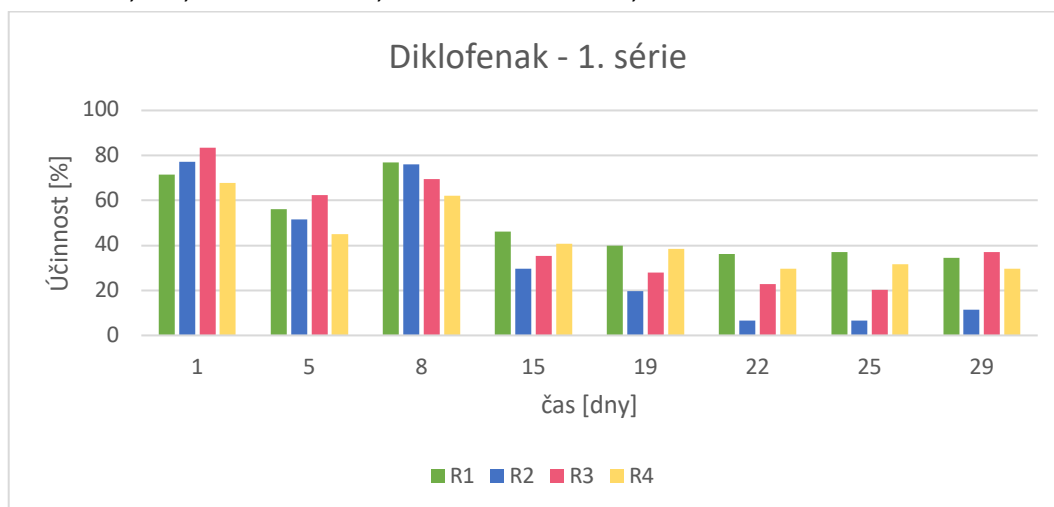
Vývoj účinnosti odstranění karbamazepinu je patrný z grafu 2. CBZ nedosáhl během průtoku žádným ze čtyř reaktorů účinnosti odstranění 70 % a obecně měla účinnost sestupný charakter. Maximální účinnost eliminace CBZ byla v rámci všech reaktorů dosažena 1. den experimentu v R1 60,1 %, R2 62,3 %, R3 65,8 % a R4 62 %. Celková průměrná účinnost odstranění CBZ byla nejvyšší v R3 27,7 %, následoval R4 25,4 % a nejnižší v R1 a R2 23,8 % a 23,4 %.



Graf 2 vývoj eliminace CBZ v jednotlivých reaktorech v 1. sérii pokusu.

5.2.3.3 Účinnost odstranění diklofenaku

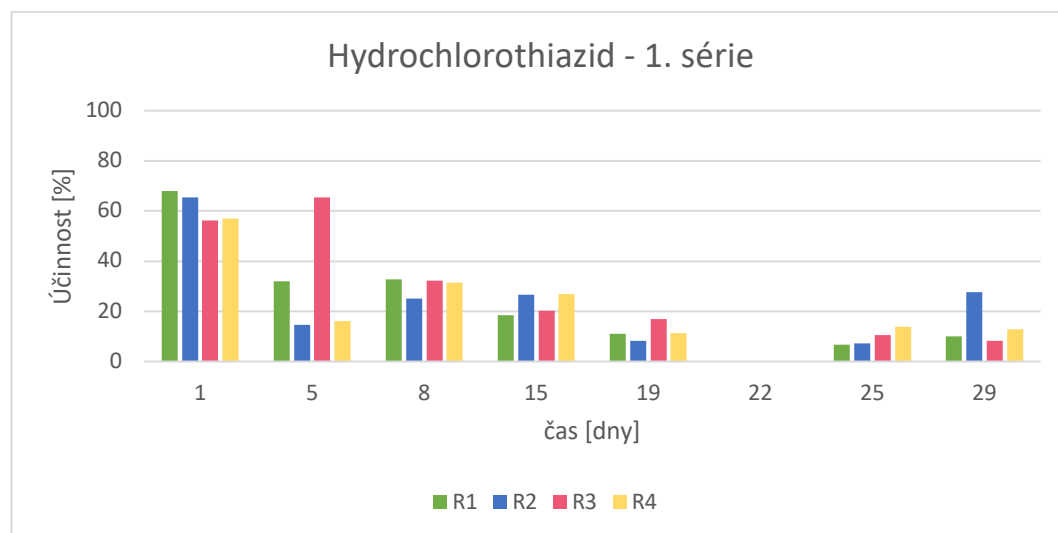
Účinnost eliminace diklofenaku je zaznamenána v grafu 3, obecně eliminace DCF s jedinou výjimkou nepřekročila 80 % (R3 1.den 83,4 %). Nejvyšší eliminace byla zaznamenána ve všech reaktorech 1. a 8. den, naopak od 15. den do konce experimentu byla eliminace obecně nízká a nepřekročila 50 %. Nejnižší hodnoty byly zaznamenány v R1 29. den 34,5 %, R2 25. den 6,5 %, R3 25. den 20,3 % a R4 29.den 29,7 %.



Graf 3 vývoj eliminace DCF v jednotlivých reaktorech v 1. sérii pokusu.

5.2.3.4 Účinnost odstranění hydrochlorothiazidu

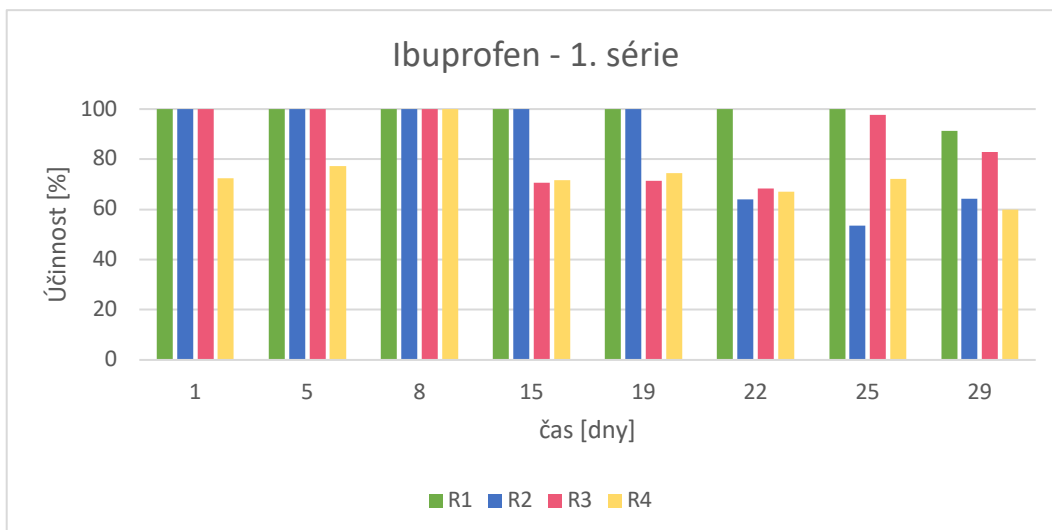
O vývoji eliminace hydrochlorothiazidu vypovídá graf 4. Účinnost HCTZ nedosáhla 70 % v případě žádného z testovaných reaktorů a 22. den byly naměřeny záporné hodnoty eliminace ve všech reaktorech (R1 -7,4 %, R2 -1,1 %, R3 -1,9 %, R4 -11 %). Záporné hodnoty jsou z důvodu lepší přehlednosti grafu nahrazeny nulovou hodnotou. 1. den byly zaznamenány nejvyšší hodnoty eliminace v reaktorech R1 68,1 %, R2 65,4 % a R4 56,9 % pro R3 5. den 65,4 %. Po prvním dnu však eliminace obecně poklesly (s výjimkou 5. dne R3) a pohybovaly se kolem 20 %.



Graf 4 vývoj eliminace HCTZ v jednotlivých reaktorech v 1. sérii pokusu

5.2.3.5 Účinnost odstranění Ibuprofenu

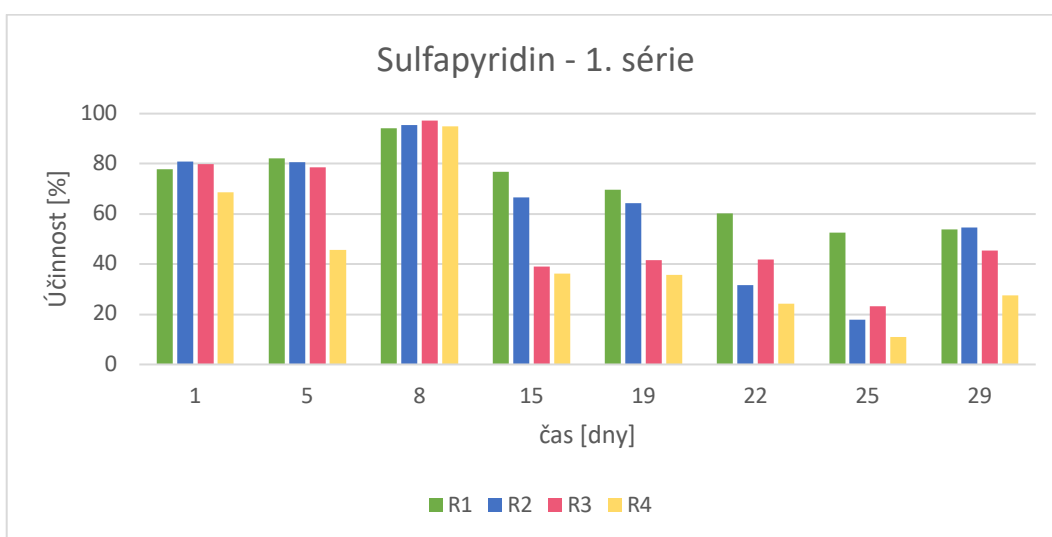
Průběh eliminace Ibuprofenu je zaznamenána v grafu 5. IBU byl v rámci R1 eliminovaný stoprocentně s výjimkou posledního dne experimentu (29.den) kdy efektivita eliminace klesla na 91,3 %. Prostřednictvím R2 byl IBU od začátku experimentu eliminován stoprocentně až do 19. dne, 22. den pak efektivnost eliminace klesla na 64 % a vůbec nejnižší eliminace byly zaznamenána 25. den (53,7 %). U R3 byl IBU eliminován 100 % první tři měření (až do 8. dne experimentu) 15. den pak efektivita eliminace klesla na 70,7 % a nadále se pohybovala v průměru na 80,1 %. Pomocí R4 byl IBU stoprocentně odstraněn pouze 8. den, kromě tohoto dne byla účinnost odstranění IBU 70,7 %.



Graf 5 vývoj eliminace IBU v jednotlivých reaktorech v 1. sérii pokusu

5.2.3.6 Účinnost odstranění sulfapyridinu

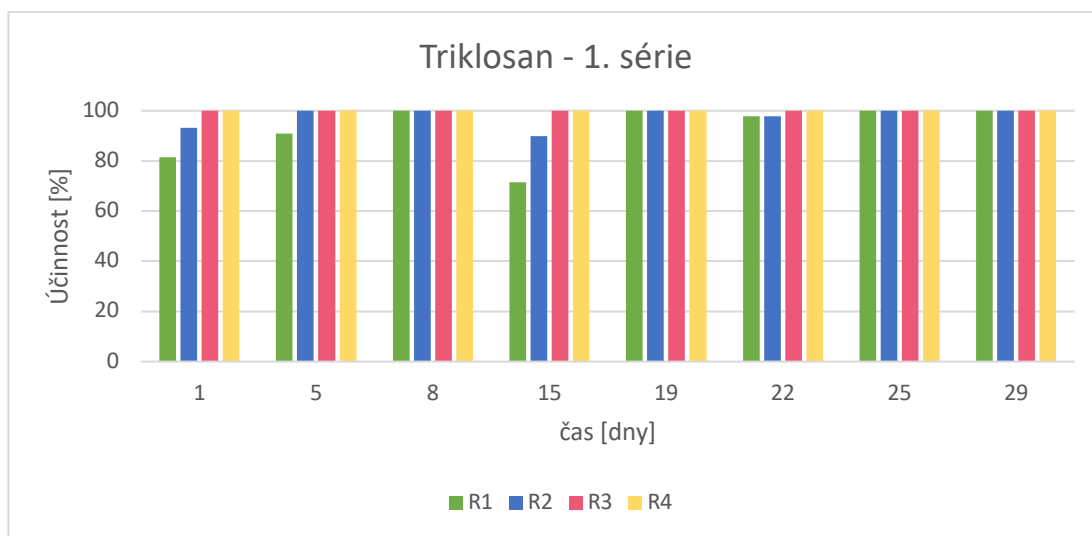
O vývoji eliminace sulfapyridinu vypovídá graf 6. Obecně v rámci všech reaktorů bylo nejvyšší hodnoty eliminace dosaženo 8. den experimentu (R1 94,2 %, R2 95,4 %, R3 97,2 % R4 95 %) 1. a 5. den experimentu se hodnoty R1 – R3 pohybovaly okolo 80 %, hodnoty u R4 byly nižší (1.den 68,5 % a 5. den 45,6 %). Od 15. dne pak měla eliminace spíše klesající charakter. Pro R1 byla nejnižší hodnota zaznamenána poslední dvě měření 25. a 29. den (52,5 % a 53,8 %), pro R2 25. den (17,9 %), pro R3 25. den (23,2 %) a pro R4 25. den (10,9 %).



Graf 6 vývoj eliminace SPD v jednotlivých reaktorech v 1. sérii pokusu

5.2.3.7 Účinnost odstranění triklosanu

Vývoj eliminace triklosanu je zaznamenán v grafu 7. TCS byl prostřednictvím R1 v průměru odstraňován z 92,7 % nejefektivněji (100 %) v 8. 19. 25. a 29. den a nejnižší účinnosti byly zaznamenány 1. den (81,6 %) a 15. den (71,4). R2 prokázal odstranění TCS v průměru s 97,6 % účinností, nejnižší hodnota byla zaznamenána 15. den (89,9 %). Průtok filtračními reaktory R3 a R4 zajistil 100% účinnost eliminace TCS po celou dobu experimentu



Graf 7 vývoj eliminace TCS v jednotlivých reaktorech v 1. sérii pokusu

5.3 Výsledky druhé série experimentu

5.3.1 Obsah mikropolutantů ve vstupním syntetickém roztoku

Stejně jako v případě první série experimentu i u druhé série se vstupní hodnoty koncentrací od předpokládaných mírně lišily. Obsah MP ve vstupu do reaktorů byly zaznamenány v koncentracích $\mu\text{g/l}$ (ppb). Tabulka 3 shrnuje průměrné, minimální a maximální hodnoty naměřené pro jednotlivé MP, tabulka s konkrétními hodnotami koncentrací pro každý odběrný den experimentu je uvedena v příloze II.

Tabulka 3 vstupní koncentrace MP uvedeny v $\mu\text{g/l}$

MP ($\mu\text{g/l}$)	průměr	minimum	maximum
Bisfenol A (BPA)	10,4±1,07	8,0	11,8
Karbamazepin (CBZ)	9,92±0,55	9,2	10,9
Diklofenak (DCF)	12,1±0,55	11,1	13,0
Hydrochlorothiazid (HCTZ)	7,88±0,87	6,8	9,4
Ibuprofen (IBU)	51±4,3	43,9	57,4
sulfapyridin (SPD)	5,03±0,71	3,8	6,4
Triklosan (TCS)	7,41±1,46	6,0	10,9

5.3.2 Obsah mikropolutantů ve výstupu z filtračních reaktorů

Data získaná ze stanovování obsahu koncentrací MP na výstupech z jednotlivých reaktorů druhé série jsou uvedena v přílohách VII – IV.

Koncentrace na výstupu z R2 jsou uvedeny v příloze VII, pro bisfenolu A byly zaznamenávány převážně nulové hodnoty s výjimkou posledních dnů pokusu, kde jeho koncentrace stoupla až na $95,69 \pm 0,75$. Hodnoty koncentrací karbamazepinu se pohybovaly od $0,47 \pm 0,05$ na začátku experimentu do $6,69 \pm 0,29$ na konci experimentu. Hodnoty diklofenaku se během experimentu pohybovaly od $0,05 \pm 0,07$ do $3,08 \pm 0,29$. Hydrochlorid měl narůstající tendenci a jeho hodnoty se pohybovaly od nuly do $6,61 \pm 0,63$. U ibuprofenu převažovaly nulové hodnoty, objevila se však také hodnota vyšší ($5,67 \pm 0,57$). Sulfapyridin se zde nacházel v nízkých koncentracích od nuly do $0,23 \pm 0,05$ stejně tak triclosan od nuly do $2,09 \pm 0,34$.

Koncentrace na výstupu z R2 (příloha VIII) byly během druhé série experimentu naměřeny kompletně nulové hodnoty pro bisfenol A a ibuprofen. Nízké hodnoty byly zaznamenány také pro diklofenak (od $0,09 \pm 0,13$ do $2,04 \pm 0,09$), sulfapyridin od nuly do $0,39 \pm 0,03$ a triclosan od nuly do $0,64 \pm 0,11$. Poměrně vyšší hodnoty byly zaznamenány pro hydrochlorothiazid v rozsahu od nuly do $6,68 \pm 0,99$ a karbamazepin, který měl rostoucí tendenci a pohyboval se v rozmezí koncentrace od $0,47 \pm 0,09$ na začátku experimentu do $7,36 \pm 0,15$ na konci experimentu.

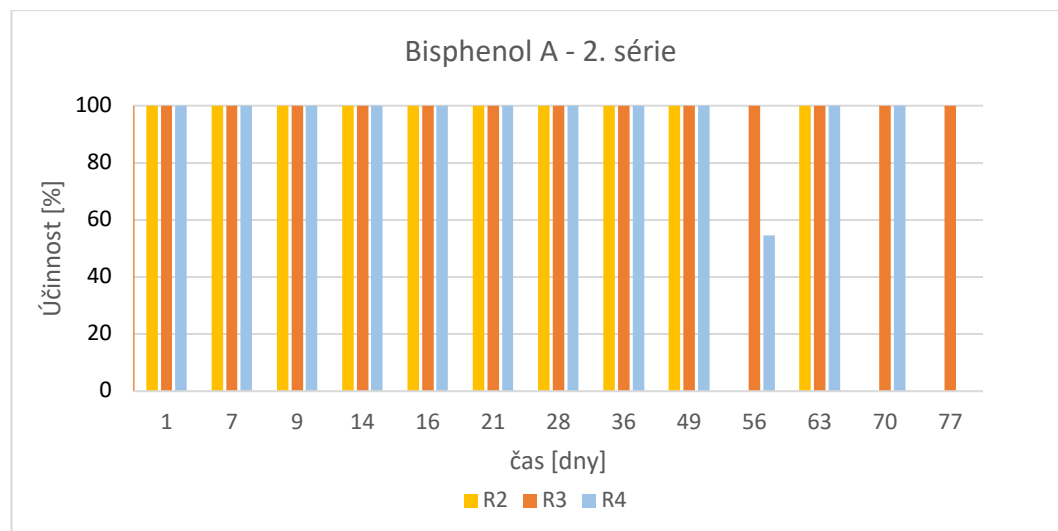
Koncentrace na výstupu z R4 (příloha IV) byly během druhé série experimentu zaznamenány kompletně nulové hodnoty pro ibuprofen, nulové hodnoty převažovaly také u bisfenolu A s výjimkou 56. a 77. dne s nejvyšší hodnotou $14,05 \pm 4,47$, a triclosanu s výjimkou 36. a 49. dne, kde nejvyšší hodnota dosáhla $0,47 \pm 0,06$. Nízké hodnoty koncentrací byly zaznamenány u sulfapyridinu od nuly do $0,52 \pm 0,08$ a diklofenaku od $0,13 \pm 0,1$ do $3,33 \pm 0,28$. Karbamazepin měl rostoucí tendenci s koncentrací $0,47 \pm 0,03$ na začátku experimentu a až $7,2 \pm 0,64$ ke konci experimentu. Hodnoty koncentrace hydrochlorothiazidu se pohybovaly v rozpětí od $0,31 \pm 0,44$ do $7,9 \pm 0,19$.

5.3.3 Účinnost odstranění jednotlivých mikropolutantů

5.3.3.1 Účinnost odstranění bisfenolu A

Průběh eliminace bisfenolu A je zaznamenána v grafu 8. BPA vykazoval v R2 100 % eliminaci s výjimkou tří měření 56. 70. a 77. dne, kdy byly naměřeny extrémně záporné hodnoty (-757,9 %, -274,1 % a -775,4 %). Prostřednictvím R3 byl BPA odstraňován ze 100 % během celé doby experimentu. U R4 dosahovala eliminace 100 % ve většině měření s výjimkou 56. dne, kdy účinnost činila 54,5 % a 77. dne, kdy účinnost klesla na -28,9 %.

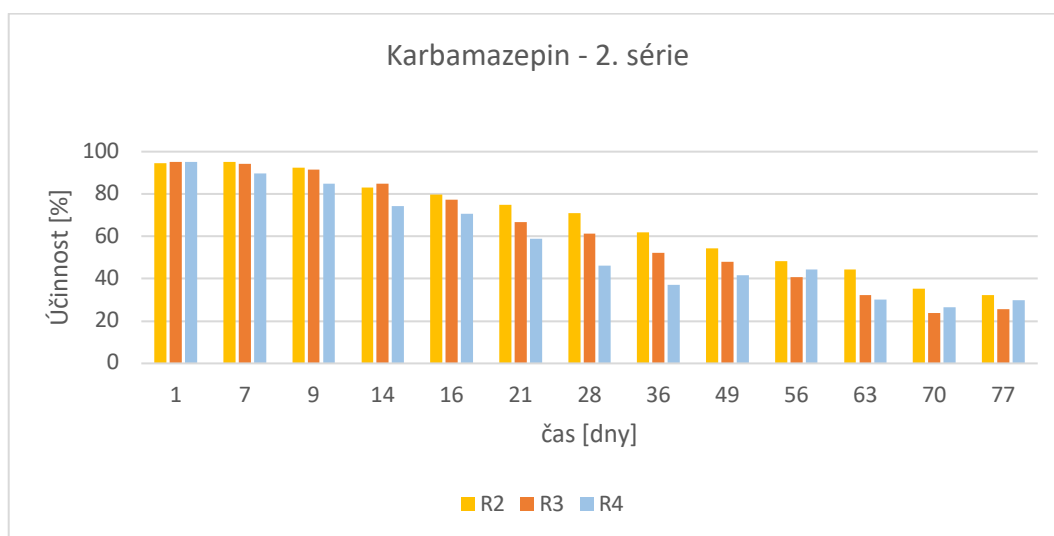
Veškeré záporné hodnoty zaznamenané v eliminaci BPA jsou v grafu 8 nahrazeny nulovou hodnotou za účelem lepší přehlednosti grafu.



Graf 8 vývoj eliminace BPA v jednotlivých reaktorech v 2. sérii pokusu

5.3.3.2 Účinnost odstranění karbamazepinu

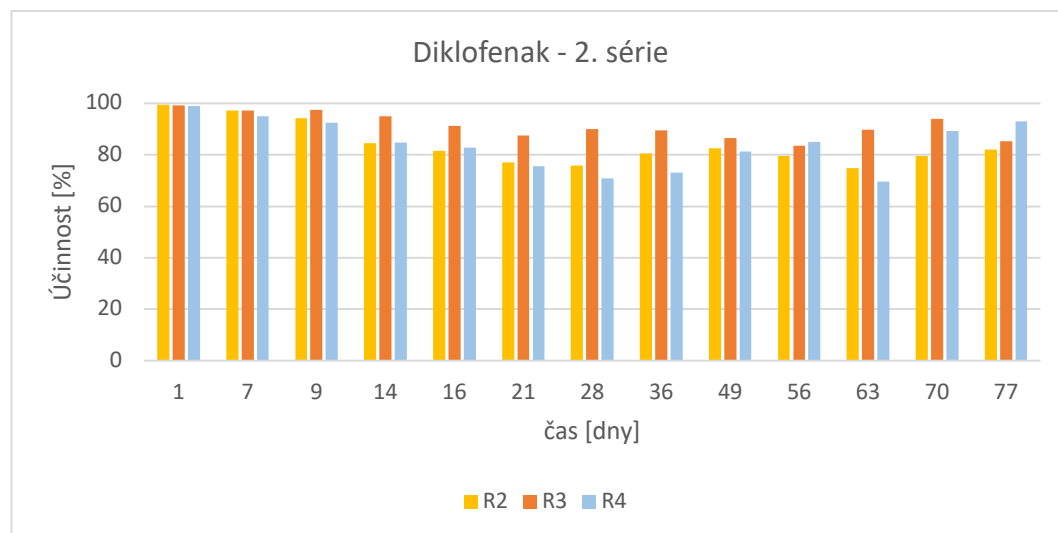
O vývoji eliminace karbamazepinu vypovídá graf 9. Obecně CBZ vykazoval klesající tendenci účinnosti eliminace v čase. R2 dosáhl průměrného odstranění CBZ z 66,7 % a jak tomu bylo v rámci všech testovaných filtračních reaktorů, nejvyšší hodnota byla zaznamenána na začátku pokusu 1. den (94,4 %) a nejnižší poslední den 77. den (32,2 %). V rámci R3 byl CBZ průměrně odstraňován z 61,1 % přičemž nejvyšší účinnost byla zaznamenána v 1. den (95,2 %) a nejnižší (23,8 %) 70. den experimentu. Prostřednictvím R4 byl CBZ průměrně odstraňován z 56,1 %. Nejvyšší hodnoty byly zaznamenávány na začátku experimentu 1. den (95,1 %) a nejnižší na konci (26,5 %) 70. den.



Graf 9 vývoj eliminace CBZ v jednotlivých reaktorech v 2. sérii pokusu

5.3.3.3 Účinnost odstranění diklofenaku

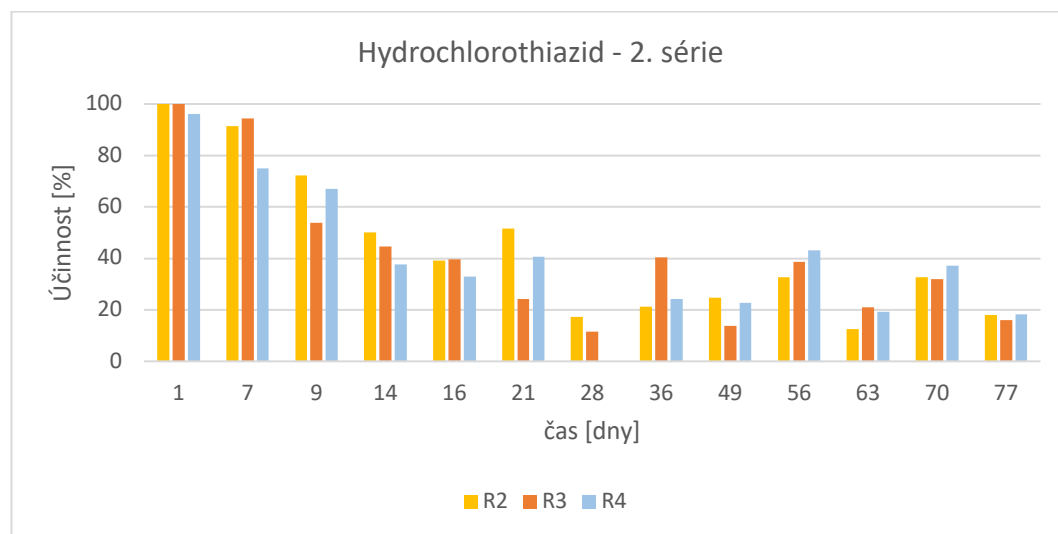
Průběh eliminace diklofenaku je zaznamenána v grafu 10. DCF celkově vykazoval poměrně stabilní vysokou eliminaci v průběhu celého experimentu v rámci všech testovaných filtračních reaktorů. R2 prokázala průměrné odstranění DCF z 83,8 %, R3 z 91,2 % a R4 z 84 %.



Graf 10 vývoj eliminace DCF v jednotlivých reaktorech v 2. sérii pokusu

5.3.3.4 Účinnost odstranění hydrochlorothiazidu

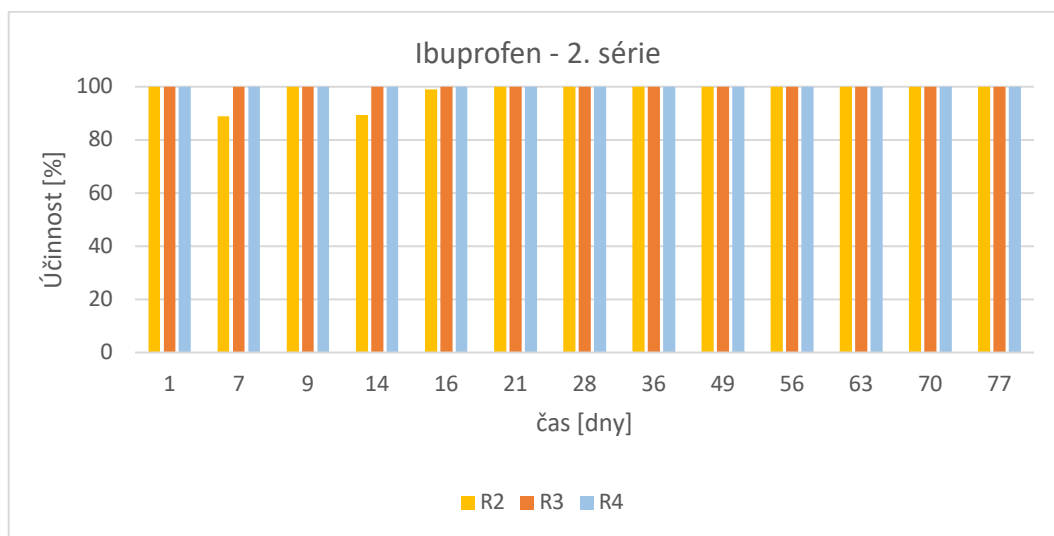
Vývoj odstraňování hydrochlorothiazidu je zaznamenán v grafu 11. Obecně byl HCTZ nejefektivněji eliminován první dvě měření (1. a 7. den) kde hodnota v žádném z reaktorů neklesla pod 90 % s výjimkou R4 kdy 7. den hodnota klesla na 74,9 %. V rámci R2 byly nejnižší hodnoty zaznamenány 28. den (17,2 %) a 63. den (12,5 %). U R3 28. a 49. den experimentu (11,6 % a 13,8 %). U R4 byla 28. den zaznamenána minusová hodnota (-18 %), která je z důvodu lepší přehlednosti v grafu uvedena jako nulová.



Graf 11 vývoj eliminace HCTZ v jednotlivých reaktorech v 2. sérii pokusu

5.3.3.5 Účinnost odstranění ibuprofenu

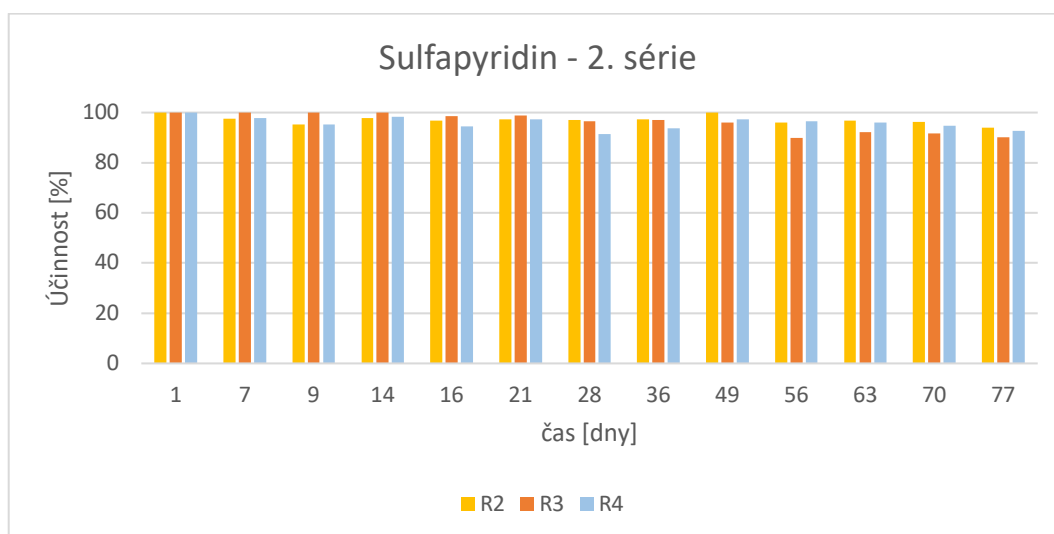
Průběh eliminace Ibuprofenu je zaznamenána v grafu 12. IBU byl prostřednictvím R2 odstraňován převážně se stoprocentní účinností výjimkou byly tři měření, avšak ani během jednoho neklesla účinnost eliminace pod 85 % šlo o 7. den (88,8 %) 14. den (89,4 %) a nepatrné snížení 16. den experimentu, kdy byla efektivita eliminace 99 %. R3 a R4 prokázal 100 % odstranění IBU.



Graf 12 vývoj eliminace IBU v jednotlivých reaktorech v 2. sérii pokusu

5.3.3.6 Účinnost odstranění sulfapyridinu

Vývoj eliminace sulfapyridinu je zaznamenán v grafu 13. SPD byl stabilně a s vysokou účinností eliminován v rámci všech tří testovaných reaktorů. Celková průměrná účinnost na odstranění SPD byla pomocí R2 97,1 %, R3 96,2 % a R4 95,9 %.

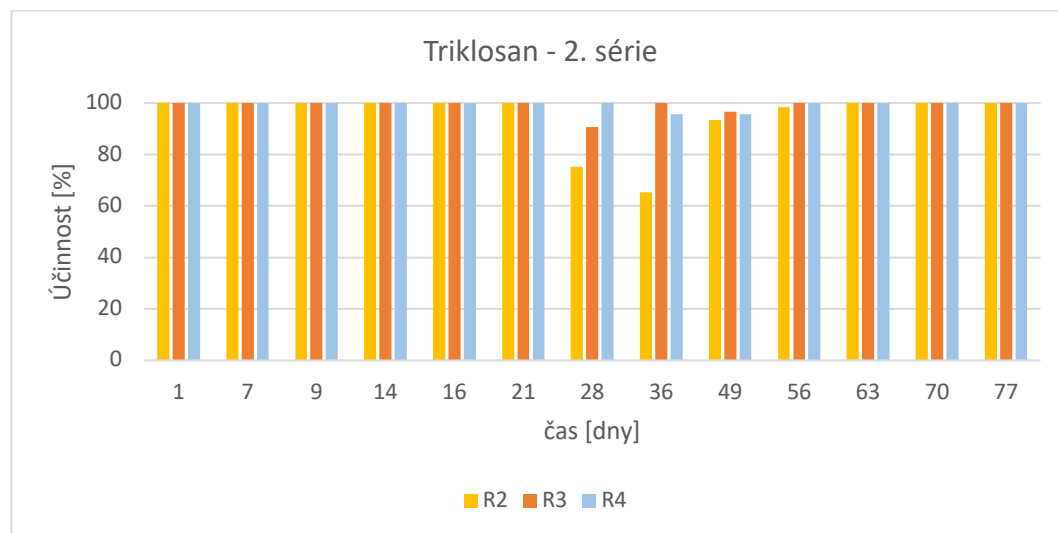


Graf 13 vývoj eliminace SPD v jednotlivých reaktorech v 2. sérii pokusu

5.3.3.7 Účinnost odstranění triklosanu

O vývoji eliminace triklosanu vypovídá graf 14. TCS byl eliminován s vysokou účinností a poměrně stabilně. V rámci všech tří testovaných reaktorů byla zaznamenána převážně 100 % účinnost. U R2 byl zaznamenán pokles eliminace na 75,3 % 28. den experimentu, snížení eliminace přetrvávalo až do 63. dne, kdy se účinnost opět zvýšila na 100 %.

U R3 převažovala stoprocentní účinnost s výjimkou dvou měření 28. a 49. den, ani v jednom případě účinnost neklesla pod 90 %. Také v případě R4 převažovalo dokonalé odstranění TCS s výjimkou dvou měření 36. a 49. den, kdy ani v jednom případě účinnost neklesla pod 95 %.

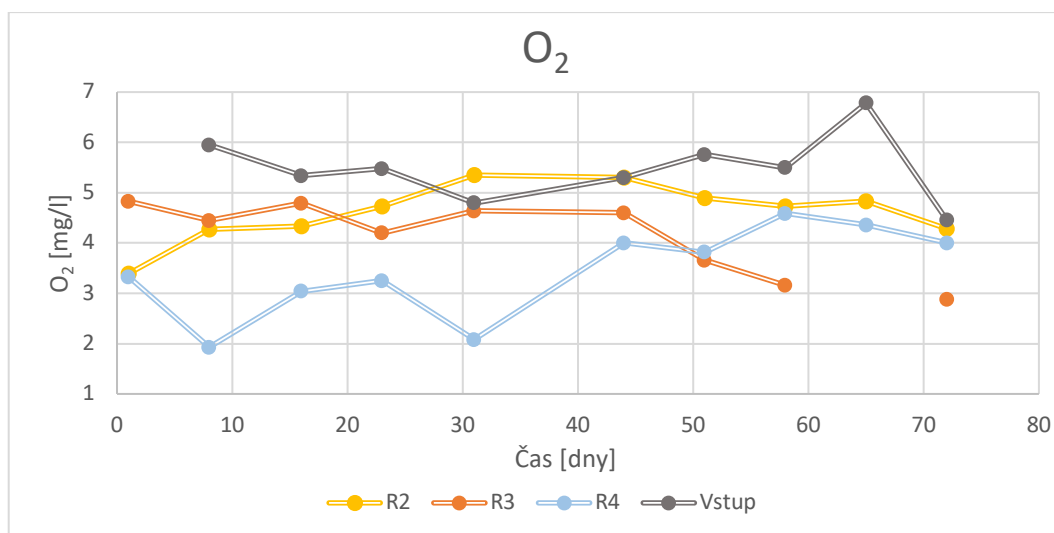


Graf 14 vývoj eliminace TCS v jednotlivých reaktorech v 2. sérii pokusu

5.3.4 Koncentrace rozpuštěného kyslíku

Koncentrace rozpuštěného kyslíku se ve výstupním roztoku pohybovaly průměrně na hodnotě 5,49 mg/l, nejpatrnější výkyvy byly zaznamenány 65. den (6,78 mg/l) a 72. den (4,46 mg/l).

V rámci testovaných reaktorů se koncentrace rozpuštěného kyslíku na nejnižších hodnotách pohybovala v R4 a opakovaně zde klesla pod hranici 3 mg/l. V R3 se do 44. dne experimentu koncentrace rozpuštěného kyslíku konstantně pohybovala v rozmezí 4 – 5 mg/l následně hodnota až do konce experimentu klesala s nejnižší naměřenou hodnotou 2,88 mg/l poslední (72.den) pokusu. Koncentrace rozpuštěného kyslíku v R2 se od prvního dne, kdy byla naměřena hodnota v rámci tohoto reaktoru nejnižší (3,39 mg/l) začala navyšovat a následně již neklesla pod hranici 4 mg/l. R2 byl reaktor s průměrně nejvyšší hodnotou rozpuštěného kyslíku s nejvyšší koncentrací naměřenou 31. den (5,48 mg/l). Vývoj hodnot koncentrací rozpuštěného kyslíku v jednotlivých reaktorech a ve vstupním roztoku jsou zaznamenány v grafu 15.

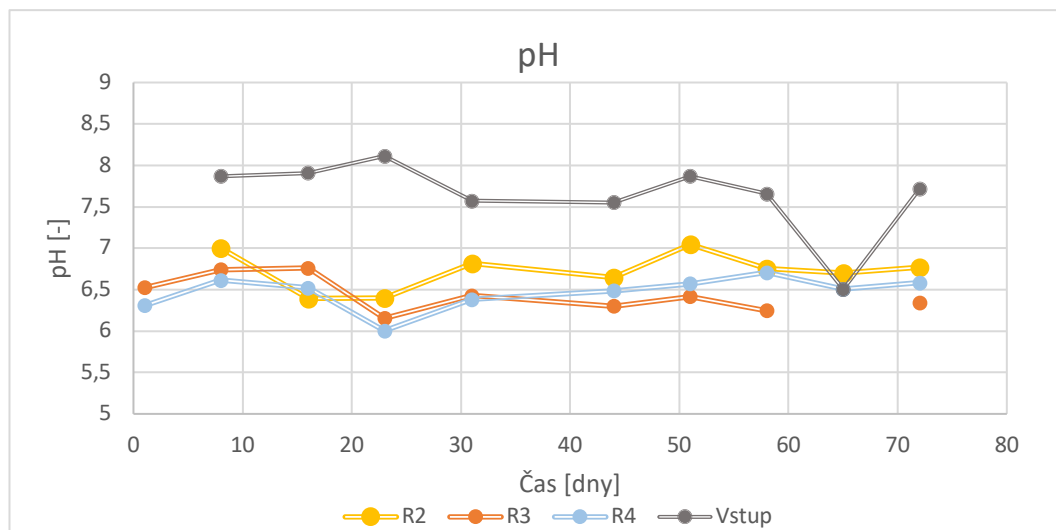


Graf 15 vývoj koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vzorcích přefiltrované vody z jednotlivých reaktorů a vstupním roztoku

5.3.5 pH

Vstupní hodnoty pH se pohybovaly v rozmezí 7 – 8 s výjimkou 65. dne (6,5).

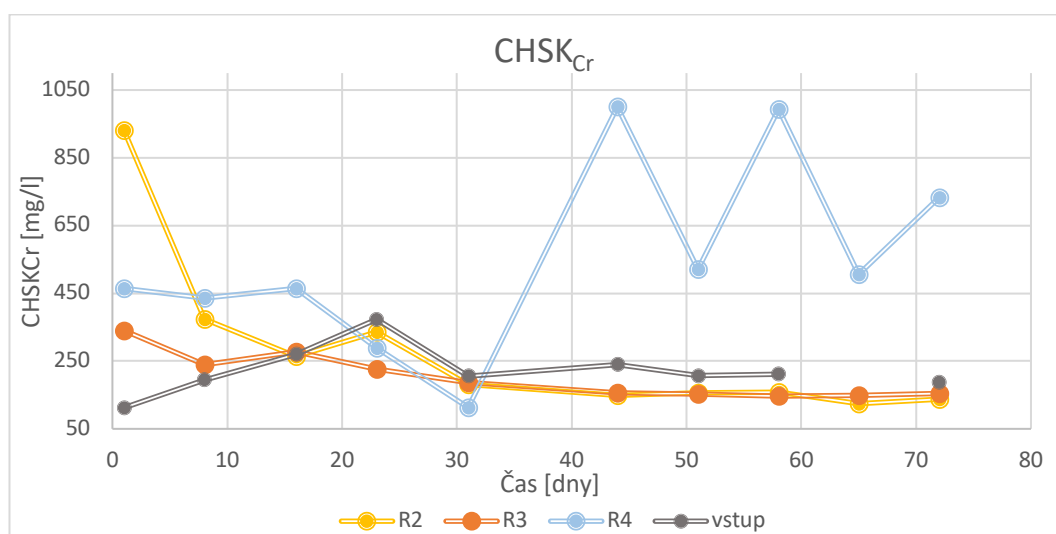
V testovaných reaktorech byly během celé doby experimentu hodnoty pH stabilní. V R2 se pH pohybovalo na vyšších hodnotách ve srovnání s R3 a R4. Nejvyšší hodnoty v R2 byly naměřeny 8. a 51. den (7,0) během experimentu neklesly hodnoty pH v R2 pod 6. Hodnoty pH v R3 a R4 byly konstantně v rozmezí 6 – 7. Vývoj hodnot pH ve vzorcích přefiltrované vody z jednotlivých reaktorů a vstupním roztoku jsou zaznamenány v grafu 16.



Graf 16 vývoj hodnot pH ve vzorcích přefiltrované vody z jednotlivých reaktorů a vstupním roztoku

5.3.6 Chemická spotřeba kyslíku

Hodnota koncentrace $CHSK_{Cr}$ ve vstupním roztoku byla průměrně 222,35 mg/l nejnižší hodnota byla zaznamenána první den měření 112,23 mg/l a nejvyšší 23. den 373,3 mg/l. Ve vzorcích z R2 byla hodnota $CHSK_{Cr}$ nezvykle vysoká první měření 931,81 mg/l následně klesla a během zbylé doby experimentu byla průměrně 208,68 mg/l. R3 měl hodnoty $CHSK_{Cr}$ po celou dobu měření poměrně stabilní a průměrná hodnota v tomto reaktoru byla 202,97 mg/l. Největší výkyvy $CHSK_{Cr}$ byly zaznamenány v přefiltrované vodě z R4. Hodnota zde byla první tři měření poměrně vyšší a stabilní, okolo 450 mg/l, následoval prudký pokles 23. a 31. den experimentu, kdy hodnota klesla až na 113,04 mg/l a následný vzrůst na hodnotu 1000,1 mg/l. Hodnoty $CHSK_{Cr}$ pak opakovaně klesaly a vzrůstaly. Vývoj hodnot koncentrací $CHSK_{Cr}$ v neodstředěných vzorcích přefiltrované vody z jednotlivých reaktorů a vstupním roztoku jsou zaznamenány v grafu 17.



Graf 17 vývoj hodnot koncentrací $CHSK_{Cr}$ v neodstředěných vzorcích přefiltrované vody z R2, R3, R4 a vstupním roztoku

5.3.7 Veškeré látky, veškeré organické látky, nerozpuštěné látky a nerozpuštěné organické látky

Hodnoty naměřené pro VL, VL_{org} a NL a NL_{org} jsou uvedeny v jednotkách g/l. V tabulce 4 je uvedeno minimum, maximum a průměr se směrodatnou odchylkou pro VL a v tabulce 5 pro NL.

Na vstupu se hodnoty VL pohybovaly průměrně okolo $0,57 \pm 0,13$ g/l. V rámci výstupů z reaktorů byly nejvyšší hodnoty pro VL stanoveny na výstupu z R2 (2,1 mg/l) a R4 (2,4 mg/l). NL se ve vstupním roztoku pohybovaly průměrně okolo $0,01 \pm 0,03$ g/l. Na výstupu z reaktorů byly NL v nejvyšší míře stanoveny ve výstupních vzorcích z R2 (1,1 g/l) a R4 (1,0 g/l).

Tabulka 4 minimální, maximální a průměrné hodnoty VL a VL_{org} zaznamenaný ve vstupu a na výstupech z reaktorů

VL g/l								
	R2 VL	R2 VL _{org}	R3 VL	R3 VL _{org}	R4 VL	R4 VL _{org}	Vstup VL	Vstup VL _{org}
minimum	0,5	0,1	0,2	0,0	0,5	0,2	0,3	0,1
maximum	2,1	1,0	1,3	0,7	2,4	1,2	0,8	0,4
průměr	$0,89 \pm 0,44$	$0,34 \pm 0,28$	$0,72 \pm 0,29$	$0,23 \pm 0,19$	$1,06 \pm 0,53$	$0,48 \pm 0,36$	$0,57 \pm 0,13$	$0,17 \pm 0,08$

Tabulka 5 minimální, maximální a průměrné hodnoty NL a NL_{org} zaznamenaný ve vstupu a na výstupech z reaktorů

NL g/l								
	R2 NL	R2 NL _{org}	R3 VL	R3 NL _{org}	R4 NL	R4 NL _{org}	Vstup NL	Vstup NL _{org}
minimum	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
maximum	1,1	0,5	0,8	0,2	0,5	1,0	0,2	0,1
průměr	$0,22 \pm 0,33$	$0,13 \pm 0,2$	$0,13 \pm 0,25$	$0,03 \pm 0,05$	$0,13 \pm 0,17$	$0,2 \pm 0,3$	$0,02 \pm 0,05$	$0,01 \pm 0,03$

6 Diskuze

6.1 Účinnost eliminace jednotlivých mikropolutantů

6.1.1 Bisfenol A

V rámci první série experimentu bylo u BPA stabilně dosahováno stoprocentního odstranění prostřednictvím R1 pouze 5. den zde došlo k poklesu na 68 %. Celková účinnost R1 byla $96 \pm 10,5$ %. Jako druhý nejefektivnější v odstraňování BPA se ukázal R2, kde byla účinnost $76,2 \pm 20,6$ %. Následoval R3 s efektivitou $71,9 \pm 21,7$ % a nejnižší účinnost prokázal R4 $52,9 \pm 31,8$ %. V rámci první série se tak jako nejefektivnější ukázal reaktor, ve kterém nebyly obsaženy žádné žížaly. Naopak s narůstajícím počtem žížal se účinnost eliminace BPA snižovala až na nejnižší zmíněnou účinnost u R4, který obsahoval 1016 ks žížal. Důvodem tohoto trendu může být činnost žížal, které provrtávají substrát a vytvářejí chodbičky jimiž následně syntetický roztok obsahující mikropolutanty rychleji protéká a prostor pro sorpci je tak omezen. Přitom právě sorpce je pravděpodobně hlavním mechanismem odstraňování BPA, o čemž vypovídá také jeho poměrně vysoká hodnota koeficientu oktanol-voda $\log K_{ow} = 3,32$ (Geueke 2013; Michałowicz 2014).

V rámci druhé série experimentu byl BPA eliminován prostřednictvím R2 stoprocentně s výjimkou tří měření, kdy hodnoty rapidně klesly a koncentrace v odtoku byly více než 8x vyšší než na přítoku. Během průběhu celého experimentu nebyly takovéto nízké hodnoty nikde jinde zaznamenány, je proto spekulativní, zda jde o analytickou chybu stanovení nebo došlo k naakumulování bisfenolu A ve filtrační vrstvě vermikompostu během 56 dnů experimentu a následně k jeho hromadnému uvolnění v důsledku podmínek v rektoru. Eliminace BPA v R3 byla bez výjimky úplná a v R4 dosahovala $86,5 \pm 35,4$ %. Pokud by se předpokládalo, že záporné hodnoty byly předmětem chyby, což je vzhledem k ojedinělosti takto záporných hodnot možné, byly by R2 a R3 v eliminaci BPA stoprocentně účinné. Šlo o reaktor se sterilizovaným vermikompostem (R2) a vermikompostem bez žížal (R3). Stejně jako v první sérii experimentu se tak projevila nevýznamnost aktivity žížal pro odstraňování bisfenolu A. Z výsledků se jeví jako pravděpodobné, že sorpce je pro eliminaci BPA hlavním mechanismem eliminace. Z výsledků je také zjevné, že snížení zatížení filtračního systému mikropolutanty vedlo k jejich efektivnější eliminaci. Nárůst účinnosti eliminace byl různý v závislosti na rektoru, při porovnání rektoru bez žížal v obou sériích (tedy R1 v první sérii a R3 v druhé) byl nárůst z 96 % na 100 %. Při porovnání R3 s 516 ks žížal v první sérii s R4 s 200 ks žížal v druhé sérii, bylo zaznamenáno navýšení eliminace z 72 % na 89 %. Na ČOV je pomocí aktivačního systému dosahováno účinnosti odstranění okolo 75 % (Wang et al. 2019). Testovaná metoda filtrace se tak dá považovat jako poměrně dobře efektivní pro odstranění BPA.

6.1.2 Karbamazepin

V první sérii experimentu nepřevyšovala účinnost odstranění CBZ v žádném z testovaných reaktorů 30 %. Nejeftektivnější byl R3, kde bylo dosaženo efektivnosti $27,7 \pm 18,6$ %, následoval R4 $25,4 \pm 16,8$ %. Šlo o dva reaktory, kde bylo umístěno velké množství žížal (R3 516 ks a R4 1016 ks). Lze se tedy domnívat, že žížaly zde měly vliv na navýšení účinnosti eliminace MP, a to zejména v R3, další navýšení počtu žížal v R4 již k zvýšení efektivnosti eliminace nevedlo. Oproti tomu u R1, kde žížaly nebyly obsaženy, a R2, kde bylo žížal pouze 16 ks, byla eliminace $23,8 \pm 16,3$ a $23,4 \pm 17,7$ %.

V druhé sérii by se vlivem snížení zatížení systému na čtvrtinu, dala předpokládat až čtyřnásobně efektivnější eliminace mikropolutantů, tohoto však obecně u žádného z testovaných MP dosaženo nebylo. U CBZ vedlo snížení rychlosti průtoku syntetického roztoku přes filtrační reaktory na čtvrtinu k více než dvakrát efektivnějšímu odstranění. V eliminaci byl v této sérii nejméně efektivní R4 s $56,1 \pm 23,3$ % ten obsahoval 200 ks žížal, oproti první sérii zde však žížaly nezajistily zvýšení eliminace. Eliminace byla pak vyšší u R3, který obsahoval vermikompost bez žížal ($61,1 \pm 25,1$ %) a nejvyšší v případě R2, který obsahoval sterilizovaný vermikompost ($66,7 \pm 21,4$ %). Z výsledků obou sérií je viditelné, že zřejmě vlivem vyčerpání sorpční kapacity vermikompostu účinnost eliminace CBZ v čase rapidně klesá. Jak je zmíněno v kapitole 3.2.2 věnované CBZ, který má koeficient oktanol-voda $\log K_{ow} = 2,25$ (Scheytt et al. 2005), metody, kde hraje roli sorpce nejsou pro eliminaci CBZ příznivé a efektivita eliminace se u nich pohybuje okolo 20 – 35 % (Jelic et al. 2011). Metodou filtrace přes vrstvu vermikompostu bylo v druhé sérii dosaženo eliminace CBZ až 60 %, to ji ve srovnání s jinými činí až dvakrát účinnější. V první sérii byl zaznamenán určitý vliv žížal, který zvýšil eliminaci CBZ z 23 až na 28 %. Podmínky v druhém reaktoru byly příznivější pro sorpci a přínosný vliv žížal zde nebyl zaznamenán.

6.1.3 Diklofenak

V eliminaci diklofenaku byl v první sérii experimentu jako nejeftektivnější vyhodnocen R1 s účinností $49,83 \pm 15,59$ tedy reaktor neobsahující žížaly. V reaktorech s vysokými počty žížal R3 a R4 účinnost dosahovala $44,8 \pm 22,1$ a $43,1 \pm 13,6$ %. Nejnižší účinnost byla zaznamenána v R2, který obsahoval pouze malý počet žížal (16 ks) přitom by se dalo předpokládat, že účinnost v tomto reaktoru bude podobná jako v R1, který žížaly neobsahuje. V tomto případě se však ukázal opak a účinnost v R2 byla $34,86 \pm 27,76$ %. Pokles účinnosti byl v R2 zaznamenán od půlky experimentu (15. dne) je tedy možné, že došlo ke změně podmínek v reaktoru, které vedly k poklesu účinnosti odstraňování DCF. Pro DCF je za nejvýznamnější proces transformace v říčním prostředí považována fotolýza, biodegradace je však také považována za významnou (Koumaki et al. 2017).

V druhé sérii byl DCF odstraňován značně lépe, nižší účinnost byla zaznamenána pro R2 a R4 $83,8 \pm 7,76$ % a $83,9 \pm 9,22$ % tedy v reaktoru se sterilizovaným vermikompostem a reaktoru s žížalami. Ze zmíněných dvou hodnot vyplývá, že se efektivita žížal nedá považovat za významnou. Nejvyšší účinnost byla zaznamenána v reaktoru bez žížal (R3) $91,2 \pm 4,8$ %, to

vypovídá o významném vlivu mikroorganismů, které zvýšili efektivitu z 83 %. Jako hlavní mechanismus se však jeví sorpce, DCF má koeficient oktanol-voda $\log K_{ow} = 4,02 - 4,51$, což naznačuje vysoký sorpční potenciál (Scheytt et al. 2005). Snížení rychlosti průtoku syntetického roztoku přes filtrační reaktory v druhé sérii na čtvrtinu v některých reaktorech vedlo až ke dvojnásobné účinnosti eliminace. Z grafu 3 o vývoji eliminace DCF v první sérii pokusu v kapitole 5.2.3.3 vyplývá, že účinnost eliminace DCF klesala v čase, zřejmě vlivem vyčerpání sorpční kapacity filtrační vrstvy. Oproti tomu z grafu 10 z kapitoly 5.3.3.3 věnované druhé sérii pokusu je viditelné, že díky snížení zatížení systému mikropolutanty k vyčerpání sorpční kapacity nedošlo. Biologickým čištěním na ČOV je diklofenak odstranitelný z 20 – 40 % (Joss et al. 2005; Capodaglio et al. 2018). To činí testovanou metodu s nejvyšší dosaženou eliminací 91 % v porovnání s konvenčními technologiemi velice účinnou.

6.1.4 Hydrochlorothiazid

Hydrochlorothiazid není považován za snadno biologicky odbouratelný, koeficient oktanol-voda je nízký $\log K_{ow} = 0,09$, což naznačuje nízký sorpční potenciál (AstraZeneca 2023). Proto se nepředpokládalo, že metoda vermifiltrace bude pro tuto látku účinná. V první sérii vyšel jako nejefektivnější v eliminaci HCTZ R3 (reaktor s 516 žížalami) s účinností $26,02 \pm 22,25$ %, následoval R1 (bez žížal) a R2 (16 ks žížal) s účinností $21,43 \pm 21,55$ a $21,72 \pm 19,19$ %. Nejnižší eliminaci zajistil R4 - $19,8 \pm 18,3$ % (1016 ks žížal). Obecně tyto výsledky vypovídají o nízké schopnosti testovaného systému HCTZ odstraňovat. Jak je vidět z grafu 4 v kapitole 5.2.3.4. v průběhu první série experimentu měla eliminace HCTZ sestupný potenciál zřejmě vlivem vyčerpání sorpční kapacity filtrační vrstvy. Například u diklofenaku nebo karbamazepinu, vedlo snížení rychlosti průtoku syntetického roztoku přes filtrační reaktory v druhé sérii experimentu k předejití vyčerpání sorpční kapacity, v případě HCTZ tomu tak však nebylo. Výsledky z druhé série sice vypovídají o vyšší účinnosti, z grafu 11 v kapitole 5.3.3.4. je však opět zřetelně vidět pokles účinnosti v čase.

V druhé sérii experimentu byla nejvyšší eliminace HCTZ zaznamenána v R2 (sterilizovaný vermikompost) $43,36 \pm 27,49$ % o málo nižší pak v R3 (vermikompost bez žížal) $40,75 \pm 27,05$ % a nejnižší v R4, (vermikompost 200 ks žížal) $38,17 \pm 27,65$ %. Obecně byl HCTZ nejhůře eliminovanou látkou v obou sériích, to je v souladu také s výsledky dřívější diplomové práce, která taktéž zkoumala eliminaci MP filtrací přes vrstvu vermikompostu. Eliminace HCTZ zde byla ještě nižší (Gramblíčková 2023). Je tedy zjevné, že sorpce, mikrobiální aktivita ani aktivita žížal nezajistily dostatečné odstranění této látky.

6.1.5 Ibuprofen

Ibuprofen nepředstavuje pro ČOV tak významný problém jako jiné MP. Míra jeho odstranění je v rámci konvenčního čištění vysoká a stabilní (90 % a výše) (Bendz et al. 2005). Sorpce IBU na sediment se předpokládá být vysoká což koreluje s jeho rozdělovacím koeficientem oktanol-voda $\log K_{ow} = 3,5 - 3,97$ (Scheytt et al. 2005). V první sérii experimentu byl IBU druhou nejlépe odstraňovanou látkou hned po triklosanu. Jako nejefektivnější se

ukázal R1 (bez žížal) s účinností $98,91 \pm 2,89$, následoval R2 (16 ks žížal) a R3 (516 ks žížal) s účinnostmi $85,23 \pm 19,3$ a $86,38 \pm 13,64$ % a jako nejméně efektivní se ukázal R4 (1006 ks žížal) $74,38 \pm 10,85$ %. Z výsledků první série se tak dá konstatovat, že sorpce měla pro eliminaci IBU velký význam. Žížaly v eliminaci IBU nehráli žádnou roli, naopak v reaktoru R4 s nejvyšším počtem žížal byly podmínky pro odstraňování IBU nepříznivé. Důvodem byla nejspíše opět činnost žížal, které provrtávají substrát a vytvářejí chodbičky, jimiž následně syntetický roztok obsahující mikropolutanty protéká a prostor pro sorpci je tak omezen.

V druhé sérii experimentu byla efektivita eliminace pro všechny reaktory velmi vysoká U R3 a R4 šlo o účinnost bez výjimky 100 %. V R2 byl ve dvou měřeních zaznamenán pokles účinnosti, což celkový výsledek nepatrně snížilo na $98,25 \pm 3,9$ %.

6.1.6 Sulfapyridin

U sulfapyridinu nebyla testovaným systémem předpokládaná vysoká účinnost eliminace. Rozdělovací koeficient oktanol-voda je pro SPD nízký $\text{Log } K_{ow} = 0.35$ (Chen et al. 2015). Navíc sulfoamidy, které jsou chemickou podstatou této látky se obecně nevyznačují dobrou biologickou odbouratelností (Ingerslev & Halling-Sorensen 2000). Předpoklad se však ukázal milný. Z výsledku první série vyplývá, že eliminace rostla s ubývajícím množstvím žížal. V R4 byla eliminace $42,98 \pm 25,19$ %, v R3 $55,87 \pm 24,16$ %, v R2 $61,45 \pm 24,42$ a v R1 $70,88 \pm 13,68$ %. Je tedy zjevné, že žížaly vliv na odstranění SPD neměly.

Bezespору významné však bylo snížení zatížení filtračního systému mikropolutanty. V druhé sérii eliminace neklesla v žádném z testovaných reaktorů pod 95 %. To lze považovat za významně vysoké hodnoty vzhledem tomu, že průměrná účinnost odstraněn na ČOV se u SPD pohybuje okolo 28 % (Aymerich et al. 2016). R2 se sterilizovaným vermikompostem se ukázal jako nejefektivnější ($97,09 \pm 1,57$ %). Reaktor bez žížal byl účinný z $96,24 \pm 3,72$ %. Stejně jako v první sérii byla v reaktoru obsahujícím žížaly účinnost nižší, i když v tomto případě stále vysoká $95,81 \pm 2,31$ % (R4). Zdá se, že efektivita sorpce byla v druhé sérii tak vysoká, že nelze posoudit aktivitu žížal a mikroorganismu.

6.1.7 Triklosan

Stejně jako tomu bylo u ibuprofenu, také triklosan vykazuje v rámci konvenčního čištění na ČOV vysokou a stabilní eliminaci až 96 % (McAvoy et al. 2002). Z výsledků první série experimentu je zjevné, že pro TCS je hlavním mechanismem eliminace sorpce. To je v souladu s jeho vysokou hodnotou $\text{Log } K_{ow} = 4,76$, ze které dobrý potenciál sorpce vyplývá (Dann & Hontela 2011). Dále se dá z výsledků vyčíst, že žížaly měly potenciál účinnost ještě navýšit, a to z 93 na 100 %. V reaktorech obsahujících žížaly (R3 a R4) byla účinnost 100 %. V R2 (16ks žížal) byla účinnost $97,6 \pm 3,67$ % a v reaktoru bez žížal $92,7 \pm 10,11$ %. Obecně byl triklosan v první sérii experimentu nejlépe odstraňovanou látkou. Vzhledem k velice dobrým výsledkům první série, je triklosan jedinou látkou v experimentu, kde snížení průtoku syntetického roztoku obsahující MP, tedy pokles zatížení systému, již nevedl k další optimalizaci systému.

Jako nejefektivnější se v druhé sérii ukázaly reaktory R3 a R4, tedy reaktor bez žížal a

s 200 ks žížal. Jejich účinnost přesáhla 99 % a mikrobiální aktivita a aktivita žížal se tak dá považovat za mechanismus vedoucí k navýšení účinnosti z 95 % na zmíněnou hodnotu, takové účinnosti totiž bylo dosaženo v reaktoru se sterilizovaným vermikompostem (R2).

6.1.8 Sterilizovaný vermikompost

V rámci druhé série experimentu byl R2 vyplněn sterilizovaným vermikompostem. Z výsledků vyplývá, že účinnost tohoto reaktoru na odstraňování některých látek byla ve srovnání s dalšími testovanými reaktory nejvyšší. Látky, které byly tímto reaktorem odstraněny neefektivněji byly bisfenol A, karbamazepin, hydrochlorothiazid a sulfapyridin.

Sterilizace by měla vyloučit průběh veškerých biochemických procesů, za eliminaci mikropolutantů by tak měly být odpovědné výhradně fyzikálně-chemické procesy. Potřeba je ale vzít v úvahu, že sterilizace může mít vliv na zvýšení efektu fyzikálně-chemických procesů na odstranění sledovaných mikropolutantů (například zvýšení intenzity sorpce v důsledku zvýšení specifického povrchu filtračního materiálu či zvýšení množství aktivních skupin pro chemisorpci vyvolané termickou či chemickou úpravou použitého vermikompostu (Švehla et al. 2023).

6.2 Podmínky v testovaných reaktorech v druhé sérii

6.2.1 Kyslík

kyslík se podílí na téměř všech chemických a biologických procesech ve vodních útvarech. Koncentrace rozpuštěného kyslíku nižší než 5 mg/l mohou nepříznivě ovlivnit fungování a přežití biologických společenstev a koncentrace nižší než 2 mg/l jsou již pro tato společenstva kritické (Chapman & Kimstach 1992). Ve vstupním roztoku se koncentrace rozpuštěného kyslíku pohybovaly průměrně okolo 5,5 mg/l.

V druhé sérii experimentu se za aerobní dají považovat podmínky v R2, kde se hodnoty kyslíku průměrně pohybovaly na 4,6 mg/l. V R3 byly příznivé aerobní podmínky zaznamenávány do 51 dne. následně začaly koncentrace rozpuštěného kyslíku klesat až do konce experimentu, přičemž nejnižší hodnoty byl dosaženo 72. den experimentu (2,88 mg/l). Takto nízká hodnota se už podle Chapman & Kimstach blíží kritické hranici (1992). Důvodem poklesu koncentrace kyslíku v R3 mohlo být přechodné ucpání filtračního systému vlivem kterého došlo k zamokření reaktoru. Toto ucpání bylo častým problémem při analytických měřeních a je také důvodem absence hodnoty z 65. dne. Z výsledků nevyplývá, že by se technické problémy se zamokřením reaktoru projevil na eliminaci MP.

Hodnoty rozpuštěného kyslíku v R4 byly do 31 dne experimentu nejnižší ze všech testovaných reaktorů a opakovaně klesly k hranici 2 mg/l. 44. den experimentu došlo k nárůstu koncentrace kyslíku. Teoreticky mohla za tímto nárůstem stát aktivita žížal, která zajistila vyšší koncentraci kyslíku ve filtrační vrstvě, díky vytvářením chodbiček ve filtračním médiu (Jiang et al. 2015; Samal et al. 2017).

6.2.2 pH

Z grafu 16 v kapitole 5.3.5 je zjevné, že na výstupu ze všech reaktorů v druhé sérii došlo ke snížení pH o přibližně jednu jednotku oproti vstupní hodnotě. Vzhledem k tomu, že tento trend byl zaznamenán v rámci všech reaktorů byl za snížení pH odpovědný samotný vermikompost. Schopnost vermikompostu snižovat pH je známá, například po jeho aplikaci na půdu, kde se v důsledku jeho rozkladu uvolňuje mnoho organických kyselin, které pH snižují. Také se uvolňuje oxid uhličitý, který ve vodném prostředí vytváří kyselinu uhličitou (Al-Maamori et al. 2023). Průměrná hodnota pH ve vstupním roztoku byla 7,6, v přefiltrované vodě z R3 a R4 byly průměrné hodnoty pH 6,4 a z R2 6,7. Jako vhodné pH pro aktivitu žížal a mikroorganismů je uváděno 5,5–8,5, za optimální je však považováno pH okolo neutrálního bodu (Yadav & Garg 2011). Na základě výsledků lze podmínky v reaktoru pro mikroorganismy a žížaly považovat za vhodné.

6.2.3 Chemická spotřeba kyslíku

CHSK_{Cr} je jeden z nejvýznamnějších posuzovaných parametrů z hlediska kvality OV. Průměrná CHSK městských odpadních vod bývá 300 až 800 mg/l (Groda et al. 2007). Z grafu 17 v kapitole 5.3.6 věnované vývoji CHSK ve všech reaktorech v druhé sérii je patrné, že nejvyšší a nejméně stabilní hodnoty byly zaznamenány na odtoku z R4. Důvodem vyšších hodnot CHSK_{Cr} v přefiltrované vodě z R4 oproti jiným testovaným reaktorům mohla být aktivita žížal. Žížaly ve filtračním médiu působí fyzikálními procesy jako je rozměňování, vrtání a míchání (Jiang et al. 2015). Během těchto procesů může docházet k uvolňování organických látek do výstupní přefiltrované vody a tím k navýšení hodnoty CHSK_{Cr}.

Na výstupu z R4 byly průměrné hodnoty CHSK_{Cr} 552 mg/l, nejvyšší hodnoty bylo dosaženo 44. den experimentu (1000 mg/l) a nejnižší 31. den (113 mg/l). Na výstupu z R3 byly průměrné hodnoty CHSK_{Cr} 203 mg/l, nejvyšší hodnoty bylo dosaženo 1. den experimentu (340 mg/l) a nejnižší 58. den (146 mg/l). V přefiltrované vodě z R2 byly průměrné hodnoty CHSK_{Cr} 280 mg/l nejvyšší hodnoty bylo dosaženo 1. den experimentu 932 mg/l a nejnižší 65. den 124 mg/l. Emisní standard pro CHSK_{Cr} na výstupu i pro nejmenší ČOV tedy EO <500 je 220 mg/l. S narůstající velikostí čistírny se hodnoty zpřísňují až na ČOV s EO > 100000, kde je emisní standard pro CHSK_{Cr} 125 mg/l (Nařízení vlády č. 401/2015 Sb). Z výsledků vyplývá, že ani jeden z testovaných reaktorů by legislativně daným limitům nevyhověl.

7 Závěr

- Bylo potvrzeno, že filtrace syntetického roztoku obsahujícího vybrané mikropolutanty přes vrstvu vermikompostu vede do jisté míry k eliminaci všech sledovaných mikropolutantů.
- Bylo potvrzeno, že optimalizace podmínek v podobě snížení průtočné rychlosti syntetického roztoku obsahujícího mikropolutanty na přibližně čtvrtinu, vede k efektivnější eliminaci většiny sledovaných mikropolutantů.
- U žádného z testovaných mikropolutantů nebyl jako hlavní mechanismus jeho odstranění shledána aktivita žížal nebo mikroorganismů. Naopak například u bisfenolu A nebo sulfapyridinu v první sérii či karbamazepinu v druhé sérii, byly v reaktorech s žížalami jasně viditelné nižší účinnosti v eliminaci těchto mikropolutantů.
- Sorpce byla prokázána jako podstatný mechanismus pro všechny testované mikropolutanty. Pro některé mikropolutanty byla patrná klesající tendence v čase, která mohla být způsobena vyčerpáním sorpční kapacity. Šlo o hydrochlorthiazid, karbamazepin a diklofenak v první sérii experimentu a hydrochlorthiazid a karbamazepin v sérii druhé.
- Jako efektivní se metoda filtrace přes vrstvu vermikompostu ukázala pro tyto mikropolutanty (nejvyšší dosažená hodnota eliminace): triklosan (100 %), ibuprofen (100 %) a bisphenol A (100 %). Po snížení zatížení, respektive po snížení průtočné rychlosti syntetického roztoku obsahujícího mikropolutanty, bylo vysoké účinnosti eliminace dosaženo také u sulfapyridinu (97 %) a diklofenaku (91 %).
- I po optimalizaci podmínek se metoda filtrace přes vrstvu vermikompostu ukázala jako méně efektivní pro hydrochlorthiazid (43 %) a karbamazepin (67 %), pro tyto látky je tedy nutné využít jinou metodu čištění či zkombinovat testovanou metodu s jinou.
- Vzhledem k tomu, že testovaná metoda nebyla účinná pro všechny sledované mikropolutanty, nelze ji doporučit pro čištění odpadní vody s rozmanitostí látek. Dále byl vlivem aktivity žížal zhoršen sledovaný parametr $CHSK_{Cr}$, kde nebyly splněny přípustné limity. Metodu filtrace odpadní vody přes vrstvu vermikompostu by bylo možno využít pro předčištění farmaceutických vod, za účelem odstranění polutantů, u kterých se předpokládá vysoká účinnost eliminace.

8 Literatura

- Achilleos A, Hapeshi E, Xekoukoulotakis NP, Mantzavinos D, Fatta-Kassinou D. 2010. UV-A and solar photodegradation of ibuprofen and carbamazepine catalyzed by TiO₂. *Separation Science and Technology* **45**:1564–1570.
- Adawiyah Mansor N, Soo Tay K. 2020. Potential toxic effects of chlorination and UV/chlorination in the treatment of hydrochlorothiazide in the water. *Science of The Total Environment* **714**:2-6.
- Aiello AE, Larson EL, Levy SB. 2017. Antibacterial Soap Use: Efficacy and Risks. *Clinical Infectious Diseases* **45**:137-145.
- Aira M, Domínguez J. 2009. Microbial and nutrient stabilization of two animal manures after the transit through the gut of the earthworm *Eisenia fetida*. *Journal of Hazardous Materials* **161**:1234–1238.
- Aira M, Sampedro L, Monroy F, Domínguez J. 2008. Detritivorous earthworms directly modify the structure, thus altering the functioning of a microdecomposer food web. *Soil Biology and Biochemistry* **40**: 2511-2516.
- Aksu Z. 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry* **40**:997–1026.
- Al-Asheh S, Bagher M, Adian A. 2021. Membrane bioreactor for wastewater treatment: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* **4**:2-13.
- Ali U, Sajid N, Khalid A, Riaz L, Muaz Rabbani M, Hussain Syed J, Naseem Malik R. 2015. A Review on Vermicomposting of Organic Wastes. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **34**:1050-1062.
- Al-Maamori HA, Salman AD, Al-Budeiri M, Al-Shami YAO, Al-shaabani EM. 2023. Effect of Vermicompost Production on some Soil Properties and Nutrients in Plants. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* **1214**:1-7.
- Al-Rajab AJ, Sabourin L, Lapen DR, Topp E. 2010. The non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac is readily biodegradable in agricultural soils. *Science of the Total Environment*. **409**:78-82.
- Alvares ABC, Diaper C, Parsons SA. 2001. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - a review. *Environmental Technology (United Kingdom)* **22**:409–427.
- Amaral TC, Glanzmann N, da Silva AD, Pereira G de M, Corbi PP, Canales CSC, Pavan FR, Oliveira KAD, Cuin A. 2024. Synthesis, spectroscopic and structural characterizations and in vitro antimycobacterial activity of silver (I) complexes with sulfapyridine (SPY) and sulfamerazine (SM). *Journal of Molecular Structure* **1300**:1-7.

- Amézqueta S, Subirats X, Fuguet E, Roses M, Rafols C. 2020. Octanol-Water Partition Constant pages 183–208 in C. Poole editor. *Liquid-Phase Extraction. Handbooks in Separation Science*.
- Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* **53**:51–59.
- Andreozzi R, Raffaele M, eus Nicklas P. 2002. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* **50**:1319-1330.
- AstraZeneca. 2023. Environmental Risk Assessment Data Hydrochlorothiazide. Available from www.fass.se: (accessed February 25, 2024).
- AWC.2023. Advanced oxidation processes. American Water Chemicals. Available from <https://www.membranechemicals.com/water-treatment/advanced-oxidation-plants/> (accessed September 7, 2023).
- Aymerich I et al. 2016. Attenuation of pharmaceuticals and their transformation products in a wastewater treatment plant and its receiving river ecosystem. *Water Research* **100**:126–136.
- Azizi S, Valipour A, Sithebe T, Egeghy PP, Fanucchi M. 2013. Evaluation of Different Wastewater Treatment Processes and Development of a Modified Attached Growth Bioreactor as a Decentralized Approach for Small Communities. *The Scientific World Journal* **2013** 1-6.
- Barwal A, Chaudhary R. 2014. To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: A review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* **13**:285–299.
- Belete B, Desye B, Ambelu A, Yenew C. 2023. Micropollutant Removal Efficiency of Advanced Wastewater Treatment Plants: A Systematic Review. *Environmental Health Insights* **17**:1-10
- Bendz D, Paxéus NA, Ginn TR, Loge FJ. 2005. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials* **122**:195–204.
- Bolong N, Ismail AF, Salim MR, Matsuura T. 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* **239**:229–246.
- Boreen AL, Arnold WA, McNeill K. 2003. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review. *Aquatic Sciences* **65**:320–341.
- Brausch JM, Rand GM. 2010. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere* **82**:1518-1532.
- Brigante M, DellaGreca M, Previtiera L, Rubino M, Temussi F. 2005. Degradation of hydrochlorothiazide in water. *Environmental Chemistry Letters* **2**:195–198.

- Brose DA, Kumar K, Liao A, Hundal LS, Tian G, Cox A, Zhang H, Podczewinski EW. 2019. A reduction in triclosan and triclocarban in water resource recovery facilities' influent, effluent, and biosolids following the U.S. Food and Drug Administration's proposed rulemaking on antibacterial products. *Water Environment Research* **91**:715–721.
- Budi Kurniawan S, Rozaimah Sheikh Abdullah S, Fauzul Imron M, Sakinah Mohd Said N, Ismail I, Abu Hasan H, Razi Othman A, Fitri Purwanti I. 2020. challenges and opportunities of bio-coagulant/biofloculant application for drinking water and wastewater treatment and its potential for sludge recovery **17**: 2-24.
- Capodaglio AG, Bojanowska-Czajka A, Trojanowicz M. 2018. Comparison of different advanced degradation processes for the removal of the pharmaceutical compounds diclofenac and carbamazepine from liquid solutions. *Environmental Science and Pollution Research* **25**: 27704-27723.
- Carosia MF, Yukio Okada D, Sakamoto IK, Luiz Silva E, Bernadete M, Varesche A. 2014. Microbial characterization and degradation of linear alkylbenzene sulfonate in an anaerobic reactor treating wastewater containing soap powder. *Bioresource technology* **167**:316-323.
- Chapman D, Kimstach V. 1992. Selection of Water Quality Variables. Ppages 86-87 in Chapman D, editor. *Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring - Second Edition*. Great Britain, Cambridge.
- Chaukura N. 2021. Performance intensification of the coagulation process in drinking water treatment. *Water SA* **47**:154–161.
- Chen M, Yi Q, Hong J, Zhang L, Lin K, Yuan D. 2015. Simultaneous Determination of 32 Antibiotics and 12 Pesticides in Sediment Using Ultrasonic-assisted Extraction and High 2 Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry. *The Royal Society of Chemistry* **7**:20-41.
- Chen Y, Ba L, He Y, Yi X. 2022. Removal Efficiency of Sulfapyridine from Contaminated Surface Water by Carboxylated Graphene Oxide Blended PVDF Composite Ultrafiltration Membrane with Activated Carbon. *Polymers* **14**:1-15.
- Chianese A, Palma L Di, Petrucci E, Stoller M, Miguel J, Pulido O, Sacco O. 2016. Optimized Design of Wastewater Stream Treatment Processes by Membrane Technologies. *Chemical Engineering Transactions* **47**:391-396.
- Chiou CT, Freed VH, Schmedding DW, Kohnert RL. 1977. Partition Coefficient and Bioaccumulation of Selected Organic Chemicals. *Environmental Science and Technology* **11**:475-478.
- Švehla P, Míchal P, Gramblíčková K, Hanč A, Grasserová A, Cajtham T, 2023. Posuzování účinnosti odstranění mikropolutantů z odpadních vod zpracovaných metodou založenou na filtraci přes vrstvu vermikompostu. Ministerstvo zemědělství ČR. Česká republika. MZE 63967/2023-13123.

- Clause J, Barot S, Richard B, Decaëns T, Forey E. 2014. The interactions between soil type and earthworm species determine the properties of earthworm casts. *Applied Soil Ecology* **83**:149–158.
- Cleuvers M. 2002. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology letters* **142**:185-194.
- Coogan MA, Edziyie RE, Point TW La, Venables BJ. 2007. Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyl-triclosan in a North Texas wastewater treatment plant receiving stream *Chemosphere* **67**:1911-1918.
- Costanzo SD, Murby J, Bates J. 2005. Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Marine Pollution Bulletin* **51**: 218-223.
- Dann AB, Hontela A. 2011. Triclosan: environmental exposure, toxicity and mechanisms of action. *Journal of Applied Toxicology* **31**: 285-311.
- Daughton CG, Ruhoy IS. 2009. Environmental footprint of pharmaceuticals: The significance of factors beyond direct excretion to sewers. *Environmental Toxicology and Chemistry* **28**:2495-2521.
- Demirbas A, Edris G, Alalayah WM. 2017. Sludge production from municipal wastewater treatment in sewage treatment plant. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* **39**:999–1006.
- Deng L, Guo W, Hao Ngo H, Zhang J, Liang S, Xia S, Zhang Z, Li J. 2014. A comparison study on membrane fouling in a sponge-submerged membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor. *Bioresource Technology* **165**: 69-74.
- Diamanti-Kandarakis E, Bourguignon J-P, Giudice LC, Hauser R, Prins GS, Soto AM, Zoeller RT, Gore AC. 2009. Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocrine reviews* **30**: 293-342.
- Dondoni A, Merino P. 1996. 3.06 - Thiazoles. Pages 373–474 in Katritzky AR, Rees CW, Scriven EF V, editors. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*. Pergamon.
- Dvoržáková M. Potravinářská komora České republiky, Česká technologická platforma pro potraviny. 2020. Fakta o pesticidech, aneb, co o nich asi nevíte. Praha.
- Ebele AJ, Abou-Elwafa Abdallah M, Harrad S. 2017. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging contaminants* **3**:1-16.
- EC.EUROPA.EU. 2023. Agroenvironmentální ukazatel - spotřeba pesticidů. Eurostat statistics Explained. Available from https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Agri-environmental_indicator_-_consumption_of_pesticides#Data_sources (accessed February 1, 2024).

- ECHA. 2023. O perzistentních organických znečišťujících látkách. European chemicals agency. Helsinki, Finland Available from <https://echa.europa.eu/cs/understanding-pops> (accessed August 19, 2023).
- ECHA. 2023. Endokrinní disruptory. European chemicals agency. Helsinki, Finland Available from <https://echa.europa.eu/cs/hot-topics/endocrine-disruptors> (accessed August 7, 2023).
- EDQM.2023. Sulfapyridine Bezpečnostní List podle nařízení REACH (ES) 1907/2006 ve znění nařízení (EU) 2020/878. European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare. Available from https://sds.edqm.eu/pdf/SDS/EDQM_201700489_2.0_SDS_CS.pdf?ref=1708024230 (accessed February, 2024).
- El-Sheekh MM, Ibrahim HAH, Amer MS, Ali EM. 2021. Wastewater treatment by membrane bioreactor as potent and advanced technology. Pages 45–72 in Shah M, Rodriguez-Couto S, editors. membrane-based hybrid processes for wastewater treatment. Elsevier.
- Ezugbe EO, Rathilal S. 2020. membranes Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes* **10**: 2-20.
- Falá P, Longrée P, La Cour Jansen J, Siegrist H, Hollender J, Joss A. 2013. Micropollutant removal by attached and suspended growth in a hybrid biofilm-activated sludge process. *Water Research* **47**: 4498-4506.
- Fent K, Weston AA, Caminada D. 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* **76**:122–159.
- Ferreira ML. 2022. Fate of Organic Micropollutants in Activated Sludge Systems Work package 1 report TKI Belissima. Available from www.kwrwater.nl (accessed February 4, 2024).
- Figueiredo Neves T, Kushima Assano P, Rodrigues Sabino L, Bardelin Nunes W, Prediger P. 2020. Influence of Adsorbent/Adsorbate Interactions on the Removal of Cationic Surfactants from Water by Graphene Oxide. *Water, Air, & Soil Pollution* **231**:1-22.
- Foller J. 2018. Třetí stupeň čištění. Je možné snadné řešení? *Vodní hospodářství* **68**:4-7.
- Garg VK, Suthar S, Yadav A. 2011. Management of food industry waste employing vermicomposting technology. *Bioresource technology* **126**:437-443.
- Geueke B. 2013. Dossier-Bisphenol A. *Food Packaging Forum* 1-5.
- Ghaedi M, Nejati Biyareh M, Kokhdan SN, Shamsaldini S, Sahraei R, Daneshfar A, Shahriyar S. 2012. Comparison of the efficiency of palladium and silver nanoparticles loaded on activated carbon and zinc oxide nanorods loaded on activated carbon as new adsorbents for removal of Congo red from aqueous solution: Kinetic and isotherm study. *Materials Science and Engineering* **32**:725-734.

- Gramblíčková K. 2023. Filtrace odpadní vody přes vrstvu vermikompostu za účelem odstranění mikropolutantů. [Diplomová práce]. Česká zemědělská univerzita v Praze. Praha.
- 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. Ministerstvo zemědělství ČR. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně. Brno.
- Hand P. 1988. Earthworm Biotechnology (Vermicomposting). Resources and Applications of Biotechnology Pages 49–58 In Greenshields, R. editor. Palgrave Macmillan, London.
- Hoekstra EJ, Simoneau C. 2013. Release of Bisphenol A from Polycarbonate-A Review. Critical Reviews in Food Science and Nutrition **53**:386–402.
- Holoubek I, Kočan A, Holoubková I, Kohoutek J. 2001. Persistentní organické polutanty (POPs). Planeta **9**:1–14.
- Horáková M. 2003. Analytika vody, 2. vydání. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha.
- Ikehata K, El-Din MG, Snyder SA. 2008. Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater. Ozone: Science and Engineering **30**:21–26.
- Ingerslev F, Halling-Sorensen B. 2000. Biodegradability properties of sulfonamides in activated sludge. Environmental Toxicology and Chemistry **19**:2467–2473.
- Isac-García J, Dobado JA, Calvo-Flores FG, Martínez-García H. 2015. Experimental Organic Chemistry: Laboratory Manual. Page 146 in Laboratory Manual.
- Jalal N, Surendranath AR, Pathak JL, Yu S, Chung CY. 2017. Bisphenol A (BPA) the mighty and the mutagenic. Toxicology reports **5**:76-84.
- Jelic A, Cruz-Morató C, Marco-Urrea E, Sarrà M, Perez S, Vicent T, Petrovi M, Barcelo D. 2011. Degradation of carbamazepine by *Trametes versicolor* in an air pulsed fluidized bed bioreactor and identification of intermediates. Water research, **46**: 955-964.
- Ji J, Shi C, Xu L, Zhang K, Zhang Y, Li C, Lichtfouse E. 2022. Degradation of sulfapyridine antibiotics by chlorination in a pilot-scale water distribution system: kinetics, THMs, and DFT. Environmental Science: Water Research & Technology **8**: 2207-2215.
- Jiang L, Liu Y, Hu X, Zeng G, Wang H, Zhou L, Tan X, Huang B, Liu S, Liu S. 2015. The use of microbial-earthworm ecofilters for wastewater treatment with special attention to influencing factors in performance. Bioresource Technology **200**: 999-1007.
- Jjemba PK. 2006. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. Ecotoxicology and Environmental Safety **63**:113–130.

- John J, Ramesh K, Chellam PV. 2022. Metal-organic frameworks (MOFs) as a catalyst for advanced oxidation processes-Micropollutant removal. Pages 155-147 in Giannakoudakis D, Meili L, Anastopoulos L, editors. *Advanced Materials for Sustainable Environmental Remediation. Terrestrial and Aquatic Environments*.
- Joss A, Keller E, Alder AC, Göbelgoebel A, Mcardell CS, Ternes T, Siegrist H. 2005. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* **39**:3139–3152.
- Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ. 2008. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research* **43**:363–380.
- Kim MK, Zoh KD. 2016. Occurrence and Removals of Micropollutants in Water Environment. *Korean Society of Environmental Engineering* **21**: 319-332.
- Kim SA, Moon H, Lee K, Rhee MS. 2015. Bactericidal effects of triclosan in soap both in vitro and in vivo. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* **70**:3345-3352.
- Kiuru HJ, Oy AA. 1990. Tertiary Waste Water Treatment with Flotation Filters. *Water Science and Technology* **22**:139–144.
- Köck-Schulmeyer M, Villagrasa M, López De Alda M, Céspedes-Sánchez R, Ventura F, Barceló D. 2013. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Science of the Total Environment* **458**:466-476.
- Koohestanian A, Hosseini M, Chaleshtari ZA, Hosseini M, Koohestanian A, Abbasian Z. 2008. The Separation Method for Removing of Colloidal Particles from Raw Water. *J. Agric. & Environ. Sci* **4**:266–273.
- Koumaki E, Mamais D, Noutsopoulos C. 2017. Environmental fate of non-steroidal anti-inflammatory drugs in river water/sediment systems. *Journal of Hazardous Materials* **323**:233–241.
- Krantzberg G, Hartley P. 2018. Feasible policy development and implementation for the destruction of endocrine disruptors in wastewater. *Science of the Total Environment* **631**:246-251.
- Kumar A, Priya, Khatri G, Swed S, Hasan MM. 2022. Hydrochlorothiazide: A savior to the heart or a foe to the skin? *Annals of Medicine and Surgery* **79**.
- Larsson DGJ, De Pedro C, Paxeus N. 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials* **148**:751-755.
- Le-Clech P, Jefferson B, Judd SJ. 2005. A comparison of submerged and sidestream tubular membrane bioreactor configurations. *Desalination* **173**:113-122.

- Lishman L, Smyth SA, Sarafin K, Kleywegt S, Toito J, Peart T, Lee B, Servos M, Beland M, Seto P. 2006. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Science of the Total Environment* **367**:544–558.
- Liu N, Lei Z-D, Wang T, Wang J-J, Zhang X-D, Xu G, Tang L. 2016. Radiolysis of carbamazepine aqueous solution using electron beam irradiation combining with hydrogen peroxide: Efficiency and mechanism. *Chemical Engineering Journal* **295**:484-493.
- Löffler D, Römbke J, Meller M, Ternes TA. 2005. Environmental Fate of Pharmaceuticals in Water/Sediment Systems. *Environmental Science and Technology* **39**:5209–5218.
- Luis Martinez J. 2009. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environmental pollution* **157**:2893-2902.
- Luo Y, Guo W, Hao Ngo H, Duc Nghiem L, Hai I, Zhang J, Liang S, Wang XC. 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the total environment* **473**:619-641.
- Ma XY, Dong K, Tang L, Wang Y, Wang XC, Hao Ngo H, Chen R, Wang N. 2020. Investigation and assessment of micropollutants and associated biological effects in wastewater treatment processes. *Journal of Environmental Sciences* **94**:119–127.
- Madan S, Madan R, Hussain A. 2022. Advancement in biological wastewater treatment using hybrid moving bed biofilm reactor (MBBR): a review Need for a hybrid system. *Applied Water Science* **12**:141.
- Marczewski AW, Seczkowska M, Deryło-Marczewska A, Blachnio M. 2016. Adsorption equilibrium and kinetics of selected phenoxyacid pesticides on activated carbon: effect of temperature. *Adsorption* **22**:777–790.
- Martínez SB, Pérez-Parra J, Suay R. 2011. Use of Ozone in Wastewater Treatment to Produce Water Suitable for Irrigation. *Water Resources Management* **25**:2109–2124.
- McAvoy DC, Schatowitz B, Jacob M, Hauk A, Eckhoff WS. 2002. Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. *Environmental Toxicology and Chemistry* **21**:1323–1329.
- Mecha AC, Onyango MS, Ochieng A, Momba MNB. 2016. Impact of ozonation in removing organic micro-pollutants in primary and secondary municipal wastewater: effect of process parameters. *Water Science and Technology* **74**:756-765.
- Melin T, Jefferson B, Bixio D, Thoeye C, De Wilde W, De Koning J, van der Graaf J, Wintgens T. 2006. Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination* **187**:271–282.

- Michałowicz J. 2014. Bisphenol A – Sources, toxicity and biotransformation. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **37**:738–758.
- Mimeault C, Woodhouse AJ, Miao X-S, Metcalfe CD, Moon TW, Trudeau VL. 2005. The human lipid regulator, gemfibrozil bioconcentrates and reduces testosterone in the goldfish, *Carassius auratus*. *Aquatic Toxicology* **73**:44–54.
- Moreno V, Adnane A, Salghi R, Zougagh M, Ríos Á. 2018. Nanostructured hybrid surface enhancement Raman scattering substrate for the rapid determination of sulfapyridine in milk samples. *Talanta* **194**:357-362.
- Mulder M. 1996. Basic Principles of Membrane Technology. Pages 1-18 in Mulder M, editor. Kluwer Academic Publishers. Enschede, The Netherlands.
- MŽP. 2023. Kaly z čistíren odpadních vod. Ministerstvo životního prostředí. Praha. Available from https://www.mzp.cz/cz/kaly_cistiren_odpadnich_vod (accessed January 27, 2024).
- Nabizadeh R, Naddafi K, Mesdaghinia A, Nafez AH. 2008. Feasibility study of organic matter and Ammonium removal using loofa sponge as a supporting medium in an aerated submerged fixed-film reactor (ASFFR). *Electronic Journal of Biotechnology* **11**:6–7.
- Nařízení Vlády České republiky. 2015. Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Příloha č. 1 k nařízení vlády č. 401/2015 Sb. Česká republika.
- Nicolaou M, Hadjivassilis I. 1992. Treatment of wastewater from the textile industry. *Wat. Sci. Tech* **25**:31–35.
- Nikolaou A, Meric S, Fatta D. 2007. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **387**:1225–1234.
- Novo A, André S, Viana P, Nunes OC, Manaia CM. 2013. Antibiotic resistance, antimicrobial residues and bacterial community composition in urban wastewater. *Water research* **47**: 1875-1887.
- Oaks JL et al. 2004. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 2004 427:6975 **427**:630–633.
- O'Connor N, Dargan PI, Jones AL. 2003. Hepatocellular damage from non-steroidal anti-inflammatory drugs. *QJM: An International Journal of Medicine* **96**:787–791.
- Ojajuni O, Saroj D, Cavalli G. 2015. Removal of organic micropollutants using membrane-assisted processes: a review of recent progress. *Environmental Technology Reviews* **4**:17–37.
- Ojha RB, Devkota D. 2014. Earthworms: 'Soil and Ecosystem Engineers'-a Review. *World Journal of Agricultural Research* **2**:257–260.

- Pandit P, Singha K, Maity S, Maiti S, Kane P. 2021. Treatment of textile wastewater by agricultural waste biomasses. Pages 137–156 in Muthu SS, editor. Sustainable Technologies for Textile Wastewater Treatments. Woodhead Publishing.
- Parrino F, Camera-Roda G, Loddo V, Augugliaro V, Palmisano L. 2015. Photocatalytic ozonation: Maximization of the reaction rate and control of undesired by-products. Applied Catalysis B: Environmental **178**:37–43.
- Peck AM. 2006. Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. Analytical and Bioanalytical Chemistry **386**:907–939.
- Pedraza Torres AM, Sanchez-Hernandez JC. 2023. Fate of Biological Contaminants During Recycling of Organic Wastes. Pages 297–357 in Huang K, Bhat SA, Cui G, editors. Bioconversion of hazardous organic wastes using invertebrates.
- Perencevich EN, Wong MT, Harris AD. 2001. National and regional assessment of the antibacterial soap market: A step toward determining the impact of prevalent antibacterial soaps. American Journal of Infection Control **29**:281–283.
- Pérez-Estrada LA, Maldonado MI, Gernjak W, Agüera A, Fernández-Alba AR, Ballesteros MM, Malato S. 2005. Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale Catalysis Today **101**: 219-226.
- Petrović M, Gonzalez S, Barceló D. 2003. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. TrAC Trends in Analytical Chemistry **22**:685–696.
- Pomiès M, Choubert J-M, Wisniewski C, Coquery M. 2012. Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: A review. Science of the Total Environment **443**:733-748.
- Prokop M. 2017. Přípravky na ochranu rostlin. Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský. Brno.
- Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. 2009. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. Water research **43**: 2419-2430.
- Ramnarain YI, Abdullah , Ansari A, Ori · Lydia. 2019. Vermicomposting of different organic materials using the epigeic earthworm Eisenia foetida. International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture **8**:23–36.
- Ratola N, Cincinelli A, Alves A, Katsoyiannis A. 2012. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. Journal of Hazardous Materials **239**:1–18.
- Ravanchi MT, Kaghazchi T, Kargari A. 2009. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. DES **235**:199–244.

- Reddersen K, Heberer T, Dünnbier U. 2002. Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground and drinking water. *Chemosphere* **49**:539–544.
- Renault F, Sancey B, Badot P-M, Crini G. 2008. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. *European Polymer Journal* **45**:1337–1348.
- Rizwan Azhar M, Arafat Y, Khiadani M, Wang S, Shao Z. 2020. Water-stable MOFs-based core-shell nanostructures for advanced oxidation towards environmental remediation. *Composites Part B* **192**:1359–8368.
- Rogowska J, Cieszyńska-Semenowicz M, Ratajczyk W, Wolska L. 2019. Micropollutants in treated wastewater. *Ambio* **49**:487-503.
- Samal K, Roshan Dash R, Bhunia P. 2017. Treatment of wastewater by vermifiltration integrated with macrophyte filter: A review. *Journal of environmental chemical engineering* **5**:2274-2289.
- Sangster J. 1997. Octanol-water partition coefficients. *Fundamentals and Physical Chemistry*.
- Scheytt T, Mersmann P, Lindstädt R, Heberer T. 2005. 1-Octanol/water partition coefficients of 5 pharmaceuticals from human medical care: Carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone. *Water, Air, and Soil Pollution* **165**:3–11.
- Sher F, Hanif K, Rafey A, Khalid U, Zafar A, Ameen M, Lima EC. 2021. Removal of micropollutants from municipal wastewater using different types of activated carbons. *Journal of Environmental Management* **278**:111302.
- Sim WJ, Lee JW, Oh JE. 2010. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. *Environmental Pollution* **158**:1938–1947.
- Sinha RK, Gokul AE, Ae B, Chaudhari U. 2008. Sewage treatment by vermifiltration with synchronous treatment of sludge by earthworms: a low-cost sustainable technology over conventional systems with potential for decentralization. *The environmentalist* **28**:409-420.
- Sinha RK, Herat S, Valani D, Chauhan K. 2010. Earthworms - The environmental engineers: Review of vermiculture technologies for environmental management and resource development. *International Journal of Global Environmental Issues* **10**:265–292.
- Šmidrkal J. 1999. Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické Listy* **93**:421–427. Praha.
- Sonune A, Ghate R. 2004. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination* **167**:55–63.
- Stuart M, Lapworth D, Crane E, Hart A. 2011. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment* **416**: 1-21.

- Stülten D, Zühlke S, Lamshöft M, Spiteller M. 2008. Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents. *Science of the Total Environment* **405**: 310-316.
- SÚKL.2020. Průzkum SÚKL: Množství nevyužitých léčiv roste, v domácnostech je zbytečně hromadíme. Státní ústav pro kontrolu léčiv. Available from <https://www.sukl.cz/sukl/pruzkum-sukl-mnozstvi-nevyuzitych-leciv-roste-v-domacnostech> (accessed March 22, 2024).
- Sui Q, Huang J, Deng S, Yu G, Fan Q. 2009. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water research* **44**: 417- 426.
- Sun J, Niu Y, Gao Q, Zhang J, Shao B. 2023. Determination of 26 bisphenols in dust by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Chinese Journal of Chromatography* **41**:417–425.
- Švehla P, Tlustoš P, Balík J. 2007. *Odpadní vody*. Vyd. 2., přeprac. Česká zemědělská univerzita, katedra agrochemie a výživy rostlin, Praha.
- SZU.2020. Bisfenoly: co je třeba vědět. Systém monitorování zdraví a životního prostředí, Centrum zdraví a životního prostředí Státní zdravotní ústav v Praze Available from <https://szu.cz/wp-content/uploads/2023/05/Bisfenoly.pdf> (accessed June 15, 2023).
- Taggart MA, Cuthbert R, Das D, Sashikumar C, Pain DJ, Green RE, Feltrer Y, Shultz S, Cunningham AA, Meharg AA. 2007. Diclofenac disposition in Indian cow and goat with reference to Gyps vulture population declines. *Environmental Pollution* **147**:60-65.
- Tang K, Ooi GTH, Litty K, Sundmark K, Kaarsholm KMS, Sund C, Kragelund C, Christensson M, Bester K, Andersen HR. 2017. Removal of pharmaceuticals in conventionally treated wastewater by a polishing moving bed biofilm reactor (MBBR) with intermittent feeding. *Bioresource Technology* **236**:77–86.
- Ternes T, Joss A, Siegrist H. 2004. Scrutinizing Pharmaceuticals and personal care products in Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology* **38**:392A - 399A.
- Tomar P, Suthar S. 2011. Urban wastewater treatment using vermi-biofiltration system. *Desalination* **282**:95-103.
- Tripathy D, Mishra A, Gupta A, Yadav A. 2017, March. Biodegradability of Laundry Detergent Surfactants. *International Journal of Advance Research and Innovation* **5**:130–136.
- Vambe M, Coopoosamy RM, Arthur G, Naidoo K. 2023. Potential role of vermicompost and its extracts in alleviating climatic impacts on crop production. *Journal of Agriculture and Food Research* **12**:1-6.
- Vandenberg LN, Maffini M V., Sonnenschein C, Rubin BS, Soto AM. 2009. Bisphenol-A and the Great Divide: A Review of Controversies in the Field of Endocrine Disruption. *Endocrine Reviews* **30**:75–95.

- Vernouillet G, Eullaffroy P, Lajeunesse A, Blaise C, Gagné F, Juneau P. 2010. Toxic effects and bioaccumulation of carbamazepine evaluated by biomarkers measured in organisms of different trophic levels. *Chemosphere* **80**:1062-1068.
- Wang H, Liu Z-H, Zhang J, Huang R-P, Yin H, Dang Z, Wu P-X, Liu Y. 2019. Insights into removal mechanisms of bisphenol A and its analogues in municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment* **692**:107–116.
- Weatherly LM, Gosse JA. 2017. Triclosan Exposure, Transformation, and Human Health Effects. *Journal of toxicology and human health effect. Journal of Toxicology and Environmental Health Part B*, **20**: 447-469.
- Weigel S, Berger U, Jensen E, Kallenborn R, Thoresen H, Hühnerfuss H. 2004. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere* **56**:583–592.
- Weston R, Lau P. 1999. Wastewater Technology Fact Sheet Ozone Disinfection. Environmental protection Agency. Washington, D.C.
- WHO.2023. Antimicrobial resistance. World Health Organization. Available from <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/antimicrobial-resistance> (accessed February 2, 2024).
- Wielog Orska E, Elliott CT, Danaher M, Chevallier O, Connolly L. 2014. Validation of an ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry method for detection and quantitation of 19 endocrine disruptors in milk. *Food control* **48**:48-55.
- Winkler M, Lawrence JR, Neu TR. 2001. Selective degradation of ibuprofen and clofibric acid in two model river biofilm systems. *Water Research* **35**:3197–3205.
- Wolff D, Helmholtz L, Castronovo S, Ghattas A-K, Ternes TA, Wick A. 2021. Micropollutant transformation and taxonomic composition in hybrid MBBR-A comparison of carrier-attached biofilm and suspended sludge. *Water Research* **202**:1-12.
- Xu P, Janex M-L, Savoye P, Cockx A, Lazarova V. 2002. Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. *Water Research* **36**:1043–1055.
- Yadav A, Garg VK. 2011. Industrial wastes and sludges management by vermicomposting. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **10**.243-276.
- Mert BK, Ozegin N, Dogan EC, Aydinler C. 2018. Wastewater and Water Quality. Chapter 5 in Yonar T, editor. *Efficient Removal Approach of Micropollutants in Wastewater Using Membrane Bioreactor*. InTech.
- Yu F, Li Y, Han S, Ma J. 2016. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere* **153**:365-385.

- Zeb A, Li S, Wu J, Lian J, Liu W, Sun Y. 2020. Insights into the mechanisms underlying the remediation potential of earthworms in contaminated soil: A critical review of research progress and prospects. *Science of The Total Environment* **740**:1-11.
- Zhang Y, Geißen S-U, Gal C. 2008. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* **73**:1151-1161.
- Zhang K, Yuan G, Werdich AA, Zhao Y. 2019. Ibuprofen and diclofenac impair the cardiovascular development of zebrafish (*Danio rerio*) at low concentrations. *Environmental Pollution* **258**:1-8.
- Zhao L, Wang Y, Yang J, Xing M, Li X, Yi D, Deng D. 2010. Earthworm-microorganism interactions: A strategy to stabilize domestic wastewater sludge. *Water Research* **44**:2572–2582.
- Zorita S, Mårtensson L, Mathiasson L. 2009. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of the total environment* **407**:2760-2770.