

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Fakulta rybářství a ochrany vod
Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Diplomová práce

Hodnocení vlivu vybraných čistíren komunálních
odpadních vod na kontaminaci vodního prostředí
mikropolutanty

Autor práce: Bc. Vít Okrouhlý

Vedoucí práce: prof. Ing. Tomáš Randák, Ph.D.

Konzultant: Ing. Helena Švecová, Ph.D.

Studijní program a obor: Zemědělská specializace, Rybářství a ochrana vod

Forma studia: Prezenční

Ročník: 3.

České Budějovice, 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury. Prohlašuji, že, v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění, souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě. Zveřejnění probíhá elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

18. května 2020

.....

Bc. Vít Okrouhlý

Poděkování

Rád bych touto cestou vyjádřil poděkování vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Tomáši Randákovi, Ph.D. za odborné vedení, podnětné a cenné rady, velkou trpělivost a obdivuhodnou ochotu při řešení problematiky této práce. Rovněž také děkuji Ing. Heleně Švecové, Ph.D. za vstřícnost, ochotu a pomoc při získání potřebných informací a podkladů.

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
Fakulta rybářství a ochrany vod
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Vít OKROUHLÝ**
Osobní číslo: **V17N006P**
Studijní program: **N4106 Zemědělská specializace**
Studijní obor: **Rybářství a ochrana vod**
Název tématu: **Hodnocení vlivu vybraných čistíren komunálních odpadních vod na kontaminaci vodního prostředí mikropolutanty**
Zadávací katedra: **Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický**

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

Cíl práce: Cílem práce je posoudit účinnost stávajících technologií vybraných čistíren odpadních vod (ČOV) z hlediska schopnosti odstranění širokého spektra sloučenin - zejména zbytků léčiv a prostředků osobní péče (Pharmaceuticals and personal care products - PPCP) z komunální odpadní vody a jejich vliv na recipienty - vodní toky do kterých jsou "vyčištěné" odpadní vody vypouštěny.

Student se nejprve seznámí s problematikou prostřednictvím zpracování literární rešerše. Následně se prakticky seznámí s postupy vzorkování vody a s principy pasivního vzorkování ve vodním prostředí včetně provozu ČOV, dále s principem úpravy vzorků a analýzy odebraných vzorků na obsah PPCP sloučenin. Hlavní náplní práce bude zpracování a vyhodnocení výsledků vzorkovací kampaně provedené na podzim 2017 na šesti vybraných čističkách vod (ČOV) na Moravě (ČOV v Brně, Ostravě, Kyjově, Vsetíně, Rožnově pod Radhoštěm a ve Valašském Meziříčí). Pomocí pasivních vzorkovačů POCIS byl vzorkován nátok a odtok na/z ČOV a také příslušný tok nad vyústěním přítoku z ČOV a pod ním, a to ve vzdálenosti, kdy se již dalo předpokládat promísení vody toku a přítoku z ČOV. Na stejných místech byly odebrány i vzorky vody. Celkem bylo získáno 24 extraktů ze vzorkovačů POCIS a 48 vzorků vody. Tyto vzorky budou dále analyzovány v Laboratoři environmentální chemie a biochemie FROV JU. Pro stanovení vybraných PPCP v odebraných vzorcích bude využita kapalinová chromatografie s tandemovou hmotnostní detekcí (LC/MS/MS). Sledováno bude cca 60 - 80 předem na základě dosavadních výsledků vytipovaných polutantů, které jsou ve významnějších koncentracích přítomny ve vodním prostředí ČR.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby (do 20 stran)**

Rozsah pracovní zprávy: **50-70 stran**

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Velíšek, J., Svobodová, Z., Blahová, J., Máchová, J., Stará, A., Dobšíková, R., Široká, Z., Modrá, H., Valentová, O., Randák, T., Štěpánová, S., Kocour Kroupová, H., Maršálek, P., Grabic, R., Zusková, E., Bartošková, M., Stancová, V., 2014. Vodní toxikologie pro rybáře. FROV JU, Vodňany, 600 s.
Kalač, P., Tříška, J., Kolář, L., Jírovcová, E., 2010. Chemie životního prostředí. JU v Českých Budějovicích, ZF, 171 s. ISBN 978-80-7394-232-8
Randák, T., Slavík, O., Kubečka, J., Adámek, Z., Horký, P., Turek, J., Vostradovský, J., Hladík, M., Peterka, J., Musil, J., Prchalová, M., Jůza, T., Kratochvíl, M., Boukal, D., Vašek, M., Andreji, J., Dvořák, P., Just, T., Blabolil, Říha, M., 2015. Rybářství ve volných vodách. 2. upravené vydání, FROV JU, Vodňany, 463 s.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Tomáš Randák, Ph.D.**

Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Konzultant diplomové práce: **Ing. Helena Švecová, Ph.D.**

Datum zadání diplomové práce: **5. ledna 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **3. května 2019**


prof. Ing. Pavel Kozák, Ph.D.
děkan

JIHOČESKÁ UNIVERZITA
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
FAKULTA RYBÁŘSTVÍ A OCHRANY VOD
Zař. L.S. II
370 25 Vodňany (2)


doc. Ing. Tomáš Randák, Ph.D.
ředitel

V Českých Budějovicích dne 24. ledna 2018

Obsah

1	Úvod	9
2	Cíl práce a hypotéza	10
2.1	Cíl práce:	10
2.2	Hypotéza:	10
3	Literární rešerše.....	11
3.1	Mikropolutanty.....	11
	PPCP (Pharmaceutical and personal care products; v češtině: Léčiva a výrobky pro osobní péči).....	11
	Současné analytické možnosti	12
	Legislativní rámec PPCPs.....	12
	Vstupy PPCPs do vodního prostředí.....	13
3.2	Toxicita PPCPs.....	13
	Endokrinní toxicita	14
	Vliv na chování vodních organismů	15
3.3	Odpadní vody	15
3.4	Konvenční biologické čistírny odpadních vod.....	16
	Primární čištění	16
	Sekundární čištění.....	17
	Eliminace mikropolutantů v sekundárním čištění	19
	Terciární čištění	23
3.5	Pokročilé metody terciárního čištění.....	23
	Chemická oxidace.....	24
	Ozonizace.....	24
	Fentonova reakce	25
	UV záření.....	25
	Chlorace	25
	Membránové procesy.....	26

Aktivované uhlí.....	27
Iontové procesy.....	28
3.6 Možnosti sledování výskytu mikropolutantů ve vodním prostředí.....	29
Pasivní vzorkování.....	29
SPMD – semi-permeable membrane device.....	30
POCIS – polar organic chemical integrative sampler.....	30
Bodové vzorky vody.....	31
4 Materiál a metodika.....	32
4.1 Sledované lokality.....	32
4.2 Bodové odběry vody.....	32
4.3 Pasivní vzorkování.....	32
Extrakce POCIS.....	33
4.4 Chemická analýza.....	34
4.5 Sledované látky.....	35
4.6 Výpočty.....	35
Zpracování primárních dat.....	35
Hodnocení účinnosti eliminace sledovaných látek v ČOV.....	37
Odhadovaný podíl odtoku z ČOV na celkovém průtoku recipientu.....	38
Hodnocení vlivu sledovaných ČOV na celkovou koncentraci sledovaných látek v recipientu.....	40
Výpočet závislosti finální celkové koncentrace sledovaných látek ve vodě na naředění výtoku z ČOV recipientem.....	40
5 Výsledky.....	42
5.1 Eliminace látek v ČOV.....	42
Účinnost odstranění sledovaných látek (RE).....	42
Koncentrace sum sledovaných látek v nátoku a odtoku z ČOV – voda.....	43
Koncentrace sum sledovaných látek v odtoku z ČOV – POCIS.....	44

5.2	Koncentrace a změny koncentrací sum sledovaných látek v recipientu – ve vodě a v POCIS	45
	Koncentrace sledovaných látek v recipientu nad a pod ČOV – voda.....	45
	Koncentrace sledovaných látek v recipientu nad a pod ČOV – POCIS	46
	Procentické změny koncentrací sledovaných látek v recipientu nad a pod ČOV – voda, POCIS	47
5.3	Závislost celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem.....	48
	Závislost celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu ve vodě na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem.....	48
	Závislost celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem – POCIS	49
5.4	Charakteristika analyzovaných vzorků z hlediska přítomnosti a podílu jednotlivých sledovaných sloučenin	50
	Nátok na ČOV – voda.....	50
	Odtok z ČOV – voda a POCIS	52
6	Diskuze.....	54
6.1	Vstup látek do ČOV.....	54
6.2	Eliminace sledovaných látek	55
6.3	Ovlivnění koncentrace sledovaných látek v recipientu vybranými ČOV.....	58
6.4	Látky s nejvyšším podílem koncentrací v analyzovaných vzorcích v ČOV	60
7	Závěr	64
8	Literatura	65
9	Seznam grafů, tabulek a obrázků.....	78
10	Přílohy.....	80
11	Abstrakt	101
12	Abstract.....	103

1 Úvod

Léčiva a výrobky pro osobní péči (PPCPs) jsou v posledních desetiletích považovány za látky kontaminující životní prostředí. Pro jejich plošné používání a špatné odstraňování v procesech čištění odpadních vod se PPCPs stávají spolu s jejich metabolity všudypřítomnými. Vyskytují se v povrchových vodách, podzemních vodách, pitné vodě a odpadních vodách. V dnešní době se oficiálně používá při výrobě léčiv více než 3 000 účinných látek. Navzdory nízkým koncentracím PPCPs v životním prostředí mohou mít jejich rezidua nepříznivé účinky na lidské zdraví, na vodní organismy, mohou podporovat vznik rezistence patogenních mikroorganismů vůči antibiotikům, ovlivňovat rozmnožování a chování exponovaných organismů atp. V prostředí nepůsobí přítomné látky jednotlivě, ale společně – v podstatě ve formě „koktejlu“.

Hlavními vstupy PPCPs do vodního prostředí jsou v našich podmínkách odtoky z čistíren komunálních odpadních vod (ČOV). ČOV jsou primárně konstruovány k odstranění organické hmoty a suspendovaných pevných látek, tak aby vypouštěné vody splňovaly standardy pro vypouštění odpadních vod. PPCPs však zatím v těchto standardech nejsou uvedeny

Určitou alternativou pro dočišťování odpadních vod z hlediska eliminace mikropolutantů včetně PPCPs mohou být pokročilé metody terciárního čištění odpadních vod např. na bázi ozonizace, UV záření, chlorace, membránové filtrace, filtrace pomocí aktivního uhlí apod. Využití těchto technologií je však velmi nákladné a jejich zavedení je reálné pouze v ČOV, které opravdu významně ovlivňují vodní prostředí recipientů, do kterých jsou zaústěny jejich odtoky „vyčištěné“ odpadní vody.

V této práci jsem se zabýval hodnocením účinnosti odstraňování vybraných PPCPs ve vybraných ČOV a sledoval jejich vliv na konkrétní recipienty „vyčištěných“ odpadních vod z hlediska přítomnosti a koncentrací sledovaných látek.

2 Cíl práce a hypotéza

2.1 Cíl práce:

Posoudit účinnost stávajících technologií vybraných čistíren odpadních vod (ČOV) z hlediska schopnosti odstranění širokého spektra sloučenin – zejména zbytků léčiv a prostředků osobní péče (Pharmaceuticals and personal care products – PPCP) z komunální odpadní vody a jejich vliv na recipienty – vodní toky do kterých jsou „vyčištěné“ odpadní vody vypouštěny.

2.2 Hypotéza:

Zásadním faktorem ovlivňujícím koncentraci cizorodých látek pod výtokem z ČOV, a tedy i potenciální vliv „koktejlu“ přítomných cizorodých látek na vodní organismy, je stupeň naředění vypouštěných vod recipientem, nikoli velikost obce (aglomerace), kapacita či úroveň stávajícího technologického vybavení ČOV.

3 Literární řešerše

3.1 Mikropolutanty

Během posledních desetiletí se výskyt mikropolutantů ve vodním prostředí stal celosvětovým problémem. Tyto znečišťující látky se skládají z rozsáhlého a neustále rozšiřujícího se souboru antropogenních i přírodních látek. Patří sem léčiva, výrobky osobní hygieny, steroidní hormony, průmyslové chemikálie, pesticidy a mnoho dalších sloučenin (Luo a kol., 2014). Mikropolutanty často vznikají i odbouráváním různých organických sloučenin, což může vést i ke vzniku perzistentních metabolitů (Sørensen a kol., 2007).

Tyto znečišťující látky jsou obvykle přítomny ve vodním prostředí v koncentracích od několika $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ do několika $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. „Nízká koncentrace“ a vysoká rozmanitost sloučenin komplikují příslušné postupy detekce a analýzy, ale také vytvářejí výzvy pro úpravy a čištění odpadních vod (Luo a kol., 2014).

PPCP (Pharmaceutical and personal care products; v češtině: Léčiva a výrobky pro osobní péči)

Pojem PPCP (Pharmaceutical and Personal Care Products) zavedli Daughton a Ternes (1999) pro část specifických mikropolutantů vypouštěných do povrchových vod. Mezi tyto látky řadíme farmaceutické látky, jako jsou například antibiotika, léky proti úzkosti, antiepileptika, antihypertenziva, antidiabetika apod. Dále do této skupiny látek patří výrobky osobní péče, kam jsou zařazeny baktericidy, syntetické vonné látky, UV filtry apod. (Kolpin a kol., 2002).

Mezi PPCPs patří tisíce substancí (Corcoran a kol., 2010), kterých je po celém světě každoročně vyprodukováno a spotřebováno více než sto tisíc tun (Kolpin a kol., 2002). Vlivem neustále rostoucí spotřeby těchto látek, způsobené stárnoucí populací, pokroky v léčbě chorob a rozšířením systému zdravotní péče, jejich přítomnost ve vodním prostředí neustále narůstá (Liu a Wong., 2013).

Bohužel od roku 1970 se většina evropských programů pro kontrolu znečišťování vody zaměřila především na konvenční prioritní znečišťující látky, jako jsou například PBT (perzistentní, bioakumulující toxické látky), existuje však mnohem širší škála dalších důležitých „nerozpoznaných“ nebo „vznikajících“ znečišťujících látek, které jsou běžně využívány v každodenních činnostech a jsou přítomny ve vodním prostředí (Ellis, 2006).

Současné analytické možnosti

Rychlý vývoj vysoce citlivých a automatizovaných analytických přístrojů v druhé polovině dvacátého století umožňuje nyní detekci mnoha látek, které byly v dřívějších dobách nezjistitelné. Současné analytické vybavení, jako je kapalinová chromatografie kombinovaná s hmotnostní spektrometrií (LC-MS), nebo tandemovou hmotnostní spektrometrií (LC-MS/MS) a plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC-MS) jsou schopny zjistit extrémně nízké koncentrace ($\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$) sloučenin v různých komplexech matic v kapalném a pevném stavu. Nyní je však velmi důležité přijmout rychlé a citlivé analytické protokoly, díky nimž bude možné souběžně kontrolovat, detekovat a kvantifikovat různorodý obsah analytů (Grabic a kol., 2012; Fedorova a kol., 2014).

Legislativní rámec PPCPs

V národní legislativě dosud nejsou uvedeny limitní koncentrace PPCPs (NV 401/2015 sb.). Seznam prioritních látek a nebezpečných prioritních látek v oblasti vodní politiky obsahuje 45 látek včetně mikropolutantů, nicméně PPCPs zde dosud nejsou zahrnuty. Rozšíření tohoto seznamu o farmaka Estradiol a Diclofenac nebylo schváleno (Wanner, 2017).

V Evropské unii se legislativním rámcem PPCPs zabývá především Vodní rámcová směrnice (VRS) (2000/60/ES), kde je strategie ochrany vod před znečištěním chemickými látkami vytyčena v článku 16 (VRS). Jako první bod této strategie byl schválen seznam prioritních látek (2008/105/ES), který identifikuje seznam látek nebo skupin látek, jejichž kontrola v povrchových vodách je prioritní v celé EU kvůli jejich rozsáhlému používání a jejich vysokým koncentracím v povrchových vodách EU (řeky, jezera, brakické a pobřežní vody). Tento seznam se reviduje každé 4 roky a podle následné potřeby je aktualizován dceřinými směrnici o normách environmentální politiky v oblasti vodní politiky (2008/105/ES, 2013/39/EU). Nicméně seznam prioritních látek 2008/105/ES neobsahuje PPCPs. Evropská unie vybraná PPCPs momentálně monitoruje za účelem stanovení vhodných opatření a snížení rizika, které tyto látky mohou představovat (Wanner, 2017). Mechanismus sledování nových látek znečišťujících vodní prostředí, pro něž jsou dostupné informace považovány za nedostatečné, upravuje článek 8b Směrnice o normách environmentální kvality 2013/39/EU (2013/39/EU). V roce 2015 byl vydán první seznam sledovaných látek určených pro monitorování v rámci celé EU. V roce 2018 se tento seznam aktualizoval a

nyní obsahuje 8 látek nebo skupin látek, o nichž se shromažďují informace. Z PPCPs jsou zde uvedeny makrolidová antibiotika, estrogenní (hormonální) farmaka a antibiotika Amoxicilline a Ciprofloxacine. Sledování výše uvedených látek není dosud právně závazné, nicméně data získaná v rámci této iniciativy budou využity k podpoře určení prioritních látek v budoucnosti (2018/840/EU).

Vstupy PPCPs do vodního prostředí

Jednou z hlavních cest, jak se mohou dostat PPCPs do životního prostředí jsou čistírny odpadních vod, které absencí pokročilých metod čištění jsou při odstraňování těchto látek v mnoha případech neúčinné (Michael a kol., 2013). Výtoky z ČOV jsou hlavním vstupem 70-80 % PPCPs přítomných ve vodním prostředí. Zbylých 20-30 % pochází z jiných vstupů znečištění, jako jsou například odpady z průmyslu nebo živočišné výroby, nesprávné nebo nezákonné odstranění nevyužitých a expirovaných léčiv (Fent a kol., 2006).

ČOV jsou ve většině případů posledními bariérami před tím, než znečišťující látky proniknou do vodního prostředí. Jsou určeny především k odstranění a kontrole řady parametrů. Mezi ně mohou patřit nerozpuštěné látky, organický uhlík, nutrienty a patogeny. Zatímco tyto parametry zde mohou být efektivně a důsledně eliminovány, odstraňování PPCPs je často nedostatečné (Bueno a kol., 2012).

3.2 Toxicita PPCPs

U PPCPs se nepředpokládá toxicita akutní, pravděpodobnější je toxicita chronická (Petrović a Barceló., 2007). Řada těchto látek je vysoce biologicky aktivních, což značí, že mají vliv na vodní organismy již při velmi nízkých koncentracích (Gunnarsson a kol., 2008). Některé studie již prokázaly jejich negativní účinky na vodní prostředí a na některé vodní druhy. Mezi tyto účinky patří narušení endokrinního systému, vliv na reprodukci (Kvarnryd a kol., 2011) a zásah do genové exprese po více generací (epigenetika) (Bhandari a kol., 2015). Riziková mohou být i antibiotika, neboť mohou přispět k rozvoji bakterií rezistentních vůči antibiotikům (Heuer a kol., 2009). Z pohledu toxického účinku je také důležitá rozmanitost sloučenin PPCPs, synergismus jejich metabolitů a interakce s jinými sloučeninami nebo jejich produkty rozkladu (Kumar a Xagorarakí, 2010).

Koncentrace a transformace PPCPs jsou ve vodním prostředí ovlivňovány biotransformací, fotolýzou, sorpcí, těkáním nebo disperzí (Gurr a Reinhard, 2006).

Za změny typu akumulace, ředění, komplexace a degradace odpovídá především klimatická, hydrologická, hydrogeologická a geochemická regionální specifická a dále také místní technologické podmínky pro úpravu, čištění a přepravu vod (Dickenson a kol., 2011).

K prokázání zkoumaného efektu PPCPs se v laboratorních podmínkách využívají testy akutní a chronické toxicity, které mohou díky různým chemickým vlastnostem a účinkům PPCPs vykazovat rozdílné účinky jednotlivých sloučenin na vodní organismy. Pro tyto testy toxicity se využívají necílové vodní organismy – například hroznatka velká (*Daphnia magna*) a pstruh duhový (*Oncorhynchus mykiss*). Limitujícími faktory v těchto laboratorních studiích jsou však především doba expozice, koncentrace sloučeniny, odezva organismu nebo přítomnost další chemické látky (Petrović a Barceló., 2007).

Endokrinní toxicita

Část farmak a chemikálií pro osobní péči (PPCPs) se řadí mezi endokrinní disruptory (Ebele a kol., 2017), což jsou přírodní nebo syntetické látky, které jsou schopny zasahovat již v minimálních koncentracích do rovnováhy normálních hormonálních funkcí živočichů (Tyler a kol., 1998; Vajda a kol., 2011). Mezi endokrinní disruptory patří steroidní léčiva, ale také různé chemikálie pro osobní péči (Musk xylol, Benzofenon-3, Galoxolide apod.) a nesteroidní léčiva (Diclofenac, Budenoside, Naproxen apod.). Endokrinní efekt těchto látek se navíc může zvyšovat vlivem různých synergických interakcí (Ebele a kol., 2017).

Mezi biologicky nejúčinnější endokrinní disruptory patří zejména steroidní léčiva, kterými jsou 17α -ethinylestradiol (EE2), 17β -estradiol (E2), Diethylstilbestrol (DES) apod. Tato léčiva jsou předepisována v humánní medicíně k léčbě hormonálních poruch, zejména pohlavních orgánů nebo jako orální antikoncepce. Největších koncentrací těchto látek je dosaženo na přítoku i na odtoku z ČOV, v čistírenských kalesích a v nižších koncentracích jsou detekovatelné v povrchových vodách (Kolpin a kol., 2002). Po průniku do vodního prostředí mohou tyto steroidní látky negativně ovlivňovat vodní organismy a v krajním případě mohou způsobit i feminizaci samců a vznik hermafroditismu (Hanselman a kol., 2003). Běžné technologie čištění odpadních vod do značné míry redukuje hladinu těchto látek, ale konečná koncentrace může snadno překročit koncentraci, při níž se předpokládá negativní efekt na organismy, a to zejména na ryby. V případě 17β -estradiolu byly známky feminizace pozorovány již při koncentracích nižších než $1 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ (Dorabawila a Gupta, 2005).

Vliv na chování vodních organismů

Dalším předmětem výzkumu je vliv tzv. psychoaktivních látek na vodní organismy. Do této skupiny látek se řadí například antidepresiva, analgetika, drogy apod. (Fedorova a kol., 2014). Produkce a spotřeba nových psychoaktivních látek stále rapidně vzrůstají (Goosdeel, 2016), čímž se zvyšuje potřeba efektivního hodnocení jejich toxicity a vlivu na chování organismů (Rihel a Ghosh, 2014). Tyto látky byly detekovány v různých složkách životního prostředí a byly nalezeny jak ve vodě, tak i v potravním řetězci (Fedorova a kol., 2014; Grabicová a kol., 2015; 2017). Negativní účinek těchto látek spočívá především v jejich schopnosti ovlivnit chování exponovaných organismů. Důsledkem působení psychoaktivních látek může být ztráta plachosti ryb a jejich snadnější dostupnost pro případné predátory (Bláha a kol., 2019).

3.3 Odpadní vody

Voda, jež byla použita například v domácnostech nebo při různých výrobních procesech a v důsledku toho bylo změněno její složení nebo teplota, se nazývá odpadní voda. Tato voda obvykle prochází procesem čištění v čistírnách odpadních vod (ČOV), kde se mění její parametry tak, aby co nejméně znečišťovala recipient (Kalač a kol., 2010) a zároveň splňovala emisní standardy dané nařízením vlády č. 401/2015 sb. Toto nařízení udává emisní standardy pro odpadní vody vypouštěné z komunálních ČOV, jako je BSK₅ (biochemická spotřeba kyslíku pětidenní s potlačením nitrifikace), CHSK_{Cr} (chemická spotřeba kyslíku dichromanovou metodou), NL (nerozpuštěné látky), N-NH₄⁺ (amoniakální dusík), N_{celk} (celkový dusík) a P_{celk} (celkový fosfor). Tyto standardy dále nařízení dělí do pěti kategorií, které jsou rozlišeny sumou EO (ekvivalentních obyvatel), což je hodnota, kdy 1 EO odpovídá produkci 60 g BSK₅ za den. Nejnižší emisní standardy vykazují kategorie ČOV do 500 EO a do 2000 EO, v těchto kategoriích nejsou udány limitní hodnoty pro N_{celk} a P_{celk} (NV 401/2015 sb.).

3.4 Konvenční biologické čistírny odpadních vod

Podle takzvané modré zprávy ministerstva zemědělství a ministerstva životního prostředí v roce 2016 žilo v České republice v domácnostech připojených na kanalizaci 8,944 mil. obyvatel, což představuje asi 84,7 % z celkového počtu obyvatel. Do kanalizací bylo vypouštěno 446,9 mil. m³ odpadních vod a z tohoto množství prošlo procesem čištění 97,3 % odpadních vod (bez zahrnutí srážkových vod) (Zpráva o stavu vodního hospodářství ČR v roce 2016).

Čistírny odpadních vod v podstatě imitují samočistící schopnost vod povrchových, ve kterých jsou organické látky mikrobiálně rozloženy (Kalač a kol., 2010). Všechny ČOV jsou vybaveny technologiemi, které různými postupy upravují a čistí odpadní vody (Ismail a Yuliwati, 2010).

Konvenční ČOV mají zpravidla dvě až tři technologické části:

- **primární čištění** – mechanická část
- **sekundární čištění** – biologická část
- **terciární čištění** – odstraňování fosforu a dusíku před vypuštěním čištěné vody do recipientu (Kalač a kol., 2010).

Primární čištění

V tomto procesu prochází surová odpadní voda nejdříve předúpravou, kde se zbaví všech makroskopických částic, které nejsou žádoucí v dalších stupních čištění. Z hlediska technologie čištění odpadních vod se jedná o poměrně jednoduché procesy, jako je sedimentace nebo cezení, k nimž jsou zapotřebí jednoduchá zařízení – například lapáky písku a štěrku, česle nebo síta (Černecký a kol., 2006).

Dále odpadní voda zbavená nejhrubších nečistot pokračuje do usazovací nádrže doplněné lapačem tuků a olejů (Hlavínek a kol., 2006), zde se uklidní a dochází k oddělení hrubých nečistot principem gravitace (Kopp, 2012, Michael a kol., 2013). Těžší látky klesají na dno, kde se usazují v tzv. štěrbinových nádržích a odtud jsou odebírány do kalového hospodářství. K odstranění látek lehčích než voda slouží lapače tuků a olejů, které je stírají z hladiny. K urychlení tohoto procesu je možné využít také flotaci, při které se nechá voda po jistou dobu probublávat vzduchovými bublinami, na něž se naváží tuky a oleje, které následně vyplují k hladině a vytvoří pěnu (Černecký a kol., 2006). Usazovací nádrže jsou konstrukčně stejné jako nádrže

dosazovací, liší se pouze tím, že obsahují zařízení pro stírání hladiny (Kopp, 2012). Lapače tuků a olejů mohou být ale řazeny i před usazovací nádrží (Černecký a kol., 2006).

Podle Carballa a kol. (2004) primární čištění odstraňuje významně vonné látky (30-50 %) a 17 β -estradiol (20%). Vliv primárního čištění na eliminaci PPCP je však obecně na nízké úrovni (Zorita a kol., 2009; Watkinson a kol., 2007).

Sekundární čištění

Účelem biologického (sekundárního) čištění je koagulace a odbourání neusaditelných koloidních látek a stabilizování látek organických (Hlavínek a Hlaváček, 1996). Sekundární čištění využívá k odstranění kontaminantů z odpadních vod biologické procesy, čiření, filtraci, koagulaci, flokulaci nebo sedimentaci (Adams a kol., 2002; Stackelberg a kol., 2007). Čištění probíhá obvykle v aktivační nádrži s aktivovaným kalem a poté je zakončeno v již zmiňované nádrži dosazovací (Černecký a kol., 2006; Ismail a Yuliwati, 2010).

Využití aktivovaného kalu v sekundárním stupni čištění je nejrozšířenějším principem sekundárního (biologického) čištění odpadních vod (Golovko a kol., 2014b). Elementárním principem biologických čistírenských procesů, probíhajících v sekundárním stupni čištění, jsou biochemické reakce probíhající působením tohoto aktivovaného kalu, tedy činností mikroorganismů, které rozkládají složité organické látky na látky jednoduché (Černecký a kol., 2006; Ismail a Yuliwati, 2010). Biologická část ČOV by měla tedy vytvářet vhodné podmínky pro efektivní množení a činnost aktivovaného kalu (bakterií a prvoků) (Kalač a kol., 2010).

Principem aktivačního procesu, který probíhá v aktivační nádrži, je vytvoření aktivační směsi, tedy směsné kultury aerobních organismů (aktivovaného kalu), která vznikne přidáním zahuštěného aktivačního kalu (očkovací či startovací kultury) z dosazovací nádrže zpět do nádrže aktivační (vratný kal) (Adámek a kol., 2010), nebo vzniká za vhodných podmínek přímo v aktivační nádrži. V této nádrži se odpadní voda směšuje s aktivovaným kalem (Černecký a kol., 2006), rozptýleným volně ve vodě, nebo tvořícím vločky (Adámek a kol., 2010). Pro dostatečný dodatečný přísun kyslíku, který je esenciální pro růst mikroorganismů aktivovaného kalu (Davies, 2005), jsou zde instalovány aerační (provzdušňovací) systémy, které dodávají dostatečné množství kyslíku rovnoměrně do celé nádrže tak, aby byl zajištěn dostatečný kontakt mikroorganismů s odpadní vodou a s kyslíkem. Aktivovaný kal v aktivační nádrži musí být udržován v určité koncentraci, jelikož je nositelem čistícího procesu a má důležitý

vliv na jeho rychlost. Vytvoření rovnováhy mezi množstvím organického materiálu (substrátu), aktivovaným kalem a koncentrací rozpuštěného kyslíku není snadným úkolem a je zde zapotřebí kvalifikované kontroly, která je schopna tuto rovnováhu zajišťovat (Ismail a Yuliwati, 2010).

Po průchodu aktivační nádrži aktivovaný kal společně s odpadní vodou pokračuje do nádrže dosazovací (Kalač a kol., 2010), v níž dochází k bioflokulaci tzn., že biomasa se spojuje do větších celků (vloček), které jsou schopny prosté sedimentace (Groda a kol., 2007). Množství aktivovaného kalu v této nádrži závisí na množství kalu v aktivační nádrži, které je ovlivněno především vlastnostmi samotné odpadní vody (obsah organických látek, množství rozpuštěného kyslíku, teplotě a pH) (Černecký a kol., 2006). V dosazovací nádrži se aktivovaný kal zejména separuje od vyčištěné odpadní vody, zahušťuje se na požadovanou koncentraci a pro případ vyššího průtoku aktivačního systému se musí aktivovaný kal akumulovat tak, aby nedošlo k jeho vyplavení. Potřebná koncentrace aktivovaného kalu se udržuje pomocí recirkulace mezi dosazovací a aktivační nádrží. Kal recirkulovaný zpět do aktivační nádrže se nazývá vratný kal (Groda a kol., 2007) a kal redundantní v systému se nazývá přebytečný kal, ten je pak dále zpracován v kalovém hospodářství (Vavilin a Vasilyev, 1978).

Závěrem tradičního způsobu čištění odpadních vod je kalové hospodářství. Jelikož kal zachycuje 50-80 % původního znečištění (Kalač a kol., 2010), je kalové hospodářství významnou součástí čistírenských procesů (Kopp, 2012). První zařízení, kam vstupuje surový kal, slouží k jeho gravitačnímu nebo strojnímu zahuštění. Po tomto procesu pokračuje kal do stabilizační nádrže, která bývá ve větších ČOV bez přístupu vzduchu (anaerobní stabilizace). V těchto podmínkách je kal biologicky rozkládán a konečným produktem je oxid uhličitý a metan (bioplyn). Vznikající bioplyn se používá jako palivo v kogeneračních jednotkách, nebo v plynových kotlích. Bioplyn může být také spalován speciálními hořáky bez dalšího využití. Stabilizovaný aktivovaný kal se následně odvodní na 25-30 % sušiny a hygienizuje se, tzn. snižuje se obsah patogenních bakterií. Hygienizace se provádí dávkováním nehašeného vápna, termofilní anaerobní stabilizací, aerobní autotermní termofilní stabilizací nebo za pomoci dávkování čistého kyslíku. Kal, který prošel těmito procesy, lze následně využít v zemědělství při tvorbě průmyslových kompostů (Groda a kol., 2007), může se využívat jako hnojivo, skládkuje se nebo je spalován spolu s uhlím (Kalač a kol., 2010). V současné době upravuje použití kalů na zemědělské půdě vyhláška č. 437/2016 sb., která se zaměřuje především na mikrobiologické ukazatele, těžké kovy, PCB (polychlorované bifenyly) a PAU

(polycyklické aromatické uhlovodíky). PPCPs zde nejsou uvedeny (Vyhláška č. 437/2016 sb.).

Kromě aktivace patří mezi další aerobní principy různé druhy biologických filtrů. Jejich podstata je shodná s aktivací, liší se tím, že mikroorganismy směsné kultury nejsou ve vločkách vznášejících se v provzdušňované nádrži, ale jsou přisedlé na pevném podkladu (nosiči), na němž vytváří biologický povlak (biofilm) (Hlavínek a kol., 2006).

Méně obvyklé anaerobní čištění probíhá bez přístupu kyslíku (Černecký a kol. 2006). Jeho předností je především příznivá bilance energie díky absenci provzdušňovacího dmyhadla a emise nižšího množství kalů. Nevýhodou je pak časová náročnost a zvýšená sensitivita vůči nepříznivým podmínkám (Kalač a kol., 2010).

Filtrace obecně využívá porózní bariéry, které separují rozptýlené nebo rozpuštěné látky v roztoku s rozdílnou velikostí nebo molekulovou hmotností. Menší částice jsou schopny projít bariérou, zatímco větší částice jsou zde zadrženy (Listowski a kol., 2009). Tato metoda se odlišuje od sedimentace nebo flotace především tím, že nepotřebuje žádný rozdíl mezi hustotou částic a kapaliny. Separace částic od kapaliny se uskutečňuje na základě rozdílu tlaků mezi vnějšími stranami filtru, který umožňuje průchod vody (VÚPP, 2006). Menší částice pak musí být transportovány na povrch média, kde jsou zachyceny elektrostatickou přitažlivostí, chemickou vazbou nebo adsorpcí. Nevýhoda této metody spočívá především v nedegradování kontaminantu, ale v jeho soustředění se v pevné fázi a vzniku nového odpadu (Eckenfelder, 2007).

Eliminace mikropolutantů v sekundárním čištění

Metody využívané v ČOV k odstranění organického znečištění jsou ve většině případů pro eliminaci PPCP nedostatečné (Kotyza a kol., 2009), neboť léčiva jsou obvykle vytvořena tak, aby odolávala biodegradaci (Fatta-Kassinos a kol., 2011).

U aktivačních čistíren patří mezi základní parametry doba zdržení (HRT) a stáří kalu (SRT). Obecně se předpokládá a zjišťuje, že účinek aktivačního procesu na eliminaci farmak narůstá s rostoucí HRT a především s rostoucím SRT, což je přisuzováno nejen delší reakční době, ale také vyšší diverzitě a adaptaci mikrobiálního společenstva kalu. Při poměrně standardním SRT 15-20 dní byla účinnost eliminace většiny farmak 90 %, s výjimkou látek Carbamazepine, Clofibric acid a Diclofenac (Lishman a kol., 2006).

Většina PPCPs jsou polární a hydrofilní (Jones-Lepp a Stevens, 2007). Jejich sorpce na aktivovaný kal je udávána především dvěma základními mechanismy, a to absorpcí a adsorpcí. Proces absorpce probíhá na základě hydrofilní interakce alifatických a aromatických skupin léčiv s lipofilní membránou mikroorganismů a s lipofilními částmi kalu (Ternes a kol., 2004). Adsorpce se uskutečňuje působením elektrostatických sil mezi pozitivně nabitými skupinami xenobiotik a záporně nabitým povrchem biomasy (Schwarzenbach a kol., 2003).

Schopnost PPCPs sorpce na kal nebo na pevné látky je popsána pomocí takzvané sorpční konstanty (K_d) a koeficientů rozdělení oktanol/voda (K_{ow}). Vyšší hodnota K_{ow} naznačuje vyšší schopnost sloučeniny absorbovat látky obsahující organický uhlík, mezi které lze zařadit nerozpuštěné látky, nepolární tuky, lipidy, minerální oleje, maziva a povrchové aktivní látky. Nižší hodnoty K_{ow} naznačují vyšší schopnost PPCPs vyluhovat se snadno z půd, kalů a sedimentů. Následující hodnoty jsou používány jako referenční hodnoty pro schopnost PPCP adsorbovat se do sedimentu nebo do kalu (Jones - Lepp a Stevens, 2007).

- 1) když $\log K_{ow} < 2,5$ znamená nízký sorpční potenciál
- 2) když je $\log K_{ow}$ mezi 2,5 a 4,0 znamená to střední sorpční potenciál
- 3) $\log K_{ow} > 4.0$ naznačuje vysokou sorpční schopnost (Caliman a Gavrilescu, 2009; Jones-Lepp a Stevens, 2007)

V aktivačních procesech je K_d definováno jako hodnota rozdělení sloučenin mezi kal a vodní fázi. Sorpce na kal významně ovlivňuje eliminaci sloučenin, jestliže $K_d > 300 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\log K_d > 2,48$).

Biologický rozklad může probíhat na rozdílných úrovních, což vede k mineralizaci nebo k neúplné degradaci PPCPs (Golovko a kol., 2014a). Během procesu čištění se mohou projevit tyto biodegradační mechanismy:

- Biodegradace většiny sloučenin je řízena složením substrátu, který ovlivňuje zastoupení mikroorganismů v aktivovaném kalu. V aktivačních procesech jsou majoritou organismy s kopiotrofickým metabolismem (Daughton a Ternes, 1999), tedy organismy, které nacházíme v prostředí bohatém na nutrienty (především uhlík) (Fierer a kol., 2012). V čistírenských procesech se však vyskytují PPCPs obvykle ve velmi nízkých koncentracích, nacházející se pod enzymatickou saturací těchto (kopiotrofických) bakterií, tedy pod hodnotou maximálního využití těchto mikropolutantů bakteriemi. Vyšší saturace, a tedy i vyšší

biodegradace PPCPs často dosahují oligotrofní organismy (Daughton a Ternes, 1999), které se vyskytují v prostředí chudším na nutrienty (Poindexter, 1981). V prostředí ČOV se tyto (oligotrofní) organismy obvykle nevyskytují, protože zde převažují podmínky s vysokým obsahem nutrientů, a tudíž zde dominují kopiotrofní organismy. K vyšší biodegradaci PPCPs tedy může docházet i v oligotrofním prostředí, tedy v prostředí nacházejícím se mimo ČOV (např. recipienty nebo sedimenty) (Daughton a Ternes, 1999).

- Při kometabolismu jsou mikropolutanty štěpeny, nebo přeměňovány enzymy primárně vytvořenými pro rozklad jiných látek a nejsou využívány jako zdroje uhlíku nebo energie pro mikrobiální růst (Jones a kol., 2007; Alexander, 1994). Například *Nitrosomonas europaea* je bakterie produkující monooxygenázu, která katalyzuje oxidaci amoniaku v půdách, přírodních vodách a nitrifikačním aktivovaném kalu (Vader a kol., 2000). V řadě případů bylo prokázáno, že amonná monooxygenáza v buňkách *Nitrosomonas europaea* je schopna kooxidovat mnoho organických polutantů. Vzhledem k nízkým koncentracím PPCPs ve srovnání s jinými organickými složkami v odpadních vodách je kometabolismus velmi pravděpodobným mechanismem (Jones a kol., 2007).
- Některé bakterie jsou také schopny využívat organické mikropolutanty jako zdroj uhlíku a donor elektronů pro výrobu energie. Jedná se převážně o chemoorganotrofní druhy, které jsou schopny pro tento účel využívat obrovské množství přírodních a xenobiotických sloučenin (*Acinetobacter*) (Thangaraj a kol., 2008).

Během sekundárního čištění podléhají organické látky biologickému rozkladu (Ismail a Yuliwati, 2010), který je například podle (Salgado a kol., 2012) značně variabilní i pro látky, které spadají do stejné terapeutické skupiny. Biologická rozložitelnost jednotlivých sloučenin závisí ve většině případů na složitosti jejich chemické struktury a na jejich funkčních skupinách. Nicméně v některých případech neexistuje žádný zřejmý vztah mezi chemickou strukturou, funkčními skupinami a jejich eliminací (Camacho - Munoz kol., 2012).

Studie Kasprzyk-Hordern a kol. (2009) také odhalila, že koncentrace monitorovaných PPCPs v ČOV závisí na toku odpadních vod, který je významně ovlivňován množstvím srážek. V tomto monitorovacím programu se koncentrace kontaminantů v nátoku výrazně zvyšovaly při suchém počasí, a naopak při zvýšeném množství srážek byly koncentrace sledovaných látek signifikantně nižší (Kasprzyk-Hordern a kol., 2009).

Některé PPCPs mohou být na odtoku ve vyšší koncentraci než na přítoku do ČOV. V tomto případě se jedná o negativní účinnost čištění (Göbel a kol., 2007; Verlicchi a kol., 2012). Mezi vysvětlení tohoto jevu patří:

- Vzorky nemusí podávat dostatečně objektivní informace, například kvůli špatně zvolenému vzorkovacímu postupu (Madrid a Zayas, 2007).
- Konjugované sloučeniny tvořící PPCPs nejsou detekovány na přítoku a poté jsou transformovány do detekovatelné základní sloučeniny biologickými procesy (Kasprzyk-Hordern a kol., 2009).
- Důsledkem přeměny konjugovaných metabolitů na jejich mateřskou sloučeninu enzymatickými procesy. K tomu dochází zejména v pískových filtrech a v dalších částech ČOV, kde se běžně nachází biofilm (Vieno a kol., 2007).
- Změny poměru mezi vtokem a odtokem odpadní vody z ČOV mohou způsobovat změny v adsorpčním chování mikropolutantů (Bueno a kol., 2012).

Dalším významným faktorem, který ovlivňuje především biologické reakce, je teplota vody. Během chladnějších období vykazuje čištění nižší efektivitu (Vieno a kol., 2005). Například vyšší koncentrace některých přípravků (Trimetoprim a Venlafaxine) byly zjištěny v zimním období ve Španělsku (Valcarcel a kol., 2013) a podobný trend byl zaznamenán i v pěti ČOV v USA (Yu a kol., 2013). Nicméně sezónní změny a jejich vliv na odstranění léčiv jsou těžko popsitelné (Verlicchi a kol., 2012), jelikož mohou korelovat se společenskými faktory (výroba, spotřeba, exkrece) nebo s faktory prostředí (solární záření, srážení, teplota apod.) (Bueno a kol., 2012).

Fotolýza je abiotický proces, který může PPCPs také významně eliminovat (Kotyza a kol., 2009). Fotochemická degradace je založena na dvou obecných mechanismech: přímé fotolýze a radikálovém rozpadu. Přímá fotolýza je zapříčiněna absorpcí záření samotnou molekulou léčiva, což má za následek její rozpad na jednodušší látky. O účinnosti tohoto procesu rozhoduje absorpční spektrum dané molekuly a intenzita slunečního záření, kterou ovlivňují místní podmínky, ale například i hloubka, ve které se daná molekula nachází (Tixier a kol., 2003). Radikálový rozpad způsobují silná oxidační činidla, jako je hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) nebo alkylperoxyl ($\bullet\text{ROO}$), jež jsou generovány přírodními složkami vody (Lam a Mabury, 2005).

Zvláštním případem jsou membránové bioreaktory (MBR), které umožňují udržování vysoké SRT (15–80 dní) oproti konvenčnímu aktivovanému kalu (CAS), který dosahuje SRT 7–20 dní. MBR obecně dosahují i vyšší koncentrace biomasy než CAS (Verlicchi a kol., 2012). Z toho vyplývá, že membránové reaktory mohou dosahovat vyšší eliminace PPCPs oproti standardní aktivaci (Reif a kol., 2011; Miège a kol., 2008).

Terciární čištění

Třetím stupněm čištění odpadních vod je terciární čištění, při kterém se odstraňuje především anorganický dusík a fosfor. Dusíkaté sloučeniny se odstraňují principem autotrofní nitrifikace a denitrifikace. Eliminace fosforu probíhá chemickým srážením fosforečnanů a dávkováním iontů Fe^{3+} , Al^{3+} nebo Ca^{2+} . Dalším způsobem může být biologická eliminace za pomoci tzv. poly-P bakterií, nebo její kombinace s chemickým srážením (Kalač a kol., 2010). Procesy terciárního čištění se konvenčně využívají pro zvýšení kvality vypouštěné vody za určitými účely, které jsou obvykle spojeny s vysokými náklady na toto zpracování. Požadavek terciárního čištění je tedy obecně založen na veřejných a environmentálně prospěšných cílech (Luo a kol., 2014).

3.5 Pokročilé metody terciárního čištění

Odstraňování některých vysoce perzistentních, biologicky neodbouratelných polárních mikropolutantů je v mnoha případech nízké a nezávislé na provozních parametrech během biologického čištění. Je tedy zapotřebí vzít v úvahu využití pokročilých metod terciárního čištění (ozonizace, UV záření, membránová filtrace, filtrace přes aktivní uhlí atp.), nebo využití kombinovaných způsobů čištění (Luo a kol., 2014). Bylo prokázáno, že pokročilé čistírenské postupy odstraňují léčiva pod detekční limity v zařízeních na úpravu vody (Ternes a kol., 2002), avšak jsou zde odlišnosti v závislosti na daných léčivech a použitých čistírenských postupech. Tyto procesy se běžně při čištění odpadních vod nevyžívají a pravděpodobně by zvýšily náklady na proces čištění (Luo a kol., 2014). K výraznému snížení těchto nákladů by mohlo dojít například výběrem pouze těch ČOV, které nejvíce ovlivňují zdroje pitné vody a vodní ekosystémy (Eggen a kol. (2014).

Chemická oxidace

Pro chemickou oxidaci se využívá skupina chemicko-oxidačních procesů zvaných pokročilé oxidační procesy, které jsou charakterizované tvorbou hydroxylových radikálů ($\bullet\text{OH}$) (Haag a Yao, 1992). V prostředí čištěné vody může tento oxidant reagovat s organickými látkami včetně léčiv. Hydroxylový radikál ($\bullet\text{OH}$), který je silným oxidačním činidlem, vzniká například při rozkladu H_2O_2 iniciovaném UV zářením, ve Fentonově činidle nebo reakcí excitovaného atomárního kyslíku s vodou v atmosféře (Suárez a kol., 2008).

Ozonizace

Ozonizace a s ní spojené oxidační procesy jsou efektivními způsoby odstraňování kontaminantů z vodního prostředí. V určitých ohledech je využití ozonizace výhodnější než konvenční metody čištění. Mezi hlavní přednosti patří především vysoká míra degradace a neselektivita (Hernández-Leal a kol., 2011). Odstranění kontaminantů ozonem probíhá přímo (reakce s O_3) nebo nepřímo (především prostřednictvím tvorby silnějšího a méně selektivního oxidačního činidla $\bullet\text{OH}$) (Gerrity a kol., 2011). Pro nepřímou degradaci zásadní hydroxylové radikály ($\bullet\text{OH}$) vznikají především v důsledku vedlejších reakcí ozonu se skupinami bohatými na elektrony, jako jsou například aminy, fenoly a alkoxylované aromatické látky (Pocostales a kol., 2010). Některé mikropolutanty mohou být citlivé jak na přímou reakci s ozonem, tak na reakci se silnějšími oxidačními činidly (např. Naproxen a Carbamazepine), nebo mohou být degradovány pouze $\bullet\text{OH}$ (např. Atrazin a Meprobamate). Jiné mikropolutanty mohou být rezistentní vůči oběma formám degradace (např. TCEP – Tris(2-chloroethyl) phosphate a TCPP - Tris(1-chloro-2-propyl) phosphate) (Gerrity a kol., 2011). Generování $\bullet\text{OH}$ může být podporováno přítomností H_2O_2 , Fentonova činidla nebo ultrafialového záření (Luo a kol., 2014). Studie Sui a kol. (2010) ukázala, že ozon významně redukuje sledované mikropolutanty již při nízkých dávkách ozonu ($5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Koncentrace látek Carbamazepine, Diclofenac, Indomethacin, Sulpiride a Trimethoprim byly sníženy při této dávce o více než 95 %. Nízkou účinnost odstranění vykazovaly sloučeniny Bezafibrate, Clofibrac acid a Caffeine. Například látka Bezafibrate byla eliminována pouze o 14 %.

Fentonova reakce

Princip Fentonovy reakce spočívá ve využití železitých iontů (Fe^{2+}) k reakci s peroxidem vodíku (H_2O_2) za vzniku hydroxylových radikálů ($\cdot\text{OH}$), které mají vysokou oxidační schopnost a degradují organické polutanty (Wang, 2008). Tuto reakci objevil H.J.H. Fenton v roce 1894 (Fenton, 1894). Ve studii De la Cruz a kol. (2012) se ukázalo, že Fentonova reakce je pro odstraňování mikropolutantů poměrně neúčinná, při přidání $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ a $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ byla po 30 minutách celková účinnost eliminace u 35 vybraných mikropolutantů pouze 31 %. Účinnost odstranění se v této studii značně zvýšila po vystavení vody UV záření.

UV záření

Úprava vody UV zářením se využívá k dezinfekci odpadních vod a pitné vody v Severní Americe, Evropě a mnoha zemích po celém světě (Avisar a kol., 2010). Tento způsob úpravy se řadí mezi velmi účinné pokročilé metody úpravy vody (Benitez a kol., 2013). Kim a kol. (2009) zkoumala účinnost procesů na bázi UV (vlnová délka: 254 nm) a UV s H_2O_2 pro eliminaci 41 farmaceutických sloučenin. Pouze samotné ultrafialové záření mohlo významně odstranit pouze 12 sloučenin (např. Ketoprofen, Norfloxacin a Caffeine). Naproti tomu přidáním H_2O_2 ($7,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) se tento způsob úpravy značně zlepšil a účinnost eliminace se zvýšila na přibližně 90 % u 39 ze 41 sloučenin. Ve studii De la Cruz a kol. (2012) vykazovalo UV záření (254nm) v kombinaci s H_2O_2 ($50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) celkovou degradaci mikropolutantů po 10 minutách 81 % a po 30 minutách se degradace zvýšila až na 97 %. Pro foto – Fentonův proces bylo zjištěno, že buď zvýšená dávka H_2O_2 , nebo prodloužený reakční čas pozitivně ovlivňuje celkovou degradaci. Celková degradace mikropolutantů UV 254nm s $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ a $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ byla 76, 97 % a 100 % po 10, 30 a 90 minutách čištění. Při změně UV 254nm za sluneční záření bylo po 90 minutách dosaženo pouze 47% degradace.

Chlorace

V čistírenských procesech se může také využívat chlorace, která účinně eliminuje mikrobiální aktivitu a způsobuje oxidaci organických látek. Může také iniciovat štěpení fenolických sloučenin a vytváří oxidační vedlejší produkty z pesticidů a PPCPs (Gallard a von Gunten, 2002; Westerhoff a kol., 2005). Sim a kol. (2010) uvádí, že chlorace je při nižší dávce chloru ($2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) pro většinu sledovaných látek poměrně neúčinným procesem odstraňování mikropolutantů. Naproti tomu Westerhoff a kol. (2005) při vyšší dávce chloru ($3,5$ až $3,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), nižším pH ($5,5$) a

době kontaktu 24 hodin uvádí vyšší eliminaci (více než 90 %) například Acetaminophen, Carbamazepine a Diclofenac. Pinkston a Sedlak (2004) naznačují, že právě hodnota pH je kritickým faktorem pro účinnou eliminaci jednotlivých znečišťujících látek. Vzhledem k hodnotě pKa (=7,6) kyseliny chlornaté (HOCl) se rychlost oxidace obvykle zvyšuje při kyselých hodnotách pH (<7), protože HOCl je silnější oxidant než chlornanový anion (OCl⁻). Jedním z největších problémů při dezinfekci vody chlorem je tvorba vedlejších produktů, které vznikají při reakci chloru s přírodní organickou hmotou. V chlorovaných vodách se běžně vyskytují trihalomethany a halogenoctové kyseliny, které jsou hlavním vedlejším produktem chlorace vody a mnohé z nich byly zařazeny mezi karcinogeny. Jejich koncentrace v pitné vodě je regulována například Světovou zdravotnickou organizací (WHO) (WHO, 2004).

Membránové procesy

Čištění membránovými technologiemi probíhá na principu zadržení (rejekce) látek bariérou (Homem a Santos, 2011), která zadržuje rozpuštěné látky jedním nebo kombinací tří základních mechanismů: vyloučením velikosti, vyloučením náboje a fyzikálně chemickými interakcemi mezi prostředím a membránou (Bellona a kol., 2004). Tyto mechanismy jsou do značné míry závislé na typu membránového procesu, charakteristice membrán, provozních podmínkách, specifických vlastnostech mikropolutantů a znečištění membrán (Schäfer a kol., 2011). Mikrofiltrace (MF) a ultrafiltrace (UF) se obecně jeví jako neúčinné principy odstraňování mikropolutantů, jelikož velikost jejich pórů je výrazně větší než molekulární velikost mikropolutantů. (Luo a kol., 2014). Vyšší účinnost při zadržování polutantů mohou vykazovat čistící procesy poháněné tlakem, především nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO) (Steinle - Darling a kol., 2010). Tyto dva procesy jsou schopny účinně eliminovat z vody většinu organických a anorganických sloučenin včetně mikroorganismů (Gagliardo a kol., 1998). Ve srovnání s MF a UF mají nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO) mnohem „těsnější“ struktury. Nicméně tyto membrány jsou stále do určité míry propustné pro některé relativně malé mikropolutanty (Steinle-Darling a kol., 2010). Nepropuštění nenabitých stopových organických látek membránami NF a RO je přičítáno především mechanismu vyloučení velikosti, zatímco nepropuštění polárních stopových organických látek je řízeno především elektrostatickými interakcemi mezi polární organickou látkou a membránou s nábojem (Berg a kol., 1997). Studie Xu a kol. (2005) ukázala zvýšení rejekce negativně nabitých sloučenin na negativně nabitěm povrchu

membrány NF a RO. Kromě toho bylo zjištěno, že odmítnutí záporně nabitých sloučenin na membráně NF je závislé také na stupni deprotonace sloučeniny (odstranění protonu H^+) a přítomnosti dvojmocných kationtů (především Ca^{2+} a Mg^{2+} , které mohou snižovat povrchový náboj membrány) (Bellona a Drewes, 2005). Práce Yangali - Quintanilla a kol. (2011) porovnává účinnost odstranění různých mikropolutantů NF a RO. Eliminační účinnost NF membrán byla velmi blízko účinnosti eliminace RO membrán. Průměrná retenční účinnost NF byla 82 % u neutrálních kontaminantů a 97 % u iontových kontaminantů, zatímco RO byla schopna dosáhnout 85% odstranění neutrálních kontaminantů a 99% iontových kontaminantů.

Aktivované uhlí

Aktivované uhlí je široce využívané jako tradiční adsorbent při úpravě vody a také má určité využití pro adsorpci PPCPs z odpadních vod (Liu a kol., 2009). Jeho běžné využití spočívá především v příznivém ovlivňování chuti a zápachu v pitné vodě (Chen a kol., 1997). Adsorpční procesy mohou být ovlivněny vlastnostmi adsorbátů (K_{ow} , pK_a , molekulární velikostí, aromaticitou versus alifaticitou a přítomnosti specifických funkčních skupin) a adsorbentu (povrchová plocha, velikost pórů a struktura, povrchová chemie a obsah minerálních látek) (Kovalova a kol., 2013). Aktivované uhlí se může využívat ve dvou formách: práškové aktivní uhlí (PAC; v češtině PAU) a granulované aktivní uhlí (GAC; v češtině GAU) (Liu a kol., 2009). Obě formy mohou efektivně odstranit PPCPs z vody (Meinel a kol., 2015).

Pilotní šetření ukázalo, že v porovnání s GAU je zapotřebí menší dávka PAU při zachování stejné účinnosti odstraňování mikropolutantů (Meinel a kol., 2015). Další výhodou PAU je, že se tato forma aktivního uhlí může přidávat kontinuálně, nebo může být využita příležitostně, když je riziko přítomnosti stopových organických látek vysoké (Snyder a kol., 2007). Výkonnost PAU při odstraňování mikropolutantů závisí na jeho dávce a době kontaktu, molekulární struktuře a chování cílové sloučeniny, a stejně tak i na složení odpadních vod. Sorpční účinnost PAU může být snižována například s rostoucím obsahem rozpuštěného organického uhlíku (DOC) ve vodě (Boehler a kol., 2012). Vyšší dávka PAU nebo delší doba kontaktu vedou pravděpodobně naopak k vyššímu odstranění mikropolutantů (Luo a kol., 2014). Studie Westerhoff a kol. (2005) ukázala, že odstranění mikropolutantů bylo zvýšeno při vyšších dávkách PAU ($20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) a nezávisle na počátečních hodnotách. Navzdory vlivu jiných znečišťujících látek v odpadní vodě je účinnost použití PAU pro odstraňování

mikropolutantů srovnatelná s účinností ozonace. Využití PAU se tedy jeví jako atraktivní metoda pro modernizaci komunálních ČOV pro zlepšení odstranění mikropolutantů (Bolong a kol., 2009).

Granulované aktivované uhlí (GAU) je běžně využíváno pro čištění pitné vody (Babi a kol., 2007; Paune a kol., 1998) a studuje se také v ČOV (Gerrity a kol., 2011; Reungoat a kol., 2012). Výhody GAU spočívají v jeho jednoduchém použití a také možnosti jeho regenerace (Boehler a kol., 2012; Serrano a kol., 2011). Eliminace stopových kontaminantů závisí do značné míry na jejich interakci s GAU a může být také zásadně snížena konkurencí na adsorpčních místech jinými látkami nebo blokováním pórů pevnými částicemi (Bolong a kol., 2009). Pravidelná regenerace GAU je tedy důležitá pro udržení efektivity odstraňování mikropolutantů (Snyder a kol., 2007). Dále je podobně jako u PAU důležitým faktorem doba kontaktu, která ovlivňuje stupeň adsorpce. Krátká doba kontaktu čištěné vody s GAU pravděpodobně vede k podstatně nižší účinnosti adsorpce (Bolong a kol., 2009). Dále bylo také zjištěno, že tvar a velikost pórů, objemy aktivovaného uhlí, typ aktivovaného uhlí, povrchový náboj sloučenin a provozní doba mají značný vliv na účinnost odstranění. Širší distribuce mikropórů GAU vede k efektivnější adsorpci mikropolutantů různých tvarů a velikostí. Objem pórů pro adsorpční kapacitu je důležitější než specifické místo, vyšší objem pórů je obvykle spojen s vyšší účinností odstraňování. Negativně nabité mikropolutanty mohou být pravděpodobně špatně adsorbovány negativně nabitým uhlíkem a dobře adsorbovány kladně nabitým uhlíkem. Adsorpční kapacita GAU se také snižuje s provozní dobou (Choi a kol., 2008; Rossner a kol., 2009).

Iontové procesy

Vzhledem k tomu, že většina PPCPs je přítomna v iontové formě, jsou iontové procesy obecně schvalovány k odstranění PPCPs (Robberson a kol., 2006). Tyto procesy jsou založeny na iontové výměně, kdy kationty a anionty v kapalném prostředí vyměňují kationty a anionty na pevném sorbentu (Choi a kol., 2007). Nejčastěji využívané iontoměničové membrány pro iontovou adsorpci jsou polymerní (styrenové a akrylové) pryskyřice (Dickert, 2007). Ve většině případů mohou být iontově výměnné polymery velmi účinnou extrakční fází k odstranění části, nebo všech organických iontů. Iontové výměny jsou ovlivňovány mnoha proměnnými, při jejichž pochopení můžeme vybrat látky, pro které bude iontová výměna za definovaných podmínek efektivní. Plné mechanické porozumění všem faktorům, které ovlivňují iontové výměny, lze ale

dosáhnout pouze pečlivým zkoumáním všech proměnných v systému (Bäuerlein a kol., 2012).

3.6 Možnosti sledování výskytu mikropolutantů ve vodním prostředí

Pro zjišťování přítomnosti mikropolutantů ve vodě se v současnosti nejčastěji využívají 2 vzorkovací přístupy – pasivní vzorkování a bodové odběry vody (Roig a kol., 2011).

Pasivní vzorkování

Pasivní vzorkování je relativně nová, ale široce využívaná metoda vzorkování, která akumuluje kontaminanty pasivní difúzí do pasivního vzorkovače (Morin a kol., 2012; Grabic a kol., 2015). Díky vysoké kapacitě pro akumulaci cílových kontaminantů dochází pasivním vzorkováním ke snížení detekčních limitů analytických metod (Kot - Wasik a kol., 2007) a také k omezení degradace zachycených látek během transportu a skladování vzorku (Morin a kol., 2012). Jedná se o techniku vzorkování, která je schopna zachytit široké spektrum látek v různých složkách životního prostředí (Mills a kol., 2011; Vrana a kol., 2005). Ve vodním prostředí se jedná především o biologicky aktivní frakce, které jsou rozpuštěné ve vodě (Lohman a kol., 2012). Výsledná koncentrace cílové látky v pasivním vzorkovači závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech stanovované sloučeniny, na době expozice, teplotě, koncentraci analytu ve vodním prostředí a na rychlosti vzorkování (tzv. sampling rate – R_s) (Harman a kol., 2012). Pro svůj integrační charakter je pasivní vzorkování výhodné využít především v případech, kdy je koncentrace látek ve vodě značně variabilní a není možné tuto variabilitu v dostatečném měřítku zachytit bodovým vzorkováním (Vrana a kol., 2005). V některých případech může být určena ze vzorků pasivních vzorkovačů i kvantitativní informace, jako je časově vážená průměrná koncentrace. Pro určení této koncentrace je ale nutné, aby vzorkovací rychlost během expoziční doby byla konstantní a také, aby se neuvolňovaly již zachycené látky zpět do vody (Zabiegała a kol., 2010). Mezi nejčastěji využívané pasivní vzorkovače ve vodním prostředí se řadí SPMD (semi-permeable membrane device) – zařízení na principu polopropustné membrány pro vzorkování nepolárních sloučenin a POCIS (polar organic chemical integrative sampler) – integrační vzorkovač polárních organických sloučenin (Alvarez a kol., 2004; Davison a Zhang, 1994).

SPMD – semi-permeable membrane device

SPMD se využívá především pro stanovení lipofilní organických látek (tzn. logaritmus rozdělovacího koeficientu oktanol-voda – $\log K_{ow} > 4$), jako jsou například polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), polychlorované bifenyly (PCB), dibenzodioxiny (PCDD), dibenzofurany (PCDF), organochlorované a organofosfátové pesticidy, ropné látky. (Huckins a kol., 2006).

POCIS – polar organic chemical integrative sampler

Pasivní vzorkovače POCIS byly navrženy tak, aby byly schopny zachytit polární organické sloučeniny především s $K_{ow} < 4$ (PPCPs, pesticidy a mnoho dalších látek vznikajících lidskou činností) (Alvarez a kol., 2004), tento parametr však není limitující (Huckins a kol., 1993). Zachycení látek v POCIS probíhá procesem pasivní difúze analytů z vody do adsorbčního média (Morin a kol., 2012), které se nachází mezi dvěma polyethylsulfonovými membránami (Alvarez a kol., 2004). Svou chemickou strukturou může být adsorpční fáze specifitější pro farmaka („farmaceutický“ POCIS) nebo pro pesticidy („pesticidní“ POCIS) (Alvarez, 2010). Tato specifita však nevyklučuje lepší sorpci těch látek, které do dané skupiny (pesticidy nebo farmaka) pro určitý typ POCIS („pesticidní“ POCIS a „farmaceutický“ POCIS) nespádají (Mazzella a kol., 2007). Další rozdílností „farmaceutického“ POCIS a „pesticidního“ POCIS je potřebná doba expozice vzorkovanému médiu. V případě „farmaceutického“ POCIS je potřebný čas expozice kratší (oproti „pesticidnímu“ POCIS) vlivem nižší zachytné kapacity adsorpčního média, a tedy kratší době lineární fáze vzorkování (Fedorova a kol., 2013). Adsorpce látek do POCIS může trvat několik dní, ale i měsíců. Časový horizont závisí především na tom, jestli je vzorek určen pro získání semikvantitativní, nebo kvalitativní informace o sledovaných sloučeninách. Pokud má vzorek obsahovat semikvantitativní informaci (např. časově vážený průměr) o sledovaných sloučeninách, je nutné využít pro vzorkování lineární fázi akumulace látek, kdy se množství látek v adsorpční fázi lineárně zvyšuje v čase. Pokud je ale vzorek určen pro získání kvalitativní informace (detekce látek), vzorkování může probíhat v jakémkoliv režimu, jelikož v tomto případě není semikvantifikace sloučenin podstatným faktorem (Morin a kol., 2012). Například Liedtke a kol., (2009) vzorkovali pomocí POCIS až 169 dnů pro získání informace o xenoestrogení aktivitě v jezeře Thun. Na rychlost vzorkování (sampling rate – Rs), tedy rychlost přechodu sloučeniny do adsorpční fáze vzorkovače, má vliv mnoho faktorů (Morin a kol., 2012). Hlavním faktorem jsou fyzikálně-chemické vlastnosti

sloučeniny (koncentrace látky, log Kow, pKa, molární hmotnost, velikost a tvar sloučeniny). Rychlost vzorkování (Rs) ale ovlivňují i vnější faktory, jako je teplota, proudění, pH, koncentrace organických sloučenin a vodivost (Li a kol., 2010). Určení kvantitativní informace o látkách ve vodě je velmi komplikované, jelikož častá proměnlivost terénních podmínek komplikuje získání kalibračních dat pro danou sloučeninu (Morin a kol., 2012). Tato data se získávají experimentálně a jsou dostupná pouze pro malé množství sloučenin (Grabic a kol., 2018). Pasivní vzorkovače POCIS je výhodné použít především v určitých případech (detekce látek v extrémně nízkých koncentracích (řádově $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$), dlouhodobý trend látek, pro určení rozsahu bodového vzorkování apod.) (Morin a kol., 2012).

Bodové vzorky vody

V současnosti je ruční odběr bodových vzorků vody stále nejčastěji využívanou metodou pro vzorkování lokalit (Brack a kol., 2016). Jedná se o dostatečně etablovaný a validní princip vzorkování, který byl obecně přijat pro legislativní a regulační účely.

Odběr bodových vzorků je ale dostatečně validní především za předpokladu, že v dostatečné míře reflektuje stav sledované lokality. Z tohoto důvodu je tedy zcela zásadní zvolit místo a frekvenci odběrů vzorků tak, aby tyto vzorky dávaly co nejrepresentativnější informaci o dané lokalitě (Madrid a Zayas, 2007). Dále je také velmi podstatné zvolit pro odběr vzorků kvalifikovanou osobu, která je schopna provést správný odběr vzorku, aniž by vzorek znehodnotila (Batley, 1999). Pro bodový odběr může být někdy využit i automatický vzorkovací přístroj, který je schopen odebírat vzorky v určité frekvenci a utvořit směsný vzorek, který může podat reprezentativnější, a tedy i validnější informaci o dané lokalitě. Ne vždy je ale použití těchto přístrojů možné a vhodné (Madrid a Zayas, 2007).

4 Materiál a metodika

4.1 Sledované lokality

Pro realizaci naší studie byly vybrány čistírny komunálních odpadních vod ČOV Brno (Modřice), ČOV Ostrava (ÚČOV Ostrava), ČOV Kyjov, ČOV Vsetín, ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) a ČOV Valašské Meziříčí (viz Obr. 1 v kapitole „Přílohy“).

4.2 Bodové odběry vody

Vzorky vody se v rámci každé sledované ČOV odebíraly na 4 místech – nátok (vtok surové odpadní vody do ČOV), odtok (výtok „vyčištěné“ vody z ČOV), nad ústím vody z ČOV do recipientu a pod ústím vody z ČOV do recipientu ve vzdálenosti od desítek metrů až po několik kilometrů, kde jsme již předpokládali promíchání vypouštěné vody s vodou recipientu a bylo také možné zde umístit pasivní vzorkovače POCIS. Odběrová místa (areál ČOV, nad ústím ČOV a pod ústím ČOV) jsou zobrazena v kapitole „Přílohy“ na Obr. 2 až 7. Informace o vzorkovaných lokalitách (recipient, průtok odtoku ČOV, průtok v recipientu a odhadovaný podíl vody z ČOV v recipientu) jsou uvedeny v kapitole „Přílohy“ v Tab. 1. Odběry vzorků vod probíhaly současně s umístěním a poté s vyjmutím pasivních vzorkovačů POCIS, které byly exponovány na stejných místech, na kterých byly odebírány vzorky vody. První časové období odběru bodových vzorků probíhalo od 25.9.2017 do 27.9.2017 (umísťovaly se pasivní vzorkovače) a druhé časové období probíhalo od 9.10.2017 do 10.10.2017 (vyjmuly se pasivní vzorkovače) (viz kapitola „Přílohy“ Tab. 2). Vzorky vody byly připraveny pomocí 15 ml injekčních stříkaček, do kterých byla nabrána voda ze vzorkovací nádoby, voda byla přes stříkačkový filtr nalita do označených skleněných vialek, které byly ihned uloženy do chlazeného transportního boxu. Po transportu na pracoviště byly vzorky zamrazeny a uchovávány při -20 °C až do jejich analýzy.

4.3 Pasivní vzorkování

Vzorkování pomocí pasivních vzorkovačů patří mezi další využívané metody pro sledování vybraných látek v této práci. Využívány byly pasivní vzorkovače POCIS (výrobce NyaExposmeter AB, Švédsko) ve variantě pesticidní, která se vyznačuje větší záchytnou kapacitou a také delší lineární dobou vzorkování. Doba expozice trvala 14 dnů, pouze v případě ČOV Ostrava 12 dnů (viz kapitola „Přílohy“ Tab. 2). V této lokalitě došlo

v důsledku významných lokálních srážek k signifikantnímu zvýšení průtoku v Odře. Z technických důvodů byla doba expozice v této lokalitě zkrácena na 12 dnů. V důsledku poklesu hladiny v průběhu expozice došlo také k vynoření vzorkovače v lokalitě pod ČOV. Výsledky z této lokality mohly být tedy ovlivněny touto situací. Termíny, časy a teploty vody při vložení a vyjmutí POCIS jsou zobrazeny v Tab. 2 v kapitole „Přílohy“.

Pasivní vzorkovače byly ve všech lokalitách umístěny přímo do vodního prostředí a pro zabránění jejich mechanickému poškození byly připevněny do kovového držáku a následně do ochranné klece. Tento postup zajistil maximální ochranu a zároveň co nejvyšší expozici pasivního vzorkovače vzorkovanému médiu. Ochranná klec s pasivním vzorkovačem uvnitř se umístila na vzorkované místo (do vody) a přichytila se k pevnému základu nerezovým spojovacím materiálem (lankem). Po uplynutí určeného času byly vzorkovače 9.10.2017 a 10.10.2017 vyjmuty z vody (klece a kovového držáku), byly opatrně očištěny (neparfemovanými papírovými kapesníčky nebo papírovými utěrkami), a následně vloženy do původního obalu (pro POCIS – hliníkový sáček), který byl důkladně označen. Očištěné, označené a v původním hliníkovém sáčku uzavřené vzorkovače byly uloženy do termoboxů s namrazenými vložkami a po transportu do laboratoře dále uchovávány v mrazícím boxu při teplotě -20 °C. Před analýzou byly vzorkovače rozmrazeny a následně extrahovány.

Extrakce POCIS

Extrakce proběhla dle Alvarezze a kol. (2004). Nejprve bylo nutné si připravit chromatografickou kolonu, která měla průměr 12 mm a délku 420 mm. Do této kolony byla vložena asi 1 cm silná vrstva skelné silanizované vaty (např. Supelco) a celá kolona byla následně promyta 10 ml metanolu. Pod kolonu se následně umístila nádoba (baňka), což byl poslední krok pro přípravu chromatografické kolony.

Dalším krokem bylo rozšroubování očištěného a suchého POCISu nad hliníkovou fólií, která bránila případným ztrátám sorbentu. Membrána byla následně opatrně přenesena na tuto fólii a sorbent byl pomocí nálevky převeden z membrány a hliníkové fólie do extrakční kolony spláchnutím malým množstvím metanolu (přibližně 3 x 1 ml).

Pro extrakci bylo použito 5 * 10 ml směsi rozpouštědel metanol: toluen : dichlormetan v objemovém poměru 1 : 1 : 8. Extrakt byl odpařen na přibližně 1 ml. Ve vzorku byla většinou přítomna voda, která společně se zbytky toluenu vytváří dvě viditelné vrstvy. Vzhledem k využití kapalinové chromatografie, bylo nutné toluen odstranit. Toho se docílilo přidáním 10 ml metanolu, protřepáním a opětovným odpařením extraktu na

přibližně 1 ml. Tento krok byl zopakován 2x až do odstranění zbytkového toluenu. Poté byl vzorek převeden do předem zvážené a označené vialky, a následně byla vialka zvážena i s extraktem, hmotnost extraktu byla zaznamenána a extrakt byl vložen do mrazáku, kde byl uchováván při -20 °C do doby analýzy.

4.4 Chemická analýza

Chemické analýzy vzorků vody proběhly dle Grabice a kol. (2012; 2015). Vzorky byly rozmrazeny a následně k nim byla přidána směs izotopicky značených standardů (10 ng). Stanovení koncentrací cílových sloučenin probíhalo kombinací metod s vnitřním (izotopickým) značeným standardem a matricovým standardem. Limit stanovitelnosti (limit of quantification – LOQ) pro analýzu sledovaných látek byl určen z kalibrační křivky ve vzorkované vodě o rozsahu koncentrací od 10 ng·l⁻¹ do 2500 ng·l⁻¹ jako čtvrtina koncentrace nejnižšího kalibračního bodu v lineární oblasti. Analýza vzorků se prováděla pomocí kapalinové chromatografie spojené s tandemovým hmotnostním spektrometrem (LC-MS/MS) v Laboratoři FROV JU.

Před analýzou byly extrakty POCIS rozmrazeny. Bohužel nedopatřením extrakty z Rožnova pod Radhoštěm nad ústím ČOV do recipientu a ze Vsetína pod ústím ČOV do recipientu byly slity dohromady, a tudíž tyto vzorky nelze zahrnout mezi výsledky. K analýze ostatních extraktů postačovalo množství 0,25 µl extraktu. K tomuto objemu byly přidány vnitřní (izotopové) standardy a následně byl celý vzorek naředěn v poměru 1 : 1 destilovanou vodou tak, aby složení analytů nerušilo chromatografickou separaci. Při obvyklém nástřiku 5-10 µl bylo možné provést z takového vzorku několik analýz kapalinovou chromatografií spojenou s tandemovou hmotnostní spektrometrií (LC - MS/MS). Pro vyhodnocení kvantifikace cílových analytů byla použita kombinace vnitřního (izotopického) standardu a matricového standardu. Meze stanovitelnosti (<LOQ) byly vypočteny z instrumentální meze stanovitelnosti (poloviny nejspodnějšího kalibračního bodu v křivce, která nevykazuje odchylku od průměrného odezvového faktoru vyšší než 30 %) přepočtem na odezvu vnitřního standardu a korekci na matricový efekt a analyzovaný alikvotní podíl vzorku.

4.5 Sledované látky

Sledovanými mikropolutanty jsou: Alfuzosin, Alprazolam, Amitriptyline, Atenolol, Atorvastatin, Azithromycin, Bezafibrate, Bisoprolol, Budenoside, Caffeine (kofein), Carbamazepine, Carbamazepine 10,11-epoxide, Carbamazepine dihydro (10,11-Dihydrocarbamazepine), Carbamazepine dihydroxy-dihydro ((10S,11S)- dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepine), Cetirizine, Cilazapril, Citalopram, Citalopram N-Desmethyl (Desmethylocitalopram), Clarithromycin, Clindamycin sulfoxide, Clindamycine, Codeine, Diclofenac, Dicycloverine, Diltiazem, Diphenhydramine, Donepezil, Erythromycin, Fenofibrate, Fexofenadine, Glibenclamide, Glimepiride, Haloperidol, Irbesartan, Memantine, Methamphetamine, Metoprolol, Metoprolol acid, Mianserin, Mirtazapine, Norsertraline (N-desmethylsertraline), Orphenadrine, Oxazepam, Oxcarbazepine, Pizotifen, Propranolol, Ropinirole, Rosuvastatin, Roxithromycin, Sertraline, Sotalol, Sulfadiazine, Sulfamethoxazole, Sulfapyridine, Telmisartan, Tramadol, Trimethoprim, Valsartan, Venlafaxine, Venlafaxine O-desmethyl (O-desmethylvenlafaxine), Verapamil.

4.6 Výpočty

Zpracování primárních dat

Průměrné koncentrace v nátoku ČOV, odtoku ČOV, nad ÚČOV (nad ústím ČOV) a pod ÚČOV (pod ústím ČOV) uvedené v kapitole „Přílohy“ v Tab. 3 až 8 jsou vypočítány pomocí aritmetického průměru ze dvou naměřených koncentrací bodových vzorků ($\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$), které byly odebrány při vložení a při vyjmutí pasivních vzorkovačů POCIS z vody.

Výpočet (aritmetického) průměru probíhal dle vzorce:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2}{2}$$

\bar{x} – aritmetický průměr koncentrací ($\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$)

x – hodnota (koncentrace ($\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$))

V případě, že jedna z hodnot byla pod <LOQ a druhá byla nad touto mezí, pro další výpočty se kalkulovalo s polovinou <LOQ. Polovina <LOQ je dále využita pro výpočet průměrné koncentrace sledovaných látek ve vodě (viz Tab. 3 až 8 v kapitole „Přílohy“).

Pokud byly obě hodnoty pod <LOQ, je v tabulce uvedeno písmeno „n“, které značí, že hodnotu není možné spočítat.

Výsledné průměrné koncentrace byly dále využity pro výpočet koncentrací sum („koktejlů“) látek, které byly dále využity v dalších výpočtech.

Suma (součet) koncentrací látek je využita ve výsledkové části (kapitola „Výsledky“) v Grafu 1 až 11. Jedná se o součet koncentrací látek v POCIS a průměrných koncentrací sledovaných látek ve vodě (viz kapitola „Přílohy“ Tab. 3 až 8).

Vzorec pro výpočet sumy:

$$\sum_{i=1}^n X_i = X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n$$

\sum - sumační znak

x – hodnota (průměrná koncentrace látky)

n – horní hranice sumace

i – sumační index

Sumy průměrných koncentrací sledovaných látek ve vodě, nebo koncentrací v POCISu (viz Tab. 3 až 8 v kapitole „Přílohy“) jsou využity ve výsledkové části práce pro výpočet účinnosti odstranění látek v jednotlivých ČOV (viz kapitola „Účinnost odstranění sledovaných látek (RE)“ Graf 1), pro porovnání koncentrací určených ze vzorků vody v nátoku a odtoku z ČOV (viz kapitola „Koncentrace sum sledovaných látek v nátoku a odtoku z ČOV - voda“ Graf 2), pro výpočet koncentrací sledovaných látek v odtoku v POCIS (viz kapitola „Koncentrace sum sledovaných látek v odtoku z ČOV – POCIS“ Graf 3), pro porovnání koncentrací nad ústím ČOV a pod ústím ČOV do recipientu (viz kapitola „Koncentrace sledovaných látek nad a pod ČOV - voda“ a „Koncentrace sledovaných látek v recipientu nad a pod ČOV – POCIS“; Graf 4 a 5), pro určení změn koncentrací vzorků vody a POCIS (viz kapitola „Procentické změny koncentrací sledovaných látek v recipientu nad a pod ČOV – voda, POCIS“ Graf 6) a pro určení závislosti celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu (voda a POCIS) na podílu průtoku odtoku z ČOV na celkovém průtoku v tomto recipientu (viz kapitola „Závislost celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu ve vodě na naředění

výtoku z ČOV tímto recipientem“ a „Závislost celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem – POCIS“; Graf 7 a Graf 8)

Pro určení 10 látek dosahujících nejvyšších koncentrací v nátoku (voda) a odtoku (voda a POCIS) byla využita také suma. Jednotlivé látky na určených místech vzorkování a typech vzorkování (nátok, odtok – voda, odtok – POCIS) byly vybrány na základě jejich nejčastějšího výskytu mezi látkami dosahujícími nejvyšších koncentrací v jednotlivých ČOV. 10 těchto látek včetně skupin látek (mateřská látka + její metabolity) bylo vybráno pro každé místo a typ odběru (nátok ČOV, odtok ČOV – voda a odtok ČOV – POCIS). Pro každou z vybraných látek a skupin látek byla vytvořena suma ze všech sledovaných ČOV na příslušném místě a typu odběru (nátok, odtok – voda, odtok–POCIS). Skupinou látek se rozumí mateřská látka s jejími metabolity, nebo ostatní látky, což je suma ostatních látek, které nejsou zahrnuty mezi 10 látkami dosahujícími nejvyšších koncentrací. Skupinami mateřských látek s metabolity jsou Carbamazepine + metabolity (Carbamazepine 10,11-epoxide, Carbamazepine dihydro (10,11-Dihydrocarbamazepine) a Carbamazepine dihydroxy-dihydro ((10S,11S)- dihydroxy- 10,11-dihydrocarbamazepine)), Citalopram + metabolit (Citalopram N-Desmethyl (Desmethylcitalopram)), Clindamycine + metabolit (Clindamycin sulfoxide), Metoprolol + metabolit (Metoprolol acid) a Venlafaxine + metabolit (Venlafaxine O-desmethyl (O-desmethylvenlafaxine)). Sumy koncentrací vybraných látek a skupin látek byly vloženy do výšečového grafu, kde je zobrazen jejich procentický podíl ze sumy všech sledovaných látek na určeném místě a typu vzorkování (nátok, odtok – voda, odtok – POCIS) ve všech sledovaných ČOV (viz kapitola „Výsledky“ Graf 9 až Graf 11).

Hodnocení účinnosti eliminace sledovaných látek v ČOV

Účinnost eliminace sledovaných látek (viz kapitola „Přílohy“ Tab. 3 až 8 „Účinnost odstranění sledovaných látek (RE)“) v procesu čištění odpadních vod byla počítána z průměrných koncentrací sledovaných látek ve vodě.

Výpočet účinnosti odstranění probíhal dle vzorce:

$$RE(\%) = \frac{C(\text{nátok}) - C(\text{odtok})}{C(\text{nátok})} \times 100$$

RE – účinnost odstranění (Removal Efficiency) sledovaných látek udána v %

C (nátok) – průměrná koncentrace látky v nátoce (ng·l⁻¹)

C (odtok) – průměrná koncentrace látky v odtoku (ng·l⁻¹)

Pokud průměrnou koncentraci v nátoce nebo odtoku z ČOV nebylo možné spočítat („n“), hodnotu efektivity odstranění nebylo také možné spočítat, v buňce je tedy dosazeno opět písmeno „n“, které udává, že hodnotu eliminace (RE) nelze kvantifikovat. V případě, že byla koncentrace v odtoku z ČOV vyšší než na přítoku do ČOV, hodnota RE je záporná (zvýrazněna červenou barvou).

Ze vzorků pasivních vzorkovačů POCIS nebylo možné kvantifikovat účinnost odstranění sledovaných látek (RE), jelikož výsledky získané v nátočích ČOV byly evidentně významně ovlivněné silným organickým zatížením odpadní vody, které způsobilo ucpání membrán vzorkovačů, což zásadním způsobem ovlivnilo průběh vzorkování. Výsledky získané analýzou vzorkovačů POCIS exponovaných v nátočích na ČOV nebyly z výše uvedeného důvodu v práci využity.

Stejný vzorec výpočtu RE byl využit i ve výsledkové části v kapitole „Účinnost odstranění sledovaných látek (RE)“ v Grafu 1 pro výpočet účinnosti odstranění jednotlivých ČOV. V tomto případě byly pro výpočet účinnosti odstranění využity sumy látek v nátoce a odtoku z ČOV.

Odhadovaný podíl odtoku z ČOV na celkovém průtoku recipientu

Orientační podíl odtoku z ČOV na celkovém průtoku v recipientu byl počítán z průměrného odtoku z ČOV v roce 2017 a průměrného průtoku v recipientu nad výtokem (pokud to bylo možné) z ČOV za sledované období.

Vzorec pro výpočet podílu průměrného odtoku z ČOV na celkovém průtoku v recipientu:

$$\text{Podíl (\%)} = \frac{Q1}{(Q1 + Q2)} * 100$$

Podíl (%) – podíl průměrného odtoku z ČOV na celkovém průtoku recipientu pro rok 2017

Q1 – průměrný odtok z ČOV pro rok 2017 (heis.vuv.cz)

Q2 – průměrný průtok v recipientu nad výtokem z ČOV ve sledovaném období

Hodnoty průměrných odtoků z ČOV byly získány z hydroekologického informačního systému (heis.vuv.cz). Průměrné denní průtoky v měrných profilech nám poskytl Ing. Vít Kodeš, Ph.D. z databáze ČHMÚ (hydro.chmi.cz).

Průtoky v recipientech uvedené v Tab. 1 v kapitole „Přílohy“ jsou průměrem průměrných denních průtoků v recipientech za dané období (vlození až vyjmutí POCIS z vody). Pokud to bylo možné, jedná se o průtoky v recipientech nad ústím ČOV. V případě, že se nad ČOV žádný měrný profil nenacházel, jedná se o součet průměrů průměrných denních průtoků v nejbližším měrném profilu na hlavním toku a přítoků mezi měrným profilem a ČOV.

Podíl odtoků z ČOV na celkových průtocích v recipientech (viz kapitola „Přílohy“ Tab. 1) je dále využit pro výpočet orientační závislosti finální celkové koncentrace sledovaných látek na naředění výtoku z ČOV recipientem. (viz kapitola „Závislost celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu ve vodě na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem“ a „Závislost celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu v POCIS na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem“; Graf 7 a 8).

Hodnocení vlivu sledovaných ČOV na celkovou koncentraci sledovaných látek v recipientu

Hodnocení vlivu sledovaných ČOV bylo charakterizováno procentickým nárůstem celkové koncentrace sledovaných látek ve vodě a v pasivních vzorkovačích mezi lokalitami nad a pod ČOV, a to dle vzorce:

$$\text{Změna (\%)} = \frac{\sum \text{pod } \dot{U}\check{C}OV - \sum \text{nad } \dot{U}\check{C}OV}{\sum \text{nad } \dot{U}\check{C}OV} * 100$$

Změna (%) – procentuální změna celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu

\sum pod ČOV – suma koncentrací látek nad ústím ČOV

\sum nad ČOV – suma koncentrací látek pod ústím ČOV

Změna koncentrace sum látek je uvedena ve výsledkové části v kapitole „Procentické změny koncentrací sledovaných látek v recipientu nad a pod ČOV – voda, POCIS“ v Grafu 6, kde jsou porovnány změny vypočtené ze sum koncentrací v POCIS a sum průměrných koncentrací ve vodě.

Výpočet závislosti finální celkové koncentrace sledovaných látek ve vodě na naředění výtoku z ČOV recipientem

Pro určení vzájemné závislosti celkových průměrných koncentrací látek v tocích pod ČOV (voda a POCIS) na naředění „vyčištěných“ odpadních vod vodou recipientu byla využita lineární regrese, která byla vypočítána v softwaru Excel. Pro možnost lepší vizualizace lineární regrese byly využity grafy (Graf 7 a Graf 8), které zobrazují regresní přímku, rovnici lineární regrese a koeficient determinace (R^2) (viz kapitola „Závislost celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu ve vodě na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem“ a „Závislost celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem – POCIS“; Graf 7 a 8).

Rovnice regresní funkce:

$$y = a + bx$$

y – závislá proměnná (koncentrace)

x – nezávislá proměnná (% podíl odtoku na celkovém průtoku)

a – posun na ose y (místo, kde protíná regresní přímka svislou osu)

b – sklon regresní přímky

Tato rovnice v podstatě vyjadřuje průběh lineární regresní přímky v grafu.

Koeficient determinace (R^2) určuje velikost lineární korelace mezi x a y. Jedná se v podstatě o míru predikce regresního modelu lineární regresní přímkou. Pokud koeficient nabývá maximální hodnoty 1 (100 %), jedná se o dokonalou predikci hodnot. Pokud je hodnota koeficientu determinace naopak nula (0 %) znamená to, že regresní model nepredikuje žádnou hodnotu závislé proměnné.

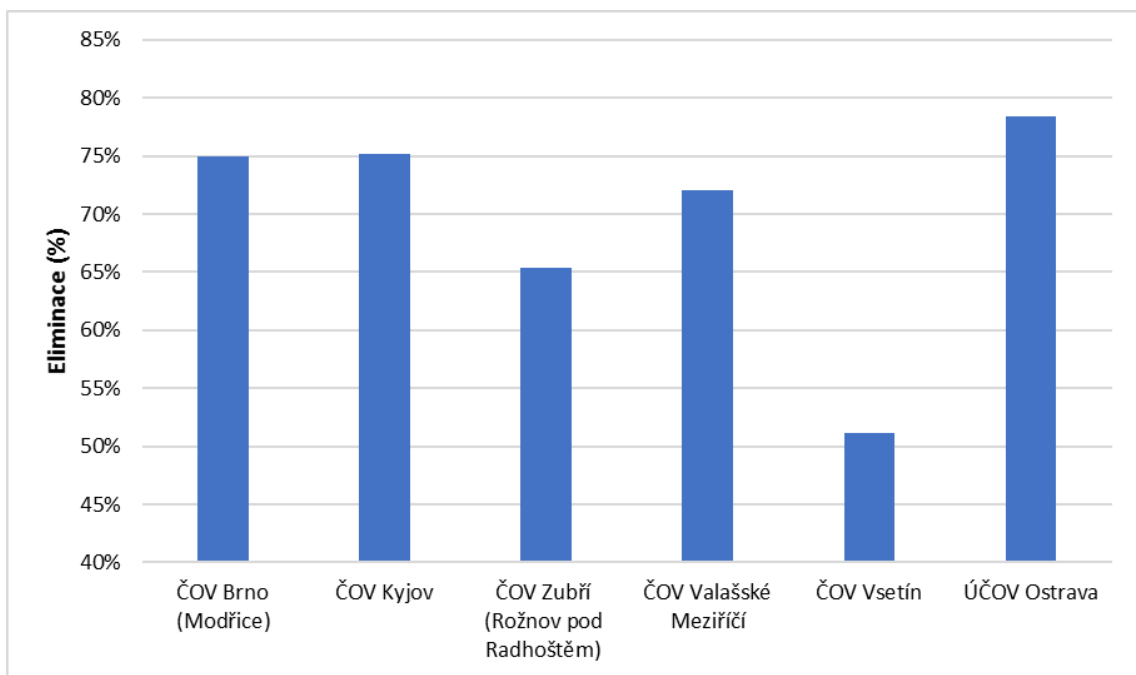
5 Výsledky

5.1 Eliminace látek v ČOV

Účinnost odstranění sledovaných látek (RE)

Nejvyšší účinnosti odstranění (RE) dosahovala ČOV Ostrava, kde RE bylo 78 %. Této hodnotě se také velmi přibližovaly ČOV Brno (Modřice) a ČOV Kyjov s účinností odstranění 75 %. Naopak nejnižšího RE dosahovala ČOV Vsetín (51 %). Jednotlivé účinnosti odstranění zobrazuje Graf 1.

Graf 1: Účinnost odstranění (RE) sledovaných látek v jednotlivých ČOV

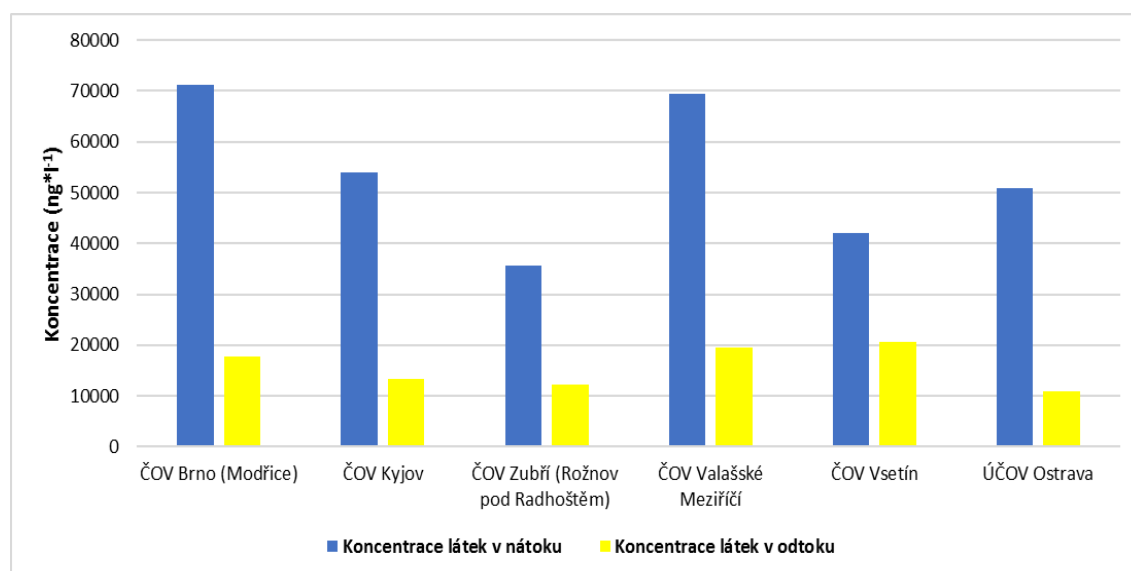


Koncentrace sum sledovaných látek v nátoku a odtoku z ČOV – voda

Nejvyšší koncentrace „koktejlu“ sledovaných látek v nátoku se nacházela v ČOV Brno (Modřice), kde se jednalo o koncentraci 71 244 ng*l⁻¹. Této hodnotě se velmi přibližovala koncentrace v nátoku ČOV Valašské Meziříčí, kde byla celková koncentrace sledovaných látek 69 425 ng*l⁻¹. Následně byly hodnoty v nátoku poměrně variabilní. V ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) se nacházela koncentrace 35 601 ng*l⁻¹, což je nejnižší koncentrace sumy sledovaných látek v nátoku.

V odtoku se oproti nátoku ve všech případech vyskytovaly výrazně nižší, ale i méně variabilní koncentrace „koktejlu“ sledovaných látek. Nejvyšší koncentrace se nacházela v ČOV Vsetín, kde dosahovala hodnot 20 534 ng*l⁻¹. Naopak nejnižší koncentrace „koktejlu“ sledovaných látek se nacházela v ČOV Ostrava, kde byla koncentrace sumy sledovaných látek 10 992 ng*l⁻¹. Koncentrace v nátoku a odtoku zobrazuje Graf 2.

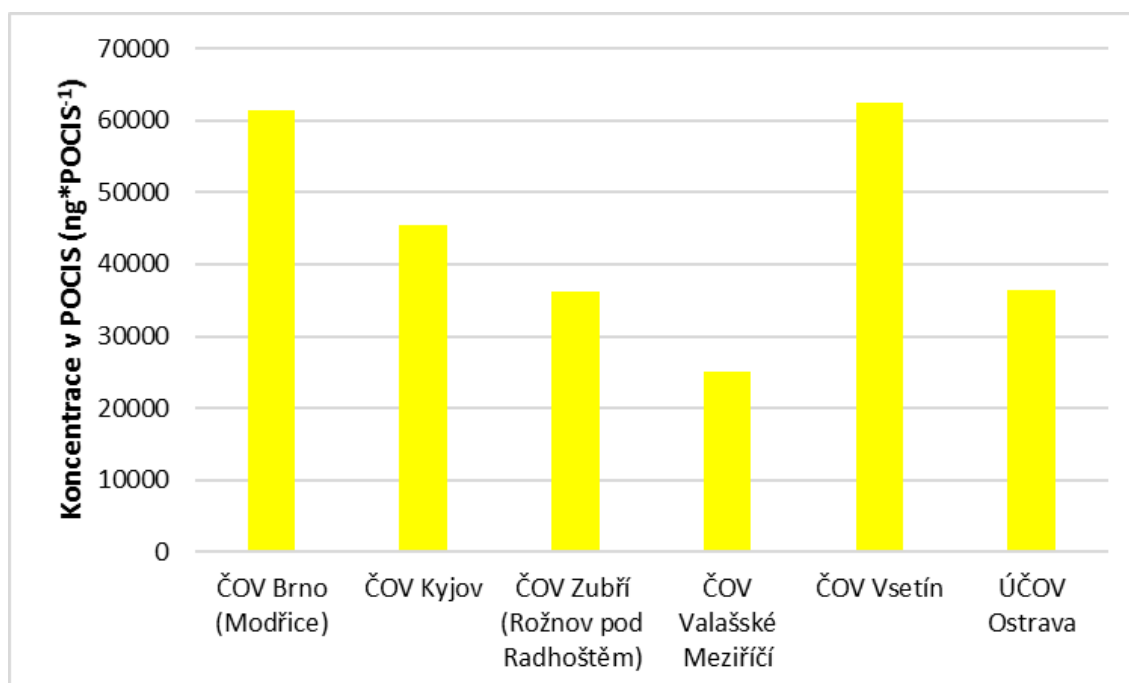
Graf 2: Porovnání koncentrací sum látek v nátoku a odtoku sledovaných ČOV



Koncentrace sum sledovaných látek v odtoku z ČOV – POCIS

Koncentrace sum sledovaných látek v odtoku v POCIS byla poměrně variabilní. Nejvyšších hodnot bylo dosaženo v ČOV Vsetín, kde byla koncentrace sumy sledovaných látek v POCIS 62 406 ng*POCIS⁻¹. Téměř shodná hodnota byla zaznamenána v ČOV Brno (Modřice) s koncentrací v POCIS 61 428 ng*POCIS⁻¹. Naopak nejnižší hodnota v odtoku z ČOV v POCIS byla zaznamenána v ČOV Valašské Meziříčí 25 133 ng*POCIS⁻¹. Koncentrace v POCIS v nátoku zde nejsou uvedeny z důvodů popsaných v metodické části v kapitole „Hodnocení účinnosti eliminace sledovaných látek v ČOV“. Koncentrace sum sledovaných látek v odtoku v POCIS zobrazuje Graf 3.

Graf 3: Koncentrace sum sledovaných látek v odtoku – POCIS



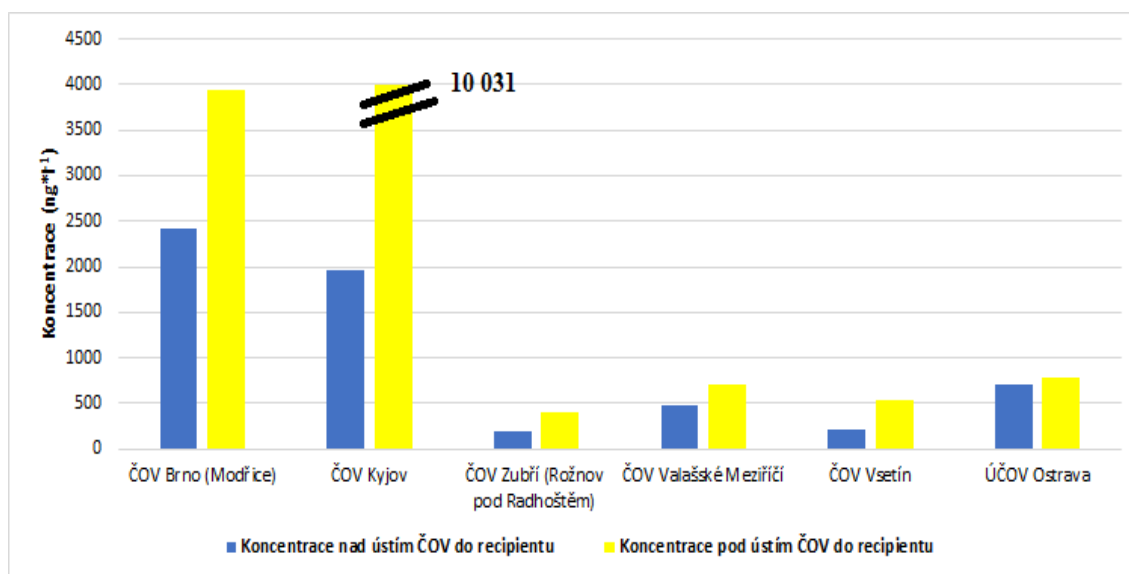
5.2 Koncentrace a změny koncentrací sum sledovaných látek v recipientu – ve vodě a v POCIS

Koncentrace sledovaných látek v recipientu nad a pod ČOV – voda

Nejvyšší koncentrace „koktejlu“ sledovaných látek ve vodě recipientního toku nad ústím odtoku z ČOV se nacházela ve Svatce (ČOV Brno – Modřice), v tomto případě se jednalo o hodnotu 2 411 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Této hodnotě se nejvíce přibližovala koncentrace v Kyjovce nad ČOV Kyjov, kde byla koncentrace ve vodě 1 953 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$. V ostatních případech byly koncentrace nad ústím ČOV výrazně nižší. Nejnižší koncentrace byla zaznamenána v Rožnovské Bečvě nad ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) s hodnotou koncentrace ve vodě 201 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$.

Pod ČOV bylo dosaženo nejvyšší hodnoty v Kyjovce pod ČOV Kyjov, kde koncentrace ve vodě velmi výrazně převyšovala všechny ostatní hodnoty, jednalo se o hodnotu 10 031 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Vysoká hodnota pod ČOV byla zaznamenána i ve Svatce pod ČOV Brno (Modřice), kde koncentrace dosahovala hodnota 3 949 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Naopak nejnižší koncentrace pod ČOV byla nalezena v Rožnovské Bečvě pod ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) s hodnotou 403 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Ostatní hodnoty se pohybovaly od nejnižší hodnoty (403 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$) do 781 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ v případě Odry - ČOV Ostrava. Sumy koncentrací sledovaných látek nad a pod ČOV ve vodě zobrazuje Graf 4.

Graf 4: Porovnání sum průměrných koncentrací sledovaných látek v recipientu nad a pod monitorovanými ČOV – voda

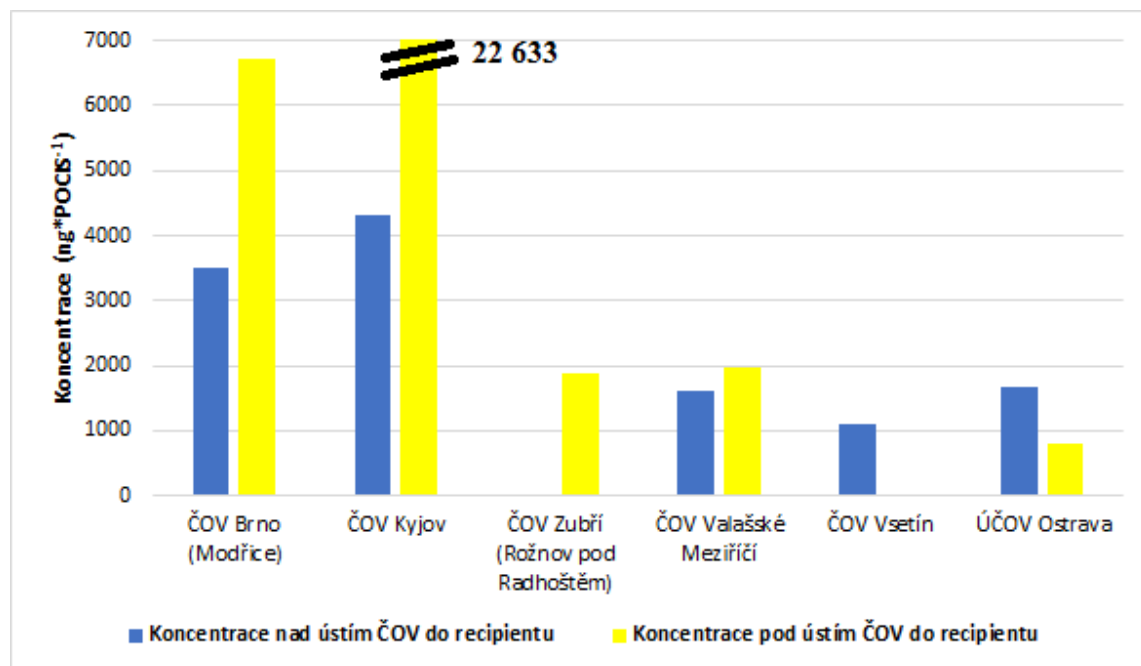


Koncentrace sledovaných látek v recipientu nad a pod ČOV – POCIS

Nejvyšší koncentrace „koktejlu“ sledovaných látek ve vodě recipientního toku nad ústím odtoku z ČOV byla v případě vzorků pasivních vzorkovačů POCIS zjištěna v Kyjovce nad ČOV Kyjov, kde byla koncentrace 4 313 ng*POCIS⁻¹. Této hodnotě se nejvíce přibližovala koncentrace v POCIS ve Svatce nad ČOV Brno (Modřice) s hodnotou 3 497 ng*POCIS⁻¹. Ostatní hodnoty byly výrazně nižší. Nejnižší koncentrace bylo dosaženo v ČOV Vsetín, kde koncentrace dosahovala 1100 ng*POCIS⁻¹. Vzorek z ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) zde není uveden z důvodů popsaných v metodice (viz kapitola „Chemická analýza“).

Nejvyšší koncentrace v POCIS pod ústím ČOV do recipientu byla zjištěna v Kyjovce pod ČOV Kyjov, kde koncentrace 22 633 ng*POCIS⁻¹ několikanásobně převyšovala ostatní hodnoty. Druhá nejvyšší hodnota byla detekována ve Svatce pod ČOV Brno (Modřice) s koncentrací 6 710 ng*POCIS⁻¹. Ostatní koncentrace v POCIS byly výrazně nižší. Nejnižší koncentrace byla zjištěna v Odře pod ČOV Ostrava (792 ng*POCIS⁻¹). Vzorek z ČOV Vsetín zde není uveden z důvodů popsaných v metodice (viz kapitola „Chemická analýza“). Sumy koncentrací sledovaných látek nad a pod ČOV v POCIS zobrazuje Graf 5.

Graf 5: Porovnání sum průměrných koncentrací sledovaných látek v recipientu nad a pod monitorovanými ČOV – POCIS

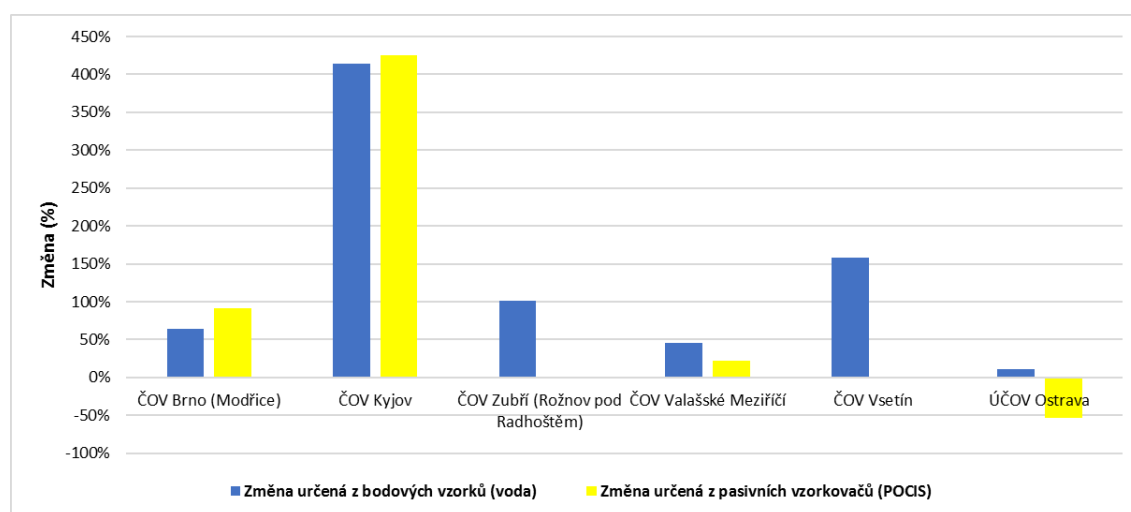


Procentické změny koncentrací sledovaných látek v recipientu nad a pod ČOV – voda, POCIS

Nejvyšší změna určená ze vzorku vody byla zaznamenána v Kyjovce ovlivněné ČOV Kyjov, kde se zvýšila koncentrace sledovaných látek o 414 %. Druhá nejvyšší procentická změna určená ze vzorků vody byla zaznamenána ve Vsetínském Bečvě ovlivněné ČOV Vsetín, kde se navýšila koncentrace sumy sledovaných látek o 158 %. Naopak nejnižší procentická změna určena ze vzorku vody byla zaznamenána v Odře ovlivněné ČOV Ostrava, kde se koncentrace sumy sledovaných látek pod ČOV navýšila pouze o 10 %.

Procentickou změnu určenou ze vzorků POCIS bylo možné určit pouze ze 4 lokalit. Pro ČOV Vsetín a ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) nebylo možné určit změnu, jelikož vzorky potřebné pro výpočet nebylo možné kvantifikovat z důvodů uvedených v metodice (viz kapitola „Chemická analýza“). Nejvyšší procentická změna byla zaznamenána v Kyjovce (ČOV Kyjov), kde koncentrace sumy sledovaných látek vzrostla o 425 %. Naopak nejnižší změna byla zaznamenána v ČOV Ostrava, tam se jednalo dokonce o zápornou změnu (koncentrace snížila pod ústím ČOV) o 53 %. Tato hodnota však mohla být významně ovlivněna vymořením pasivního vzorkovače v průběhu expozice v důsledku poklesu průtoku vody v Odře (viz kapitola „4.3 Pasivní vzorkování“). Procentické změny koncentrací sledovaných látek nad a pod ČOV v POCIS a ve vodě zobrazuje Graf 6.

Graf 6: Procentické změny celkových koncentrací sledovaných látek v recipientu – ve vodě a v pasivních vzorkovačích – mezi lokalitami nad a pod ČOV

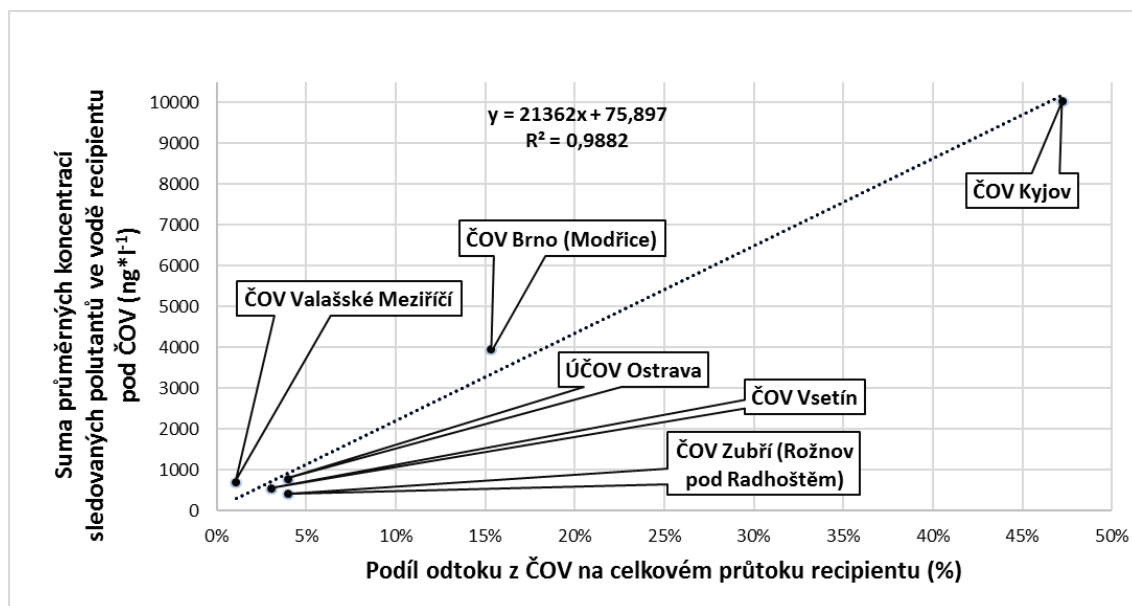


5.3 Závislost celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem

Závislost celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu ve vodě na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem

Míra závislosti sumy koncentrace sledovaných látek na naředění odtoku z ČOV recipientem byla dle modelu lineární regrese velmi výrazná ($R^2 = 98,82 \%$). Model tedy téměř dokonale predikuje zvýšení celkové koncentrace „koktejlu“ sledovaných látek ve vodě recipientu pod ČOV v závislosti na rostoucím podílu vod vypouštěných z ČOV na celkovém průtoku recipientu. Jinými slovy, čím je vyšší naředění vypouštěných „vyčištěných“ odpadních vod recipientem, tím jsou nižší jsou i výsledné koncentrace cizorodých látek (přítomných ve vypouštěné vodě) ve vodním prostředí daného recipientu pod zdrojem znečištění. Tato závislost je znázorněna v Grafu 7.

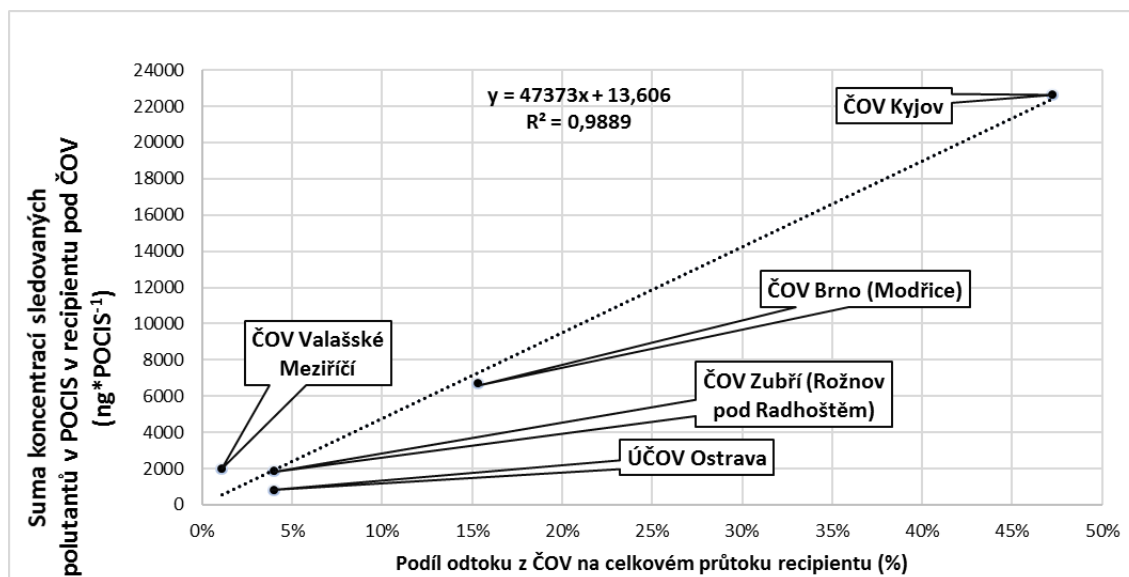
Graf 7: Závislost finální celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem – voda



Závislost celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem – POCIS

Závislost sumy koncentrace sledovaných látek v recipientu na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem mohla být počítána z 5 lokalit, lokalita Vsetín zde není uvedena z důvodu absence vzorku POCIS v tomto místě, jejíž příčina je uvedena v kapitole „Chemická analýza“. Závislost sumy koncentrace sledovaných látek v recipientu na naředění odtoku tímto recipientem je dle modelu lineární regrese vysoká ($R^2 = 98,89 \%$). Model tedy opět téměř dokonale predikuje zvýšení celkové koncentrace „koktejlu“ sledovaných látek ve vodě recipientu pod ČOV v závislosti na rostoucím podílu vod vypouštěných z ČOV na celkovém průtoku recipientu. Tato závislost je znázorněna v Grafu 8.

Graf 8: Závislost finální celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem – POCIS

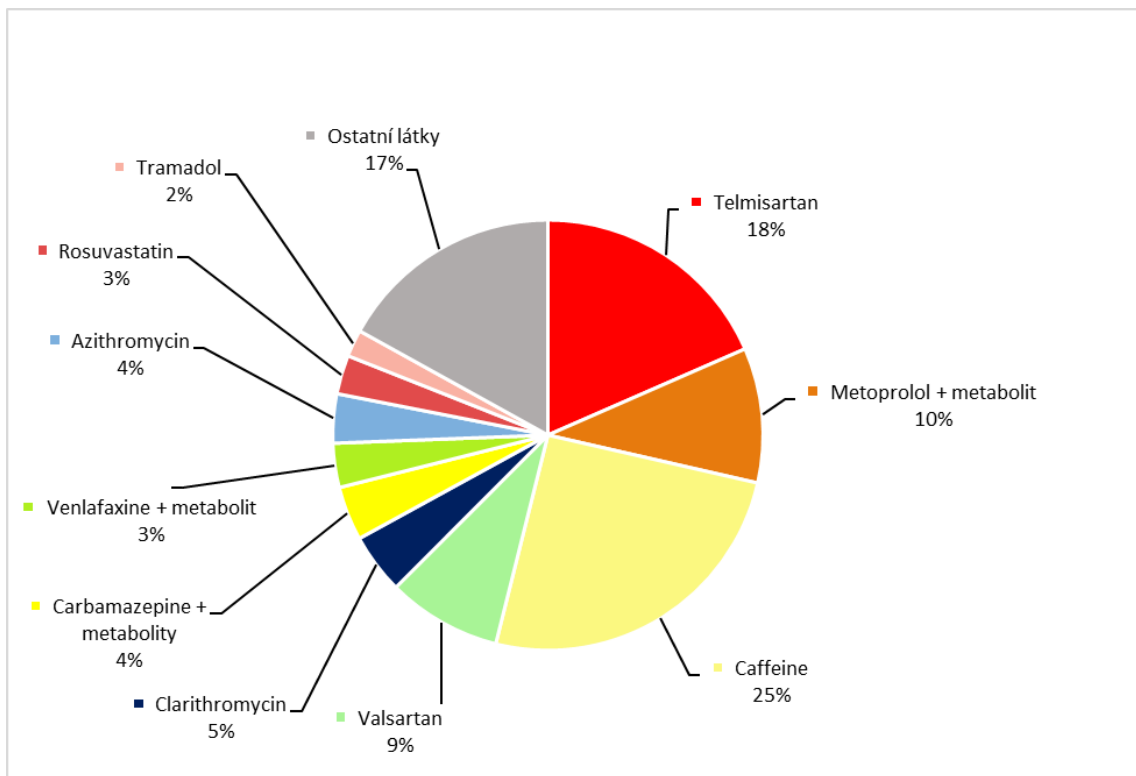


5.4 Charakteristika analyzovaných vzorků z hlediska přítomnosti a podílu jednotlivých sledovaných sloučenin

Nátok na ČOV – voda

V nátoku (viz Graf 9) se 7 z 10 vybraných sloučenin a skupin sloučenin (mateřská látka + metabolity) nalézáných ve vodě v nejvyšších koncentracích shodovalo s vybranými sloučeninami o nejvyšších koncentracích v odtoku (viz Graf 10), látky Caffeine, Rosuvastatin a Valsartan mezi vybranými látkami v odtoku ve vzorcích vody nebyly. V případě vybraných látek o nejvyšších koncentracích ve vzorcích POCIS se vybrané látky v nátoku ve vodě shodovaly v 6 z 10 případů, látky Caffeine, Valsartan, Azithromycin a Rosuvastatin mezi vybranými látkami v odtoku ve vzorcích POCIS nebyly. Nejvyšší procentické zastoupení z hlediska sledovaných látek detekovaných v nátocích na ČOV obecně vykazovala látka Caffeine (kofein), která obvykle tvořila kolem 25 % ($81\,850\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$) celkové sumy sledovaných látek. Druhé nejvyšší procentuální zastoupení měl Telmisartan, který dosahoval 18 % ($59\,600\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$). Mezi 10 nejčastěji přítomných sloučenin lze dále zařadit Metoprolol + metabolit ($32\,750\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), Valsartan ($27\,750\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), Clarithromycin ($14\,665\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), Carbamazepine + metabolity ($13\,098,9\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), Venlafaxine + metabolit ($10\,720\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), Azithromycin ($11\,940\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), Rosuvastatin ($9435\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$) a Tramadol ($6\,565\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$). Využití těchto látek je různé: Caffeine (kofein) – stimulant, Telmisartan, Metoprolol a Valsartan – léky regulující krevní tlak, Clarithromycin a Azithromycin – antibiotika, Carbamazepine – antiepileptikum, Venlafaxine – antidepressivum, Rosuvastatin – regulátor cholesterolu a Tramadol – analgetikum (zmírňuje bolest) (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov). Procentické zastoupení 10 vybraných látek a skupin látek (Mateřská látka + metabolit) zobrazuje Graf 9.

Graf 9: Procentické rozdělení 10 nejvíce zastoupených látek a ostatních látek v nátocích na ČOV – voda



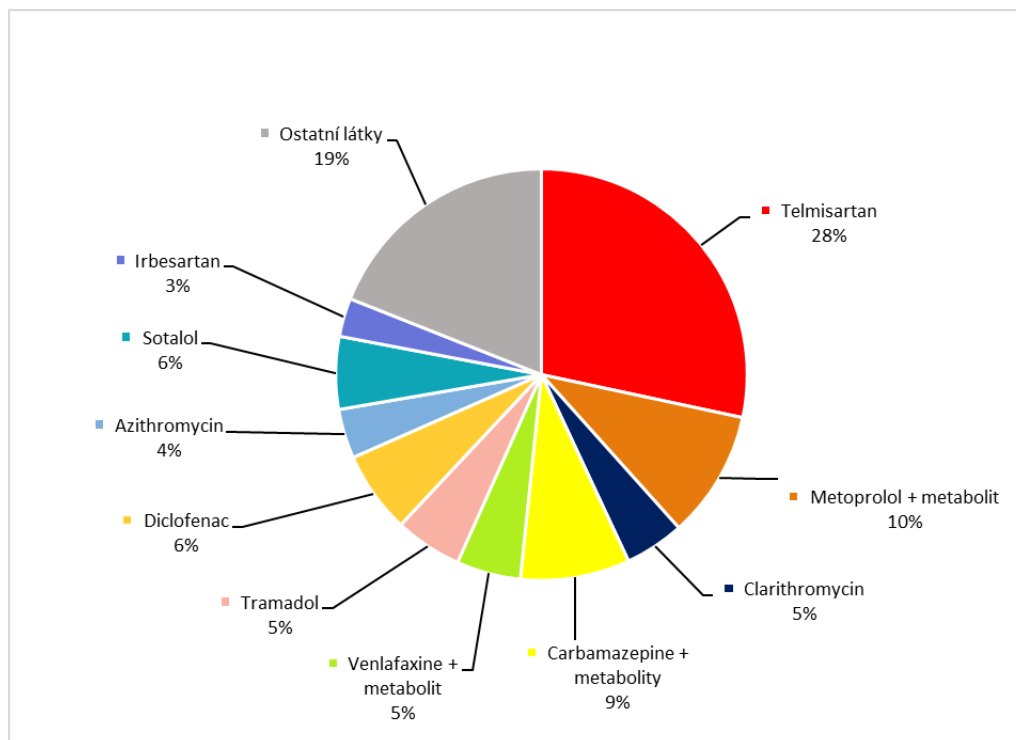
Odtok z ČOV – voda a POCIS

V odtoku ve vodě (viz Graf 10) se 7 z 10 vybraných sloučenin a skupin sloučenin (mateřská látka + metabolity), jež dosahovalo nejvyšších koncentrací ve vodě, shodovalo se sloučeninami o nejvyšších koncentracích v nátoku ve vodě (viz Graf 9), látky Diclofenac, Sotalol a Irbesartan se mezi vybranými látkami v nátoku ve vodě nenacházely. S látkami dosahujícími nejvyšších koncentrací v odtoku v POCIS se shoduje 8 z 10 vybraných látek, Azithromycin a Irbesartan se mezi těmito látkami nenacházely. Nejvyššího procentického podílu z hlediska sledovaných látek v odtoku z ČOV ve vodě dosahovala látka Telmisartan, která tvořila přibližně 28 % ($26\,800\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$) z celkové sumy sledovaných látek. Mezi 10 nejčastěji přítomných sloučenin lze dále zařadit Metoprolol + metabolit ($9\,465\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), Carbamazepine + metabolity ($8\,118,2\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), Clarithromycin ($4\,425\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), Venlafaxine + metabolit ($4\,776,5\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), Tramadol ($4\,995\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), Diclofenac ($6\,075\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), Azithromycin ($3\,665\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), Sotalol ($5\,395\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$) a Irbesartan ($2\,855\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$). Účel látek, které se nenacházely v nátoku je různý, Irbesartan patří mezi léky regulující krevní tlak, Diclofenac se využívá pro léčbu zánětů a zmírnění bolesti a Sotalol se využívá pro terapie srdečních arytmií (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov). Procentické zastoupení 10 vybraných látek a skupin látek (Mateřská látka + metabolit) zobrazuje Graf 10.

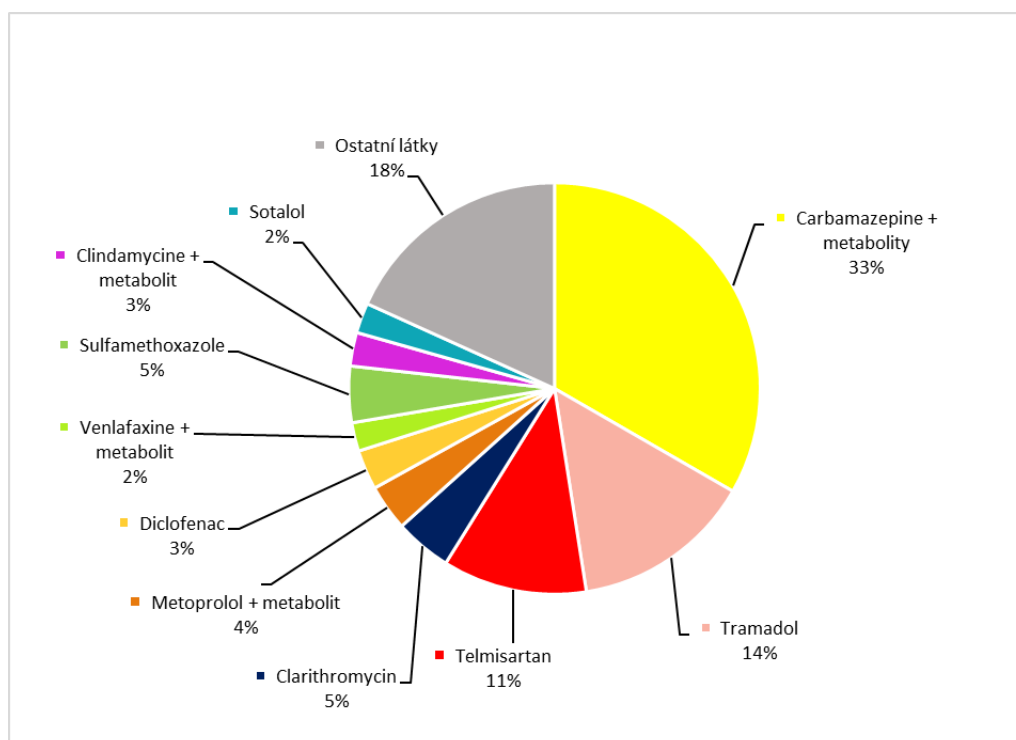
V odtoku ve vzorcích POCIS (viz Graf 11) se 8 z 10 vybraných látek a skupin látek, jež dosahovaly nejvyšších koncentrací v odtoku v POCIS, shodovaly s vybranými látkami v odtoku ve vodě (viz Graf 10) pouze látky Sulfamethoxazole a Clindamycine + metabolit se s těmito látkami neshodovali. S vybranými látkami v nátoku ve vodě se shodovalo 6 z 10 vybraných látek, v tomto případě se mezi vybranými látkami v nátoku ve vodě nenacházely látky Diclofenac, Sulfamethoxazole, Clindamycine + metabolit a Sotalol. Nejvyšší procentický podíl mezi 10 vybranými látkami měl Carbamazepine + metabolity, který dosahoval podílu 33 % ($88\,997\text{ ng}\cdot\text{POCIS}^{-1}$) z celkové sumy sledovaných látek. Mezi dalších 10 vybraných látek, které dosahovaly nejvyšších koncentrací v odtoku ve vzorcích POCIS, lze dále zařadit Tramadol ($37\,950\text{ ng}\cdot\text{POCIS}^{-1}$), Telmisartan ($30\,300\text{ ng}\cdot\text{POCIS}^{-1}$), Clarithromycin ($11\,920\text{ ng}\cdot\text{POCIS}^{-1}$), Metoprolol + metabolit ($9\,670\text{ ng}\cdot\text{POCIS}^{-1}$), Diclofenac ($8\,360\text{ ng}\cdot\text{POCIS}^{-1}$), Venlafaxine + metabolit ($6\,000\text{ ng}\cdot\text{POCIS}^{-1}$), Sulfamethoxazole ($11\,830\text{ ng}\cdot\text{POCIS}^{-1}$), Clindamycine + metabolit ($7\,040\text{ ng}\cdot\text{POCIS}^{-1}$) a Sotalol ($6\,335\text{ ng}\cdot\text{POCIS}^{-1}$). Tyto látky mají různé druhy využití: Clindamycine a Sulfamethoxazole – antibiotika (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov).

Procentické zastoupení 10 vybraných látek a skupin látek (Mateřská látka + metabolit) zobrazuje Graf 11.

Graf 10: Procentické rozdělení 10 nejvíce zastoupených látek a ostatních látek v odtoku – voda



Graf 11: Procentické rozdělení 10 nejvíce zastoupených látek a ostatních látek v odtoku – POCIS



6 Diskuze

6.1 Vstup látek do ČOV

Koncentrace jednotlivých sloučenin, jakožto i sumy PPCPs v nátoku, mohla být ovlivněna mnoha faktory. Jedním z velmi důležitých faktorů ovlivňujících látky vstupující do ČOV je například jejich spotřeba, která je ovlivněna i úrovní urbanizace (Sun a kol., 2016). Ve studii Sun a kol. (2016) byl prokázán signifikantní rozdíl v koncentraci a spektru vstupujících látek do ČOV mezi 3 ČOV, jež se nacházely v místech s rozdílnou úrovní urbanizace. Různé variace byly prokázány nejen v koncentraci látek vstupujících do ČOV, ale i v koncentraci látek vztažené na jednoho obyvatele. Rozdíl byl určován především tím, zdali do dané ČOV vstupují převážně komunální ČOV, nebo i průmyslové vody. Dle VÚME (Vybrané údaje majetkové evidence) a VÚPE (Vybrané údaje provozní evidence) za rok 2017 byly největší ČOV Brno (Modřice) (projektovaná kapacita 640 000 EO) a ČOV Ostrava (projektovaná kapacita 638 850 EO), například ale v nátoku ČOV Ostrava byla koncentrace sumy sledovaných látek nižší než v několikanásobně menší ČOV Valašské Meziříčí (projektovaná kapacita 40 000 EO) (VÚME a VÚPE, 2017) (viz kapitola „Výsledky“ Graf 2), v tomto případě mohl tedy hrát roli jiný faktor.

Významný rozdíl v koncentraci látek vstupujících do ČOV může určovat i naředění odpadních vod srážkami. Ve studii Roberts a kol. (2016) byl prokázán významný rozdíl v koncentracích látek vstupujících do ČOV při vysokém a nízkém naředění odpadních vod srážkami. V případě nízkého naředění byly koncentrace látek vstupujících do ČOV ve většině případů vyšší. V naší práci byla nejvyšší suma koncentrace sledovaných látek zaznamenána v ČOV Brno (Modřice) ($71\,244\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$). Naproti tomu v ČOV projektované na podobnou kapacitu 638 850 EO (VÚME a VÚPE, 2017) byla koncentrace sumy sledovaných látek v nátoku významně nižší ($50\,863\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$). V těchto lokalitách byl dle Českého hydrometeorologického ústavu (portal.chmi.cz) poměrně výrazný rozdíl v množství spadlých srážek. Průměrné množství srážek v Moravskoslezském kraji v září a říjnu bylo 124 mm. V Jihomoravském kraji bylo průměrné množství spadlých srážek za měsíce září a říjen 64,5 mm (portal.chmi.cz). Koncentrace látek vstupujících do ČOV (nátok) tedy mohla být významně ovlivněna naředěním dešťovými srážkami, které v případě ČOV Brno (Modřice) mohlo být dle údajů Českého hydrometeorologického ústavu významně nižší, a koncentrace sumy látek v přítoku tedy mohla být významně

vyšší. Druhá nejvyšší koncentrace byla zaznamenána v ČOV Valašské Meziříčí ($69\,425\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$). Ve Zlínském kraji byly průměrné srážky za září a říjen 102 mm, tedy významně vyšší než v Jihomoravském kraji (64,5 mm) a přesto byla koncentrace sumy látek v nátoky jen mírně nižší ($69\,425\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$). Vyšší koncentrace sledovaných látek v tomto případě mohla být ovlivněna faktem, že vzorky byly odebrány při vložení a při vyjmutí POCIS v obou případech v podobných časech (9:28 a 9:00), kdežto ve většině ostatních případů se jednalo o kombinaci časů v jednom případě přibližně okolo 10:00 a v druhém případě 12 až 14:30 (viz kapitola „Přílohy“ Tab. 2). V případě ČOV Valašské Meziříčí mohl téměř stejný čas zachycovat určitý každodenní trend v přísunu látek, a tedy průměr ze dvou bodových vzorků mohl vykazovat vyšší hodnotu. Problém s kolísáním a periodicitou při odběru bodových vzorků zmiňuje i například Ocelka a kol., (2001).

6.2 Eliminace sledovaných látek

Účinnost odstraňování PPCPs v konvenčních ČOV je ovlivněna mnoha faktory (doba zdržení (HRT), stáří kalu (SRT), teplota vody, adsorpční kapacita kalu atp.) (Vieno a kol., 2005, Lin a kol., 2009, Evgenidou a kol., 2015). Jedním z hlavních faktorů je také spektrum sledovaných látek, v němž mohou mít látky různé vlastnosti, jež určují odstranitelnost celé sumy látek (Roberts a kol., 2016). Například ve studii Golovko a kol. (2014b), která zkoumala efektivitu odstranění (RE) rozdílného spektra sledovaných látek (21 léčiv) v komunální ČOV České Budějovice bylo RE sumy průměrů koncentrací sledovaných látek 45 %. V našem případě se jednalo o efektivitu odstranění (RE) od 51 % (ČOV Vsetín) do 78 % (ČOV Ostrava). Efektivitu eliminace (RE) mohou výrazně ovlivňovat například látky Carbamazepine, Venlafaxine, Diclofenac a Metoprolol, které jsou obecně špatně odbouratelné a často vykazují i negativní hodnotu odstranění (koncentrace v nátoky je vyšší než koncentrace v odtoku z ČOV). Naproti tomu látky jako například Acetaminophen, Caffeine a Ibuprofen jsou snadno odbouratelné a jejich odstranění může pozitivně ovlivňovat odstranitelnost sumy sledovaných látek (Lv a kol., 2014, Nakada a kol., 2008, Roberts a kol., 2016). Sloučeniny Carbamazepine, Venlafaxine, Diclofenac, Metoprolol a Caffeine jsou zahrnuty v této práci, včetně v některých jejich metabolitů několika z nich. Jejich přítomnost tedy mohla významně ovlivňovat odstranitelnost celé sumy sledovaných látek.

Důležité je znát i chování jednotlivých látek, protože například mnoho z nich se přetváří na metabolity, transformační produkty (Bester, 2007), nebo se mohou sorbovat na pevné látky (Thompson a kol., 2011). Vlivem těchto procesů se může snižovat koncentrace mateřských látek na výtoku z ČOV a zvyšovat koncentrace metabolitů nebo například procesem dekonjugace se mohou metabolity naopak přetvářet zpět na mateřskou látku a mohou koncentraci této látky navyšovat v odtoku z ČOV (Alder a kol., 2010). Tyto procesy by mohly tedy také významně ovlivňovat koncentrace sum sledovaných látek v odtoku z ČOV.

Vyšší úroveň eliminace (RE) sledovaných látek mohou zajistit například pokročilé metody terciárního čištění, jako je kombinace ozonizace a práškového aktivovaného uhlí s ultrafiltrací. Například ve studii Margot a kol. (2013) v ČOV ve švýcarském městě Lausanne dosahovala kombinace těchto metod zvýšení efektivity eliminace 70 mikropolutantů průměrně o 70 %. Nevýhodou těchto metod je však to, že navyšují náklady na celý proces čištění a jejich využití může být tedy omezováno tímto faktorem (Eggen a kol., 2014).

Efektivita čištění (RE) za využití pouze konvenční ČOV byla u 4 sledovaných ČOV (ČOV Brno (Modřice), ČOV Kyjov, ČOV Valašské Meziříčí a ČOV Ostrava) mezi 72 % a 78 % (viz Graf 1). Na ČOV Valašské Meziříčí bylo dle VÚME (Vybrané údaje majetkové evidence) a VÚPE (Vybrané údaje provozní evidence) za rok 2017 napojeno 52 250 EO, i když projektovaná kapacita byla 40 000 EO (VÚME A VÚPE, 2017). V tomto případě by se dalo očekávat, že vlivem vyššího reálného zatížení, než je projektovaná kapacita, bude negativně ovlivněna doba zdržení (HRT) nebo stáří kalu (SRT), jež jsou dle Lishmana a kol. (2006) jedním z hlavních parametrů ovlivňující účinnost ČOV. Efektivita odstranění (RE) však i přes tuto skutečnost byla poměrně vysoká (72 %). Vysokou efektivitu odstranění sledovaných látek v tomto případě naznačuje i vzorek POCIS v odtoku z ČOV, který v této lokalitě zaznamenal nejnižší koncentraci sumy sledovaných látek ze všech zkoumaných ČOV (25 134 ng*POCIS⁻¹). Pro objektivnější posouzení z tohoto pohledu by ale bylo nutné znát HRT a SRT v období vzorkování, tyto data bohužel ale nemáme k dispozici.

Nižší efektivita odstranění (RE) byla zaznamenána v ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) (65 %) a ČOV Vsetín (51 %). Tato skutečnost mohla být v způsobena nižší teplotou odpadní vody v ČOV při vyjmutí POCIS, která také mohla ovlivnit efektivitu odstranění (RE). Například práce Golovko a kol. (2014b) se zabývala účinností eliminace 21 léčiv konvenční ČOV (ČOV České Budějovice) a zkoumala

sezónní vývoj účinnosti odstranění sledovaných látek a také jejich koncentrace v nátoky a odtoku ČOV. Většina sledovaných léčiv vykazovala signifikantní rozdíl v účinnosti eliminace (RE) v zimním a letním období. V zimním období za nižší teploty byla účinnost eliminace většiny sledovaných látek významně nižší. V měsíci prosinec byla průměrná teplota odpadní vody v ČOV 13,4 °C a účinnost eliminace sledovaných látek (RE) se již za této teploty snižovala. V ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) a ČOV Vsetín byly naměřeny podobné teploty odpadní vody (14 °C) při vyjmutí POCIS z vody. Účinnost eliminace (RE) mohla být tedy také ovlivněna touto teplotou. V případě ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) mohla mít vliv na hodnotu RE také nižší koncentrace (nejnižší hodnota) sumy látek v nátoky (35 601 ng·l⁻¹) (viz Graf 2), jelikož dle Blair a kol. (2015) může nízká koncentrace i snadno rozložitelných látek snižovat nebo i zastavit eliminaci některých PPCPs. Této hypotéze nasvědčují i sumy koncentrací sledovaných látek v odtoku, jelikož v případě koncentrací získaných z bodových vzorků vody byla koncentrace sumy sledovaných látek v odtoku z ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) druhá nejnižší (12 329 ng·l⁻¹) a u vzorků získaných z pasivních vzorkovačů POCIS byla tato hodnota také druhá nejnižší (36 203 ng·POCIS⁻¹). V případě ČOV Vsetín byla ale situace odlišná, jelikož koncentrace v odtoku byla jak v případě bodových vzorků vody (20 534 ng·l⁻¹) tak v případě vzorku POCIS (62 406 ng·l⁻¹) nejvyšší (viz Graf 2 a 3) a koncentrace sumy sledovaných látek v nátoky byla naopak jedna z nejnižších (41 999 ng·l⁻¹) (viz Graf 2), v tomto případě tedy pravděpodobně odtékala z ČOV voda s nejvyšší koncentrací sumy sledovaných látek. Vysokých koncentrací v odtoku ve vodě (17 811 ng·l⁻¹) i v POCIS (61 428 ng·POCIS⁻¹) dosahovaly také vzorky v odtoku ČOV Brno (Modřice). V tomto případě ale byla koncentrace sumy sledovaných látek v nátoky nejvyšší (71 244 ng·l⁻¹), tudíž eliminace (RE) byla vůči této hodnotě poměrně vysoká (75 %) (viz Graf 1,2 a 3).

Trendy koncentrací sledovaných látek ve vzorcích vody a v POCIS v odtoku z ČOV jsou ale v ostatních případech poměrně rozdílné (viz Graf 2 a 3). Například koncentrace získaná ze sumy průměrných koncentrací ve 2 bodových vzorcích vody byla v případě ČOV Valašské Meziříčí druhá nejvyšší (19 430 ng·l⁻¹), zatímco u vzorku POCIS byla koncentrace v odtoku z ČOV naopak nejnižší (25 134 ng·l⁻¹). Vyšší koncentrace v odtoku ve vzorcích vody však mohla být způsobena odběrem vzorku ve dvou téměř shodných časech (9:28 a 9:00), zatímco u většiny ostatních ČOV se jednalo o kombinaci dvou rozdílných časů, v jednom případě přibližně okolo 10:00 a v druhém případě 12 až 14:30 (viz kapitola „Přílohy“ Tab. 2). Průměr sledovaných látek mohl tedy v obou

případech zachycovat například každodenní trend v navýšení koncentrace sledovaných látek. Problém s kolísáním koncentrace látek při odběru bodových vzorků zmiňuje i Ocelka a kol. (2001).

Vhodnějším způsobem odběru bodových vzorků by mohlo být využití automatického vzorkovacího přístroje, který je schopen odebírat vzorky za určité frekvence a utvořit směsný vzorek (Madrid a Zayas, 2007). To ale v našem případě nebylo technicky možné. Další možností bylo využití pasivních vzorkovačů POCIS, které mají integrační charakter. Pro sledování trendů koncentrací látek v nátoku ČOV se ale tento způsob ukázal jako nepoužitelný. Nízká validita výsledků byla pravděpodobně způsobena zanesením polyethylsulfonových membrán, o kterém mluví i Grabic a kol. (2018).

6.3 Ovlivnění koncentrace sledovaných látek v recipientu vybranými ČOV

Odpadní vody z ČOV jsou majoritním zdrojem PPCPs v recipientech (Daughton a Ternes, 1999). Účinnost odstranění těchto látek v ČOV však nemusí být hlavním faktorem, který má vliv na koncentraci látek v recipientu. Ve studii Kasprzyk - Hordern a kol. (2009), která zkoumala navýšení koncentrací vybraných PPCPs v tocích Ely a Taff za vtokem odpadních vod z ČOV Coslech a ČOV Cilfynydd se ukázalo, že hlavním faktorem ovlivňujícím koncentraci látek za vtokem ČOV do recipientu je i naředění odpadní vody z ČOV tímto tokem. V této studii byly zkoumány dvě ČOV s rozdílnou technologií sekundárního čištění – ČOV Coslech využívala aktivovaný kal a ČOV Cilfynydd skrápěný biofiltr. ČOV Cilfynydd dosahovala významně nižší účinnosti odstranění než ČOV Coslech, avšak koncentrace většiny látek byly vyšší v recipientu ČOV Coslech (tok Ely) pravděpodobně vlivem významně nižšího naředění odtoku z ČOV (Kasprzyk-Hordern a kol., 2009). Výrazný vliv naředění odtoku z ČOV recipientem na koncentraci sledovaných látek v tomto toku naznačují i výsledky naší práce. Statistický model lineární regrese, který se zabývá závislostí sumy koncentrace sledovaných látek v recipientu na odhadu naředění odtoku z ČOV tímto recipientem ukazuje jak v případě koncentrací z POCIS ($R^2 = 0,9889$) tak v případě koncentrací ze vzorků vody ($R^2 = 0,9882$) téměř dokonalou závislost (viz Graf 7 a Graf 8). Koncentrace sumy sledovaných látek v recipientu tedy stoupala s podílem odtoku z ČOV v tomto recipientu. Na koncentraci sledovaných látek v toku pravděpodobně v některých případech neměla výrazný vliv ani účinnost odstranění v ČOV. Například ČOV Vsetín dosahovala výrazně nižší účinnosti odstranění než ostatní ČOV (51 %) a

koncentrace sledovaných látek v odtoku jak v případě vzorků vody ($20\,534\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), tak v případě vzorku POCIS ($62\,406\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$) byla nejvyšší (viz Graf 2 a 3), i přesto ale byla koncentrace ve vzorku vody pod ČOV téměř nejnižší ($539\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$; viz Graf 4). V tomto případě ale bohužel v lokalitě pod ČOV není k dispozici vzorek POCIS pro porovnání z důvodů uvedených v kapitole „Chemická analýza“. Dalším příkladem může být ČOV Kyjov, kde účinnost odstranění dosahovala poměrně vysokých hodnot (75 %; viz Graf 1) a koncentrace sledovaných látek v odtoku z ČOV jak v POCIS ($45\,558\text{ ng}\cdot\text{POCIS}^{-1}$; viz Graf 3) tak ve vodě ($13\,420\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$; viz Graf 2) poměrně nízkých hodnot. Procentická změna byla v obou případech extrémní (voda – 414 %; POCIS – 425 %; viz Graf 6). V této lokalitě byl podíl odtoku z ČOV v recipientu výrazně vyšší než u ostatních toků (47 %; viz kapitola „Přílohy“ Tab. 1), dá se tedy předpokládat významný vliv tohoto faktoru.

Nad ČOV byly koncentrace v některých lokalitách také poměrně vysoké. Koncentrace nad ČOV Brno (voda: $2411\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$; POCIS: $3\,497\text{ ng}\cdot\text{POCIS}^{-1}$) a ČOV Kyjov (voda: $2411\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$; POCIS: $3\,497\text{ ng}\cdot\text{POCIS}^{-1}$) byly vyšší než koncentrace pod ČOV v ostatních lokalitách. V těchto místech (nad ČOV) mohly PPCPs pocházet z jiných zdrojů situovaných výše na sledovaném toku. Vyšší koncentrace sledovaných látek mohly také korelovat s nižším průměrným úhrnem srážek za měsíce září a říjen zaznamenaným v Jihomoravském kraji (64,5 mm). V ostatních exponovaných krajích (Moravskoslezský kraj - 124 mm; Zlínský kraj - 102 mm) byl průměrný úhrn srážek v těchto měsících významně vyšší (portal.chmi.cz). Významný vliv úhrnu srážek na koncentraci PPCPs v toku uvádí i studie Kasprzyk-Hordern a kol. (2009) a Peng a kol. (2008), kde v suchém období stoupala koncentrace sledovaných látek v toku a při vlhkém období (vyšší úhrn srážek) byly koncentrace v tocích naopak nižší.

Vzdálenost vzorkovacího místa pod ČOV od vtoku „vyčištěné“ vody z ČOV do recipientu může mít také významný vliv na výslednou koncentraci látek ve vzorku, jelikož v recipientu mohou PPCPs podléhat mnoha endogenním procesům. Koncentraci těchto látek v recipientu může snižovat například biodegradace, fotodegradace nebo hydrolýza (Blair a kol., 2013). Tyto kontaminanty se také mohou sorbovat a uvolňovat ze sedimentů, kde se v některých případech vyskytují výrazně vyšší koncentrace těchto látek než ve vodě (Zhao a kol., 2013). PPCPs v recipientu může ovlivňovat i například bioakumulace látek ve vodních organismech a jejich biomagnifikace v potravním řetězci (Ebele a kol., 2017). Tyto procesy mohly ovlivňovat koncentraci látek v toku s rostoucí vzdáleností vzorkovacího místa od vtoku „vyčištěné“ odpadní vody z ČOV do tohoto

recipientu. Pro objektivní určení navýšení koncentrace sledovaných látek v toku bylo tedy i podstatné dostatečné promíchání vody z ČOV s vodou v recipientu, tudíž by odběrové místo nemělo být přímo za vtokem ČOV do recipientu. Odběrová místa byla obvykle ve vzdálenosti od několika stovek metrů do několika kilometrů (přibližně 4 km) od vtoku ČOV do recipientu (viz kapitola „Přílohy“ Obr. 2 až 6). V lokalitě ČOV Ostrava se však vzorky odebíraly ve vzdálenosti přibližně 10 km (viz kapitola „Přílohy“ Obr. 7). Výsledky změn koncentrací vzorků vody (10 %) a POCIS (-53 %) (viz Graf 6) jsou v tomto případě nejnižší. V případě změny určené ze vzorku POCIS se jednalo dokonce o zápornou hodnotu, koncentrace sledovaných látek byla tedy nižší pod ČOV než nad ČOV. V tomto případě mohly koncentrace ve vodě být ovlivněny výše uvedenými procesy a v POCIS také jeho vyořením v průběhu expozice vlivem poklesu hladiny (viz kapitola „Pasivní vzorkování“)

Trendy sum průměrných koncentrací sledovaných látek ve vodě a koncentrací v POCIS mezi jednotlivými lokalitami se výrazně nelišily (viz Graf 4,5 a 6). Odlišnosti mohly být způsobeny fluktuacemi koncentrací sledovaných látek při odběru bodových vzorků vody (Ocelka a kol., 2001) a také v případě vzorků POCIS v lokalitě ČOV Ostrava nižší dobou expozice pasivních vzorkovačů POCIS (12 dní).

6.4 Látky s nejvyšším podílem koncentrací v analyzovaných vzorcích v ČOV

Mezi látky a skupiny látek, které dosahovaly nejvyšších koncentrací v nátoku patřil Caffeine, Telmisartan, Metoprolol + metabolit, Valsartan, Clarithromycin, Carbamazepine + metabolity, Venlafaxine + metabolit, Azithromycin, Rosuvastatin a Tramadol. Nejvyšší podíl koncentrace v nátoku měla látka Caffeine, která tvořila 25 % koncentrace sledovaných látek v nátocích (viz Graf 9). Koncentrace této látky v nátoku byly poměrně variabilní a rozpětí se pohybovalo mezi 9 850 ng*l⁻¹ (ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm)) a 20 500 ng*l⁻¹ (ČOV Brno (Modřice)). Podobnou variabilitu zaznamenal i Santos a kol. (2007), v jehož studii se koncentrace v kompozitních vzorcích ve 4 sledovaných ČOV pohybovala mezi 220 ng*l⁻¹ a 11 440 ng*l⁻¹. Nižší rozmezí a také variabilita v koncentracích vzorků mohla být způsobena například vlivem rozdílné lokální konzumace a také rozdílným způsobem odebírání vzorků (kompozitní vzorky).

I přes vysoké koncentrace této látky v nátocích sledovaných ČOV byla však její koncentrace v odtocích ze sledovaných ČOV rapidně nižší, jelikož RE dosahovalo 96 %

až 100 % (viz Tab. 3 až 8 v kapitole „Přílohy“). Podobné účinnosti odstranění dosahovala tato látka i ve studii Sui a kol. (2010), kde bylo RE 100 % ve 3 sledovaných ČOV. Vysoká účinnost odstranění byla zaznamenána také u látek Valsartan a Rosuvastatin, které byly stejně jako Caffeine vybrány mezi látkami, jež dosahovaly nejvyšších koncentrací v nátoku ČOV, v odtoku však pro jejich vysokou eliminaci (RE) tyto látky mezi vybranými látkami o nejvyšších koncentracích ve vodě nebyly (viz Graf 10). Ve studii Lee a kol. (2009) se rozmezí účinnosti odstranění látky Rosuvastatin v 11 ČOV výrazně lišila od námi zaznamenaných účinností odstranění a dosahovala RE od -52 % do 41 %. Látka Valsartan ve studii Collado a kol. (2014) dosahovala průměrné účinnosti odstranění 90 %, tato hodnota byla tedy již téměř shodná s námi naměřenými hodnotami.

Mezi vybranými látkami o nejvyšších koncentracích v odtoku ve vodě se nově „objevily“ látky Diclofenac, Sotalol a Irbesartan. Tyto látky byly v poměrně vysokých koncentracích v nátoku ($240 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ až $3\,285 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$) a dosahovaly také nízké a v mnoha případech i záporné efektivity odstranění (RE) (viz kapitola „Přílohy“ Tab. 3 až 8). Pro Diclofenac je dle Viena a Sillanpää (2014) běžná účinnost odstranění (RE) 20 % až 50 %. Námi zjištěné účinnosti odstranění byly ve většině případů významně nižší a dosahovaly -50 % až 36 % RE (viz. kapitola „Přílohy“ Tab. 3 až 8). Ve studii Collado a kol. (2014) byla průměrná efektivita odstranění látky Irbesartan 25 %. Námi zjištěné výsledky ukazují v jednom případě extrémní hodnotu RE -142 % (ČOV Vsetín), ale v ostatních ČOV již byla účinnost odstranění kladná a také silně variabilní, jelikož se pohybovala mezi 8 % až 64 % RE. Látka Sotalol se ve studii Roberts a kol. (2016) průměrně odstraňovala v zimě s účinností -6,8 % a v létě 34,9 %. Námi zjištěné RE ukazují opět silnou variabilitu odstraňování této látky, kdy v ČOV Kyjov bylo dosaženo nejnižšího RE -38 % a v ČOV Valašské Meziříčí naopak nejvyššího RE 75 %.

Telmisartan, Metoprolol + metabolit, Carbamazepine + metabolity, Clarithromycin, Venlafaxine + metabolit, Tramadol a Azithromycin byly další vybrané látky a skupiny látek o nejvyšších koncentracích v odtoku (viz Graf 10), tyto látky se shodovaly s látkami o nejvyšších koncentracích v nátoku ve vodě (viz Graf 9). Účinnost odstranění těchto látek byla v majoritě případů kladná (viz kapitola „Přílohy“ Tab. 3 až 8). Koncentrace těchto látek v odtoku, stejně jako účinnost jejich odstranění mezi ČOV byla ve většině případů velmi proměnlivá. Například látka Telmisartan, která tvořila nejvyšší podíl koncentrací mezi vybranými látkami o nejvyšších koncentracích v odtoku, dosahovala pouze ve dvou případech (ČOV Vsetín – 1 % RE a ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm – 37 % RE)) záporného RE, v ostatních případech ale bylo RE mezi 60 % a 85 % (viz

Tab. 3 až 8 v kapitole „Přílohy“). Vysokou proměnlivost v účinnosti odstranění této látky a také v koncentraci v odtoku z ČOV byly také zaznamenány v Drážďanské ČOV v práci Gurke a kol. (2015), kde se RE pohybovalo mezi 21 % a 70 %.

Významná proměnlivost byla i mezi odstraněním (RE) mateřských látek a jejich metabolitů. Například látka Carbamazepine dosahovala – 2 % až 25 % RE, zatímco její metabolit Carbamazepine dihydroxy-dihydro ((10S,11S)- dihydroxy- 10,11- dihydrocarbamazepine), který byl v nátoku v přibližně ve 2 – 3x vyšší koncentraci než tato mateřská látka, dosahoval účinnosti odstranění 33 % až 65 %. Ve studii Leclercq a kol. (2009) se účinnosti odstranění těchto látek v konvenční ČOV tak výrazně nelišilo, bylo však v obou případech negativní, pro Carbamazepine byla účinnost odstranění -10 % a pro metabolit Carbamazepine dihydroxy-dihydro ((10S,11S)-dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepine) byla tato účinnost -6 %. Významně vyšší koncentrace metabolitů, než mateřských látek v nátoku byly zaznamenány také u sloučenin Metoprolol (Metoprolol acid) a Venlafaxine (Venlafaxine O-desmethyl) (viz Tab. 3 až 8 v kapitole „Přílohy“). Metabolit látky Venlafaxine, Venlafaxine O-desmethyl ve studii Gurke a kol. (2015) nebyl v tak výrazně vyšší koncentraci v nátoku než mateřská látka, významný rozdíl byl však v účinnosti odstranění těchto látek, jelikož Venlafaxine O- desmethyl dosahoval negativní účinnosti odstranění - 31 %, zatímco mateřská látka Venlafaxine byla odstraněna z 8 %. V naší práci byla mateřská látka (Venlafaxine) odstraněna s účinností 49 % až 77 % a metabolit Venlafaxine O-desmethyl 31 % až 57 %. V případě metabolitu látky Metoprolol (Metoprolol acid) autorka Rubirola a kol. (2014) uvádí výraznou negativní účinnost odstranění tohoto metabolitu, jelikož tato látka může vznikat při čistírenských procesech z mateřské látky, a také může být produktem biodegradace látky Atenolol. V našem případě se tato negativní účinnost odstranění nepotvrdila a tento metabolit dosahoval zcela rozdílné účinnosti odstranění 20 % až 89 %. Odlišnosti v zjištěných účinnostech odstranění a koncentracích v odtocích mohly být způsobeny principy popsány v kapitole „Eliminace sledovaných látek“ (bodové vzorkování, teplota vody, SRT, HRT apod.). Dalším faktorem může být také dekonjugace konjugátů mateřských látek a jejich metabolitů v ČOV a následné snížení eliminace těchto látek nebo zvýšení jejich koncentrace v odtoku (Ternes a kol., 1999).

Mezi vybranými látkami o nejvyšších koncentracích v odtoku v POCIS dominovala skupina látek Carbamazepine + metabolity, která byla téměř v trojnásobně vyšší koncentraci než látka Telmisartan (látka dominující v odtoku ve vzorcích vody). Koncentrace jednotlivých látek v POCIS však mohly být ovlivněny faktory jako jsou

fyzikálně-chemické vlastnosti sloučeniny (koncentrace látky, log Kow, pKa, molární hmotnost, velikost a tvar sloučeniny) nebo i vnější faktory (teplota, proudění, pH, koncentrace organických sloučenin a vodivost), jejich reálná koncentrace ve vodě tak mohla být rozdílná (Li a kol., 2010).

Účinnosti odstranění vybraných látek o nejvyšších koncentracích v odtoku (viz Graf 10) mohou zvýšit některé pokročilé metody terciárního čištění. Například nejkonzentrovanejší látka v odtoku Telmisartan vykazovala ve studii Bourgin a kol. (2018) výrazné zvýšení eliminace při využití ozonu pro její odstraňování. Již při nejnižší dávce $0,35 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DOC}$ byla tato látka eliminována o 66 %, při nejvyšší dávce $0,97 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DOC}$ byla látka eliminována o více než 94 %. Velmi vysoké účinnosti odstranění této látky vykazovaly i membránové procesy nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO) ve studii Beier a kol. (2010), kde pomocí nanofiltrace byla tato látka eliminována o 96 % a při využití reverzní osmózy o 99 %. Látka Carbamazepine a její metabolity také dominovaly mezi vybranými látkami v odtoku (viz Graf 10). Ve studii Margot a kol. (2013) byla látka Carbamazepine eliminována z 97 % již při nejnižších dávkách ozonu $0,3 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$. Vysoká účinnost eliminace byla zaznamenána také při využití práškového aktivního uhlí (PAC), již při nejnižší dávce $10 \text{ mg PAC} \cdot \text{l}^{-1}$ došlo k 90 % eliminaci. Účinnost eliminace metabolitu Carbamazepine dihydroxy-dihydro ((10S,11S)- dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepine) byla však při využití těchto metod výrazně nižší. Při dávce ozonu $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ bylo dosaženo účinnosti odstranění 47 % a při využití PAC o dávce $12 \text{ mg PAC} \cdot \text{l}^{-1}$ byla účinnost odstranění tohoto metabolitu mírně vyšší a dosahovala 52 %. Více než 95 % účinnosti odstranění dosahovala látka Metoprolol v práci Sheng a kol. (2016) při využití dávek $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ PAC a ultrafiltrace (UF). Účinnost odstraňování jednotlivých látek pokročilými metodami terciárního čištění je ovlivňována především jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi a také typem a podmínkami využití metody (Luo a kol., 2014).

7 Závěr

- Bylo zjištěno, že stávající technologie čištění komunálních odpadních vod významně snižují koncentrace mikropolutantů v čištěných vodách. Účinnost odstranění celkové sumy sledovaných látek (RE) z odpadní vody v čistírenských procesech 6 vybraných ČOV se pohybovala v rozmezí 51 % (ČOV Vsetín) až 78 % (ČOV Ostrava). Nicméně část mikropolutantů není ve stávajících technologiích čištění odpadních vod eliminována a je vypouštěna do vodního prostředí, kde cizorodé sloučeniny mohou ve formě „koktejlu“ ovlivňovat přítomné organismy a různé ekosystémové funkce.
- Byla potvrzena hypotéza, že zásadním faktorem ovlivňujícím koncentraci cizorodých látek pod výtokem z ČOV, a tedy i potenciální vliv „koktejlu“ přítomných cizorodých látek na vodní organismy, je stupeň naředění vypouštěných vod recipientem, nikoli velikost obce (aglomerace), kapacita či úroveň stávajícího technologického vybavení ČOV. Tento poznatek je potenciálně využitelný v budoucím výběru (prioritizaci) našich ČOV z hlediska jejich smysluplného doplnění o pokročilé dočišťovací technologie.
- Byly identifikovány cizorodé sloučeniny, které tvoří v rámci sledovaných látek majoritní podíl spektra mikropolutantů dostávajících se do vodního prostředí. Tato informace může přispět k vývoji čistírenských technologií z hlediska prioritizace polutantů, které mají být odstraňovány.
- Pro posuzování účinnosti eliminace cizorodých látek v technologiích ČOV se lépe osvědčil odběr a analýza vzorků vody. Využití pasivních vzorkovačů POCIS pro tento účel nelze doporučit s ohledem na ovlivnění vzorkovací funkce vzorkovačů umístěných v surové odpadní vodě. Jejich využití je naopak velmi efektivní v rámci monitoringu mikropolutantů ve vodním prostředí, včetně recipientů „vyčištěných“ odpadních vod.

8 Literatura

- Adámek, Z., Helešic, J., Maršálek, B., Rulík, M., 2010. Aplikovaná hydrobiologie (Applied Hydrobiology). FROV JU, Vodňany, 350 s.
- Adams, C., Asce, M., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M., 2002. Removal of antibiotik from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of Environmental Engineering* 128(3), 253-260.
- Alder, A. C., Schaffner, C., Majewsky, M., Klasmeier, J., Fenner, K., 2010. Fate of β -blocker human pharmaceuticals in surface water: comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Water research* 44(3), 936-948.
- Alexander, M., 1994. Biodegradation and bioremediation. Academic Press, San Diego, pp. 177–195.
- Alvarez, D. A., 2010. Guidelines for the use of the semipermeable membrane device (SPMD) and the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in environmental monitoring studies. U.S. Geological Survey, Reston, 28 s.
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 23(7), 1640-1648.
- Avisar, D., Lester, Y., Mamane, H., 2010. pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water. *Journal of hazardous materials* 175(1-3), 1068-1074.
- Babi, K.G., Koumenides, K.M., Nikolaou, A.D., Makri, C.A., Tzoumerkas, F.K., Lekkas, T.D., 2007. Pilot study of the removal of THMs, HAAs and DOC from drinking water by GAC adsorption. *Desalination* 210(1-3), 215-224.
- Batley, G. E., 1999. Quality assurance in environmental monitoring. *Marine Pollution Bulletin* 39(1-12), 23-31.
- Bäuerlein, P.S., Ter Laak, T.L., Hofman-Caris, R.C., de Voogt, P., Droge, S.T., 2012. Removal of charged micropollutants from water by ion-exchange polymers—effects of competing electrolytes. *Water research* 46(16), 5009-5018.
- Beier, S., Köster, S., Veltmann, K., Schröder, H., Pinnekamp, J., 2010. Treatment of hospital wastewater effluent by nanofiltration and reverse osmosis. *Water Science and Technology* 61(7), 1691-1698.
- Bellona, C., Drewes, J.E., 2005. The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes. *Journal of Membrane Science* 249(1-2), 227-234.
- Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P., Amy, G., 2004. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Water research* 38(12), 2795-2809.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Roldan, G., Rodriguez, E., 2013. Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: kinetics, by-products formation and degradation pathways. *Water research* 47(2), 870-880.
- Berg, P., Hagemeyer, G., Gimbel, R., 1997. Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration. *Desalination* 113(2-3), 205-208.
- Bester, K., 2007. Personal care compounds in the environment: Pathways, fate and methods for determination. John Wiley & Sons, Heppenheim, 263 s.

- Bhandari, R.K., Vom Saal, F.S., Tillitt, D.E., 2015. Transgenerational effects from early developmental exposures to bisphenol A or 17 α -ethinylestradiol in medaka, *Oryzias latipes*. *Scientific reports* 5, 9303.
- Bláha, M., Grabicová, K., Shaliutina, O., Kubec, J., Randák, T., Žlábek, V., Buřič, M., Veselý L., 2019. Foraging behaviour of top predator mediated by psychoactive pharmaceuticals pollution can affect ecosystem stability. *Science of the Total Environment* 662, 655-661.
- Blair, B. D., Crago, J. P., Hedman, C. J., Klaper, R. D., 2013. Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. *Chemosphere* 93(9), 2116-2123.
- Blair, B., Nikolaus, A., Hedman, C., Klaper, R., Grundl, T., 2015. Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. *Chemosphere* 134, 395-401.
- Boehler, M., Zwickenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A., Siegrist, H., 2012. Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Science and Technology* 66(10), 2115-2121.
- Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Matsuura, T., 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 239(1-3), 229-246.
- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H., Mc Ardell, C. S., 2018. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water research* 129, 486-498.
- Brack, W., Ait-Aissa, S., Burgess, R. M., Busch, W., Creusot, N., Di Paolo, C., Escher, B.I., Hewitt, L.M., Hilscherova, K., Hollender, J., Hollert, H., Jonker, W., Kool, J., Lamoree, M., Muschket, M., Neumann, S., Rostkowski, P., Ruttkies, C., Schollee, J., Schymanski, E.L., Schulze, T., Seiler, T.B., Tindall, A.J., Umbuzeiro, G.D.A., Vrana, B., Krauss, M., 2016. Effect-directed analysis supporting monitoring of aquatic environments—an in-depth overview. *Science of the Total Environment* 544, 1073-1118.
- Bueno, M.M., Gomez, M.J., Herrera, S., Hernando, M.D., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2012. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution* 164, 267-273.
- Caliman, F.A., Gavrilesco, M., 2009. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – A Review. *CLEAN—Soil, Air, Water* 37(4-5), 277–303.
- Camacho-Munoz, D., Martin, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2012. Effectiveness of Conventional and Low-Cost Wastewater Treatments in the Removal of Pharmaceutically Active Compounds. *Water, Air, & Soil Pollution* 223(5), 2611-2621.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Liompart, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gómez, M., Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water research* 38, 2918–2926.
- Collado, N., Rodriguez-Mozaz, S., Gros, M., Rubirola, A., Barceló, D., Comas, J., Rodriguez-Roda, I., Buttiglieri, G., 2014. Pharmaceuticals occurrence in a WWTP with significant industrial contribution and its input into the river system. *Environmental pollution* 185, 202-212.

- Corcoran, J., Winter, M.J., Tyler, C.R., 2010. Pharmaceuticals in the aquatic environment: a critical review of the evidence for health effects in fish. *Critical reviews in toxicology* 40(4), 287-304.
- Černecký, J., Kvasnová, P., Dočkal, J., 2006. *Technika úpravy vôd a ich čistenia*. Technická univerzita vo Zvolene, Fakulta environmentálnej a výrobnjej techniky, Katedra environmentálnej techniky 132 stran. 1. vydání., Vydavateľstvo TU vo Zvolene.
- Daughton, C.G., Ternes, T. A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?. *Environmental health perspectives* 107(6), 907-938.
- Davies, P. S., 2005. *The biological basis of wastewater treatment*. Strathkelvin Instruments Ltd, Glasgow, 19 s.
- Davison, W., Zhang, H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367(6463), 546.
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., De Alencastro, L.F., Pulgarin, C., 2012. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water research* 46(6), 1947-1957.
- Dickenson, E.R., Snyder, S.A., Sedlak, D.L., Drewes, J.E., 2011. Indicator compounds for assessment of wastewater effluent contributions to flow and water quality. *Water Research* 45(3), 1199-1212.
- Dickert, C., 2007. Ion exchange. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., HoweGrant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley and Sons, New York, 1084 s.
- Directive 2000/60. EC of the European Parliament and of the Council (Water Framework Directive) Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy.
- Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing.
- Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy.
- Dorabawila, N., Gupta, G., 2005. Endocrine disrupter—estradiol—in Chesapeake Bay tributaries. *Journal of hazardous materials* 120(1-3), 67-71.
- Ebele, A. J., Abdallah, M. A. E., Harrad, S., 2017. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants* 3(1), 1-16.
- Eckenfelder, W.W., 2007. Wastewater treatment. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York, 1084 s.
- Eggen, R. I., Hollender, J., Joss, A., Schärer, M., Stamm, C., 2014. Reducing the discharge of micropollutants in the aquatic environment: the benefits of upgrading wastewater treatment plants. *Environmental Science & Technology* 48(14), 7683-7689
- Ellis, J.B., 2006. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environmental pollution* 144(1), 184-189.

- European Commission Implementation Decision 2018/840 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council and repealing Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 Off. J. Eur. Union 61 (2018), pp. 9-12.
- Evgenidou, E. N., Konstantinou, I. K., Lambropoulou, D. A., 2015. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: a review. *Science of the Total Environment* 505, 905-926.
- Fatta-Kassinos, D., Meric, S., Nikolaou, A., 2011. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 399(1), 251-275.
- Fedorova, G., Golovko, O., Randak, T., Grabic, R., 2013. Passive sampling of perfluorinated acids and sulfonates using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Science and Pollution Research* 20(3), 1344-1351.
- Fedorova, G., Randak, T., Golovko, O., Kodes, V., Grabicova, K., Grabic, R., 2014. A passive sampling method for detecting analgesics, psycholeptics, antidepressants and illicit drugs in aquatic environments in the Czech Republic. *Science of The Total Environment* 487, 681-687.
- Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology* 76(2), 122-159.
- Fenton, H.J.H. 1894. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 65, 899-910.
- Fierer, N., Lauber, C.L., Ramirez, K.S., Zaneveld, J., Bradford, M.A., Knight, R., 2012. Comparative metagenomic, phylogenetic and physiological analyses of soil microbial communities across nitrogen gradients. *The ISME journal* 6(5), 1007.
- Gagliardo, P., Adham, S., Trussell, R., Olivieri, A., 1998. Water repurification via reverse osmosis. *Desalination* 117(1-3), 73-78.
- Gallard, H., von Gunten, U., 2002. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation. *Water research* 36(1), 65-74.
- Gerrity, D., Gamage, S., Holady, J.C., Mawhinney, D.B., Quiñones, O., Trenholm, R.A., Snyder, S.A., 2011. Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection. *Water research* 45(5), 2155-2165.
- Göbel, A., McArdell, C.S., Joss, A., Siegrist, H., Giger, W., 2007. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment* 372(2-3), 361-371.
- Golovko, O. 2014a. Pharmaceuticals and other human used chemicals in water environment - stability and fate: Farmaka a další chemikálie pro osobní potřebu člověka - jejich stabilita a osud ve vodním prostředí. Ph.D. thesis. Faculty of Fisheries and Protection of Waters, University of South Bohemia in České Budějovice, Vodňany, 93 s.
- Golovko, O., Kumar, V., Fedorova, G., Randák, T., Grabic, R., 2014b. Removal and seasonal variability of selected analgesics/anti-inflammatory, anti-hypertensive/cardiovascular pharmaceuticals and UV filters in wastewater treatment plant. *Environmental Science and Pollution Research* 21(12), 7578-7585.
- Google – mapy [online]. [cit. 2019-08-07] Dostupné také z WWW: [google.cz/maps](https://www.google.cz/maps)

- Goosdeel, A., 2016. European Drug Report 2016. European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction, Luxembourg, 84 s.
- Grabic, R., Fick, J., Lindberg, R.H., Fedorova, G., Tysklind, M., 2012. Multi-residue method for trace level determination of pharmaceuticals in environmental samples using liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Talanta* 100, 183-195.
- Grabic, R., Grabicová, K., Fedorova, G., Golovko, O., Randák, T., 2015. Metodika sledování kontaminace povrchových vod organickými cizorodými látkami pomocí pasivních vzorkovačů. *Vodňany: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod*, 33 s.
- Grabic, R., Vrana, B., Fedorova, G., Švecová, H., Urík, J., Červený, D., Golovko, O., Grabicová, K., Šandová, M., Turek, J., Randák, T., 2018. Využití pasivních vzorkovačů POCIS pro monitoring farmak a pesticidů v povrchových vodách. *Edice Metodik, FROV JU, Vodňany, č. 167*, 50 s.
- Grabicová, K., Grabic, R., Bláha, M., Kumar, V., Červený, D., Fedorova, G., Randák, T. 2015. Presence of pharmaceuticals in benthic fauna living in a small stream affected by effluent from a municipal sewage treatment plant. *Water research* 72, 145-153.
- Grabicová, K., Grabic, R., Fedorova, G., Fick, J., Červený, D., Kolářová, J., Turek, J., Žlábek, V., Randák, T., 2017. Bioaccumulation of psychoactive pharmaceuticals in fish in an effluent dominated stream. *Water Research* 124, 654-662.
- Groda, B., Vítěz, T., Machala, M., Foller, J., Surýnek, D., Musil, J., 2007. Čištění odpadních vod jako nástroj k ochraně životního prostředí v zemědělské praxi a na venkově. *Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Brno*, 58 s.
- Gunnarsson, L., Jauhiainen, A., Kristiansson, E., Nerman, O., Larsson, D.J., 2008. Evolutionary conservation of human drug targets in organisms used for environmental risk assessments. *Environmental science & technology* 42(15), 5807-5813.
- Gurke, R., Rößler, M., Marx, C., Diamond, S., Schubert, S., Oertel, R., Fauler, J., 2015. Occurrence and removal of frequently prescribed pharmaceuticals and corresponding metabolites in wastewater of a sewage treatment plant. *Science of the Total Environment* 532, 762-770.
- Gurr, C.J., Reinhard, M., 2006. Harnessing natural attenuation of pharmaceuticals and hormones in rivers. *Environmental Science & Technology*, 2872-2876.
- Haag, W. R., Yao, C. D., 1992. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science & Technology* 26(5), 1005-1013.
- Hanselman, T.A., Graetz, D.A., Wilkie, A.C., 2003. Manure-borne estrogens as potential environmental contaminants: a review. *Environmental science technology* 37(24), 5471-5478.
- Harman, C., Allan, I.J., Vermeirssen, E.L., 2012. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31(12), 2724-2738.
- heis.vuv.cz - Čištění vypouštěných vod na ČOV. [online]. [cit. 2020-2-15]. Dostupné také z WWW: https://heis.vuv.cz/data/webmap/isapi.dll?map=mp_heis_voda&TMPL=HVMAP_MAIN&IFRAME=0&lon=15.4871695&lat=49.7692482&scale=1935360
- Hernández-Leal, L., Temmink, H., Zeeman, G., Buisman, C.J.N., 2011. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Research* 45(9), 2887-2896.

- Heuer, O.E., Kruse, H., Grave, K., Collignon, P., Karunasagar, I., Angulo, F.J., 2009. Human health consequences of use of antimicrobial agents in aquaculture. *Clinical Infectious Diseases* 49(8), 1248-1253.
- Hlavínek, P., Hlaváček, J., 1996. Čištění odpadních vod: praktické příklady výpočtů. Noel 2000, Brno, 196 s.
- Hlavínek, P., Mičín, J., Prax, P., Hluštík, P., Mífek, R. 2006. Stokování a čištění odpadních vod. Modul 1 stokování, Fakulta stavební, Vysoké učení technické v Brně, Brno, 131 s.
- Homem, V., Santos, L., 2011. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *Journal of Environmental Management* 92, 2304-2347.
- Huckins, J. N., Manuweera, G. K., Petty, J. D., Mackay, D., Lebo, J. A., 1993. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environmental science & technology* 27(12), 2489-2496.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K., 2006. Monitors of organic chemicals in the environment: semipermeable membrane devices. Springer Science & Business Media, Boston, 222 s.
- hydro.chmi.cz - Průměrné denní průtoky v měrných profilech. [online]. [cit. 2020-2-15]. Dostupné také z WWW: http://hydro.chmi.cz/hpps/hpps_bklist.php
- Chen, G., Dussert, B. W., Suffet, I. H., 1997. Evaluation of granular activated carbons for removal of methylisoborneol to below odor threshold concentration in drinking water. *Water Research* 31(5), 1155-1163.
- Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, S. H., 2008. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of hazardous materials* 151(1), 38-43.
- Choi, K.J., Son, H.J., Kim, S.H., 2007. Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic. *Science of the total environment* 387(1-3), 247-256.
- Ismail, A.F., Yuliwati, E., 2010. *Membrane Science and Technology for wastewater reclamation. Sciences and Engineering*, Oxford, 62 s.
- Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2007. The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilising activated sludge treatment. *Environmental Pollution* 145, 738–744.
- Jones-Lepp, T.L., Stevens, R., 2007. Pharmaceuticals and personal care products in biosolids/ sewage sludge: the interface between analytical chemistry and regulation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387(4), 1173-1183.
- Kalač, P., Tříška, J., Kolář, L., Jírovcová, E., 2010. *Chemie životního prostředí. Zemědělská fakulta, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích*, 171 s.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2009. 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(2), 363-380.
- Kim, I., Yamashita, N., Tanaka, H., 2009. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials* 166(2-3), 1134-1140.

- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance. *Environmental science & technology* 36(6), 1202-1211.
- Kopp, R., 2012. Základní principy čištění odpadních vod. Agronomická fakulta Mendelovy univerzity v Brně, Oddělení rybářství a hydrobiologie, učební text předmětu Základy Hydrochemie. [online]. [cit. 2018-10-30]. Dostupné také z: www.rybarstvi.eu/dok%20rybari/chemie/cisten%C3%AD%20prehled.doc.
- Kot-Wasik, A., Zabiegała, B., Urbanowicz, M., Dominiak, E., Wasik, A., Namieśnik, J., 2007. Advances in passive sampling in environmental studies. *Analytica chimica acta* 602(2), 141-163.
- Kotyza, J., Soudek, P., Kafka, Z., Vaněk, T., 2009. Léčiva-nový environmentální polutant. *Chemické listy* 103, 540-547.
- Kovalova, L., Siegrist, H., Von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., Moser, R., McArdell, C.S., 2013. Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV. *Environmental science & technology* 47(14), 7899-7908.
- Kumar, A., Xagorarakis, I., 2010. Human health risk assessment of pharmaceuticals in water: an uncertainty analysis for meprobamate, carbamazepine, and phenytoin. *Regulatory toxicology and pharmacology* 57(2-3), 146-156.
- Kvarnryd, M., Grabic, R., Brandt, I., Berg, C., 2011. Early life progestin exposure causes arrested oocyte development, oviductal agenesis and sterility in adult *Xenopus tropicalis* frogs. *Aquatic Toxicology* 103(1-2), 18-24.
- Lam, M.W., Mabury, S.A., 2005. Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters. *Aquatic Sciences*, 67(2), 177-188.
- Leclercq, M., Mathieu, O., Gomez, E., Casellas, C., Fenet, H., Hillaire-Buys, D., 2009. Presence and fate of carbamazepine, oxcarbazepine, and seven of their metabolites at wastewater treatment plants. *Archives of environmental contamination and toxicology* 56(3), 408.
- Lee, H. B., Peart, T. E., Svoboda, M. L., Backus, S., 2009. Occurrence and fate of rosuvastatin, rosuvastatin lactone, and atorvastatin in Canadian sewage and surface water samples. *Chemosphere* 77(10), 1285-1291.
- Li, H., Helm, P. A., Metcalfe, C. D., 2010. Sampling in the Great Lakes for pharmaceuticals, personal care products, and endocrine-disrupting substances using the passive polar organic chemical integrative sampler. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 29(4), 751-762.
- Liedtke, A., Schönenberger, R., Eggen, R. I., Suter, M. J. F., 2009. Internal exposure of whitefish (*Coregonus lavaretus*) to estrogens. *Aquatic toxicology* 93(2-3), 158-165.
- Lin, A. Y. C., Yu, T. H., Lateef, S. K., 2009. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *Journal of hazardous materials* 167(1-3), 1163-1169.
- Lishman, L., Smyth, S.A., 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(2-3), 544-558.

- Listowski, A., Ngo, H.H., Guo, W.S., Vigneswaran, S., Palmer, C. G., 2009. Assessment Methodologies for Water Reuse Scheme and Technology. *Waste Water Treatment Technologies-Volume II*, 390 s.
- Liu, J. L., Wong, M. H., 2013. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China. *Environment international* 59, 208-224.
- Liu, Z.H., Kanjo, Y., Mizutani, S., 2009. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment—physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review. *Science of the total environment* 407(2), 731-748.
- Lohmann, R., Booij, K., Smedes, F., Vrana, B., 2012. Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. *Environmental Science and Pollution Research* 19(6), 1885-1895.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X. C., 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.
- Lv, M., Sun, Q., Hu, A., Hou, L., Li, J., Cai, X., Yu, C. P., 2014. Pharmaceuticals and personal care products in a mesoscale subtropical watershed and their application as sewage markers. *Journal of hazardous materials* 280, 696-705.
- Madrid, Y., Zayas, Z. P., 2007. Water sampling: Traditional methods and new approaches in water sampling strategy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26(4), 293-299.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., De Alencastro, L. F., Abegglen, C., Thonney, T., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D. A., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon?. *Science of the total environment* 461, 480-498.
- Mazzella, N., Dubernet, J. F., Delmas, F., 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *Journal of chromatography A* 1154(1-2), 42-51.
- Meinel, F., Ruhl, A.S., Sperlich, A., Zietzschmann, F., Jekel, M., 2015. Pilot-scale investigation of micropollutant removal with granular and powdered activated carbon. *Water, Air, & Soil Pollution* 226(1), 2260.
- Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusebe, M., Coquery, M., 2008. Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions—conception of a database and first results. *Water Science and Technology* 57(1), 49-56.
- Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C.S., Manaia, C.M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Fatta-Kassinos, D., 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review. *Water research* 47(3), 957-995.
- Mills, G.A., Greenwood, R., Vrana, B., Allan, I.J., Ocelka, T., 2011. Measurement of environmental pollutants using passive sampling devices—a commentary on the current state of the art. *Journal of Environmental Monitoring* 13(11), 2979-2982.
- Morin, N., Miège, C., Coquery, M., Randon, J., 2012. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 144-175.

- Nakada, N., Kiri, K., Shinohara, H., Harada, A., Kuroda, K., Takizawa, S., Takada, H., 2008. Evaluation of pharmaceuticals and personal care products as water-soluble molecular markers of sewage. *Environmental science & technology* 42(17), 6347-6353.
- Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., 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.
- Ocelka, T., Kočí, V., Kochánková, L., 2001. Semipermeabilní membrány–popis perspektivní metodiky monitorování persistentních organických polutantů v povrchových vodách a vodárenských zdrojích. [online]. [cit. 2018-08-10]. Dostupné také z: <http://ekotoxikologie.sweb.cz/toxlab/knihovna/SPMD1.htm>
- Paune, F., Caixach, J., Espadaler, I., Om, J., Rivera, J., 1998. Assessment on the removal of organic chemicals from raw and drinking water at a Llobregat river water works plant using GAC. *Water Research* 32(11), 3313-3324.
- Peng, X., Yu, Y., Tang, C., Tan, J., Huang, Q., Wang, Z., 2008. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Science of the total environment* 397(1-3), 158-166.
- Petrović, M., Barceló, D., 2007. *Comprehensive analytical chemistry, Analysis, Fate and Removal of pharmaceuticals in the water cycle.* (Vol. 50). Elsevier Science, Oxford, 564 s.
- Pinkston, K.E., Sedlak, D.L. 2004. Transformation of aromatic ether-and amine-containing pharmaceuticals during chlorine disinfection. *Environmental science & technology* 38(14), 4019-4025.
- Pocostales, J. P., Sein, M. M., Knolle, W., von Sonntag, C., Schmidt, T. C., 2010. Degradation of ozone-refractory organic phosphates in wastewater by ozone and ozone/hydrogen peroxide (peroxone): the role of ozone consumption by dissolved organic matter. *Environmental science & technology* 44(21), 8248-8253.
- Poindexter, J. S., 1981. Oligotrophy. In *Advances in microbial ecology*. Springer, Boston, pp. 63-89.
- portal.chmi.cz - Měsíční úhrny srážek. [online]. [cit. 2020-2-15]. Dostupné také z <http://portal.chmi.cz/historicka-data/pocasi/uzemni-srazky#>
- pubchem.ncbi.nlm.nih.gov. [online]. [cit. 2020-02-02] Dostupné z WWW: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>
- Reif, R., Besancon, A., Le Corre, K., Jefferson, B., Lema, J.M., Omil, F., 2011. Comparison of PPCPs removal on a parallel-operated MBR and AS system and evaluation of effluent post-treatment on vertical flow reed beds. *Water Science and Technology* 63(10), 2411-2417.
- Reungoat, J., Escher, B.I., Macova, M., Argaud, F.X., Gernjak, W., Keller, J., 2012. Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. *Water research* 46(3), 863-872.
- Rihel, J., Ghosh, M., 2014. "Zebrafish," in *Drug Discovery and Evaluation: Pharmacological Assays*, ed. F. J. Hock. Springer, Berlin, pp. 1–102.
- Robberson, K.A., Waghe, A.B., Sabatini, D.A., Butler, E.C., 2006. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers. *Chemosphere* 63(6), 934-941.

- Roberts, J., Kumar, A., Du, J., Hepplewhite, C., Ellis, D. J., Christy, A. G., Beavis, S. G., 2016. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Australia's largest inland sewage treatment plant, and its contribution to a major Australian river during high and low flow. *Science of the total environment* 541, 1625-1637.
- Roig, N., Nadal, M., Sierra, J., Ginebreda, A., Schuhmacher, M., Domingo, J. L., 2011. Novel approach for assessing heavy metal pollution and ecotoxicological status of rivers by means of passive sampling methods. *Environment international* 37(4), 671-677.
- Rossner, A., Snyder, S.A., Knappe, D.R., 2009. Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water research* 43(15), 3787-3796.
- Rubirola, A., Llorca, M., Rodriguez-Mozaz, S., Casas, N., Rodriguez-Roda, I., Barceló, D., Buttiglieri, G. 2014. Characterization of metoprolol biodegradation and its transformation products generated in activated sludge batch experiments and in full scale WWTPs. *Water research* 63, 21-32.
- Salgado, R., Marques, R., Noronha, J.P., Carvalho, G., Oehmen, A., Reis, M.A.M., 2012. Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant. *Environmental Science and Pollution Research* 19(5), 1818-1827.
- Santos, J. L., Aparicio, I., Alonso, E., 2007. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environment International* 33(4), 596-601.
- Serrano, D., Suárez, S., Lema, J.M., Omil, F., 2011. Removal of persistent pharmaceutical micropollutants from sewage by addition of PAC in a sequential membrane bioreactor. *Water research* 45(16), 5323-5333.
- Sheng, C., Nnanna, A. A., Liu, Y., Vargo, J. D., 2016. Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system. *Science of the Total Environment* 550, 1075-1083.
- Schäfer, A.I., Akanyeti, I., Semião, A.J., 2011. Micropollutant sorption to membrane polymers: a review of mechanisms for estrogens. *Advances in Colloid and Interface Science* 164(1-2), 100-117.
- Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D. M., 2003. *Environmental organic chemistry*. 2nd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, New York, 1000 s.
- Sim, W.J., Lee, J.W., Oh, J.E., 2010. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. *Environmental pollution* 158(5), 1938-1947.
- Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C., Yoon, Y., 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 202(1-3), 156-181.
- Sørensen, S.R., Holtze, M.S., Simonsen, A., Aamand, J., 2007. Degradation and mineralization of nanomolar concentrations of the herbicide dichlobenil and its persistent metabolite 2, 6-dichlorobenzamide by *Aminobacter* spp. isolated from dichlobenil-treated soils. *Applied Environmental Microbiology* 73(2), 399-406.
- Stackelberg, P.E., Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Lippincott, R.L., 2007. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science Total Environment* 377, 255-272.

- Steinle-Darling, E., Litwiller, E., Reinhard, M., 2010. Effects of sorption on the rejection of trace organic contaminants during nanofiltration. *Environmental science & technology* 44(7), 2592-2598.
- Suárez, S., Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., 2008. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters?. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 7(2), 125-138.
- Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., Fan, Q. 2010. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water research* 44(2), 417-426.
- Sun, Q., Li, M., Ma, C., Chen, X., Xie, X., Yu, C. P., 2016. Seasonal and spatial variations of PPCP occurrence, removal and mass loading in three wastewater treatment plants located in different urbanization areas in Xiamen, China. *Environmental Pollution* 208, 371-381.
- Ternes, T. A., Kreckel, P., Mueller, J., 1999. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants—II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Science of the Total Environment* 225(1-2), 91-99.
- Ternes, T.A., Joss, A., Siegrist, H., 2004. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environmental Science & Technology* 38, 392–399.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H. J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental science & technology* 36(17), 3855-3863.
- Thangaraj, K., Kapley, A., Purohit, H. J., 2008. Characterization of diverse *Acinetobacter* isolates for utilization of multiple aromatic compounds. *Bioresource technology* 99(7), 2488-2494.
- Thompson, K., Zhang, J., Zhang, C., 2011. Use of fugacity model to analyze temperature-dependent removal of micro-contaminants in sewage treatment plants. *Chemosphere* 84(8), 1066-1071.
- Tixier, C., Singer, H.P., Oellers, S., Muller, S.R., 2003. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environmental science & technology* 37(6), 1061-1068.
- Tyler, C., Jobling, S., Sumpter, J.P., 1998. Endocrine disruption in wildlife: a critical review of the evidence. *Critical reviews in toxicology* 28(4), 319-361.
- Vader, J.S., van Ginkel, C.G., Sperling, F., de Jong, J., de Boer, W., de Graaf, J.S., van der Most, M., Stokman, P.G.W., 2000. Degradation of ethinyl estradiol by nitrifying activated sludge. *Chemosphere* 41, 1239–1243.
- Vajda, A.M., Barber, L.B., Gray, J.L., Lopez, E.M., Bolden, A.M., Schoenfuss, H.L., Norris, D.O., 2011. Demasculinization of male fish by wastewater treatment plant effluent. *Aquatic Toxicology* 103(3-4), 213-221.
- Valcarcel, Y., Alonso, S.G., Rodriguez-Gil, J.L., Castano, A., Montero, J.C., CriadoAlvarez, J.J., Miron, I.J., Catala, M., 2013. Seasonal variation of pharmaceutically active compounds in surface (Tagus River) and tap water (Central Spain). *Environmental Science and Pollution Research* 20(3), 1396-1412.
- Vavilin, V.A., Vasilyev, V.B., 1978. Mathematical models of biological waste treatment processes for the design of aeration tanks. *Water Research* 12(7), 491-501.

- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment— A review. *Science of the Total Environment* 429, 123–155.
- Vieno, N. M., Härkki, H., Tuhkanen, T., Kronberg, L., 2007. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environmental science & technology* 41(14), 5077-5084.
- Vieno, N., Sillanpää, M., 2014. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant—a review. *Environment international* 69, 28-39.
- Vieno, N.M., Tuhkanen, T., Kronberg, L., 2005. Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water. *Environmental science & technology* 39(21), 8220-8226.
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 24(10), 845-868.
- VÚME a VÚPE – Vybrané údaje majetkové evidence (VÚME) a Vybrané údaje provozní evidence (VÚPE) za rok 2017 [online]. [cit. 2019-04-04] Dostupné také z WWW: <http://eagri.cz/public/web/mze/voda/vodovody-a-kanalizace/vybrane-udaje-z-majetkove-a-provozni-evidence-vodovodu-a-kanalizaci/vybrane-udaje-majetkove-evidence-vume-a.html>
- VÚPP, 2006. Návrh referenčního dokumentu o nejlepších dostupných technologiích v průmyslu potravin, nápojů a mléka. kapitola 4.5: Technologie čištění odpadních vod na konci potrubí a kapitola 4.6: Prevence nehod. Výzkumný ústav potravinářský Praha, Oddělení technické politiky. [online]. [cit. 2018-10-30]. Dostupné také z: eagri.cz/public/web/file/32318/PriruckaBREFmasodrubez.doc.
- Vyhláška č. 437/2016 Sb., Vyhláška o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady a změně vyhlášky č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady a o změně vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady (vyhláška o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady).
- Wang, S., 2008. A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments* 76(3), 714-720.
- Wanner, J., 2017. Problematika mikropolutantů ve vodním prostředí: Možné přístupy a zkušenosti z ČOV v zahraničí. In: Seminář: Problematika mikropolutantů při čištění odpadních vod a při úpravě vody na vodu pitnou. *Sovak* 4, pp. 12-112.
- Watkinson, A.J., Murby, E.J., Costanzo, S.D., 2007. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water research* 41, 4164–4176.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E., 2005. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental science & technology* 39(17), 6649-6663.
- WHO, 2004. Guideline for Drinking Water Quality. Recommendations, 3rd ed. WORLD HEALTH ORGANIZATION, Geneva, 540 s.

- Xu, P., Drewes, J.E., Bellona, C., Amy, G., Kim, T.U., Adam, M., Heberer, T., 2005. Rejection of emerging organic micropollutants in nanofiltration–reverse osmosis membrane applications. *Water Environment Research* 77(1), 40-48.
- Yangali-Quintanilla, V., Maeng, S.K., Fujioka, T., Kennedy, M., Li, Z., Amy, G., 2011. Nanofiltration vs. reverse osmosis for the removal of emerging organic contaminants in water reuse. *Desalination and Water Treatment* 34(1-3), 50-56.
- Yu, Y., Wu, L.S., Chang, A.C., 2013. Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment* 442, 310-316.
- Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Urbanowicz, M., Namieśnik, J., 2010. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. *Analytical and bioanalytical chemistry* 396(1), 273-296.
- Zhao, J. L., Zhang, Q. Q., Chen, F., Wang, L., Ying, G. G., Liu, Y. S., Yang, B., Zhou, L.J., Liu, S., Su, H.C., Zhang, R. Q., 2013. Evaluation of triclosan and triclocarban at river basin scale using monitoring and modeling tools: implications for controlling of urban domestic sewage discharge. *Water research* 47(1), 395-405.
- Zorita, S., Martensson, L., Mathiasson, L., 2009. Occurrence and removal of pharmaceuticals in municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science Total Environment*, 407, 2760–2770.
- Zpráva o stavu vodního hospodářství ČR v roce 2016. [online]. [cit. 2019-2-15]. Dostupné také z WWW: <http://eagri.cz/public/web/mze/voda/osveta-a-publikace/publikace-a-dokumenty/modre-zpravy/zprava-o-stavu-vodniho-hospodarstvi-cr-v-4.html>

9 Seznam grafů, tabulek a obrázků

Grafy:

Graf 1: Účinnost odstranění (RE) sledovaných látek v jednotlivých ČOV	42
Graf 2: Porovnání koncentrací sum látek v nátoku a odtoku sledovaných ČOV... 43	43
Graf 3: Koncentrace sum sledovaných látek v odtoku – POCIS	44
Graf 4: Porovnání sum průměrných koncentrací sledovaných látek v recipientu nad a pod monitorovanými ČOV – voda.....	45
Graf 5: Porovnání sum průměrných koncentrací sledovaných látek v recipientu nad a pod monitorovanými ČOV – POCIS	46
Graf 6: Procentické změny celkových koncentrací sledovaných látek v recipientu – ve vodě a v pasivních vzorkovačích – mezi lokalitami nad a pod ČOV.....	47
Graf 7: Závislost finální celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem – voda	48
Graf 8: Závislost finální celkové koncentrace sledovaných látek v recipientu na naředění výtoku z ČOV tímto recipientem – POCIS	49
Graf 9: Procentické rozdělení 10 nejvíce zastoupených látek a ostatních látek v nátocích na ČOV – voda	51
Graf 10: Procentické rozdělení 10 nejvíce zastoupených látek a ostatních látek v odtoku – voda	53
Graf 11: Procentické rozdělení 10 nejvíce zastoupených látek a ostatních látek v odtoku – POCIS	53

Tabulky (v kapitole „Přílohy“):

Tabulka 1: Charakteristika sledovaných ČOV	80
Tabulka 2: Teplotní a časové podmínky při vložení a vyjmutí POCIS	81
Tabulka 3 ČOV Brno (Modřice) – Průměrné koncentrace sledovaných látek ve vodě a koncentrace v POCIS, RE	82
Tabulka 4 ČOV Kyjov – Průměrné koncentrace sledovaných látek ve vodě a koncentrace v POCIS, RE	84
Tabulka 5 ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) – Průměrné koncentrace sledovaných látek ve vodě a koncentrace v POCIS, RE	86
Tabulka 6 Valašské Meziříčí – Průměrné koncentrace sledovaných látek ve vodě a koncentrace v POCIS, RE	88
Tabulka 7 ČOV Vsetín – Průměrné koncentrace sledovaných látek ve vodě a koncentrace v POCIS, RE	90
Tabulka 8 ČOV Ostrava – Průměrné koncentrace sledovaných látek ve vodě a koncentrace v POCIS, RE	92

Obrázky (v kapitole „Přílohy“):

Obrázek 1 Sledované ČOV	94
Obrázek 2 Brno – vzorkovaná místa	95
Obrázek 3 Kyjov – vzorkovaná místa	96
Obrázek 4 ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) – vzorkovaná místa	97
Obrázek 5 Valašské Meziříčí – vzorkovaná místa	98
Obrázek 6 Vsetín – vzorkovaná místa	99
Obrázek 7 Ostrava – vzorkovací místa	100

10 Přílohy

Tabulka 1: Charakteristika sledovaných ČOV

Místo	Recipient	Průměrný průtok v recipientu ($l \cdot s^{-1}$)	Průměrný průtok v odtoku z ČOV ($l \cdot s^{-1}$)	Podíl (%)
ČOV Brno (Modřice)	Svratka	5994,0	1086	15%
ČOV Kyjov	Kyjovka	33,5	30	47%
ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm)	Rožnovská Bečva	2702,5	112	4%
ČOV Valašské Meziříčí	Bečva	7495,8	82	1%
ČOV Vsetín	Vsetínská Bečva	3115,8	98	3%
ČOV Ostrava	Odra	22676,4	938	4%

Tabulka 2: Teplotní a časové podmínky při vložení a vyjmutí POCIS

Lokalita	Vložení POCIS do vody)			Vyjmutí POCIS z vody)		
	Datum	Čas	Teplota vody (°C)	Datum	Čas	Teplota vody (°C)
ČOV Brno (Modřice) - nátok	25.9.2017	12:03	18,5	9.10.2017	9:22	16,5
ČOV Brno (Modřice) - odtok	25.9.2017	11:43	18,5	9.10.2017	9:20	16,5
Brno nad ÚČOV (Svratka)	25.9.2017	11:08	15	9.10.2017	9:40	10,5
Brno pod ÚČOV (Svratka)	25.9.2017	12:33	15,5	9.10.2017	10:00	11
ČOV Kyjov – nátok	25.9.2017	14:25	18	9.10.2017	11:30	16
ČOV Kyjov – odtok	25.9.2017	14:23	18	9.10.2017	11:30	16
Kyjov nad ÚČOV (Kyjovka)	25.9.2017	14:41	15	9.10.2017	11:47	9
Kyjov pod ÚČOV (Kyjovka)	25.9.2017	14:41	17	9.10.2017	11:40	13,5
ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) - nátok	26.9.2017	12:36	16	10.10.2017	9:20	14
ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) - odtok	26.9.2017	12:48	16	10.10.2017	9:25	14
Zubří nad ÚČOV (Rožnovská Bečva)	26.9.2017	12:50	12	10.10.2017	9:30	8
Zubří pod ÚČOV (Rožnovská Bečva)	26.9.2017	12:01	11,5	10.10.2017	9:30	8,5
ČOV Valašské Meziříčí – nátok	26.9.2017	9:28	17	10.10.2017	9:00	15,5
ČOV Valašské Meziříčí – odtok	26.9.2017	9:45	17	10.10.2017	9:00	15,5
Valašské Meziříčí nad ÚČOV (Bečva)	26.9.2017	10:38	12	10.10.2017	9:20	8,5
Valašské Meziříčí pod ÚČOV (Bečva)	26.9.2017	10:52	12	10.10.2017	8:30	8,5
ČOV Vsetín – nátok	26.9.2017	14:30	17	10.10.2017	10:35	14
ČOV Vsetín – odtok	26.9.2017	14:30	17	10.10.2017	10:26	14
Vsetín nad ÚČOV (Vsetínská Bečva)	26.9.2017	15:00	13,5	10.10.2017	10:30	8,5
Vsetín pod ÚČOV (Vsetínská Bečva)	26.9.2017	14:01	12	10.10.2017	10:17	8
ČOV Ostrava – nátok	27.9.2017	9:15	18	9.10.2017	14:05	16,3
ČOV Ostrava – odtok	27.9.2017	9:20	18	9.10.2017	14:00	16,3
Ostrava nad ČOV (Odra)	27.9.2017	10:13	13	9.10.2017	14:30	10
Ostrava pod ČOV (Odra)	27.9.2017	10:49	13	9.10.2017	15:43	11

Tabulka 3 ČOV Brno (Modřice) – Průměrné koncentrace sledovaných látek ve vodě a koncentrace v POCIS, RE

Analyzované sloučeniny	Nátok (ng*l ⁻¹)	Odtok (ng*l ⁻¹)	RE (%)	Recipient nad ČOV (ng*l ⁻¹)	Recipient pod ČOV (ng*l ⁻¹)	POCIS odtok z ČOV (ng* POCIS ⁻¹)	POCIS rec. nad (ng* POCIS ⁻¹)	POCIS rec. pod (ng* POCIS ⁻¹)
Alfuzosin	17,5	4,7	73%	n	n	10	<0.11	1,1
Alprazolam	4,6	7,5	-63%	0,8	1	20	1,4	1
Amitriptyline	8,4	3,7	56%	n	1,7	37	0,4	3,3
Atenolol	700	87	88%	8	14	100	9,1	25
Atorvastatin	535	5,4	99%	n	0,7	7,8	0,2	2,8
Azithromycin	1600	595	63%	35,6	31	910	1	140
Bezafibrate	19	0,5	97%	n	n	2,8	<0.11	0,3
Bisoprolol	300	110	63%	9,1	35,5	140	3,3	19
Budesonide	n	95,1	n	n	n	<0.11	<0.047	<0.074
Caffeine	20500	12	100%	140	124	38	1000	970
Carbamazepine	645	545	16%	121	185	8000	570	740
Carbamazepine 10,11-epoxide	66,5	47,5	29%	11,4	20,5	310	5,4	13
Carbamazepine dihydro	4	3,6	10%	0,7	1,3	14	1,1	1,4
Carbamazepine dihydroxy-dihydro	1600	710	56%	237,3	240	9000	400	480
Cetirizine	615	405	34%	58,8	97,5	1100	16	60
Cilazapril	n	0,7	n	n	0,1	0,9	<0.09	0,3
Citalopram	285	180	37%	17,1	21	1100	15	170
Citalopram N-Desmethyl	135	63,5	53%	11,3	10,9	330	4,2	65
Clarithromycin	3350	1260	62%	88,5	150	3700	100	280
Clindamycin sulfoxide	300	180	40%	33,6	39,5	600	14	80
Clindamycine	58	98	-69%	12,5	26,5	310	13	67
Codeine	245	49,5	80%	4,3	9,7	82	2	20
Diclofenac	1650	1050	36%	130,8	385	1900	14	120
Dicycloverine	1,5	5,6	-273%	11,8	0,4	<0.2	<0.086	<0.14
Diltiazem	17	6,3	63%	0,6	0,5	31	0,4	5,5
Diphenhydramine	7,5	5,7	24%	1,1	0,4	30	0,1	3
Donepezil	6,3	0,7	89%	0,2	n	2,7	0,1	0,7
Erythromycin	140	48,5	65%	8,2	13,7	52	1,6	4,7
Fenofibrate	56	n	n	n	n	4,2	0,6	1,9
Fexofenadine	455	210	54%	23,6	37,5	350	5,1	33
Glibenclamide	2,4	0,4	83%	n	n	0,6	<0.055	0,1
Glimepiride	2,7	1,5	44%	0,4	0,6	1,2	<0.054	0,2
Haloperidol	n	1,2	n	n	n	5,6	<0.23	0,6
Irbesartan	1040	915	12%	100,5	155	2400	93	87
Memantine	46	25	46%	3,4	7,2	110	1,9	7,6
Metamphetamine	1025	155	85%	16,1	39	380	5,1	96
Metoprolol	1600	830	48%	134,3	265	2000	81	250

Metoprolol acid	6050	790	87%	207,5	255	240	26	110
Mianserin	n	n	n	n	n	4,8	<0.14	0,5
Mirtazapine	135	80	41%	9	19	320	4	23
Norsertaline	n	1,1	n	n	0,5	820	9,5	130
Orphenadrine	2,9	3,3	-14%	n	0,3	12	0,2	1,0
Oxazepam	135	82	39%	18,3	28	290	20	24
Oxcarbazepine	140	96,5	31%	5,7	15	880	7	37
Pizotifen	1,9	n	n	n	n	<0.55	<0.23	<0.36
Propranolol	6,9	2,4	65%	n	0,5	7,2	0,1	1
Ropinirole	n	1,2	n	n	n	3,9	<0.1	0,3
Rosuvastatin	1950	36,5	98%	1,6	3,8	100	1,3	57
Roxithromycin	41	22	46%	3	4,2	14	0,5	2,9
Sertraline	13,5	13,3	1%	n	2,7	340	2,5	27
Sotalol	1010	645	36%	62	114,5	750	52	86
Sulfadiazine	155	76,5	51%	n	9,3	6,4	2,1	1,2
Sulfamethoxazole	1350	530	61%	51	135	4200	93	120
Sulfapyridine	510	345	32%	35	58,5	1100	55	66
Telmisartan	11650	4700	60%	370,3	730	7100	350	870
Tramadol	1600	1005	37%	168,5	305	9300	430	980
Trimethoprim	890	215	76%	20,9	37,5	580	7,3	48
Valsartan	5600	170	97%	45,8	64	340	24	150
Venlafaxine	940	285	70%	47	85	480	18	63
Venlafaxine O-desmethyl	1750	920	47%	141,5	165	1200	35	130
Verapamil	275	72,5	74%	3,1	1,6	290	2	35

Tabulka 4 ČOV Kyjov – Průměrné koncentrace sledovaných látek ve vodě a koncentrace v POCIS, RE

Analyzované sloučeniny	Nátok (ng*l ⁻¹)	Odtok (ng*l ⁻¹)	RE (%)	Recipient nad ČOV (ng*l ⁻¹)	Recipient pod ČOV (ng*l ⁻¹)	POCIS odtok z ČOV (ng* POCIS ⁻¹)	POCIS rec. nad (ng* POCIS ⁻¹)	POCIS rec. pod (ng* POCIS ⁻¹)
Alfuzosin	3,8	n	n	n	n	0,3	<0.11	<0.21
Alprazolam	1	2,2	-120%	0,3	1,6	5,5	0,4	2
Amitriptyline	3,4	3,7	-9%	n	2	17	0,2	6,8
Atenolol	1750	250	86%	6,9	130	310	7,3	170
Atorvastatin	305	2,4	99%	0,4	2,8	7,6	1,4	8,2
Azithromycin	4500	285	94%	2,2	54	250	1,5	42
Bezafibrate	2,7	0,8	70%	n	1,2	1,4	<0.12	0,6
Bisoprolol	260	90	65%	6,6	75	110	3,6	53
Budesonide	n	40,6	n	n	n	<0.086	<0.051	<0.077
Caffeine	11100	60,5	99%	695	280	350	2300	2000
Carbamazepine	660	670	-2%	102,5	505	7600	490	3300
Carbamazepine 10,11-epoxide	88	120	-36%	7,6	120	760	3,8	240
Carbamazepine dihydro	4,7	4,5	4%	0,6	3	14	1	5,9
Carbamazepine dihydroxy-dihydro	1600	1050	34%	145	985	7900	420	4100
Cetirizine	380	375	1%	20,5	245	590	9,3	220
Cilazapril	1,2	n	n	n	n	0,3	<0.098	<0.15
Citalopram	110	93	15%	1,5	33	330	4	160
Citalopram N-Desmethyl	49,5	40	19%	1	19	110	1,6	54
Clarithromycin	2050	405	80%	28	170	1100	45	450
Clindamycin sulfoxide	700	465	34%	2	260	460	15	220
Clindamycine	256	305	-19%	4,1	175	1800	5,9	760
Codeine	155	59,5	62%	1,7	26,5	110	2,2	46
Diclofenac	780	1090	-40%	79,5	1190	800	13	370
Dicycloverine	n	3,8	n	1	2,1	<0.16	<0.094	<0.14
Diltiazem	n	n	n	n	n	<0.38	<0.23	<0.35
Diphenhydramine	n	1,1	n	n	0,3	3,6	<0.13	1,3
Donepezil	1,5	2,1	-40%	n	0,3	2,5	<0.085	0,8
Erythromycin	17,6	45	-156%	2,5	44	40	3,7	15
Fenofibrate	10,5	0,7	93%	n	0,3	1,2	0,5	7,1
Fexofenadine	24	30,5	-27%	1,5	20,5	35	0,5	16
Glibenclamide	11,7	7,6	35%	1,6	12,5	10	0,1	4,5
Glimepiride	2,2	2,7	-23%	n	4,7	2,6	<0.085	0,8
Haloperidol	n	n	n	n	n	1,5	<0.25	0,7
Irbesartan	855	330	61%	21	205	710	16	290
Memantine	49,5	45	9%	2,0	30,5	120	1,5	40
Metamphetamine	690	50	93%	9,3	35,5	290	19	100
Metoprolol	1700	845	50%	47,5	705	1600	53	730

Metoprolol acid	6250	675	89%	300	370	150	61	110
Mianserin	n	1,1	n	n	0,5	4,7	<0.16	2,4
Mirtazapine	40,5	63,5	-57%	2,9	36	260	3	87
Norsertaline	n	n	n	n	0,8	150	20	170
Orphenadrine	2,7	2,7	0%	n	0,7	7,8	0,2	2,6
Oxazepam	40,5	47	-16%	5,9	35	160	6,4	50
Oxcarbazepine	109	120	-10%	3,1	61	630	5,9	240
Pizotifen	1,3	n	n	n	n	<0.42	<0.25	<0.38
Propranolol	1,1	1,6	-45%	n	0,8	3,5	<0.064	1,5
Ropinirole	1,7	2,3	-35%	n	1,6	6,4	<0.099	2,3
Rosuvastatin	910	14	98%	3,9	12,4	61	6,3	33
Roxithromycin	12,1	8,7	28%	n	4,4	15	0,4	8
Sertraline	9,4	4,6	51%	0,7	5,5	110	9,6	81
Sotalol	790	1090	-38%	35	540	1400	31	660
Sulfadiazine	440	83,5	81%	n	49	160	7,2	74
Sulfamethoxazole	905	445	51%	17,5	295	2900	110	1200
Sulfapyridine	1450	385	73%	18	220	1800	110	890
Telmisartan	5500	1500	73%	89	1550	3700	140	2100
Tramadol	1045	980	6%	55	715	7000	270	2800
Trimethoprim	690	170	75%	16,3	113,5	390	26	170
Valsartan	6400	220	97%	185	290	310	68	210
Venlafaxine	375	190	49%	7,3	130	230	4,3	88
Venlafaxine O-desmethyl	925	635	31%	21,5	260	650	14	230
Verapamil	18	5,4	70%	0,3	1,0	17	0,6	8,7

Tabulka 5 ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) – Průměrné koncentrace sledovaných látek ve vodě a koncentrace v POCIS, RE

Analyzované sloučeniny	Nátok (ng*l ⁻¹)	Odtok (ng*l ⁻¹)	RE (%)	Recipient nad ČOV (ng*l ⁻¹)	Recipient pod ČOV (ng*l ⁻¹)	POCIS odtok z ČOV (ng* POCIS ⁻¹)	POCIS rec. nad (ng* POCIS ⁻¹)	POCIS rec. pod (ng* POCIS ⁻¹)
Alfuzosin	6,8	3,5	49%	n	n	8,2	*	<0.12
Alprazolam	0,7	2,4	-243%	0,3	n	3,9	*	0,2
Amitriptyline	2,9	1,5	48%	n	n	20	*	0,3
Atenolol	270	112,5	58%	n	2,2	290	*	12
Atorvastatin	340	4,1	99%	n	n	26	*	0,5
Azithromycin	1050	670	36%	3,9	2,8	1100	*	11
Bezafibrate	4,4	2	55%	n	n	0,7	*	<0.12
Bisoprolol	220	89	60%	0,8	3,5	100	*	5
Budesonide	n	n	n	26,1	n	<0.11	*	<0.053
Caffeine	9850	22,5	100%	74,5	73	31	*	610
Carbamazepine	180	135	25%	3,7	7,7	2800	*	150
Carbamazepine 10,11-epoxide	38	29	24%	n	1,1	190	*	5,2
Carbamazepine dihydro	n	0,9	n	n	n	4,9	*	0,3
Carbamazepine dihydroxy-dihydro	1060	375	65%	3,7	22	5600	*	140
Cetirizine	190	160	16%	1,4	4,1	450	*	10
Cilazapril	2,7	0,9	67%	n	n	1,3	*	<0.1
Citalopram	91	71	22%	0,9	1,6	400	*	9,5
Citalopram N-Desmethyl	40	24,5	39%	0,4	1,5	97	*	3
Clarithromycin	1245	620	50%	1,6	9,5	3100	*	110
Clindamycin sulfoxide	168	159	5%	0,6	4,5	430	*	21
Clindamycine	114	64	44%	0,6	3,3	420	*	24
Codeine	49	18	63%	n	n	36	*	1,5
Diclofenac	855	650	24%	5,5	30	1500	*	15
Dicycloverine	1,3	3,9	-200%	1,5	4,4	<0.2	*	<0.098
Diltiazem	16,5	7	58%	0,6	n	47	*	0,8
Diphenhydramine	0,9	0,9	0%	n	n	6,7	*	<0.13
Donepezil	1,1	0,7	36%	0,3	n	3,3	*	<0.097
Erythromycin	51	38,9	24%	n	2,5	74	*	3,1
Fenofibrate	46	0,9	98%	0,3	n	5,8	*	0,2
Fexofenadine	240	150	38%	1,5	4,8	240	*	5,9
Glibenclamide	2,7	1,5	44%	n	n	4	*	<0.062
Glimepiride	1,4	0,6	57%	n	n	1,4	*	<0.093
Haloperidol	n	0,9	n	n	n	1,6	*	<0.26
Irbesartan	200	185	8%	1,2	3,6	510	*	11
Memantine	8,3	7,6	8%	n	1,3	33	*	1,5
Metamphetamine	305	85,5	72%	2,1	3,1	310	*	16
Metoprolol	410	245	40%	3,1	10,9	510	*	30

Metoprolol acid	1750	1400	20%	22,5	48	1200	*	26
Mianserin	5	1,7	66%	n	n	12	*	0,4
Mirtazapine	21,5	28	-30%	0,7	1,1	110	*	3,4
Norsertaline	n	0,9	n	n	n	250	*	3,9
Orphenadrine	0,8	0,9	-13%	0,1	n	4,3	*	<0.16
Oxazepam	18	12,1	33%	0,6	n	67	*	1,8
Oxcarbazepine	61	43	30%	0,5	0,9	550	*	6,2
Pizotifen	n	n	n	n	n	<0.53	*	<0.26
Propranolol	1	0,9	10%	n	n	2,9	*	0,1
Ropinirole	1,1	1,4	-27%	n	n	4,7	*	0,1
Rosuvastatin	900	27,5	97%	1,1	1,1	65	*	1,5
Roxithromycin	n	n	n	n	n	1,3	*	<0.39
Sertraline	2,5	3,3	-32%	n	n	89	*	1
Sotalol	3285	810	75%	7,6	22,5	1700	*	56
Sulfadiazine	n	n	n	n	n	1,1	*	1
Sulfamethoxazole	200	82,5	59%	1	3,2	1200	*	38
Sulfapyridine	38,5	24	38%	n	0,9	280	*	16
Telmisartan	7400	4650	37%	13,5	79,5	5200	*	270
Tramadol	495	400	19%	4,5	14,3	5100	*	180
Trimethoprim	195	130	33%	1,4	4,4	550	*	15
Valsartan	2950	204,5	93%	8,6	13,2	320	*	20
Venlafaxine	470	121,5	74%	2	4,9	270	*	10
Venlafaxine O-desmethyl	690	410	41%	1,9	11	700	*	27
Verapamil	55	34	38%	n	0,3	170	*	1

Tabulka 6 Valašské Meziříčí – Průměrné koncentrace sledovaných látek ve vodě a koncentrace v POCIS, RE

Analyzované sloučeniny	Nátok (ng*l ⁻¹)	Odtok (ng*l ⁻¹)	RE (%)	Recipient nad ČOV (ng*l ⁻¹)	Recipient pod ČOV (ng*l ⁻¹)	POCIS odtok z ČOV (ng* POCIS ⁻¹)	POCIS rec. nad (ng* POCIS ⁻¹)	POCIS rec. pod (ng* POCIS ⁻¹)
Alfuzosin	40,5	10,8	73%	n	n	14	0,2	0,3
Alprazolam	2,8	5,7	-104%	n	n	5	<0.12	0,4
Amitriptyline	7,3	1,7	77%	3,2	n	3,4	0,2	0,2
Atenolol	1015	415	59%	2	8,3	380	9,3	15,8
Atorvastatin	210	12,5	94%	n	n	14	0,7	0,5
Azithromycin	2200	760	65%	2	3	290	13	15
Bezafibrate	0,4	n	n	n	n	<0.24	<0.095	<0.12
Bisoprolol	330	97,5	70%	2,4	3,8	69	1,9	3,1
Budesonide	205,2	44,1	79%	3,6	n	<0.11	<0.042	<0.053
Caffeine	15000	630	96%	81,5	79	1200	630	530
Carbamazepine	495	395	20%	19,5	27	3400	180	245
Carbamazepine 10,11-epoxide	46,5	39,5	15%	1,5	1,8	50	2,8	3,4
Carbamazepine dihydro	2,6	2,4	8%	n	n	6,1	0,4	0,5
Carbamazepine dihydroxy-dihydro	1000	475	53%	24,5	33	4100	130	245
Cetirizine	380	225	41%	6,3	8,9	190	4,1	6,3
Cilazapril	4,3	0,5	88%	n	n	<0.2	<0.08	0,1
Citalopram	205	115	44%	1,9	3,1	390	6,6	14,1
Citalopram N-Desmethyl	109	41,5	62%	1,1	1,5	120	2,6	3,6
Clarithromycin	4400	950	78%	10,9	36,6	670	60	66
Clindamycin sulfoxide	300	215	28%	4,1	10,6	290	8,1	13,2
Clindamycine	57,5	42,5	26%	3	3,6	440	11	16,4
Codeine	95,5	68,5	28%	1,3	1,9	67	2,3	3,1
Diclofenac	1070	1150	-7%	24,5	31,5	810	6,4	12,2
Dicycloverine	17,8	0,3	98%	0,5	n	<0.2	<0.077	<0.097
Diltiazem	8,9	2	78%	n	n	5,3	0,2	0,3
Diphenhydramine	3	2,1	16%	n	n	7,4	<0.11	0,2
Donepezil	5,1	1,5	71%	0,2	n	2,4	<0.081	0,1
Erythromycin	29,9	36,5	-22%	2,6	3,3	16	2,1	1,9
Fenofibrate	33	0,5	98%	n	n	4,3	1,4	1,1
Fexofenadine	370	170	54%	5,4	6,9	110	3	5,1
Glibenclamide	0,2	0,3	-50%	n	0,2	0,5	<0.049	<0.062
Glimepiride	1,2	1,1	8%	n	n	0,7	<0.089	<0.069
Haloperidol	n	n	n	n	n	1,1	<0.2	<0.26
Irbesartan	715	550	23%	8,4	15,3	530	14	24
Memantine	36,5	19,5	47%	0,5	0,6	32	0,6	0,7
Metamphetamine	505	75	85%	2,8	3,5	100	8,9	7,8
Metoprolol	1250	645	48%	11	28	870	18	31
Metoprolol acid	4300	1250	71%	48,5	72	270	20	19,5

Mianserin	7,4	1,3	82%	n	n	4,3	0,2	0,2
Mirtazapine	52	46	12%	1,4	2,2	100	2,2	3,3
Norsertaline	3,3	n	n	n	n	120	11	8,2
Orphenadrine	1,7	1,6	6%	n	n	3	<0.13	0,2
Oxazepam	43,5	20	54%	1,1	2,1	49	0,9	1,7
Oxcarbazepine	72	52	28%	0,7	1,4	140	3,6	7,6
Pizotifen	2,1	n	n	n	n	<0.53	<0.21	<0.26
Propranolol	5	1,4	72%	n	n	1,9	<0.066	0,1
Ropinirole	1,6	2,3	-44%	n	n	3,5	<0.1	0,1
Rosuvastatin	2000	102	95%	2,2	2,6	94	4,3	3,4
Roxithromycin	n	n	n	n	n	<0.41	<0.3	0,2
Sertraline	12,9	3,7	71%	n	n	43	1,3	1,5
Sotalol	2650	2150	19%	19,5	46	1600	30	55,5
Sulfadiazine	102	3,6	96%	n	n	0,7	0,9	1
Sulfamethoxazole	710	170	76%	3,7	7	450	37	37
Sulfapyridine	155	52,5	66%	1,1	2,2	180	18	18,5
Telmisartan	18500	6050	67%	109,5	149,5	2900	210	325
Tramadol	1200	745	38%	20	34,5	3600	110	158,5
Trimethoprim	1035	315	70%	5,4	11,4	490	6,9	13
Valsartan	6050	355	94%	25,5	24	220	21	24,5
Venlafaxine	845	195	77%	5,5	9,3	190	10	11,1
Venlafaxine O-desmethyl	1350	675	50%	12,5	27	400	12	18,5
Verapamil	175	38	78%	0,3	0,3	86	1	1,6

Tabulka 7 ČOV Vsetín – Průměrné koncentrace sledovaných látek ve vodě a koncentrace v POCIS, RE

Analyzované sloučeniny	Nátok (ng*l ⁻¹)	Odtok (ng*l ⁻¹)	RE (%)	Recipient nad ČOV (ng*l ⁻¹)	Recipient pod ČOV (ng*l ⁻¹)	POCIS odtok z ČOV (ng* POCIS ⁻¹)	POCIS rec. nad (ng* POCIS ⁻¹)	POCIS rec. pod (ng* POCIS ⁻¹)
Alfuzosin	n	1,9	n	n	n	2,4	<0.083	*
Alprazolam	n	3,1	n	0,3	n	3,5	0,3	*
Amitriptyline	1,7	1,6	6%	n	n	23	<0.13	*
Atenolol	405	160	60%	n	3,1	400	2,4	*
Atorvastatin	215	6,6	97%	n	n	74	0,3	*
Azithromycin	2050	950	54%	3,1	2,3	970	3	*
Bezafibrate	n	n	n	n	n	<0.28	<0.14	*
Bisoprolol	245	102,5	58%	0,6	3,1	180	0,4	*
Budesonide	n	n	n	n	n	<0.12	2,6	*
Caffeine	13000	69	99%	62,5	61,5	140	270	*
Carbamazepine	1035	775	25%	14	31,5	12000	210	*
Carbamazepine 10,11-epoxide	78,5	96	-22%	1,9	2,8	240	1,2	*
Carbamazepine dihydro	6,1	4,7	23%	n	n	19	0,4	*
Carbamazepine dihydroxy-dihydro	1950	1310	33%	13	40,5	12000	170	*
Cetirizine	200	260	-30%	1,8	6,2	470	5,8	*
Cilazapril	3,1	3	3%	n	n	2,1	<0.12	*
Citalopram	99,5	145	-46%	0,7	2	770	2,9	*
Citalopram N-Desmethyl	51,5	48	7%	0,5	1,3	260	0,9	*
Clarithromycin	870	625	28%	1,9	10,4	2000	13	*
Clindamycin sulfoxide	126	162	-29%	0,9	5,2	770	1,7	*
Clindamycine	205	145	29%	0,7	4,6	510	6	*
Codeine	135	99	27%	n	2,1	240	0,4	*
Diclofenac	725	1085	-50%	12,5	55	2000	8	*
Dicycloverine	3,7	10,1	-173%	1,5	0,6	<0.23	<0.12	*
Diltiazem	2,4	n	n	n	n	0,9	<0.28	*
Diphenhydramine	1,7	1,7	0%	n	n	12	<0.16	*
Donepezil	2,9	0,5	83%	0,2	n	3,1	<0.067	*
Erythromycin	48,5	162,5	-235%	1,4	12,1	140	0,5	*
Fenofibrate	42,5	0,7	98%	0,2	n	7,3	0,1	*
Fexofenadine	230	310	-35%	0,9	6	490	2,5	*
Glibenclamide	0,2	0,3	-50%	n	n	0,5	<0.074	*
Glimepiride	2,7	2	26%	n	n	2,4	<0.084	*
Haloperidol	n	n	n	n	n	2,1	<0.31	*
Irbesartan	240	580	-142%	3	8,5	1100	22	*
Memantine	7	12,5	-79%	0,6	0,6	41	0,7	*
Metamphetamine	600	115	81%	0,9	3,9	430	8,5	*
Metoprolol	690	445	36%	3,4	16	1300	5,5	*

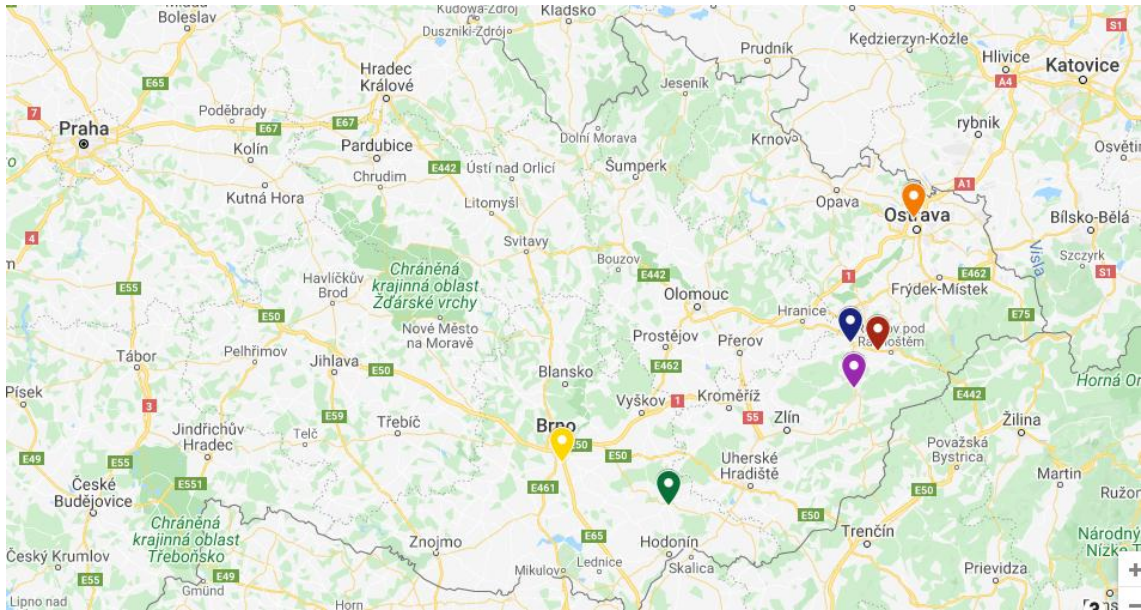
Metoprolol acid	2700	1050	61%	19,5	45	350	6,9	*
Mianserin	n	1	n	n	n	6,2	<0.19	*
Mirtazapine	39	57,5	-47%	0,7	1,6	280	0,9	*
Norsertaline	n	n	n	n	n	470	4,2	*
Orphenadrine	0,8	1,8	-125%	n	n	6,2	<0.19	*
Oxazepam	16	13	19%	0,5	1,2	61	0,8	*
Oxcarbazepine	130	120,5	7%	0,2	1,4	780	2,8	*
Pizotifen	n	n	n	n	n	<0.6	<0.31	*
Propranolol	n	0,8	n	n	n	3,9	<0.049	*
Ropinirole	n	0,7	n	n	n	2,6	<0.076	*
Rosuvastatin	1025	74	93%	0,5	1,1	220	1,2	*
Roxithromycin	7,7	4,8	38%	n	n	7,6	<0.3	*
Sertraline	2,9	3,5	-21%	n	n	150	0,9	*
Sotalol	300	355	-18%	7,9	13,1	540	3,5	*
Sulfadiazine	87	16,1	81%	n	n	5,3	<0.22	*
Sulfamethoxazole	434,5	260	40%	2	7	2600	21	*
Sulfapyridine	220	117	47%	n	2,4	1200	11	*
Telmisartan	8400	8350	1%	29	108	8200	200	*
Tramadol	875	770	12%	8,7	27,5	7200	83	*
Trimethoprim	445	300	33%	2,3	9	1200	2,5	*
Valsartan	2450	620	75%	6,5	17,5	1000	13	*
Venlafaxine	595	150	75%	1,7	6,4	370	2,1	*
Venlafaxine O-desmethyl	895	500	44%	2,9	18	780	5,9	*
Verapamil	103	76	26%	n	0,5	370	0,7	*

Tabulka 8 ČOV Ostrava – Průměrné koncentrace sledovaných látek ve vodě a koncentrace v POCIS, RE

Analyzované sloučeniny	Nátok (ng*l ⁻¹)	Odtok (ng*l ⁻¹)	RE (%)	Recipient nad ČOV (ng*l ⁻¹)	Recipient pod ČOV (ng*l ⁻¹)	POCIS odtok z ČOV (ng* POCIS ⁻¹)	POCIS rec. nad (ng* POCIS ⁻¹)	POCIS rec. pod (ng* POCIS ⁻¹)
Alfuzosin	8,7	26	-199%	n	n	36	<0.093	<0.089
Alprazolam	4,6	4	13%	n	0,4	14,5	0,4	0,3
Amitriptyline	2,5	3,6	-44%	n	n	12,5	<0.13	<0.12
Atenolol	505	130	74%	7	8,4	140	11	4,1
Atorvastatin	320	0,7	100%	n	n	2,2	0,6	0,1
Azithromycin	540	405	25%	n	n	345	1	1,1
Bezafibrate	n	n	n	n	n	<0.43	<0.17	<0.14
Bisoprolol	435	240	45%	3,7	9	165	2,9	1,1
Budesonide	n	n	n	n	n	<0.19	<0.073	<0.06
Caffeine	12400	31	100%	152,5	147	34	470	270
Carbamazepine	710	570	20%	39,8	39,5	5400	270	99,5
Carbamazepine 10,11-epoxide	74,5	56,5	24%	3,6	4,7	180	2,9	1,1
Carbamazepine dihydro	4,5	3,6	20%	n	n	9,1	0,5	<0.28
Carbamazepine dihydroxy-dihydro	1750	700	60%	55,3	53,5	9400	270	120
Cetirizine	645	230	64%	9,4	10,2	580	10	3,1
Cilazapril	1,6	n	n	n	n	0,6	<0.14	0,1
Citalopram	155	95	39%	1,5	1,5	460	4,9	1,5
Citalopram N-Desmethyl	67,5	33	51%	1,3	1,9	105	1,2	0,8
Clarithromycin	2750	565	79%	12,6	15,1	1350	33	14,5
Clindamycin sulfoxide	235	180	23%	7,7	5,9	690	12	4,4
Clindamycine	41,5	101	-143%	3,2	4,2	320	11	4
Codeine	180	19,5	89%	2,5	2,3	24,5	2	0,6
Diclofenac	795	1050	-32%	41,3	55	1350	12	4,8
Dicycloverine	1,6	0,8	50%	2,5	4,6	<0.35	<0.13	<0.11
Diltiazem	7,8	1,4	82%	n	n	8,3	<0.32	<0.27
Diphenhydramine	2,5	1,6	36%	n	n	6,7	<0.18	<0.15
Donepezil	n	0,7	n	n	n	2,1	<0.075	<0.072
Erythromycin	52	78,5	-51%	2,1	3,8	22,5	0,6	0,3
Fenofibrate	26,5	n	n	n	0,4	3,6	0,2	0,9
Fexofenadine	270	78,5	71%	7,5	5,6	125	6,7	1,4
Glibenclamide	0,5	0,3	40%	0,6	n	0,7	<0.085	<0.07
Glimepiride	0,9	1	-11%	n	n	1,2	<0.088	<0.091
Haloperidol	n	n	n	n	n	2,1	<0.36	<0.29
Irbesartan	815	295	64%	6,1	10,4	845	14	8,3
Memantine	24	19,5	19%	0,4	2,1	29,5	0,9	0,5
Metamphetamine	1050	135	87%	4,6	8,6	180	14	6,5
Metoprolol	1300	770	41%	25	39	1040	29	10,5

Metoprolol acid	4750	520	89%	131	112	140	36	17
Mianserin	n	2,2	n	n	n	5,5	<0.22	<0.18
Mirtazapine	39	38	3%	1,1	1,9	91,5	1,3	0,6
Norsertaline	n	n	n	n	0,5	195	3	4,7
Orphenadrine	2,1	0,8	62%	n	n	4,6	<0.22	<0.18
Oxazepam	63,5	39	39%	2,9	4,1	89,5	2,4	1,6
Oxcarbazepine	145	110	24%	1	2,4	870	7,9	4,5
Pizotifen	3,2	n	n	n	n	<0.93	<0.36	<0.3
Propranolol	1,9	1	47%	n	n	1,6	0,1	<0.054
Ropinirole	n	n	n	n	n	1,4	<0.088	<0.083
Rosuvastatin	2650	11,5	100%	1,1	1	17,5	1,2	0,8
Roxithromycin	14	4,5	68%	n	n	4,4	0,3	<0.28
Sertraline	3,7	3,7	0%	n	n	115	0,8	0,5
Sotalol	420	345	18%	12,7	14,2	345	13	5,3
Sulfadiazine	125	24	81%	n	n	4,1	<0.26	6,1
Sulfamethoxazole	740	119,5	84%	6,4	6,9	480	28	12
Sulfapyridine	330	135	59%	4,7	6,1	425	19	7,5
Telmisartan	8150	1550	81%	52,8	78,5	3200	150	64
Tramadol	1350	1095	19%	40,5	51,5	5750	160	67
Trimethoprim	585	245	58%	7,1	12	510	6,9	5,4
Valsartan	4300	205	95%	33	25	335	56	27,5
Venlafaxine	675	180	73%	5,9	11,1	225	3,9	2,2
Venlafaxine O-desmethyl	1210	515	57%	17	20,5	505	9,5	6
Verapamil	129	21,5	83%	n	0,2	175	0,3	0,2

Obrázek 1 Sledované ČOV (zdroj: Google - mapy)



1

¹ Na mapě jsou barevnými body znázorněny vybrané ČOV.
žlutá – ČOV Brno (Modřice), zelená – ČOV Kyjov, modrá – ČOV Valašské Meziříčí, červená – ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm), fialová – ČOV Vsetín a oranžová ČOV Ostrava.

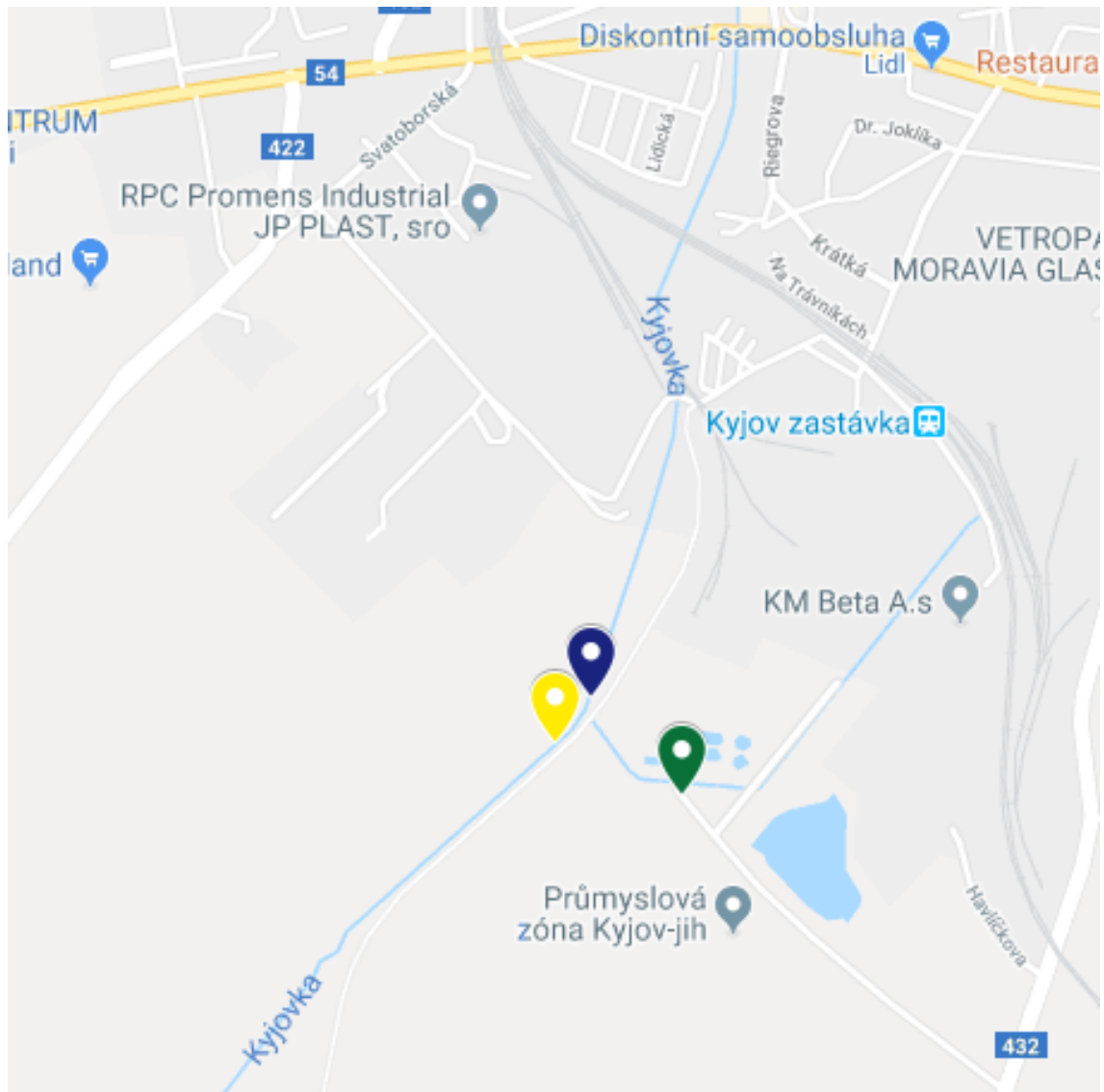
Obrázek 2 Brno – vzorkovaná místa (zdroj: Google – mapy)



2

² Na mapě je zelenou barvou označen areál ČOV, kde vzorkování proběhlo v nátoky a odtok, další modrý bod označuje místo vzorkování nad ústím výtoku z ČOV do recipientu a poslední žlutý bod určuje místo vzorkování pod ústím ČOV do recipientu.

Obrázek 3 Kyjov – vzorkovaná místa (zdroj: Google – mapy)



3

³ Na mapě je zelenou barvou označen areál ČOV, kde vzorkování proběhlo v nátoky a odtok, další modrý bod označuje místo vzorkování nad ústím výtoku z ČOV do recipientu a poslední žlutý bod určuje místo vzorkování pod ústím ČOV do recipientu.

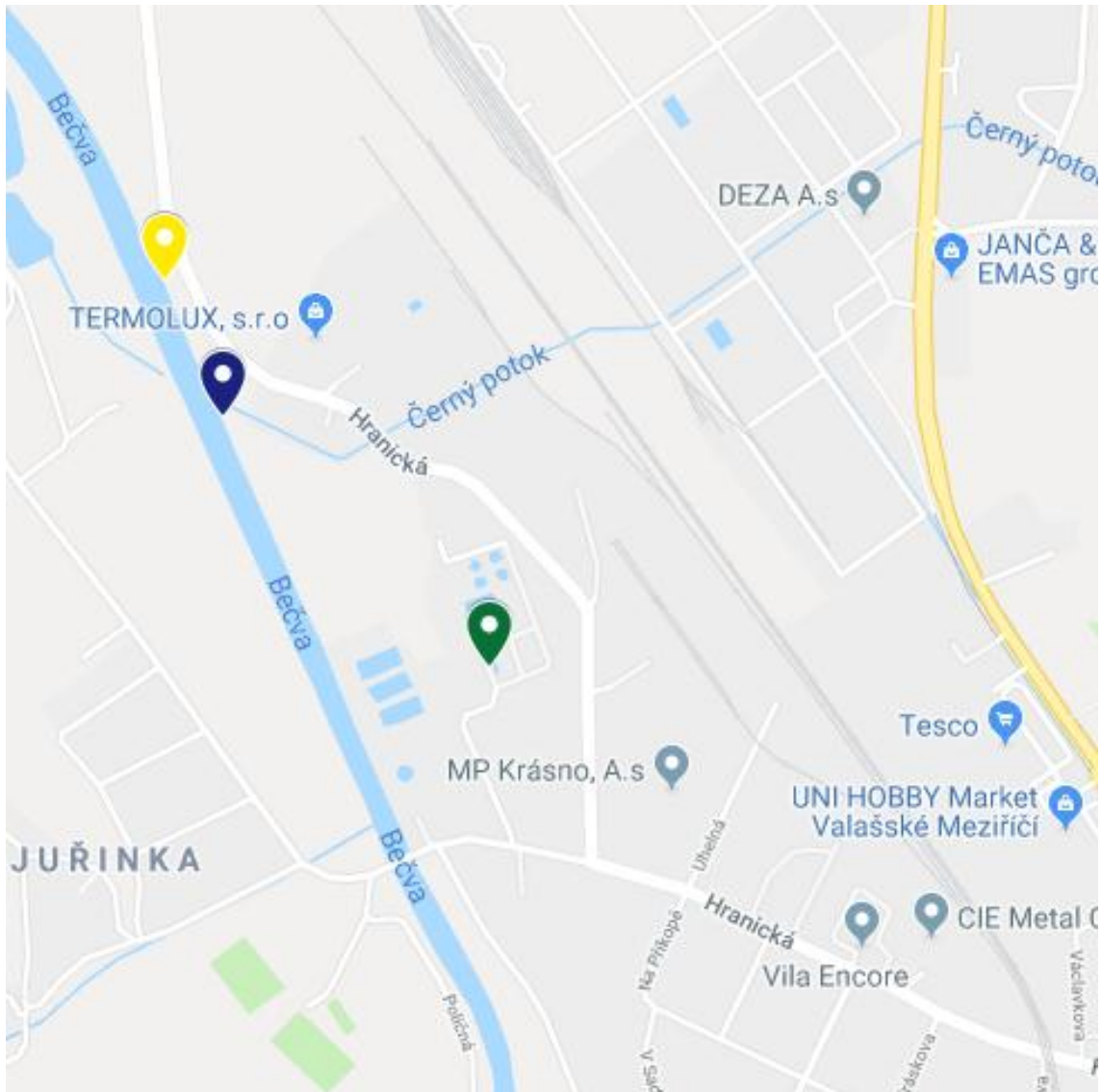
Obrázek 4 ČOV Zubří (Rožnov pod Radhoštěm) – vzorkovaná místa (zdroj: Google – mapy)



4

⁴ Na mapě je zelenou barvou označen areál ČOV, kde vzorkování proběhlo v nátoku a odtoku, další modrý bod označuje místo vzorkování nad ústím výtoku z ČOV do recipientu a poslední žlutý bod určuje místo vzorkování pod ústím ČOV do recipientu.

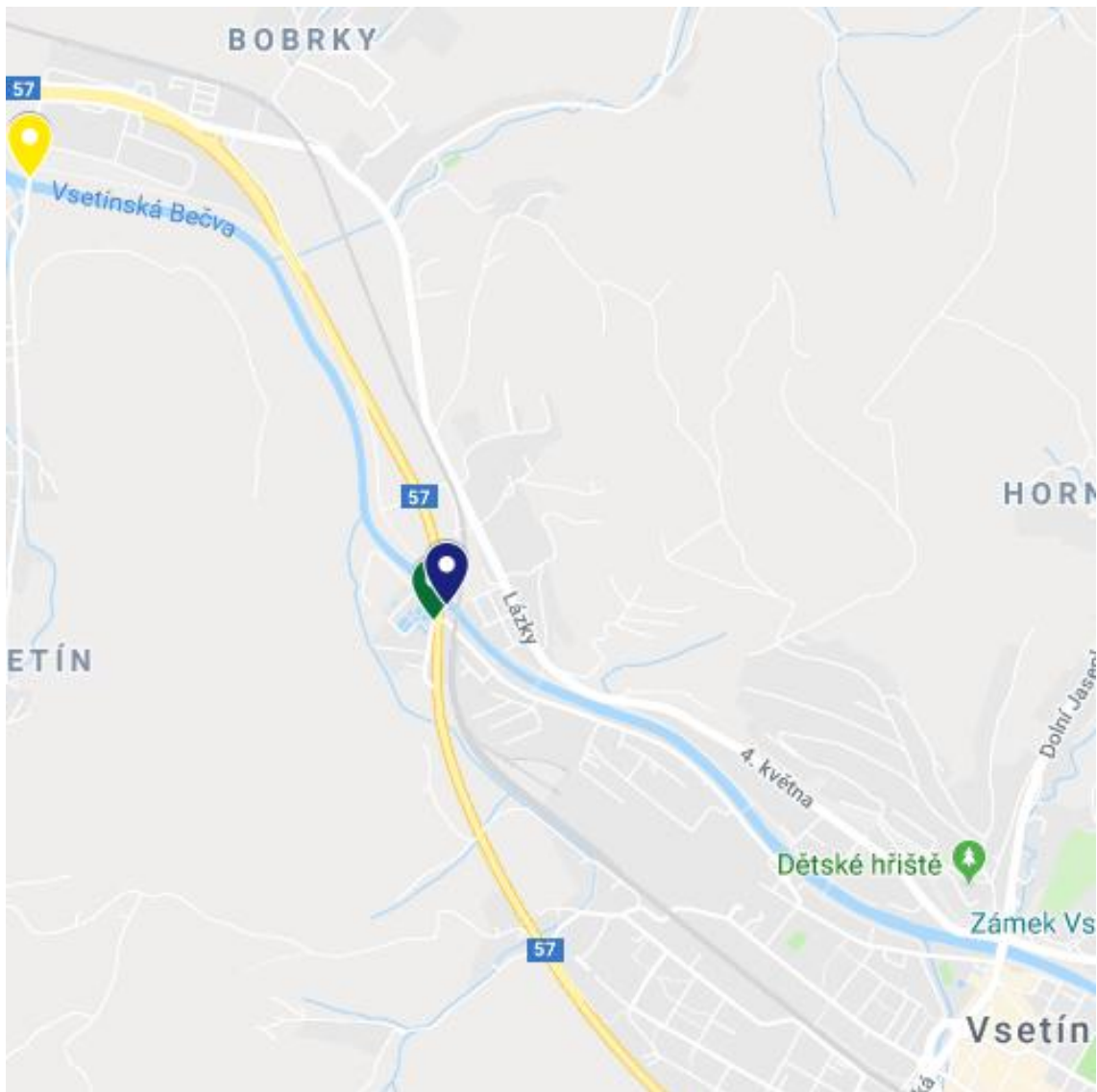
Obrázek 5 Valašské Meziříčí – vzorkovaná místa (zdroj: Google – maps)



5

⁵ Na mapě je zelenou barvou označen areál ČOV, kde vzorkování proběhlo v nátoky a odtoku, další modrý bod označuje místo vzorkování nad ústím výtoku z ČOV do recipientu a poslední žlutý bod určuje místo vzorkování pod ústím ČOV do recipientu.

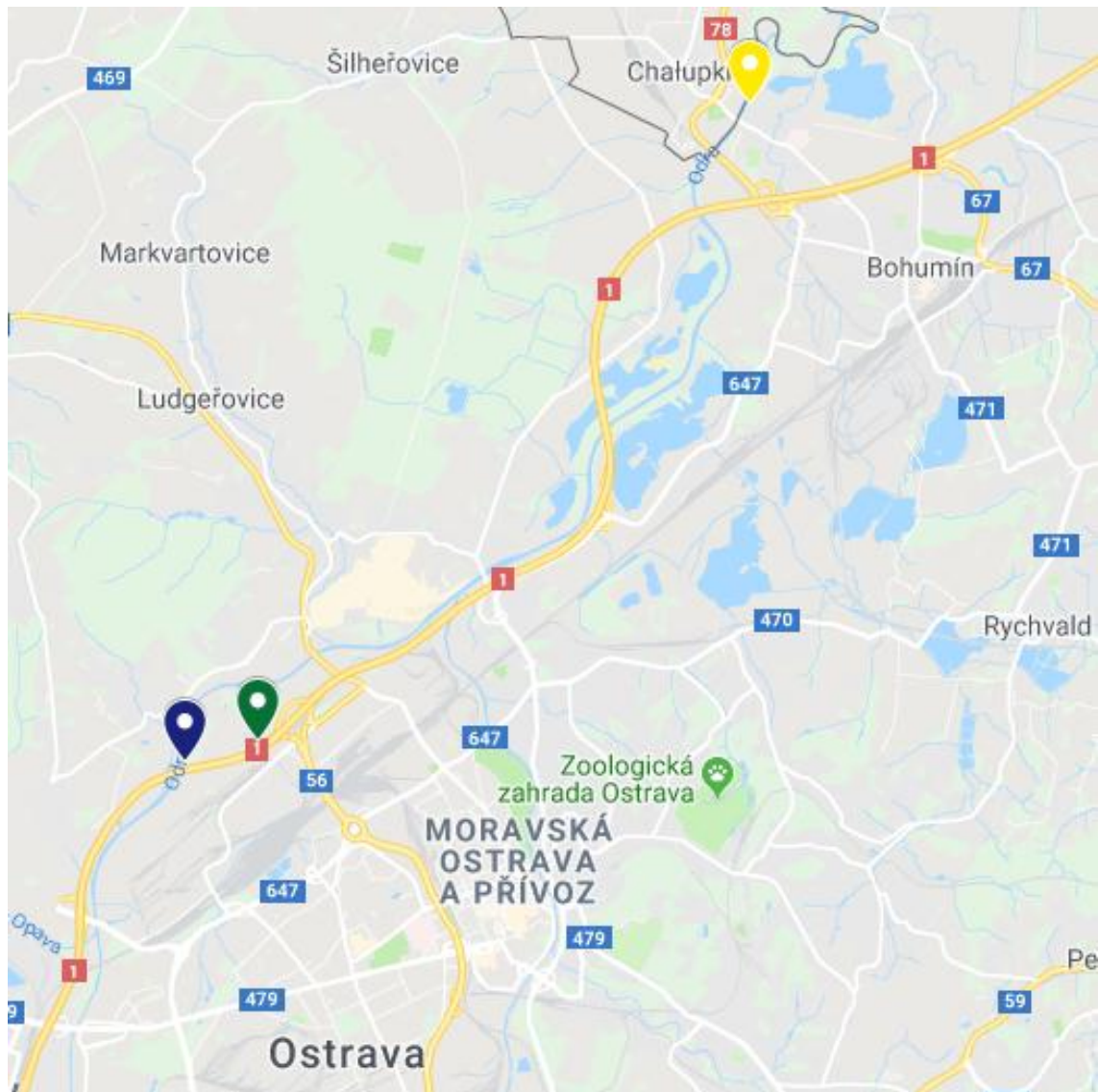
Obrázek 6 Vsetín – vzorkovaná místa (zdroj: Google – mapy)



6

⁶ Na mapě je zelenou barvou označen areál ČOV, kde vzorkování proběhlo v nátoku a odtoku, další modrý bod označuje místo vzorkování nad ústím výtoku z ČOV do recipientu a poslední žlutý bod určuje místo vzorkování pod ústím ČOV do recipientu.

Obrázek 7 Ostrava – vzorkovací místa (zdroj: Google – mapy)



7

⁷ Na mapě je zelenou barvou označen areál ČOV, kde vzorkování proběhlo v nátoky a odtoku, další modrý bod označuje místo vzorkování nad ústím výtoku z ČOV do recipientu a poslední žlutý bod určuje místo vzorkování pod ústím ČOV do recipientu.

11 Abstrakt

V rámci této práce byla hodnocena účinnost odstraňování (RE) širokého spektra sloučenin, zejména pak zbytků léčiv a prostředků osobní péče (PPCP), v 6 komunálních ČOV a vliv těchto ČOV na příslušné recipienty. Pro sledování vybraných látek byly využity pasivní vzorkovače POCIS a bodové vzorky vody, které byly umístěny/odebírány v nátoku a odtoku ČOV a také nad a pod ústím odtoku z ČOV do příslušného recipientu. Následná analýza vzorků probíhala v Laboratoři environmentální chemie a biochemie FROV JU, kde byla pro stanovení koncentrací jednotlivých látek využita kapalinová chromatografie s tandemovou hmotnostní detekcí (LC/MS/MS).

Na základě dat získaných z bodových vzorků vody byla hodnocena účinnost odstranění „koktejlu“ sledovaných látek. Nejnížší účinnost odstranění sumy sledovaných látek byla zaznamenána v ČOV Vsetín, kde bylo RE 51 %. Naopak nejvyšší účinnost odstranění byla zaznamenána v ČOV Ostrava s hodnotou RE 78 %. Vliv na tyto hodnoty mohla mít například teplota vody, denní variabilita v koncentracích sloučenin, stáří kalu (SRT) nebo také doba zdržení (HRT). Hodnocení účinnosti odstraňování sledovaných látek na základě dat získaných z POCIS bohužel nemohlo být uskutečněno, jelikož vzorkovací funkce pasivních vzorkovačů exponovaných v přitékající odpadní vodě byly pravděpodobně významně ovlivněny silným organickým znečištěním, které narušilo funkci polopropustných membrán na povrchu vzorkovačů. Tato data jsme se pro jejich nízkou validitu rozhodli v práci nevyužít.

Zaznamenané koncentrace jednotlivých sloučenin v bodových vzorcích vody v ČOV (nátok a odtok) také naznačují, že účinnost odstranění „koktejlu“ sledovaných látek nejvíce ovlivňuje pouze část sloučenin, které se zde nachází v nejvyšších koncentracích. Při využití pokročilých metod terciárního čištění, které by odstraňovaly tyto mikropolutanty, by tedy mohlo být významně ovlivněno odstranění celého „koktejlu“ sledovaných látek, tyto metody by však také zvýšily náklady na čištění těchto odpadních vod.

Na základě dat získaných v recipientech příslušných ČOV lze konstatovat, že zásadním faktorem ovlivňujícím koncentraci cizorodých látek ve vodním prostředí pod výtoky z ČOV, a tedy i potenciální vliv „koktejlu“ přítomných cizorodých látek na vodní organismy, je stupeň naředění vypouštěných vod recipientem, nikoli velikost obce (aglomerace), kapacita či úroveň stávajícího technologického vybavení ČOV.

Klíčová slova: léčiva a prostředky osobní péče (PPCP), čistírna odpadních vod (ČOV), integrální vzorkovač polárních organických sloučenin (POCIS), účinnost odstranění (RE), mikropolutanty

12 Abstract

This thesis deals with the evaluation of removal efficiency (RE) of a wide range of compounds, particularly the residue of pharmaceuticals and personal care products (PPCP), in 6 STPs. Furthermore, the impact of these STPs on their respective recipients is also evaluated. Passive samplers (POCIS) and grab samples of water, which were located/taken in the influent and effluent of the STPs and upstream and downstream of the outlet from the STPs into the recipients, were used for monitoring of the selected compounds. The subsequent analysis of the samples took place in the Laboratory of Environmental Chemistry and Biochemistry at the Faculty of Fisheries and Protection of Waters at the University of South Bohemia, where the liquid chromatography with the tandem mass spectrometry detection (LC/MS/MS) was used for the measurement of concentrations of the individual compounds.

Using the data acquired from the grab samples of water, the removal efficiency of the “cocktail” of the monitored compounds was evaluated. The lowest removal efficiency of these compounds was found in STP Vsetín, where the RE was 51%. Contrarily, the highest value was observed in STP Ostrava with RE of 78%. Several factors, such as the water temperature, the daily variability in concentration of compounds, the solids retention time (SRT) and the hydraulic retention time (HRT), likely impacted these values. Unfortunately, the data obtained from POCIS could not be used for the measurement of the removal efficiency as the sampling functions of the passive samplers located in the waste water flowing into the STPs were most likely substantially affected by organic pollution, which disrupted the functioning of the semipermeable membranes on the surface of the samplers. As a result, these data were excluded from the analysis.

The observed concentrations of the individual compounds in the grab samples of water in the STPs (influent and effluent) also indicate that the removal efficiency of the “cocktail” of the monitored compounds is mostly affected only by the compounds with the highest observed concentrations. Therefore, the whole removal efficiency of the “cocktail” of monitored compounds could be significantly improved by the implementation of advanced methods of tertiary treatment, which could remove these micropollutants. However, these methods would also increase the cost of treating the waste water.

Based on the data acquired in the recipients of the STPs, there is enough evidence to state that the most important factor, which affects the concentration of foreign compounds in the aquatic environment downstream of the outlet of the STPs, is the level of dilution of the water caused

by the recipient. On the other hand, neither the size of the agglomeration nor the level and capacity of the current technological facilities of the STPs appear to be major factors.

Key words: pharmaceuticals and personal care products (PPCP), sewage treatment plant (STP), polar organic chemical integrative sampler (POCIS), removal efficiency (RE), micropollutants