VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ
FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ OBCÍ
INSTITUTE OF MUNICIPAL WATER MANAGEMENT

ODSTRANĚNÍ VYBRANÝCH LÉČIV Z VYČIŠTĚNÝCH ODPADNÍCH VOD OXIDAČNÍMI PROCESY

REMOVAL OF SELECTED PHARMACEUTICALS FROM THE TREATED WASTEWATER BY OXIDATION PROCESSES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR
Hana Radetzká

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR
prof. Ing. PETR HLAVÍNEK, CSc., MBA

BRNO 2020

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3647R015 Vodní hospodářství a vodní stavby
Pracoviště	Ústav vodního hospodářství obcí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Hana Radetzká
Název	Odstranění vybraných léčiv z vyčištěných odpadních vod oxidačními procesy
Vedoucí práce	prof. Ing. Petr Hlavínek, CSc., MBA
Datum zadání	30. 11. 2019
Datum odevzdání	22. 5. 2020

V Brně dne 30. 11. 2019

doc. Ing. Ladislav Tuhovčák, CSc. Vedoucí ústavu	prof. Ing. Miroslav Bajer, CSc. Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

[1] Metcalf + Eddy: Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse, McGRAW-HILL, New York 1985
[2] Parson S.: Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, ISBN: 1843390175
[3] HLAVÍNEK Petr, MIČÍN Jan, PRAX Petr. Příručka stokování a čištění, NOEL 2000, 2001, 251 s., ISBN 80-86020-30-4.
[4] Krejčí a kol.: Odvodnění urbanizovaných území – koncepční přístup, ISBN 80-86020-39-8, NOEL 2000, Brno 2002.
[5] Sborníky Water Science and Technology, IWA Publishing.
[6] Časopisy SOVAK, VODNÍ HOSPODÁŘSTVÍ.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Bakalářská práce bude zaměřena na problematiku odstraňování vybraných léčiv z vyčištěných odpadních vod v souladu s principy oběhové ekonomiky. V první části bude zpracována rešerše problematiky oxidačních technologií se zaměřením na O_3, $O_3 + H_2O_2$, $O_3 + UV$, $O_3 + H_2O_2 + UV$. V druhé části práce budou provedeny praktické pokusy odstraňování vybraných léčiv v laboratoři Centra AdMaS. Při zpracování textů, výpočtů a výkresové části dokumentace bude v maximální míře využita výpočetní technika.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:
1. Textová část závěrečné práce zpracovaná podle platné Směrnice VUT "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací" a platné Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací na FAST VUT" (povinná součást závěrečné práce).
2. Přílohy textové části závěrečné práce zpracované podle platné Směrnice VUT "Úprava, odevzdávání, a zveřejňování závěrečných prací" a platné Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací na FAST VUT" (nepovinná součást závěrečné práce v případě, že přílohy nejsou součástí textové části závěrečné práce, ale textovou část doplňují).

prof. Ing. Petr Hlavínek, CSc., MBA
Vedoucí bakalářské práce

ABSTRAKT

Cílem práce je vytvořit rešerši a shrnout aktuálně dostupné informatice o problematice mikropolutantů se zaměřením na léčiva a pesticidy. První část práce se zabývá popisem, výskytem mikropolutantů a vlivem na organismy. Druhá část práce pojednává o možnosti odstranění vybraných léčiv z odpadní vody a jejich aplikaci v praxi, hodnotí efektivitu a ekonomické hledisko metod O_3, O_3 + H_2O_2, O_3 + UV a O_3 + H_2O_2 + UV.

KLÍČOVÁ SLOVA

terciální stupeň čistění odpadní vody, odstraňování léčiv, pokročilé oxidační procesy, mikropolutanty, vysoce rizikové znečišťující látky, farmaka a produkty osobní hygieny, endokrinní disruptory, antimikrobiální a antibiotická rezistence

ABSTRACT

The aim of the work is research and summarize the currently available information about micropollutants with a focus on drugs and pesticides. The first part deals with the description, occurrence of micropollutants and their effects on organisms. The second part deals with the possibility of removing selected drugs from wastewater and the application of such methods in practice, and evaluates the effectiveness and economic aspects of O_3, O_3 + H_2O_2, O_3 + UV and O_3 + H_2O_2 + UV.

KEYWORDS

tertiary wastewater treatment, removal of pharmaceuticals, advanced oxidation processes, emerging pollutants, high-risk pollutants, pharmaceutical and personal care products, endocrine disruptors, antimicrobial and antibiotics resistence

Z důvodu nařízených omezení zabraňující šíření viru SARS-CoV-2 nebylo možné provést praktické testy na odpadní vodě v laboratořích.

Due to mandatory restrictions to prevent the spread of virus SARS-CoV-2, it was not possible to perform laboratory wastewater experiments.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Hana Radetzká *Odstranění vybraných léčiv z vyčištěných odpadních vod oxidačními procesy.* Brno, 2020. 74 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce prof. Ing. Petr Hlavínek, CSc., MBA

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané bakalářské práce s názvem *Odstranění vybraných léčiv z vyčištěných odpadních vod oxidačními procesy* je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 5. 6. 2020

Hana Radetzká
autor práce

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem *Odstranění vybraných léčiv z vyčištěných odpadních vod oxidačními procesy* zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 5. 6. 2020

Hana Radetzká
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji panu profesoru Hlavínkovi za odborné vedení, řadu podmětů a rad, které jsem potřebovala při zpracování mé bakalářské práce. Také děkuji svým blízkým a rodině za podporu během mého studia.

OBSAH:

1 ÚVOD 1

2 MIKROPOLUTANTY V ODPADNÍ VODĚ A EKOSYSTÉMU 3

2.1 TYPY A VLIV MIKROPOLUTANTŮ NA ORGANISMY 5

2.1.1 Vliv mikropolutantů na organismy 8

2.1.2 Vliv mikropolutantů na člověka 12

2.2 PESTICIDY 12

2.2.1 Výskyt pesticidů v koloběhu vody 13

2.2.2 Pesticidy v legislativě 17

2.3 FARMAKA 21

2.3.1 Výskyt farmak v odpadní vodě 22

2.3.2 Antibiotika 25

2.3.3 Antimikrobiální rezistence bakterií 26

2.3.4 Hormony 27

2.3.5 Hormonální antikoncepce 29

2.3.6 Farmaka v legislativě 30

3 ODSTRAŇOVÁNÍ MIKROPOLUTANTŮ Z ODPADNÍCH VOD 31

3.1 ODSTRANĚNÍ MIKROPOLUTANTŮ V AKTIVAČNÍM PROCESU 32

3.2 SORPCE NA AKTIVNÍM UHLÍ 37

3.3 MEMBRÁNOVÉ PROCESY ČIŠTĚNÍ 40

4 POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY 44

4.1.1 Ozonizace (O_3) 46

4.1.2 Peroxon ($O_3 + H_2O_2$) 47

4.1.3 Fotolýza ($UV + H_2O_2$) 47

4.1.4 Fotolýza ($UV + O_3$) 49

4.1.5 Fotolýza s dávkováním peroxidu vodíku a ozonu ($UV/O_3/H_2O_2$) 50

4.1.6 Fentonova oxidace 51

4.2 POROVNÁNÍ METOD DLE EKONOMICKÉHO HLEDISKA A DOSAŽENÝCH ÚČINNOSTÍ ODSTRANĚNÍ VYBRANÝCH LÉČIV 51

4.2.1 Sulfamethoxazol (SMX) 52

4.2.2 Diklofenak (DKF) 53

4.2.3 Carbamazepin (CBZ) 53

4.2.4 Rychlostní konstanty 53

4.3 EKONOMICKÉ HLEDISKO METOD 56

5 ODSTRAŇOVÁNÍ MIKROPOLUTANTŮ V PRAXI 58

5.1 ČOV NEUGUT (DÜBENDORF, ŠVÝCARSKO) 58

5.2 ČOV NEWATER (SINGAPUR) 59

6 ZÁVĚR 60

7 POUŽITÁ LITERATURA 61

8 SEZNAM TABULEK 69

9 SEZNAM OBRÁZKŮ 70

10 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ 71

11 SUMMARY 74

1 ÚVOD

Mikropolutanty jsou látky organického nebo minerálního původu, které vyvolávají obavy z hlediska dlouhodobé expozice nízkých dávek na organismy a ovlivňování ekosystémů. Ve vodách lze mikropolutanty nalézt v nízkých koncentracích, od nanogramů až po mikrogramy na litr. Jedná se o látky, které pochází z průmyslových procesů, farmaceutických výrobků, prostředků na mytí a praní, oplachů silnic, textilií, kosmetiky, z prostředků osobní hygieny anebo zemědělských ploch. V největší míře do oběhu vody vstupují přímo z čistíren odpadních vod.

Aktuálně používané technologické procesy neumožňují úplné odstranění, a tak se mikropolutanty dostávají do vodního prostředí. Do vodních toků se mikropolutanty mimo jiné mohou dostat také z oplachů při čištění silnic anebo odtokem srážky ze zemědělských a jiných ploch, které byly ošetřeny pesticidy. Nadlimitní koncentrace pesticidů byly naměřeny i v pitné vodě na území České republiky.

Znečištění vody má negativní dopady na celý ekosystém. Jaký dopad budou mít tyto látky na člověka je předmětem současného zkoumání. Jako zásada předběžného opatření je nutno ochránit zdroje vody před látkami, jejichž efekt na zdraví a životní prostředí není zatím znám a dostatečně probádán.

Mikropolutanty představují výzvu hlavně pro čistírny odpadních vod, jejichž hlavní úlohou je čistit vodu a odstraňovat z ní závadné a toxické látky. Se zvýšenou urbanizací a s trendem stárnutí populace se zvyšuje i koncentrace léčiv v odpadních vodách, a tím zatížení na čistírny odpadních vod. Dalším důležitým faktorem, který tlačí na zavedení čištění odpadní vody od mikropolutantů v terciálním stupni čištění je fakt, že čistírny odpadních vod jsou hlavním ohniskem vzniku antibiotické rezistence, která je v dnešní době podle Světové zdravotnické organizace největším dlouhodobým globálním rizikem pro zdraví člověka.

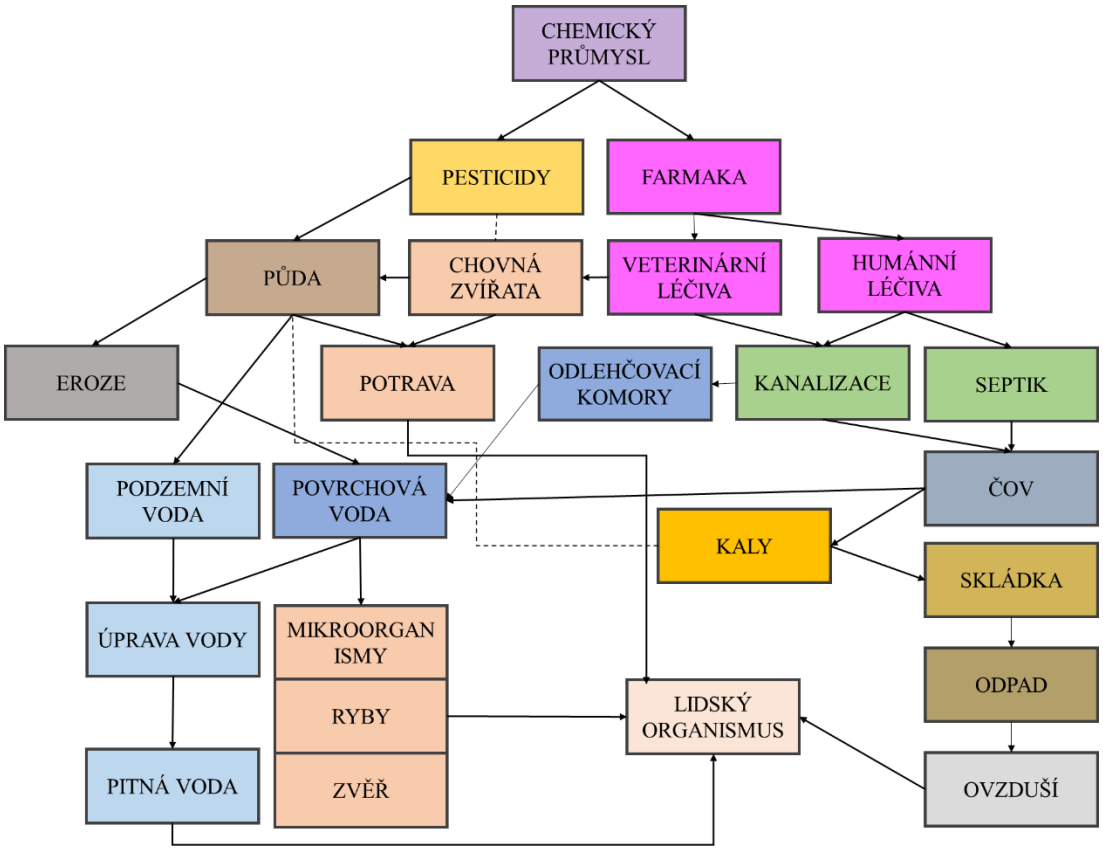
Existují pokročilé technologie, které dokážou odstranit mikropolutanty, avšak pro spoustu zemí jsou stále ještě finančně nákladné a také jsou často specializované pouze

na jeden typ látek. Z tohoto důvodu se náklady na tyto technologie v porovnání s vlivem na životní prostředí nevyplácí. V současné době se vyvíjí nová řešení, která by zvýšila efektivitu procesu a ekonomickou návratnost.

2 MIKROPOLUTANTY V ODPADNÍ VODĚ A EKOSYSTÉMU

Mikropolutanty se do odpadních vod (OV) dostávají převážně od obyvatelstva, průmyslu, zemědělství, z vod srážkových a částečně z vod balastních. Jedná se o umělé látky a jejich odbourávání je složité. Najdeme je v čisticích prostředcích, produktech osobní hygieny a lécích. Tyto aktivní látky působí i poté, co se dostanou do OV a poté do životního prostředí. V životním prostředí je dnes možno najít 200 tisíc druhů látek mikropolutantů, které mohou mít negativní důsledky na životní prostředí a ekosystém. Látky jsou posuzovány vždy podle stávajících znalostí, a tak se stává, že nebezpečnost a ohrožení některými druhy látek se zjistí až po desetiletí. [1]

Tato práce se zabývá hlavně znečištěním synteticky vyrobených látek, jejich vlivy na organismy, ekosystém a také možnostmi jejich odstranění z OV. Na Obrázku 2.1 je přehled znečištění farmak a pesticidů v ekosystému.



Obrázek 2.1 Základní schéma znečištění xenobiotiky a pesticidy v ekosystému

Veškerá voda tvoří koloběh a chceme-li se zabývat znečištěním mikropolutanty ve vodách, musíme se dívat na zdroje vody a znečištění, se kterým přichází vody do styku jako jeden systém. Způsoby, jakými můžeme z vodních zdrojů odstraňovat znečištění, jsou pro spoustu zemí prozatím velmi nákladné, a proto je důležité znečištění předcházet a zamezit znečištění vůbec vniknout do koloběhu vody lokálně u zdrojů znečištění.

Znečišťující látky v OV, které se vztahují k ochraně vodních toků a vodních zdrojů jsou rozděleny dle [1] do následujících skupin:

- snadno oxidovatelné organické látky;
- rostlinné živiny;
- synteticky vyrobené látky („xenobiotika“);
- těžko rozložitelné a akumulovatelné látky;
- sedimentovatelné látky („kal“);
- patogenní organismy a
- látky způsobující estetické znečištění.

Je známo, že mikropolutanty nejsou na ČOV zcela odstraněny a dochází tak k přenosu těchto polutantů do životního prostředí. Stupeň vyčištění vyplývá z vodohospodářského rozhodnutí, které obsahuje povolené parametry na výpusti. Množství OV a kvalitativní, případně bilanční limity pro jednotlivé složky znečištění stanovuje Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. standardy:

1) emisní standardy, což jsou limitní hodnoty ukazatelů a většinou maximálně přípustné koncentrace ve vypuštěné OV, která jsou závazně stanovena pro jednotlivá odvětví průmyslu i pro městské OV. V rozhodnutí vodohospodářského úřadu mohou být stanovený přísnější limity. U městských vod jsou takto limitovány koncentrace (biologická spotřeba kyslíku) BSK_5, (charakteristická spotřeba kyslíku) $CHSK_{Cr}$, nerozpuštěné látky (NL), celkový dusík (N_c), amoniakální dusík ($N\text{-}NH_4^+$) a celkový fosfor (P_c) v hodnotách podle velikosti zdroje.

2) imisní standardy, což jsou limitní hodnoty ukazatelů ve vodním recipientu, které by při vypouštění OV neměly být překročeny ani za nepříznivých hydrologických poměrů (průtok v recipientu Q_{355}). Je přihlíženo také k tomu, zda voda v recipientu pod výpustí OV neslouží jako zdroj pitné vody nebo k rekreačním účelům. [38][2]

Mikropolutanty zatím nejsou mezi standardy, které by omezovaly jejich koncentrace na výtoku z ČOV začleněny.

2.1 TYPY A VLIV MIKROPOLUTANTŮ NA ORGANISMY

Tato kapitola se zabývá rozdělením vybraných druhů mikropolutantů a zaměřuje se na xenobiotika, pesticidy a důsledky těchto látek ve vodě na životní prostředí, organismy a na člověka. Pojem tzv. „emerging pollutants“ zahrnují farmaka, prostředky osobní hygieny, mikročástice, mikroorganismy, xenobiotika, chemikálie pro domácnost a endokrinní disruptory (ED), někdy nazývané také jako hormonálně aktivní látky. Jiná literatura [17] je uvádějí také pod pojmem „high-risk-pollutants“, tedy polutanty s vysokým stupněm rizika.

Pojem xenobiotika označuje převážně látky, které byly využity jako léčivo, droga, prostředek osobní hygieny a byly vyloučeny z organizmu močí nebo stolicí. Xenobiotika mohou být i látky, se kterými může jedinec přijít do kontaktu z ovzduší, nebo jinak. ED jsou látky, které nemusely být vyloučeny z těla, ale jsou to polutanty, které používáme, jako například čistící prostředky v domácnosti anebo v průmyslu, a v organismu brání normálnímu fungování hormonů v těle odpovědných za udržování homeostázy, reprodukční vývoj anebo chování. Mezi ED patří i některá xenobiotika. Příklady mikropolutantů jsou uvedeny v Tabulce 2.1. [2][4]

Tabulka 2.1 Xenobiotika s výrazným účinkem na organismy a jejich výskyt [4]

Druh	Sloučeniny	Výskyt
Polycyklické aromatické uhlovodíky	benzopyren, 7,12dimetylbenzantracén	cigaretový kouř, kamenouhelný dehet
Polyhalogenované aromatické uhlovodíky	polychlorované dibenzo-p-dioxiny, polychlorované a polybromované bifenyly	chladící kapaliny v transformátorech, plnidla v pneumatikách
Aromatické uhlovodíky	benzen, toluen	rozpouštědla
Aromatické aminy	benzidiny	barviva

Těžké kovy	olovo, kadmium, rtuť, arzén, měď chróm	výfukové plyny, fungicidy, průmyslové exhaláty
Organocínové sloučeniny	di-n-oktylcíndichlorid, tri-n-butylcínoxid	pesticidy, teplotní stabilizátory
Chlorované pesticidy	DDT, lindan, chlordan	insekticidy
Estrogenní xenobiotika	estradioly a athinylestradioly a jejich metabolity	hormonální léčba a hormonální antikoncepce
Mykotoxiny	aflatoxin B, ochratoxin	plesnivé zrní a potraviny
Oxidační plyny	NO_2, O_3, SO_2	výfuky aut, průmyslové exhaláty
Nitrosaminy	dimetylnitrosamin	cigaretový kouř, smažená jídla
Iritační látky	azbestový a křemíkový prach, berylium	báňský průmysl, zplodiny raketových motorů
Imunosupresivní a cytotoxická léčiva	azathioprin, cyklofosfamid, indometacin	imunosuprese, protizánětlivá léčba

Xenobiotika jsou cizorodé, uměle vytvořené sloučeniny. Do kontaktu se dostávají dýchacími cestami, kůží nebo sliznicemi trávicí soustavy. V těle mohou způsobit přímý toxický účinek nebo se vstřebat do krevního oběhu, a tím do jater, kde probíhají metabolické reakce. Produkty těchto reakcí jsou metabolity. Metabolická reakce xenobiotik se nazývá biotransformace. Během biotransformace může dojít k detoxikaci, kdy vzniknou méně toxické sloučeniny anebo naopak vzniknou metabolity se silnějším toxickým účinkem. [2][4]

Reakce, které probíhají v jaterních buňkách organismů prostřednictvím více než stovky enzymů, které se zařazují do dvou fází. [4] Enzymy 1. fáze, aktivátory, na molekulu xenobiotika navazují reaktivní skupiny, díky kterým se molekuly zapojí do konjugačních reakcí enzymů 2. fáze – exkretorů, které metabolity z 1. fáze modifikují na sloučeniny snadněji vyloučitelné z organismu. [7] [4] „*Genové polymorfismy určují, na jaký metabolit se xenobiotika modifikují, a za jak dlouho se vyloučí. U každého jedince jsou odlišné – u člověka bylo popsáno více než 100 typů genů. Znamená to, že u jednoho jedince může být reakce na expozici xenobiotika velmi nepříznivá a u jiného může být*

naprosto tolerována bez toxických projevů. To, co může být pro jednoho jedince terapeutická dávka může být u jedince s jiným genotypem dávka toxická.“ [4]

Kromě xenobiotik, jak již bylo zmíněno patří mezi mikropolutanty i ED, které výrazně ovlivňují životní prostředí i v malých koncentracích od ng/l až po µg/l. V Tabulce 2.2 jsou vybrané sloučeniny s endokrinně disruptivní aktivitou.

Tabulka 2.2 Nejběžnější mikropolutanty působící jako ED

Třída ED	Sloučeniny	Výskyt
Přirozené hormony	estron, estradiol, estriol, matabolit 16α-hydroxyestron, testosteron, equilin, 19norethisteron	produkovány lidmi a zvířaty, využití v hormonálních terapiích
Fytoestrogeny	genistein, daidzein, mataresinol, biochanin A, enterodiol, enterolacton	přírodní sloučeniny, rostlinný původ
Mykoestrogeny	zearalenon a jeho metabolity, α-zearalenol, β-zeralenol	mikrocyklické toxiny produkované houbou Fusarium – kontaminanty kukuřice, obilí aj.
Syntetické hormony	17α-athynylestradiol, diethylstilbesterol, mestranol, norgestrel, 19norethindron	součást hormonální léčby a hormonální antikoncepce
Bisfenoly	bisfenol A	prekurzor v plastovém průmyslu pro výrobu polykarbonátů a epoxidových pryskyřic
Surfaktanty	Nonylfenolethoxylát, oktylfenolethoxylát a jejich metabolity nonylfenol a oktylfenol	výroba pryskyřic, aditiva plastů, využití jako tenzidy
Produkty osobní péče	triclosan, methyl., ethyl-, propyl – a butylparaben	využití v kosmetice, přípravky osobní hygieny
Ftaláty	butyl benzyl ftalát, di-n-butyl ftalát, di-(2-ethylhexyl) ftalát	aditiva plastů, součást detergentů, pryskyřic

Pesticidy	DDT, DDE, deltametrin, karbofuran, atrazin, lindan, vinklizolin, hexachlorbenzen	insekticidy, fungicidy, herbicidy, používány v zemědělství
Polychlorované bifenyly	delor 103, metabolity chlorbenzoové kyseliny	součást olejů do výměníkových stanic, lubrikantů aj., použití zakázáno
Polyaromatické uhlovodíky	fenantren, fluoren, anthracen, pyren, naftalen	produkty nedokonalého spalování pevných paliv přírodního původu
Bromované retardátory hoření	polybromované difenylethery, tetrabrombisfenol A	využíváno jako prevence požárů v elektro přístrojích
Těžké kovy	kadmium, rtuť, olovo, arsen	metalurgický průmysl
Organokovy	tributylcín, trifenylcín	ochranné barvy lodních trupů

2.1.1 Vliv mikropolutantů na organismy

Endokrinní disruptory (hormonálně aktivní látky) mají vliv na hormonální soustavu organismů, která je založena na látkovém řízení organismu, je v souladu s nervovou soustavou a řídí přímo nebo nepřímo veškeré fyziologické procesy organismu, jako jsou růst, dospívání, rozmnožování, metabolismus, stresové reakce a činnost všech orgánů. Hormony se v organismu vážou na specifické receptory, a tím spouští příslušný proces. Pokud je tedy nějaká cizorodá látka označena za hormonálně aktivní nebo za endokrinní disruptor, znamená to, že je schopna aktivovat odpovídající receptory buněk v těle živočichů i člověka. Ke spuštění procesu stačí i malá koncentrace neměřitelná dostupnou technikou.[11] [4]

Účinek xenohormonů, tedy vyloučených hormonů z organismu se může ve směsi sčítat. V recipientu pod ČOV je celá řada látek, a pokud se navzájem neblokují, všechny jejich estrogenní účinky spolupůsobí. Estradioly v kombinaci s pesticidy, alkylfenoly a dalšími látkami, které jsou sice o několik řádů slabší, zato se vyskytují v prostředí v řádově vyšších koncentracích, významně působí na hormonální systém vodních organismů. Xenohormony dobře přecházejí přes buněčnou stěnu a stačí pouze kontakt s kůží, aby se dostaly do organismu. Nejprostudovanějšími organismy pro tuto problematiku jsou

sladkovodní ryby. Dalšími studovanými organismy jsou ptáci, plazi, obojživelníci, korýši a savci. [12] Při rozkladu alkyfenol-etholoxylantů (APnEO), které jsou obsaženy v pracích prostředcích, v barvách a v pesticidech, vzniká nonylfenol, který vede k těžkým hormonálním poruchám vodních organismů. [1] Je nutné si uvědomit, že nové látky by před zařazením do obchodního řetězce měly být testovány na toxicitu.

Po působení alkylfenolů byl u měkkýšů pozorován efekt zvaný „superfemale“, kdy byly pohlavní orgány samic a snůška tak velké, že praskly a vedly ke smrti samice anebo „efekt intersex“, kdy se samec změnil v jedince se samčími i samičími znaky. [11]

V Kanadě byla provedena v letech 2000 až 2007 ekosystémová studie na dvou srovnatelných jezerech. Do jednoho jezera byly aplikovány estrogeny o koncentraci 5 ng/l 3x týdně. Po roce výsledky ukazovaly zpožděný vývoj pohlavních orgánů mladých samců štřevlí. Střevle se třou jednou za sezónu a řadí se mezi ryby s kratší dobou života. Druhý a třetí rok byly u samců střevlí nalezeny vajíčka v pohlavních orgánech. Neplodnost samců se výrazně zvýšila a v další generaci se nenarodili téměř žádní noví jedinci. Méně výrazné, podobné účinky byly pozorovány u tloušťů, kteří žijí déle a třou se vícekrát za sezonu. Ve 3. roce se snížila populace mláďat i u dravých ryb, především z důvodu nedostatku potravy. Během 3 let byl tedy narušen celý ekosystém v jezeře. Po ukončení aplikace estrogenů se za 2 roky začaly znovu objevovat populace střevlí i tloušťů a ekosystém se navrátil do původního stavu. V povrchových vodách v Evropě bylo naměřeno 0 až 23 ng/l, v testu byla tedy použita environmentálně relevantní koncentrace,[11] jak je také vidět v Tabulce 2.3, kde jsou koncentrace některých hormonů naměřených na přítoku a odtoku ČOV v několika zemích světa.

Tabulka 2.3 Porovnání koncentrace hormonů v odpadní vodě na přítoku a odtoku z ČOV v různých zemích světa [16]

Látka	Stát	Typ odpadní vody	Koncentrace na přítoku (ng/l)	Koncentrace na odtoku (ng/l)	Reference
Estron	Korea	Městské vody	47	6	Behera et al. (2011)
	USA	Městské vody	49.8	9	Esperanza et al. (2007)
	Itálie	Městské vody	132	8.2	Baronti el at. (2000)
	Belgie	Nemocnice	58.3	4	Pauwels et al. (2008)
	Čína	Městské vody	180	N	Zhou et al. (2012)
Estradiol	USA	Městské vody	44.6	1	Esperanza et al. (2007)

	Korea	Městské vody	4	0	Behera et al. (2011)
	Čína	Městské vody	20	N	Zhou et al. (2012)
	Brazílie	Městské vody	143	N	Pessoa et al. (2014)
Androsterondion	Čína	Městské vody	232	3.2	Liu et al. (2011)
	Čína	Městské vody	177	4.5	Chang et al. (2001)
Androsterondion	Čína	Městské vody	305	N	Liu et al. (2011)
	Čína	Městské vody	2766	N	Liu et al. (2011)
Progesteron	Jižní Afrika	Městské vody	342	8	Manickum and John (2014)
	Jižní Afrika	Městské vody	34	5	Fan et al. (2001)
Dydrogesteron	Čína	Městské vody	45	1	Yu at al. (2019)
N -neměřeno	Čína	Městské vody	18.5	1.6	Pauwels et al. (2008)

Přestože jsou na výtoku z ČOV ED látky v malých koncentracích, na vodní organismy jistě mají významný vliv. V testu byly organismy testovány pouze na hormony estrogeny, v reálných podmínkách jsou však vodní organismy v prostředí, které obsahuje mnohem více typů látek, tzv. **koktejlový efekt**, mix více látek o nízkých koncentracích, které navíc mohou vzájemně interagovat a zvyšovat svou účinnost. [32][26]

Konkrétně mikropolutanty, jako jsou pesticidy, uhlovodíky, perzistentní organické znečišťující látky, hormony nebo těžké kovy **způsobují rozvoj rakovin a hormonálních problémů, které mohou narušit reprodukční a vývojové procesy**. Byl také prokázán vliv poklesu rozmanitosti druhů žab a bahenní hmoty ve vodách kontaminovaných pesticidy a jinými ED. Dusík, fosforečnany a další běžné složky hnojiv ve vodách zvyšují růst toxických řas, které požívají vodní organismy a ty pak můžou způsobit rozvoj chorob u ryb a někdy i smrt živočichů. Znečištění ropou negativně ovlivňuje vývoj mořských organismů, zvýšit náchylnost k chorobám a ovlivňuje reprodukční systém živočichů. Může také způsobit podráždění trávicího traktu, poškození jater a ledvin a poškození nervového systému. [32][12]

Znečištění vody narušuje i fotosyntézu vodních rostlin a ovlivnit tak ekosystémy závislé na těchto rostlinách. Chlorid sodný a herbicidy jsou absorbovány rostlinami a ty **předávají znečišťující látky dál v potravinovém řetězci**. [6][7]

Problém přenosu látky v potravním řetězci představuje také **pesticid DDT**, který byl dříve masivně využívaný jako velmi účinný nástroj v boji s hmyzem přenášející malárii a tyfus. DDT zachránilo spousty životů, avšak nadužívání tohoto pesticidu v městských parcích vedlo k úbytku dravců. **Organismus není schopen transformovat DDT na méně toxickou látku a dochází tak k akumulaci pesticidu v tkáních živočichů.** Na základě tohoto jsou nejvíce ohrožení dravci na vrcholu potravního řetězce, kteří ve svých tělech akumulují celkových obsah DDT, se kterým přišli do kontaktu všechna zvířata, hmyz a mikroorganismy v potravním řetězci. Akumulace DDT v orgánech byla pozorována u orlů a racků. Ptákům způsobovala tenčí skořápky vajec, která praskala ještě před vylíhnutím, byla zaznamenána nižší plodnost, degenerovaná mláďata a vymírání druhu. [16] [19]

DDT se v přírodě přeměňuje na podobné produkty, DDE a TDE, a i ty v přírodě velmi dlouho perzistují (přetrvávají). I přesto, že je DDT zakázáno mnoho let, stále jsme vystavení účinkům jeho reziduí. Tyto látky brání správnému fungování samičích pohlavních hormonů, sníženému počtu spermií, dalším dysfunkcím u samců a vedou tedy k neplodnosti. [14].

Již v roce 1994 bylo na dně Mischiganského jezera prokázáno množství pesticidů na dně jezera o hodnotě 0.014 ppm pesticidů, (což je 14mg/t kalu), v tělech korýšů 0.44 ppm, v těle bělomasých ryb 5.6 ppm a v tělech racků stříbrných, kteří jsou na vrcholu potravního řetězce dokonce 98.9 ppm pesticidů. [1]

Bisfenol A sice nemá tak silný účinek na organismy, jako např. estrogeny, ale jeho množství i v předčištěných vodách je nalézáno v koncentracích až 1000x vyšších, než estrogeny. Zhruba 100 tun bisfenolu A se ročně dostává do životního prostředí. Na světě se vyrábí až 4 miliony tun bisfenolu A ročně. Díky množství a expozici v současné době představuje nejvýznamnější ED pro člověka. [14]

Je užíván při chemických syntézách průmyslových polymerů jako jsou polykarbonáty, epoxydované pryskyřice, fenol-pryskyřice, polyestery a polyakryláty. Může se také uvolňovat z materiálů používaných ve stomatologii (pryskyřice, plomby) a používá se často jako prekurzor v plastovém průmyslu. Dle směrnice komise 2011/8/EU se nesmí vyskytovat v plastových kojeneckých lahvích. Plastové výrobky vyrobené bez bisfenolu

A bývají označeny BPA FREE. Zdá se, že i náhrada, bisfenolu S představuje značné riziko pro vývoj plodu. [14] [20]

2.1.2 Vliv mikropolutantů na člověka

Vliv ED na lidský organismus byl studován v několika studiích, např. předčasné pohlavní dospívání mladých jedinců, negativní vliv na kvalitu spermií a mužskou plodnost, negativní vliv na nervovou soustavu. [6][7] S prokázáním účinků na lidské populaci to není tak jednoduché. Většina studií, které se o to pokusily, byla později kritizována pro zavádějící nebo nedostatečně spolehlivé postupy, protože u lidí nejsou možné dlouhodobé testy v laboratorních podmínkách. Životní styl a návyky se u lidí výrazně liší, a tak nemůžeme tvrdit, že zdroj jejich problémů jsou mikropolutanty, nebo přesněji konkrétní ED. V případě úbytku spermií může být na vině špatné stravovací návyky, stres, těsné kalhoty, práce s notebookem na klíně, kouření, anebo kombinace více faktorů. [11]

2.2 PESTICIDY

Pesticidy jsou prostředky, kterými předcházíme, kontrolujeme a ničíme závadné organismy nebo nemoci. V zemědělství umožňují pesticidy chránit rostliny před nežádoucími vlivy, které by mohly rostliny ohrozit. Používají se ve formě postřiků, poprašků a aerosolů.

Metabolický rozklad probíhá i u pesticidů v životním prostředí. Metabolity pesticidů se dělí na **relevantní a nerelevantní**, protože některé metabolity pesticidů jsou stejně toxické jako jejich mateřské látky, zatímco jiné jsou nebezpečné jen velmi málo. Míra toxicity se u různých látek liší. Jsou sledovány z důvodu akumulace a setrvávání ve vodních zdrojích a půdě, kam se dostávají průsakem a kontaminují tak půdu a podzemní zdroje vody a splachem do povrchových vod. [19]

Pesticidy jsou rozsáhlá skupina látek, kterou je možno dělit podle řady různých kritérií. Podle použití můžeme pesticidy rozdělit na herbicidy, insekticidy, fungicidy, rodenticidy, pedikulicidy a další. Obecné rozdělení podle použití je v Tabulce 2.4. Pesticidy můžeme také rozdělit na anorganické, syntetické nebo biologické, tzv. biopesticidy. Biopesticidy zahrnují mikrobiální pesticidy a biochemické pesticidy.

Tabulka 2.4 Obecné rozdělení skupin pesticidů podle účelu použití

Typ	Cíl zneškodnění
Aficidy	mšice
Akaricidy	roztoči
Algicity	řasy
Arborocidy	stromy, keře, plevel
Avicidy	ptáci
Fungicidy	houby
Herbicidy	plevel, rostliny
Graminicidy	růst jednoděložných trav
Insekticidy	hmyz
Molluskocidy	měkkýši
Nematocidy	hlístice a druhy červů
Pisticidy	ryby
Rodenticidy	hlodavci

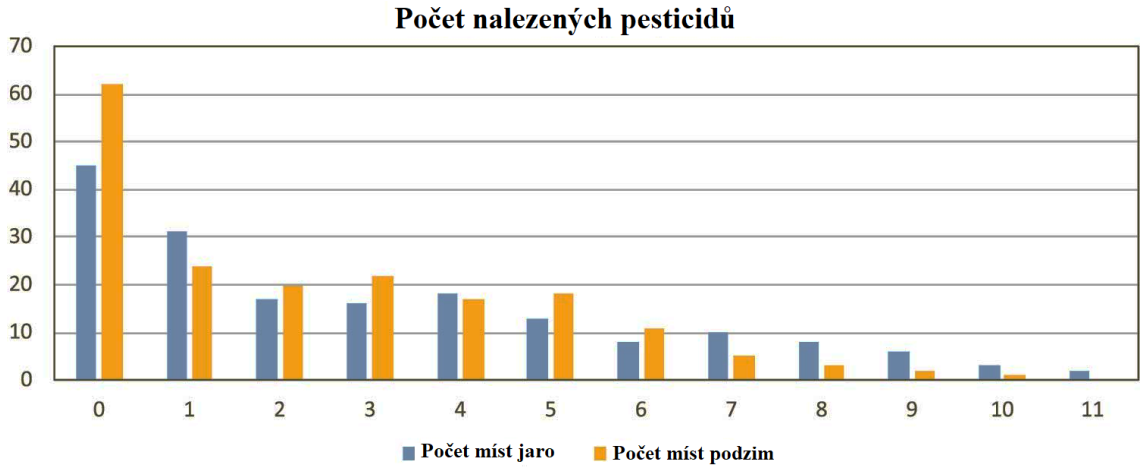
2.2.1 Výskyt pesticidů v koloběhu vody

Sledování pesticidů ve vodách je složité, pesticidy se vyskytují v rozpuštěné a nerozpuštěné formě a částečně mohou být sorbovány na rozpuštěných minerálních nebo organických látkách, pro jejich celkové stanovení je však nezbytné provést i analýzy sedimentů, kalů a půdy. Pesticidy jsou ve výrazném množství zachytávány v jílovitých půdách s vysokým obsahem organických složek, a naopak nejméně v propustných písčitých půdách. Množství pesticidů v podzemních vodách závisí také na sorpční kapacitě půdy nad hladinou podzemní vody. Při nedostatečné sorpční kapacitě je obsah pesticidů ve vodě vyšší. [9] [20] Po vstupu látky do životního prostředí nás zajímá tzv. **perzistence pesticidu v ekosystému**, která je vyjádřena poločasem rozpadu, tedy dobou, během které klesne obsah látek v daném prostředí na polovinu. Podle doby poločasu rozpadu dělíme dle [20] pesticidy do tří skupin:

- neperzistentní – poločas rozpadu méně než 30 dnů;
- středně perzistentní – poločas rozpadu je 30–100 dnů;
- perzistentní – poločas rozpadu je za více než 100 dnů.

Zbytky aktivních pesticidů a metabolitů, reakční produkty, produkty degradace, transformace a dekompozice nazýváme **rezidua**. [20][11] Rezidua se při dešťových srážkách mohou dostat do půdy, povrchových vod, sedimentů, a i do podzemních vod. Nejpoužívanějšími pesticidy ve světě jsou dnes pyrethroidní pesticidy, které tvoří velkou skupiny organických insekticidů. [14] Pyrethroidy nahradily dříve užívané pesticidy DDT na bázi organochloridů, které byly zakázány ve většině zemích poté co, byly dokázány negativní účinky tohoto přípravku. Z výsledků toxikologie patří i pyrethoidy k látkám narušující hormonální a imunitní systém. [14][17]

Koncentrace pesticidů v podzemních a povrchových vodách je velmi proměnlivá v závislosti na srážkách a sezoně, kdy jsou přípravky aplikovány na polích. [15][16] Pesticidy byly naměřeny také v pitné vodě. Podle výsledků měření bývají ve vodě naměřeny významně vyšší koncentrace pesticidů na jaře a nižší v zimních měsících (na Obrázku 2.2), potvrdila to také cílená analýza na vybraný okruh 21 pesticidních látek a jejich metabolitů provedená na 241 vodovodech na území ČR v roce 2017.



Obrázek 2.2 Počet pesticidů nalezených v jednom vzorku vody versus počet dotčených míst [16]

Z analýzy vyplynulo, že voda ve většině sledovaných zdrojů, **cca 75 % je kontaminováno pesticidními látkami, byť v množství pod limitem. Pouze 25 % vodovodů nevykazovala žádnou kontaminaci pesticidů ani metabolitů.**

Odběr vzorků probíhal ve dvou etapách, na jaře před začátkem vegetačního období (březen-duben), pro zjištění dlouhodobé koncentrace těchto látek v pitných vodách a druhá etapa byla volena na konci vegetačního období (září-říjen), aby bylo možné zjisti přechodné zvýšení koncentrace po období nejčastější aplikace pesticidů. Byly vytipovány oblasti zásobující malé a střední obce a velká města, aby byl počet vyvážený a pokrýval přibližně 48 % zásobovaného obyvatelstva ČR. [16]

Obsah metabolitů pesticidů ve vodovodech byla hlavní příčina výjimek z kvality vody v roce 2017. Metabolity byly obsaženy v 64 vodovodech v ČR, které zásobují více než 250 tisíc obyvatel. [16]

V Tabulce 2.5 jsou druhy pesticidních látek, kterou se analýza zabývala a jejich meze stanovitelnosti, směrodatné odchylky a limitní hodnoty pitné vodě u nerelevantních metabolitů.

V Tabulce 2.6 lze vidět, že u mateřských látek byla na jaře překročena limitní hodnota u atrazinu (2x) a bentazonu (1x). Z relevantních metabolitů byl nejčastěji limit překročen u acetochloru ESA (8x). Na podzim byly z mateřských látek překročené limitní hodnoty opět u atrazinu (2x) a hexazinonu (1x). Z relevantních metabolitů byl překročen limit u acetochloru ESA (7x). Můžeme tedy vidět, že látky, které se již několik let nesmí používat jsou stále obsaženy ve vodních zdrojích. Konktrétně atrazin je zakázán od roku 2004 a alachlor od roku 2008.

Při překročení limitu 0.1 µg/l se nejedná o okamžité zdravotní ohrožení. Limitní hodnota je stanovená hlavně i z toho důvodu, že nejsme zatím schopni toxikologicky ohodnotit zdravotní riziko při současném působení více chemických látek a je stanovená v rámci předběžného opatření.

Tabulka 2.5 Přehled sledovaných látek, jejich meze stanovitelnosti (LOQ) a směrodatné odchylky (RSD) a limitní hodnoty (LH) u nerelevantních metabolitů v pitné vodě v µg/l. [16]

Analyt	CAS	LOQ (ng/l)	RSD (%)	Doporučená limitní hodnota (LH) u nerelevantních metabolitů (μg/l) *
Acetochlor ESA	187022-11-3	30	8,0	-
Acetochlor OA	194992-44-4	30	13	-
Alachlor ESA	142363-53-9	30	5,0	1
Atrazin	1912-24-9	10	5,0	-
Bentazon	25057-89-0	10	8,8	-
Desethylatrazin	6190-65-4	10	24	-
Desethylterbuthylazin	30125-63-4	10	23	-
Hexazinon	51235-04-2	10	5,1	-
Hydroxyatrazin	2163-68-0	10	8,2	2
Chloridazon-desphenyl	6339-19-1	50	3,7	6**
Chloridazon	1698-60-8	10	17	-
Chloridazon-methyl-desphenyl	17254-80-7	10	7,6	6**
Chlortoluron	15545-48-9	10	13	-
Isoproturon	34123-59-6	10	9,9	-
Metazachlor	67129-08-2	15	6,6	-
Metazachlor ESA	172960-62-2	30	5,6	5
Metazachlor OA	1231244-60-2	30	24	5
Metolachlor ESA	171118-09-5	30	9,6	6
Metolachlor OA	152019-73-3	30	7,1	6
S-Metolachlor	87392-12-9	10	8,2	-
Terbuthylazin	5915-41-3	10	21	-

Tabulka 2.6 Přehled výsledků analýzy pesticidů ve vodovodech ČR z roku 2017 [16]

Analyt	Počet vzorků – nálezy							
	< LOQ Jaro	< LOQ Podzim	> LOQ ≤ 0,1 μg/l – Jaro	> LOQ ≤ 0,1 μg/l – Podzim	> 0,1 μg/l Jaro	> 0,1 μg/l Podzim	> doporučená LH 1, 2, 5 resp. 6 μg/l (nerelev. metabolity) Jaro	> doporučená LH 1, 2, 5 resp. 6 μg/l (nerelev. metabolity) Podzim
Acetochlor ESA	141	154	26	15	8	6	-	
Acetochlor OA	171	173	2	2	2	0	-	
Alachlor ESA	89	95	47	49	39	31	1	2
Atrazin	159	157	14	16	2	2	-	
Bentazone	166	169	8	6	1	0	-	
Desethylatrazin	135	144	37	30	3	1	-	
Desethylterbuthylazin	159	162	16	13	0	0	-	
Hexazinon	167	168	8	6	0	1	-	
Hydroxyatrazin	169	169	6	6	0	0	-	
Chloridazon	167	172	8	3	0	0	-	
Chloridazon-desphenyl	136	123	23	23	16	29	0	0
Chloridazon-methyl-desphenyl	129	142	36	26	10	7	0	0
Chlorotoluron	172	175	3	0	0	0	-	
Isoproturon	174	175	1	0	0	0	-	
Metazachlor	173	175	2	0	0	0	-	
Metazachlor ESA	121	107	31	43	23	25	0	0
Metazachlor OA	103	141	19	21	53	13	1	0
Metolachlor ESA	117	133	38	31	20	11	0	0
Metolachlor OA	161	171	10	4	4	0	0	0
S-Metolachlor	174	174	1	1	0	0	-	
Terbuthylazin	162	160	13	15	0	0	-	

Přestože pesticidy způsobují řadu nežádoucích vlivů na mikroorganismy a znehodnocují zdroje vody, budou i nadále součástí lidského života a životního prostředí z důvodu zvyšující se populace a zvýšené poptávky na produkci plodin. Nezbytné je seznámení veřejnosti, zemědělců a pracovníků v zemědělství se správným používáním a riziky pesticidů, a také o důležitosti protierozních opatření. Se změnou klimatu dochází k intenzivnějším srážkám, které vedou k vyšší erozi. Vymílání povrchové vrstvy humusu z polí přispívá k nižší schopnosti absorpce živin v půdě a vede k vyšší spotřebě hnojiv. Jedním udržitelným řešením problému, jak předcházet znečištění zdrojů vod ze splachu půdy, která byla chemicky ošetřena, jsou protierozní opatření. Tato opatření zabraňují vymílání půdy a akumulaci toxických nánosů v recipientech a vodních nádržích, které se pak musí nákladně těžit v nádrží. Vrchní část úrodné půdy tak zůstává na poli a tím zlepšují kvalitu půdy a neznečišťuje povrchové vody. [15][17]

Poptávka po surovinách se zvyšuje s rostoucí populací, a to je hlavním důvodem, proč je nutné používat pesticidy. Bez použití pesticidů by se nám nepodařilo dosáhnou míry produkce, na kterou jsme si zvykli. Zlepšení kvality a ekologické produkce potravin bude výzvou v nadcházejících dvou dekádách. [19] Negativní důsledky pesticidů mohly částečně vyřešit udržitelné vertikální farmy, které nebudou potřebovat pesticidy ani půdu, vyžadují až o 90 % méně vody a zkrátí také dopravní cestu ke spotřebitelům ze dnů na hodiny. [31] Začleněním vertikálních farem zajistíme i lepší využití prostoru pro produkci potravin. Část prostoru, kterou tvoří dnešní pole můžeme využít k ozelenění krajin (tvorba, parků, lesů a jiných zelených ploch), a tím přispět k lepší kvalitě vody a k vyšší retenci vody v krajině.

2.2.2 Pesticidy v legislativě

Pesticidy se dle vyhlášky 252/2004 Sb. Rozumí: *„…organické insekticidy, herbicidy, fungicidy, nematocidy, akaricidy, algicidy, rodenticidy, slimicidy, příbuzné produkty (např. regulátory růstu) a jejich* ***relevantní metabolity****, rozkladné nebo reakční produkty. Stanovují se pouze pesticidy s pravděpodobným výskytem v daném zdroji, nestanovení pesticidních látek se zdůvodní.“* [22]

Seznam posouzených nerelevantních pesticidních látek a jejich metabolitů a jejich doporučené limitní hodnoty v pitné vodě v Tabulce 2.7, zveřejnilo Ministerstvo

zdravotnictví na základě metodiky Státního zdravotního ústavu (SZÚ). Seznam se postupně doplňuje.

*„Pokud je v pitné vodě analyzován a nalezen metabolit pesticidní látky (**nad hodnotu 0.1 µg/l nebo v sumě s ostatními pesticidy či relevantními metabolity nad hodnotu 0.5 µg/l**) a tento metabolit je posouzen jako relevantní. Trvá-li překročení této limitní hodnoty déle, než 30 dní v roce, postupuje se dále jako v případě nadlimitního nálezu „mateřské" pesticidní látky čili podle § 3a zákona o ochraně veřejného zdraví a provozovatel vodovodu musí příslušný orgán ochrany veřejného zdraví požádat o určení mírnějšího hygienického limitu (výjimku), kterou lze udělit nevýše na tři roky. Pro relevantní metabolity platí limitní hodnota 0.1 µg/l, dočasný mírnější hygienický limit se stanovuje pro konkrétní zásobovanou oblast na základě hodnocení zdravotních rizik."*[22]

Tabulka 2.7 Seznam posouzených nerelevantních pesticidních látek, jejich nerelevantních metabolitů a doporučené limitní hodnoty v pitné vodě [22]

Název pesticidní látky	Název nerelevantního metabolitu	Doporučená limitní hodnota metabolitu	Datum stanovení	Poznámka
Chloridazon (CAS 1698-60-8)	Chloridazon-desphenyl (CAS6339-19-1) a Chloridazon-desphenyl-methyl (CAS17254-80-7)	**6 µg/l***) (platí pro sumu obou látek)	11.7.2014	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky chloridazon bude méně než 0.1 µg/l
S-Metolachlor (**) (CAS 87392-12-9)	Metolachlor sulfonic acid (ESA) (CAS 171118-09-5)	**6 µg/l***)	24.3.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky metolachlor (S-Metolachlor) bude méně než 0.1 µg/l
S-Metolachlor (**) (CAS 87392-12-9)	Metolachlor oxanilic acid (OA) (CAS 152019-73-3)	**6 µg/l***)	29.7.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky metolachlor (S-Metolachlor) bude méně než 0.1 µg/l
Metazachlor (CAS 67129-08-2)	Metazachlor sulfonic acid (ESA) (CAS 172960-62-2)	**5 µg/l***)	22.5.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky metazachlor bude méně než 0.1 µg/l
Metazachlor (CAS 67129-08-2)	Metazachlor oxanilic acid (OA) (CAS 1231244-60-2)	**5 µg/l***)	29.7.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky metazachlor bude méně než 0.1 µg/l
Alachlor (CAS 15972-60-8)	Alachlor ethanesulfonic acid (ESA) (CAS 142363-53-9)	**1 µg/l***)	22.5.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky alachlor bude méně než 0.1 µg/l

Alachlor (CAS 15972-60-8)	Alachlor oxanilic acid (OA) (CAS 171262-17-2)	**1 µg/l***)	23.11.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky alachlor bude méně než 0.1 µg/
Atrazin (CAS1912-24-9)	Atrazin-2-hydroxy (CAS 2163-68-0)	**2 µg/l***)	23.11. 2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky (atrazin) bude v rámci stanoveného limitu, čili méně než 0.1 µg/l. Nerelevantnost atrazinu-2-hydroxy stanovilo Centrum hygieny práce a pracovního lékařství SZÚ v roce 2015. Zároveň stanovilo, že metabolity atrazinu desethyl-atrazin a atrazin-desisopropyl jsou relevantní.
Dichlobenil (CAS 1194-65-6) Fluopikolid (CAS 239110-15-7)	2,6-dichlorbenzamid (BAM) CAS 2008-58-4) *tato látka může být metabolitem dvou různých mateřských látek*	**3 µg/l***)	19.9.2018	*) za předpokladu, že hodnota každé z mateřských látek (dichlorbenil, flupikolid) bude méně než 0.1 µg/l

Pozn.: (**) Běžně používaná analytická metoda není schopna rozlišit, zda se jedná formu S-Metolachlor (CAS 87392-12-9) nebo Metolachlor (CAS 67129-08-2). Protože se již řadu let v pesticidních přípravcích používá výhradně S-Metolachlor, můžeme odůvodněně předpokládat, že stanovovaná látka je S-Metolachlor.

Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský (ÚKZÚZ) zveřejňuje a dvakrát ročně tabulkový přehled toxikologicky relevantních i nerelevantních metabolitů účinných látek pesticidních přípravků, které jsou povolené v ČR. Přehled slouží pro účely rozhodování plánu monitoringu zdrojů pitné vody. V Přehledu[24] jsou uvedeny jako **toxikologicky relevantní účinné látky** např. Chloridazon, Acetochlor a jeho metabolity, Alachlor a jeho metabolity, S-Metolachlor, Therbuthylazin, Fenpropidin, Fenpropimorph, Metazachlor a jeho metabolity, Tebukonazol a jeho metabolity, Glyfosát, Dimethachlor a jeho metabolity, Linuron, Chloridazon, Chlorotoluron, Bentazon, Lenacil, Ethofumesat, Metribuzin a některé metabolity a mnohé dalších látek. SZÚ doplňuje přehled ÚKZÚZ o přípravky, jejichž aplikace v ČR není povolena, ale mohou v podzemních vodách perzistovat a jsou stále nalézány v měřitelných koncentracích. [23] Na seznamu je zatím látka Antrazin a Dichlobenil. [24] [23]

Podle předpisů EU má ČR povinnost sledovat pesticidy a jejich relevantní metabolity. Za monitoring těchto látek jsou zodpovědné samy členské státy, respektive jejich monitorovací programy. V ČR provádí tento monitoring Český hydrometeorologický ústav (ČHMÚ).

Přehled legislativních předpisů v ČR:

ČR se v užívání pesticidů řídí směrnicí rady a EP 2009/128/ES, pro povolování přípravků a uvádění na trh se řídí nařízení EP a Rady (ES) č. 1107/2009 a nařízení EP a Rady (ES) č. 1185/2009, která řeší statistiku pesticidů. Pesticidy jsou regulovány zákonem č. 326/2004 Sb.

Přehled legislativních předpisů EU na pesticidy v potravinách a krmivu:

- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) C. 396/2005 ze dne 23. února 2005 o maximálních limitech reziduí pesticidů v potravinách a krmivech rostlinného a živočišného původu a na jejich povrchu.
- Prováděcí nařízení Komise (EU) 2017/660 ze dne 6. dubna 2017, o koordinovaném víceletém kontrolním programu Unie pro rok 2018, 2019 a 2020 s cílem zajistit dodržování maximálních limitů reziduí pesticidů v potravinách rostlinného a živočišného původu a na jejich povrchu a vyhodnotit expozici spotřebitelů těmto reziduím pesticidů.
- Nařízení Komise (ES) č. 669/2009 ze dne 24. července 2009, kterým se provádí nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 882/2004, při významné úřední kontrole dovozu některých krmiv a potravin jiného než živočišného původu
- Směrnice Komise 2002/63/ES ze dne 11. července 2002, kterou se stanoví metody Společenství pro odběr vzorků určených k úřední kontrole reziduí pesticidů v produktech rostlinného a živočišného původu a na jejich povrchu a kterou se zrušuje směrnice 79/700/EHS

2.3 FARMAKA

Organizace spojených národů (OSN) uvádí, že v roce 2019 bylo na světě 703 milionů lidí ve věku nad 65 let a v roce 2050 se toto číslo odhaduje na 1,5 miliardy lidí. S trendem stárnutí populace se zvyšuje koncentrace léčiv v OV a tím zatížení na ČOV. Největší objem znečištění farmaceutickými látkami se do OV dostává od obyvatelstva a z míst, kde se vyskytují nemocnice, domovy pro seniory, domovy s pečovatelskou službou a jiná zdravotnická zařízení. [1][4]

Největší koncentrace představují látky, které jsou nejužívanějšími druhy farmak. V Tabulce 2.8 je přehled nejužívanějších léčiv v ČR za rok 2019. Denní doporučená dávka je hodnota uvedená v příbalovém letáku léčiva (DDD). Každé léčivo má jinou doporučenou denní dávku. Dále je uvedena spotřeba jednotlivých balení léčiv. Podle Státního ústavu pro kontrolu léčiv jsou nejčastěji užívány analgetická a protizánětlivá léčiva, antibiotika, jodované kontrastní látky (pro rentgenovou rentgenovou), antihypertenziva/diuretika (při vysokém krevním tlaku), β-blokátory (užívané při problémech se srdeční funkcí) tzv. kardiaka, regulátory lipidů (tuků) v krvi, antidepresiva, sedativa, hormonální léčiva a antihistaminika. Méně běžné jsou např. protinádorová léčiva.[30][12] [41]

Tabulka 2.8 Nejčastěji užívaná léčiva v roce 2019 v ČR dle SÚKL [30]

Název ATC7	Skupina	Počet balení	DDD celkem	DDD/1000 /obyv/den	Cesta podání
Ibuprofen	Protizánětlivá nesteroidní léčiva	7665016	29226064.06	30.108	Perorální podání
Paracetamol	Protizánětlivá nesteroidní léčiva	5867109	5200762.458	5.358	Perorální podání
Paracetamol, kombinace kromě psycholeptik	Nesteroidní protizánětlivá léčiva	4329174	3549968.565	3.657	Perorální podání
Atorvastatin	Statiny	3373652	61153395	62.999	Perorální podání
Sodná sůl levothyroxinu	Hormon štítné žlázy	2680959	37952953.1	39.099	Perorální podání
Metoprolol	β-blokátory	2262481	19151459.15	19.730	Perorální podání
Ramipril	Antihypertenziva	2060888	47679087.5	49.118	Perorální podání
Sertralin	Antidepresiva	1370579	15703846.5	16.178	Perorální podání

Zolpidem	Sedativa	1871483	20077460.5	20.684	Perorální podání
Rosuvastatin	Statiny	1680413	45889513.25	47.275	Perorální podání
Alprazolam	Sedativa, antidepresiva	1643948	6347030.625	6.539	Perorální podání
Furosemid	Diuretika	1536180	29715648.44	30.613	Perorální podání
Diklofenak	Protizánětlivá nesteroidní léčiva	1531286	8253358.177	8.502	Perorální podání
Amoxicilin a inhibitor beta-laktamasy	Antibiotika	1515063	3025753.57	3.117	Perorální podání
Nimesulid	Antirevmatikum	1513723	5348304.375	5.510	Perorální podání
Amlodipin	Antihypertenziva	1494539	33771891.25	34.791	Perorální podání
Perindopril a diuretika	Diuretika	1491486	33035108.13	34.032	Perorální podání
Escitalopram	Antidepresiva	1318155	15165168	15.623	Perorální podání
Kyselina acetylsalicylová	Protizánětlivá nesteroidní léčiva	1297464	592864.3923	0.611	Perorální podání
Sodná sůl metamizolu	Analgetika	1285291	1288691.211	1.328	Perorální podání
Telmisartan	Antihypertenziva	1218761	29002218	29.878	Perorální podání
Desloratadin	Antihistaminika	1132268	13272948.75	13.674	Perorální podání
Citalopram	Antidepresiva	1109550	8731294	8.995	Perorální podání
Cefotaxim	Antibiotika	923387	61530.25	0.063	Perorální podání
Tramadol	Analgetika, Sedativa	864889	2896690.326	2.984	Perorální podání
Telmisartan a diuretika	Antihypertenziva	789574	7577022	7.806	Intravenózní podání
Klarithromycin	Antibiotika	665084	1840231	1.896	Intramuskulární/intravenózní podání

2.3.1 Výskyt farmak v odpadní vodě

V Evropě je k dispozici zhruba 3 tisíce typů farmak. Obyvatel západní Evropy za den příjme průměrně 300 mg účinné látky (farmaka) a až 99 % celkové hmotnosti tvoří kolem 60 typů sloučenin. Z těla jsou vyloučeny v moči (70 % objemu znečištění) a ve stolici (30 %) částečně v nezměněné formě a částečně jako metabolity (hlavně hydroxylované, hydrolyzované nebo konjugované formy) mateřské látky. Celková zátěž vstupující na ČOV je odhadována kolem 70 mg na obyvatele, což odpovídá zhruba 200-250 µg/l. [26][42]

V závislosti na vlastnostech látek je účinnost jejich odstranění od 0 až 100 %. Většina látek jsou konvenčními metodami odstraněna na zhruba 50 %. Látky, které jsou hydrofobní a pozitivně nabitá jsou snadno sorbovatelná na kal. Tyto léčiva jsou odstraněná až na 80 %. Ostatní léky, které jsou vysoce rozpustná, málo hydrofobní a mají negativní náboj při neutrálním pH, tedy **mají nízkou sorpční afinitu k biologickému kalu**, jsou odstranitelná jen na pár desítek % a některé nejsou odstraněny vůbec. Látky vylučované z těla jsou obvykle více hydrofilní než jejich mateřské látky, a to z důvodu jejich transformace v játrech a ledvinách, aby došlo k jejich snadnějšímu vyloučení močí a žlučí. Nejsou tedy dobře sorbovatelné na kal. [41][1]

Pro stejnou sloučeninu jsou na různých ČOV pozorovány vysoce variabilní účinnosti odstraňování a jde zjevně o rozdílnou dobu zdržení kalu. Při delší době zdržení kalu jsou kaly obohaceny o jiná antimikrobiální společenstva (pomalu rostoucí bakterie), které mají enzymatické a metabolické cesty pro degradaci komplexních molekul. Mnoho autorů uvádí, že dobré degradace jsou schopné farmaka: ibuprofen, ketoprofen, naproxen, bezafibrát, atenolol a některá antibiotika. Naopak látky, které jsou málo odstranitelné jsou: azithromycin, ciprofloxacin, klarithromycin, erytromycin, sulfamethoxazol, karbamazepin, propranolol, EE2 – ethinylestradiol a diklofenak. [41][26][16] V Tabulce 2.9 jsou uvedeny koncentrace na přítoku a odtoku z ČOV v některých zemích světa.

Tabulka 2.9 Vybrané druhy léčiv a stimulantů v odpadní vodě na přítoku a odtoku ČOV v různých zemích [16][25]

Kategorie	Látka	Stát	Typ odpadní vody	Koncentrace na přítoku (ng/l)	Koncentrace na odtoku (ng/l)	Reference
Antibiotika	Sulfamethoxazol	Singapur	Městské vody	1172	311.3	Tran et al. (2016)
		Čína	Městské vody	340.7	64.1	Ben et al.(2018)
		Francie	Městské vody	N	2100	Dinh et al. (2017)
		Čína	Městské vody	N	40	Zhi et al. (2018)
		Korea	Farmacie (průmysl)	166000	137000	Sim et al. (2011)
	Sulfamethazin	Singapur	Městské vody	802.8	135.9	Tran et al. (2016)

	Ciprofloxacin	Korea	Městské vody	1980	3080	Sim et al. (2011)
		Korea	Farmacie (průmysl)	8710	1860	Sim et al. (2011)
			Městské vody	2610	N	Senta et al. (2013)
Nesteroidní protizánětlivá léčiva	Diklofenak	Čína	Městské vody	290	190	Siu et al. (2011)
		USA	Městské vody	280	12	Yu et al. (2013)
		Kanada		21600	214000	Lajeunesse and Gagon (2007)
	Naproxen	UK	Městské vody	838	370	Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
		Francie	Městské vody	4900	840	Lindqvist et al. (2005)
		Korea	Farmacie (průmysl)	59700	13300	Sim et al. (2011)
Antiepileptika	Carbamazepin	Německo	Městské vody	660	740	Wick et al. (2009)
		UK	Městské vody	950	826	Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
β-blokátory	Ateolol	Německo	Městské vody	540	300	Wick et al. (2009)
		UK	Městské vody	12913	2870	Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
Kontrastní látky	Iohexol	Čína	Městské vody	8.2	8.16	Yang et al. (2017b)
Lehké stimulanty	Kofein	Čína	Městské vody	108	3.65	Yang et al. (2017b)
		Indie	Městské vody	759	13	Mohaparta et al. (2016)
Regulátory tuků	Bezafibrate	Čína	Městské vody	72.6	11.4	Mohaparta et al. (2016)
		Německo	Městské vody	1500	500	Gurkeet al. (2015)

N … neměřeno

V Tabulce 2.10 je porovnání koncentrací léčiv na přítoku a odtoku z ČOV v zemích Evropy a USA. U vybraných látek jsou uvedeny mechanizmy odstranění.

Tabulka 2.10 Medián hodnot odstranění léčiv a koncentrací na odtoku ČOV v zemích Evropy a USA[41]

Kategorie	Látka	Průměrné odstranění na ČOV (%)	Mechanismus odstranění			Průměrná koncentrace na odtoku (ng/l)
			B	S	T	
Antibiotikum	Norfloxacin	69	20	80	0	77/39
Antibiotikum	Ofloxacin	58	20	80	0	70/160/10/251
Regulátor tuků	Pravastatin	37	100	0	0	420
Antacidum	Raniridine	52	100	0	0	120/7/842
Antibiotikum	Sulfamethoxazol	44	100	0	0	238/330/280/1190
Analgetika	Tramadol	33	100	0	0	256
Antibiotikum	Trimethoprim	35	87	13	0	150/170/229/482
Antihypertenziva	Valsartan	50	N	N	0	2100/1600
Antidepresivum	Venlafaxin	40	100	0	0	150/119
Antiepileptikum	Carbamazepin	16	0	100	0	482/140/832/731
Antibiotikum	Clindamycin	10	N	N	0	115/50/70
Kontrastní látky	kyselina diatrizoiková	29	99	1	0	598/619
Protizánětlivé léčiva	Diklofenak	20	80	20	0	647/260
Antimykotika	Fluconazole	15	100	0	0	110/108
Antiepileptikum	Gabapentin	15	N	N	0	1910
Diuretika	Hydrochlorothiazid	30	0	100	0	1100
Kontrastní látky	Iopamidol	28	99	1	0	1610/144
Antihypertenziivum	Irbersartan	10	0	100	0	1700/480
β-blokátory	Metoprolol	25	100	0	0	240/410
Antidepresiva	Oxazepam	13	0	100	0	350/162
Antiepileptikum	Primidon	16	N	N	0	200
β-blokátory	Propradon	28	50	50	0	120/33/140
β-blokátory	Sotalol	22	85	15	0	435

B - biodegradace, S - sorpce, T - těkavost, N - neměřeno

2.3.2 Antibiotika

Antibiotika (ATB) jsou základem dnešní medicíny, užívané na bakteriální infekce širokého spektra a jsou jedny z nejvýznamnějšími znečištěním vodních zdrojů farmaky. ATB jsou vylučována močí převážně v nezměněné formě, proto se nachází ve splaškových OV a také v povrchových vodách. [26][9] Zavedení účinnějších metod čištění OV od ATB je nezbytné i z toho důvodu, že OV a ČOV jsou hlavním ohniskem

vzniku antimikrobiální rezistence, protože zde dochází k vysoké koncentraci bakterií, plísní a těžkých kovů s různými farmaceutickými prostředky. [6]

2.3.3 Antimikrobiální rezistence bakterií

V roce 1928 Alexandr Fleming objevil v plísni Penicillium chrysogenum antibiotikum, které později v roce 1939 vědci Howard Walter Florey a Ernst Boris Chain z plísně izolovali a o šest let později, v roce 1945, tito tři vědci získali Nobelovu cenu za fyziologii a medicínu. V Česku byl penicilin používán v praxi od roku 1944 pod názvem BF Mykoin 510. [26] [8]

Antibiotika (ATB) působí na široké spektrum mikroorganismů – bakterií a plísní. Každý druh mikroorganismu má na různá ATB rozdílnou citlivost. **Antimikrobiální rezistence** je buď přirozená anebo získaná. Antimimikrobiální rezistence zahrnuje také plísně, prvoky atd. a **antibiotická rezistence** se týká bakterií rezistentních na ATB. **Přirozenou rezistenci** mají mikroorganismy, které mají geny rezistence a pomocí nich se mohou bránit proti destruktivním účinkům antibiotik. V prostředí, kde bylo aplikováno množství antibiotik mezi populací mikroorganismů vzniká selekce mikroorganismů – proti působení antibiotika přežijí pouze nejsilnější mikroorganismy s **antibioticky rezistentními geny (ARG),** a tím je genetická rezistence v nové generaci zvýšena a antibiotikum je na tento druh mikroorganismů méně účinné. [29]

Pomocí výměny genetického materiálu, plasmidů DNA si mikroorganismy mezi sebou tyto geny rezistence předávají, dochází k tzv. transferu genů, který může být i mezi různými druhy mikroorganismů mezi sebou, bakterií jiného druhu v takovém případě **dochází k rezistenci získané**. Transfer genů může probíhat i pomocí virů. Přenos ARG probíhá mezi lidmi, mezi zvířaty, mezi lidmi a zvířaty a prostředím. [8] Vyléčit například pneumonii, tuberkulózu, kapavku a salmonelózu již není tak jednoduché, protože se geny mikroorganismů vyvinuli a antibiotika na ně mají nižší účinnost. Mikrobiální rezistence je podle WHO globální problémem v dlouhodobém horizontu. Bakterie, které mají silné rezistentní formy, tzv **antibioticky rezistentní bakterie (ARB)** jsou např. Escherichia coli, Staphylococcus aureus (známy také jako zlatý stafylokok), Mycobacterium tuberculosis, Enterococcus faecalis, Enterobacter cloacae. [29][25]

Antimikrobiální rezistence v EU byla částečně způsobena přidáváním antibiotických stimulátorů růstu do krmiva hospodářských zvířat určených k produkci potravin. Zvířata rychleji přibývala na váze, a to zvyšovalo efektivitu chovatelům. Pro země EU bylo přidávání antibiotických stimulátorů do krmiva zvířatům zakázáno s účinností od 1. 1. 2006. Podle zákona o léčivech a zákona o veterinární péči je možné podávat antibiotická léčiva pouze z léčebných důvodů, a nikoliv z důvodu prevence možného výskytu onemocnění zvířat. Od roku 2000 probíhá v České republice sledování rezistence některých bakteriálních kmenů, k vybraným antibiotikům a je sledována i spotřeba antimikrobních látek ve veterinární medicíně.[29][26]

2.3.4 Hormony

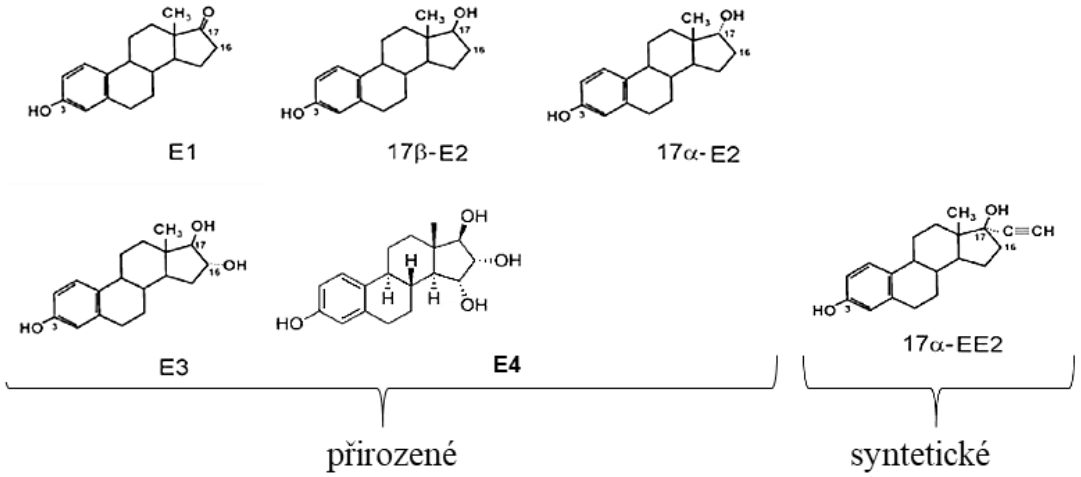
Jedny z mikropolutantů v OV, které mají negativní dopad na vodní organismy jsou přírodní a syntetické hormony, které se řadí mezi steroidy. Hormony nejsou jen prostředky hormonální antikoncepce, ale řadí se sem i léčiva vyrobená s jiným záměrem. Léčiva, která obsahují hormonálně aktivní látky jsou například anabolické steroidy, které se podávají po úrazech, po operacích, zlepšují hojení svalů, jako náhrada přirozeného testosteronu, při léčbě osteoporózy, jsou doplňkovou medikací v případě změny pohlaví a jsou využívány i pro zlepšení sportovních výkonů a zesílení svalů. Další skupinou léků jsou například kortikosteroidy užívané během hormonální terapie k zabránění návratu rakoviny po léčbě, snížení rizika nárustu druhotných metastáz, k léčbě štítné žlázy a dalších. [30][11]

Nejproblematičtější skupinou jsou **estrogeny**, které způsobují změny pohlaví a další poruchy u vodních živočichů po celém světě včetně evropských vod. Aktivita bakterií na ČOV dokáže metabolizovat i složité látky, jako jsou estradioly, účinnost odstranění konvenčními metodami na ČOV je více než 90 %, avšak i zbylé koncentrace stačí na to, aby významně ovlivnily život vodních organismů.[26]

Problémy nastávají hlavně v místech s trvalým přísunem těchto látek, tedy hlavně v recipientech pod ČOV. V Evropě a v severní Americe byly pozorovány změny pohlaví ryb v tocích pod ČOV nebo pod farmami s hospodářskými zvířaty převažovaly samice a někdy došlo i k vymizení celé populace ryb. [14] [11]

Estrogeny hormony patřící do skupiny steroidů, vyskytují se v přírodní anebo v syntetické podobě. Přírodními estrogeny jsou samičí pohlavní hormony, v malém množství se estrogeny vyskytují i u samců. Primárním přírodním estrogenem, který produkuje samičí tělo v produktivním věku je 17β-estradiol (E2), estriol (E3) a estron (E1). E1 je dominantním estrogenem produkovaným v období menopauzy a estetrol (E4) je produkován pouze v těhotenství. [11][42]

Na Obrázku 2.3 je zastoupení přírodních a systetických estrogenů.



Obrázek 2.3 Zastoupení přírodních a syntetických estrogenů [42]

Poločas rozpadu estrogenu závisí na rychlosti jeho degradace. Steroidní přírodní estrogeny vylučované lidmi a zvířaty mají krátký poločas, zhruba 2 až 10 dní ve vodě a sedimentech za aerobních podmínek. Degradace za anaerobních podmínek v podzemních vodách je až 81 dnů a v půdě za anaerobních podmínek zhruba 24 dnů. Syntetické estrogeny mají delší poločas rozkladu, na rozdíl od přirozených estrogenů jsou méně odbouráván v procesu čištění vod a stejně tak i v přírodě. [12] [42]

Nejvíce estrogenů vylučují těhotné ženy, ženy užívající hormonální antikoncepci (HAK), ženy po menopause s hormonálním léčbou (HL), dále menstruující ženy, a ženy v repridukčním věku. V Tabulce 2.11 je uvedená produkce estrogenu z těla v μg za den na jedince (člověka nebo savce). [42]

Tabulka 2.11 Průměrné hodnoty produkce estrogenu z těla jedinců [42]

	(µg/den/jedinec)				
Jedinec	**E1**	**17β-E2**	**E3**	**EE2**	**Reference**
Těhotná žena	787	277	9850	0	Kostich et al., 2013
Žena v menopause s HL	31.50	59.20	90.70	0	
Menstruující žena	9.32	6.14	17.40	0	
Žena	7.00	2.40	4.40	ND	Andaluri et al., 2012
Menstruující samice	3.50	8.00	4.80	ND	Hamid and Eskicioglu, 2012
Dospělý muž	3.50	1.83	3.21	ND	Kostich et al., 2013
Žena v menopauze bez HL	2.93	1.49	3.90	0	
Starší žena po menopauze	2.30	4.00	1.00	ND	Hamid and Eskicioglu, 2012
Samci	1.60	3.90	1.50	ND	
Dítě (dívka)	0.60	2.50	0.918	0	Kostich et al., 2013
Dítě (chlapec)	0.63	0.54		0	
Průměrný člověk	19.00	7.70	8100.	0.41	Laurenson et al., 2014

ND – nejsou data u reference

2.3.5 Hormonální antikoncepce

Hlavními účinnými látkami v přípravcích hormonální antikoncepce (HAK), jsou estrogeny a gestageny. Nejčastěji užívanou látkou je **17α-ethinylestradiol** (EE2) typ sytetického estrogenu odvozeného od hlavního estrogenu 17 β-estradiolu. EE2 má však 2.2x silnější **esterogenní účinek**. Denní příjem látek EE2 obsažených v HAK byl dříve zhruba 50 µg a v posledních letech s nástupem HAK nové generace se dnes běžně pohybuje od 10 do 40 µg. [42] V lidském těle je metabolizováno zhruba 40 % a zbytek je vyloučen močí a stolicí ve formě konjugátů kyseliny glukuronové, které jsou následně při čištění OV aktivovaným kalem hydrolyzovány zpět na formu syntetického estrogenu a kyselinu glukuroníkovou. 17α-ethynylestradiolu.[11]

2.3.6 Farmaka v legislativě

Dokumenty týkající se kvality vody a léčiv vzhledem k jejich výskytu ve vodě **v ČR**:

- **Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 83/2014 Sb.** stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu, četnost a rozsah kontroly pitné vody.
- **Vodním zákonem (č. 254/2001 Sb.)** je definován pojem závadná látka, což je látka, která může ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Tento zákon ukládá povinnost každému, kdo zachází se závadnými látkami učinit přiměřená opatření, aby nevnikly do povrchových nebo podzemních vod a neohrozily jejich prostředí.
- **Nařízení vlády č. 401/2015 Sb.**, 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.
- **Vyhláška č. 228/2008 Sb.**, o registraci léčivých přípravků, ve znění pozdějších předpisů.
- **Vyhláška č. 229/2008 Sb.**, o výrobě a distribuci léčiv, ve znění pozdějších předpisů.

V české legislativě zatím nejsou uvedeny limitní koncentrace léčiv ve vodě

Legislativa EU:

- V roce 2005 byl pro EU vydán dokument **Direktiva 2008/105/EC**, který se zabývá zbytkovými léčivy ve vodě a obsahuje seznam monitorovaných látek v OV. Tyto látky byly vybrány na dostupných informacích, jako je toxicita, koncentrace ve vodě a další. Do budoucna by měl být seznam rozšířen o další mikropolutanty a také by měla být stanovena norma pro kvalitu životního prostředí, kterou by musely členské státy zajistit a dodržovat.
- **Regulace (EC) 1907/2006** řeší regulace, hodnocení, autorizace a omezení chemických látek.

3 ODSTRAŇOVÁNÍ MIKROPOLUTANTŮ Z ODPADNÍCH VOD

Díky nedostatečným čistícím procesům zaměřeným na odstraňování mikropolutantů, jsou ČOV považovány za hlavní příčinu vnosu různých mikropolutantů do vodního prostředí. Účinnost odstranění, kterou je ČOV schopna dosáhnout se mění v závislosti na použitých metodách odstraňování a fyzikálně-chemických vlastnostech látek, kterými je OV znečištěna.

Hlavním mechanismem při odstraňování znečištění z OV na konvenčních ČOV je obvykle první stupeň separace a druhý stupeň čištění pomocí metabolismu bakterií v kalu, případné doúpravy se prování dávkováním chemických látek. Čistící procesy se dle [1] rozdělují na:

- čištění fyzikální úpravou,
- čištění biologickou úpravou,
- čištění chemickou úpravou,
- čistění přírodními postupy.

Mezi základní fyzikální čistící procesy používané na ČOV patří koagulace, sedimentace a písková filtrace. Tyto metody jsou spolehlivé a prověřené, avšak jejich nedokážou reagovat na měnící se kvalitu vody a mikropolutanty odstraňují pouze částečně anebo vůbec. Pokročilejšími separačními metodami jsou membránové technologie a sorpce na aktivním uhlí. Podrobněji jsou popsány v kapitole 3.1. [1][2][43]

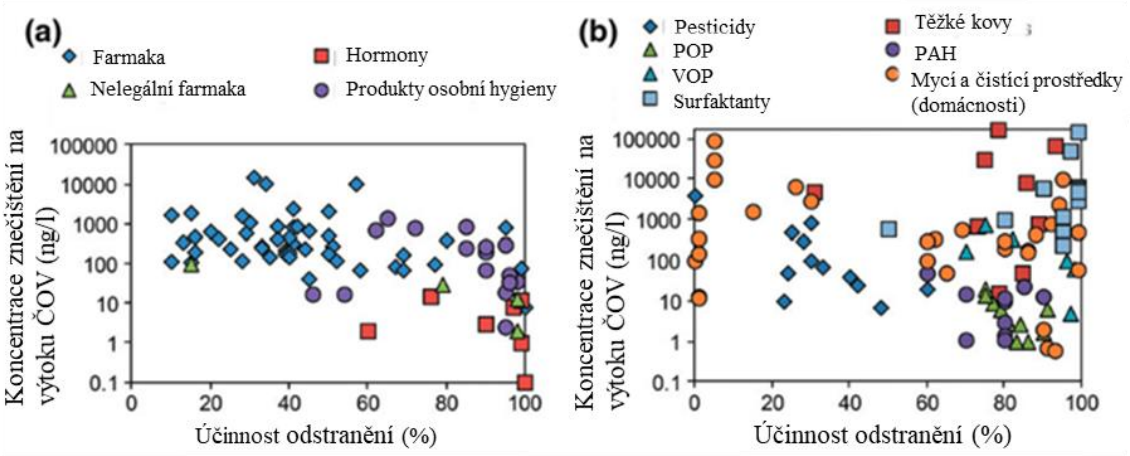
Princip biologického čištění zakládá na odstranění organického znečištění v odpadní vodě. Nejdůležitějšími ukazateli organického znečištění jsou chemická spotřeba kyslíku ($CHSK_{Cr}$) a biologická spotřeba kyslíku (BSK_5). $CHSK_{Cr}$ zahrnuje koncentraci veškerého biologického znečištění a BSK_5 koncentraci biologicky rozložitelného znečištění. Na výtoku z ČOV je sledována hodnota koncentrace nerozpuštěných látek NL. Biologický proces je založen na dvou čistících fázích. První je aerobní fáze, která probíhá za přítomnosti kyslíku a druhá je anaerobní fáze, která probíhá bez přítomnosti kyslíku. [2][36]

Ke zvýšení kvality vody na výpusti se ve většině ČOV se používá čištění chemickým způsobem. Tyto způsoby jsou např. chemické srážení pro odstranění fosforu a regulace pH. Mezi nejužívanější způsoby se řadí oxidace kyslíkem, vzduchem, ozonem, peroxidem vodíku, chlorem (nebo sloučeninami) a manganistanem draselným. [2]

Přírodní postupy čištění fungují v podobě mokřadů anebo kořenových čističek. [41]

3.1 ODSTRANĚNÍ MIKROPOLUTANTŮ V AKTIVAČNÍM PROCESU

Degradace mikropolutantů na ČOV závisí na jejich fyzikálně-chemických charakteristikách, zejména na jejich hydrofobitě, biologické rozložitelnosti a těkavosti. Účinnost odstranění, nejčastěji sorpcí na kaly je obvykle nad 70 %. [41][1] Na Obrázku 3.1 je přehled účinnost odstranění různých mikropolutantů konvenčními metodami na ČOV.

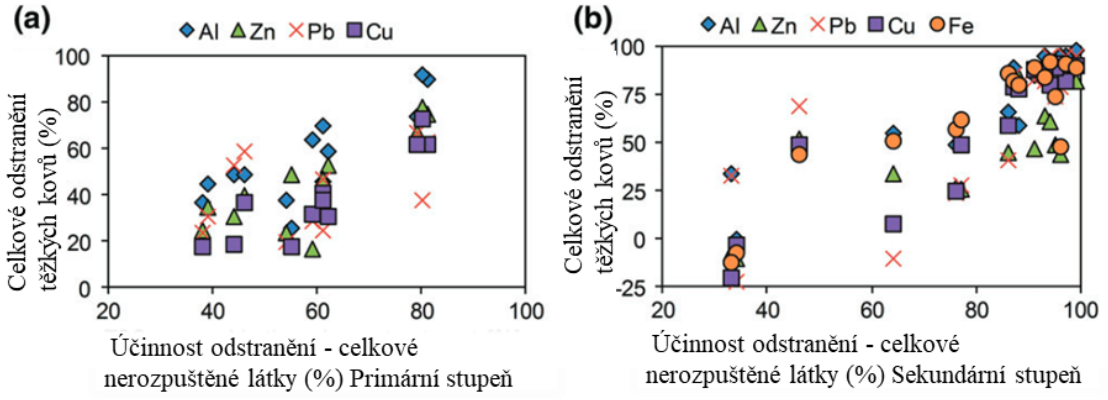


Obrázek 3.1 Účinnost odstranění mikropolutantů běžnými metodami na ČOV [41]

Vzorek OV, na kterém probíhalo měření (Obrázek 2) obsahoval (a) 48 druhů léčiv, 16 produktů osobní péče (5 vonných látek, 2 konzervačních látek, 3 antimikrobiálních látek, 1 odpuzovače hmyzu, 5 UV filtrů), 7 hormonů a 4 druhy nelegální farmaka; a b) 12 pesticidů / biocidů, 9 těžkých kovů, 10 perzistentních organických polutantů (POPs, zejména hydrofobní pesticidy a PCB), 12 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH), 6 těkavých aromatických organických sloučenin (VOC), 32 domácích chemikálií (4 sladidla, 6 plastů) aditiva, 6 inhibitorů koroze, 2 chelatační činidla, 12 retardérů hoření a 2 perfluorované sloučeniny) a 12 povrchově aktivních látek. Průměrné hodnoty z evropských a amerických ČOV s primární a sekundární úpravou (aktivovaný kal s částečnou nitrifikací). Na obrázku 3 je zobrazena účinnost odstranění těžkých kovů v primárním a sekundárním stupni úpravy ekvivalentní s procesem aktivovaný kal s částečnou nitrifikací. [41]

Těžké kovy jsou prvky, které nejsou biologicky rozložitelné a v nadměrném množství jsou toxické. Některé z těchto prvků (zinek a měď) jsou v nízké koncentrace nezbytné pro zdraví organismu, avšak nadměrné množství může vést k vážným onemocněním. Do OV se dostávají z průmyslu, korozivních materiálů v potrubí, z jídla, ze střech dopravních prostředků, z nerezové oceli nebo z uměleckých barev.

Na Obrázku 3.2 je zobrazena účinnost odstranění konvenčními metodami na ČOV.[41]



Obrázek 3.2 Účinnost odstranění těžkých kovů v a) primárním a b) v sekundárním stupni čištěná na ČOV [41]

Léčiva lze rozdělit na základě jejich odolnosti vůči životnímu prostředí do tří skupin:

- látky lehce odbouratelné (kyselina acetylsalicylová),
- látky stálé a hydrofilní (bezafibrát),
- látky stálé a lipofilní (ofloxacin).

Nejnebezpečnější jsou látky poslední skupiny, u kterých může dojít k začlenění do potravních řetězců, jelikož **lipofilní látky se dobře rozkládají v tucích**, tedy setrvávají v tkáni organismů. O zařazení látky k jedné ze skupin rozhodují její fyzikálně-chemické vlastnosti, rozhodujícími parametry jsou hlavně rozpustnost, teplota, pH, K_H (Henryho konstanta) a koeficient K_{OW} (oktanol –voda), který udává míru schopnosti léčiva přecházet do kalu, případně jeho setrvání ve vodě. Základním problémem při odhadu, do které skupiny daná látka patří, je ovšem fakt, že u některých látek tyto parametry nejsou známy. [52][66][58]

Hlavní mechanismy při odstraňování mikropolutantů z OV konvenčními metodami dle [41] jsou:

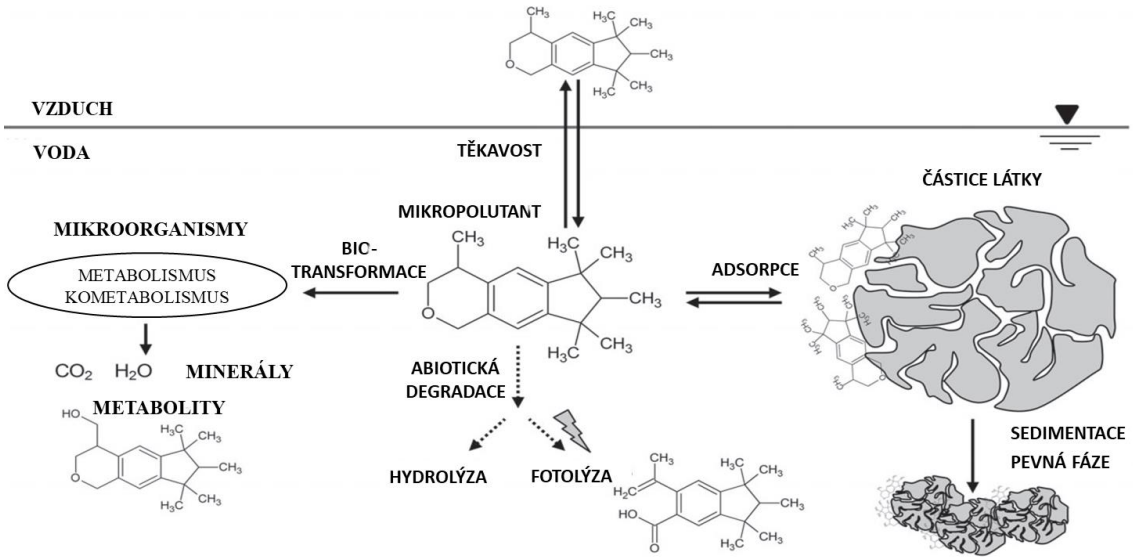
- sorpce na částice kalu,
- biologická transformace,
- těkavost,
- abiotická degradace.

Degradace mikropolutantů spočívá v přenosu – **sorpci mikropolutantů** z jedné složky (vody) na druhou (pevná látka nebo plyn).

„***Sorpce*** *je souhrnný název pro* ***adsorpci****, kdy dochází k vázání molekul, které byly nejprve rozpuštěny ne vodě, na povrch pevné látky,* ***absorpce*** *je pronikání a vázání molekul do struktury pevné látky a* ***desorpce*** *je opačný proces, kdy se molekuly rozpouštění. Sorpce významně ovlivňuje rozdělení látek mezi kapalnou a pevnou fází, a tím i jejich transport prostředím, protože rozpuštěné látky jsou transportovány s tekutinou, zatímco pevná fáze může být mobilní (suspendovanné částice) i mobilní (sediment či jiné pevné povrchy). Rozpuštěné i sorbované látky mohou podléhat transformačním procesům.“ [1]*

Při kompletní mineralizaci v ideálním případě je produkována voda a CO_2. Mechanismus odstraňování mikropolutantů na kal je na Obrázku 3.3. Sloučenina na Obrázku 3.3 je eliminována převážně sorpcí na částicích a odstraněn přebytečným kalem. Při metabolismu polutantů se významně uplatňuje tzv. **kometabolismus**. Jedná se o pochod, při kterém jsou rozkládány polutanty s podobnou strukturou některému přirozenému substrátu nebo metabolitu. Kometabolismus je umožněn nižší specifitou některých enzymů a organismu obvykle nepřináší žádný užitek, často mu spíše škodí. [38] Během metabolické reakce mikroorganismy používají organické mikropolutanty jako růstový substrát společně s dalšími organickými sloučeninami, naopak během kometabolické reakce nejsou mikropolutanty využívány jako růstových substrát, ale biologicky transformované vedlejšími reakcemi. Metabolismus a kometabolismus závisí na množství přítomných organismů, složení kalu, biologické rozložitelnosti znečišťujících látek, hydraulická retence (čas v reaktoru). Biodegradace

je ovlivněna dostupností suspendovaných látek kalu, teplotou vody, rychlejší degradace probíhá kolem 20 °C, pomalejší při 10 °C. Vliv má také pH vody (ovlivňuje enzymatickou aktivitu buněk) a oxické podmínky, rychlejší biodegradace je většinou při aerobních podmínkách. [34][41][4]

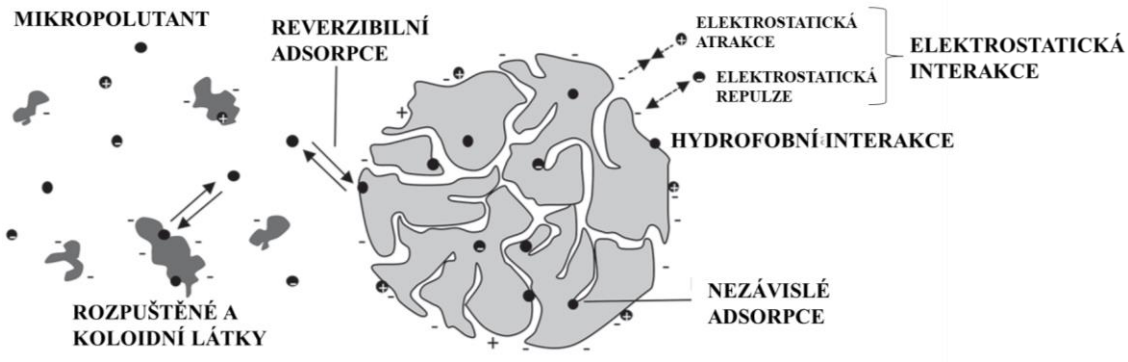


Obrázek 3.3 Hlavní mechanismy odstranění mikropolutantů konvenčními metodami na ČOV – mechanismus odstranění na kal [41]

Sorpce na kal hydrofobních nebo pozitivně nabité mikropolutanty je důležitá hlavně pro mikropolutanty, které jsou špatně biologicky rozložitelné. Sorpce probíhá ve dvou procesech, prvním je **hydrofobní interakce** mezi hydrofobními mikropolutanty a suspendovanými pevnými látkami, extracelulárním (mimobuněčným) polymerem látky (EPS) nebo lipofilní (rozpustná v tucích) buněčnou membránou (povrchem buňky). [1] Hydrofobní látky odpuzují vodu nebo nejsou schopny se ve vodě rozpouštět. Opakem jsou hydrofilní látky, snadno rozpustitelné ve vodě.

Druhým procesem je **elektrostatická interakce** mezi pozitivně nabitými skupinami mikropolutantů, a hlavně mezi nabitými povrchy mikroorganismů a odpadní organické hmoty. Mikropolutanty sorbují nejen na částic hmoty, ale také na koloidní částice o velikosti 1 nm až 1μm, které jsou součást „rozpuštěného fáze“. Sorpce mikropolutantů na rozpuštěné a koloidní látky zvyšuje rozpustnost hydrofobních látek, které mají odstranění limitované jejich adsorpcí na kaly. [41]Proces sorpce na částice kalu,

rozpuštěné a koloidní látky se nazývá **biologická transformace**. K adsorpci tedy dochází působením elektrostatických sil mezi pozitivně nabitými skupiny mikropolutantů a záporně nabitým povrchem biomasy. [52] Reakce jsou zobrazeny na Obrázku 3.4.



Obrázek 3.4 Adsorpční proces mikropolutantů na částice kalu, na rozpuštěné a koloidní látky v odpadní vodě[41]

Při **těkání** mikropolutantů může dojít k jejich vypaření z OV u hladiny anebo významněji při provzdušňování. Přenos látek závisí na Henryho zákoně a konstantě K_H, na provzdušnění OV, teplotě a na atmosférickém tlaku.

Henryho zákonem je popsána rozpustnost plynů ve vodě, a tedy koncentrace na látkovém rozhraní dle [1]:

$$H = \frac{C_{L/G}}{c_{G/L}} . K_H \, RT, \qquad (3.1)$$

kde H … Henryho konstanta (mol/l_{vody}/mol /l $_{vzduchu}$),

K_H … Henryho koeficient (M/atm),

R … univerzální plynová konstanta, R = 0,082057 (l atm/K mol),

T … teplota (K).

„*U dobře rozpustných plynů s vysokou hodnotou H (H>500) převládá odpor v plynné mezní vrstvě. Pro málo rozpustné plyny s nízkou hodnotou H (H<5) je směrodatný odpor v kapalné mezní vrstvě. Většina anorganických plynů (O_2, N_2, CO_2, H_2S, CH_4) s výjimkou HCl, NH_3, SO_2 a SO_3 – je málo rozpustná ve vodě, a proto je jejich transfer dominovaný*

podmínkami vody. Výměna plynů má velký význam při mnoha přírodních i technologických procesech.“[1]

Organické mikropolutanty mohou být degradovány také tzv. **abiotickou reakcí** na Obrázku 3.3. Abiotické reakce zahrnují fotolýzu a hydrolýzu. Fotolýza nastává při absorpci fotonu sloučeninou a dochází ke štěpení chemické vazby. **Fotolýza** potřebuje pronikání světla do OV, proto se nedoporučuje navrhovat příliš hluboké nádrže. Aktivní látky ve větších hloubkách degradují mnohem méně. **Hydrolýza** probíhá štěpením chemické vazby atomu, anebo skupinou atomů v organické sloučenině s hydroxidovým iontem. Tato reakce probíhá například u skupin tetracyklických ATB, makrolidových ATB a beta-laktamových ATB.[41] [52]

Během posledních let bylo vyvinuto a otestováno spoustu nových technologií čištění OV od mikropolutantů, avšak jejich zavedení do praxe je složitější z důvodu vysokých technologických nákladů a ekonomické návratnosti. Tato práce se zaměřuje na pokročilé oxidační procesy, jejich technologii a účinnost odstranění vybraných zbytkových léčiv v rámci terciálního stupně čištění.

3.2 SORPCE NA AKTIVNÍM UHLÍ

Aktivní uhlí (AU) je organický velmi pórovitý materiál. Pro vodárenské účely se vyrábí jako práškové (PAU) anebo granulované aktivní uhlí (GAU). PAU je tvořeno velmi jemnými částicemi. Obvykle se používá při zhoršení kvality upravované vody vlivem zvýšené koncentrace polutantů, je možno jen přidat před koagulací nebo během dávkování chemických činidel. Výroba filtrů z neporézní suroviny se nazývá aktivace, která vytvoří v materiálu vysoký vnitřní povrch (400–1500 m^2/g), na který se pak znečištění sorbováno. GAU se vyrábí z kamenného uhlí, kokosových skořápek, ze dřeva a dalších. Běžně se využívá jako náplň do kolon k úpravě vody. GAU zachytí část zbylých hormonů a pesticidů, které nebyly zachyceny v sekundárním stupni. Složka, která má být odstraněna přichází do styku s aktivním uhlím a difunduje do vnitřního prostoru pórů. Tento postup, při kterém se molekuly ukládají z kapalné nebo plynné fáze na pevné stěně, se nazývá **adsorpce**.[35][2]

Fyzikální adsorpce vzniká při adsorbování molekuly k povrchu AU díky mezimolekulovým van der Waalsovým silám, které působí mezi všemi druhy částic. Někdy může být reakce vratná a docházet k desorpci. Další možností je iontová, elektrostatická adsorpce a chemisorpce. Chemisorpce proces, kdy dochází k poutání látek na povrch elektronovými vazbami. Chemisorpce je ve většině případech trvalá. velmi pomalá při nízkých teplotách. Mechanismus adsorpce na AU může být založen na více typech interakcí. [49][1]

Sorpce určité látky v určitém médiu se většinou popisuje podle rozdělovacího koeficientu K_D, který záleží na mnoha faktorech (na dané látce, množství adsorpčních míst, pH, teplotě, koncentraci jiné sorbovatelné látky) dle [1]:

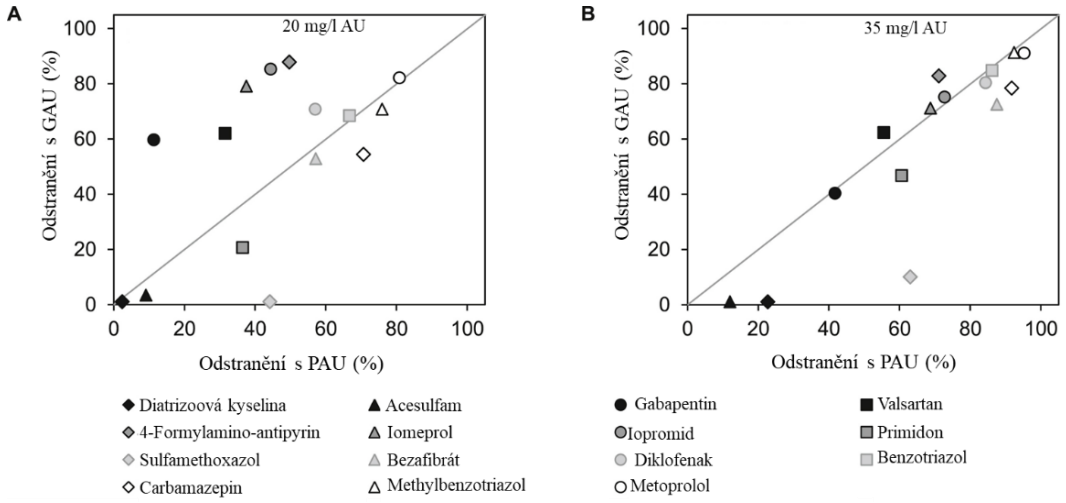
$$K_D = \frac{c_{ads}}{c_{rozp}}, \tag{3.2}$$

kde K_D … rozdělovací koeficient vyjadřující podíl adsobované a rozpuštěné látky (L^3/M),

c_{ads} … množství adsorbované látky na jednotku pevné fáze (M/M),

c_{rozp} … koncentrace suspendovaných látek (M/L^3).

Na Obrázku 3.5 je porovnání odstraňování vybraných látek při filtraci na GAC a filtrace s přímým přidáváním PAC. Spotřeba AU byla a) 20 mg/ l a b) 35 mg/ l.

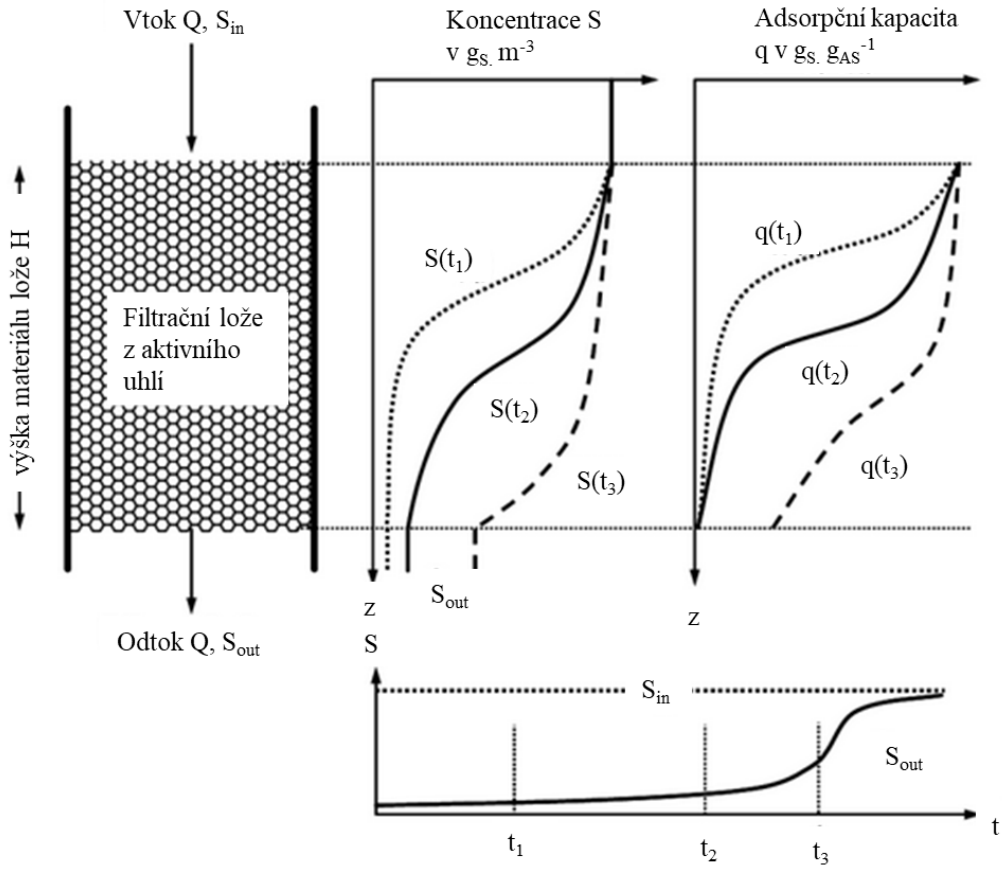


Obrázek 3.5 Porovnání odstranění na GAU a PAU u vybraných mikropolutantů, účinnost odstranění udávána v (%) [72]

Odstranění je srovnatelné v obou aplikacích AU při podobné míře využití uhlíku. Dobře adsorbující látky jsou benzotriazol, diklofenak a carbamazepin, zatímco slabě adsorbující jsou kyseliny diatrizoové a acesulfamu.

Látky jako je valsartan, 4-formylaminoantipyrin a iopromid, vykazují výrazně vyšší odstranění GAC filtrace ve srovnání s aplikací PAC při míře využití uhlíku 20 mg/l. Biologické degradace je výraznější u GAC filtru. [72][58]

Na Obrázku 3.6 je adsorpční kolona naplněná GAU, znečištěná voda protéká z vrchu kolonou dolů přes filtrační lože.



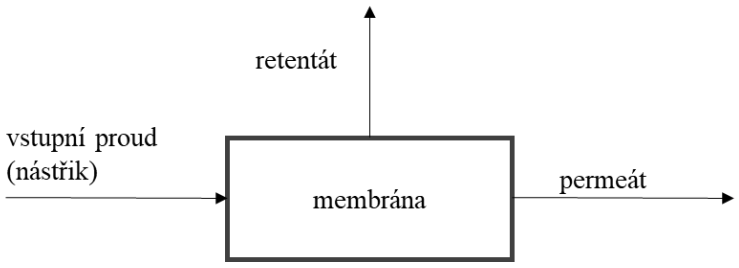
Obrázek 3.6 Fáze absorpce znečištění na koloně s aktivním uhlím v čase t_1 až t_3 [25]

V důsledku adsorpce klesá koncentrace znečišťujících látek S na odtoku Q. Póry GAU se zaplní znečištěním, dochází k zatížení na filtrační uhlíkové lože a adsorbční kapacita q se snižuje. Důsledkem zatížení znečištěním klesající účinnost adsorpce.

Až jsou všechny póry GAU zaplněny, nemůžou pojmout další znečištění a materiál GAU je potřeba znovu aktivovat. [25]

3.3 MEMBRÁNOVÉ PROCESY ČIŠTĚNÍ

Mezi základní separační procesy patří destilace, filtrace a krystalizace, dalšími pokročilejšími separačními procesy jsou membránové metody. Při procesu separace dochází k selektivnímu transport jedné složky přes membránu vlivem rozdílných vlastností dělených látek. Hnací síla, zajišťující transport látek, může být rozdíl koncentrací, tlaku, teploty nebo elektrické pole. Membrána je záměrně nedokonalá bariéra, kdy jedna složka (voda) prochází membránou a druhá složka prochází membránou významně pomaleji anebo neprochází vůbec. Ze vstupního proudu tak po průchodu membránovým modulem získáme dva proudy – čistou vodu, tzv**. permeát a retentát**, obsahující látky, které membránou neprojdou, schéma je na Obrázku 3.7.



Obrázek 3.7 Schéma membránového procesu [35]

Mezi hlavní parametry membrány patří **permeabilita a retenční koeficient**. **Permeabilita** je objem permeátu, který při daném tlaku projde jednotkovou plochou membrány za jednotku času dle [35]:

$$\mathrm{L} = \frac{\mathrm{V_P}}{\mathrm{A.t.p}}, \tag{3.3}$$

kde L … permeabilita (m/s.Pa),

V_P … objem permeátu (m^3),

A … plocha membrány (m^2),

t … čas (s),

p … tlak (Pa).

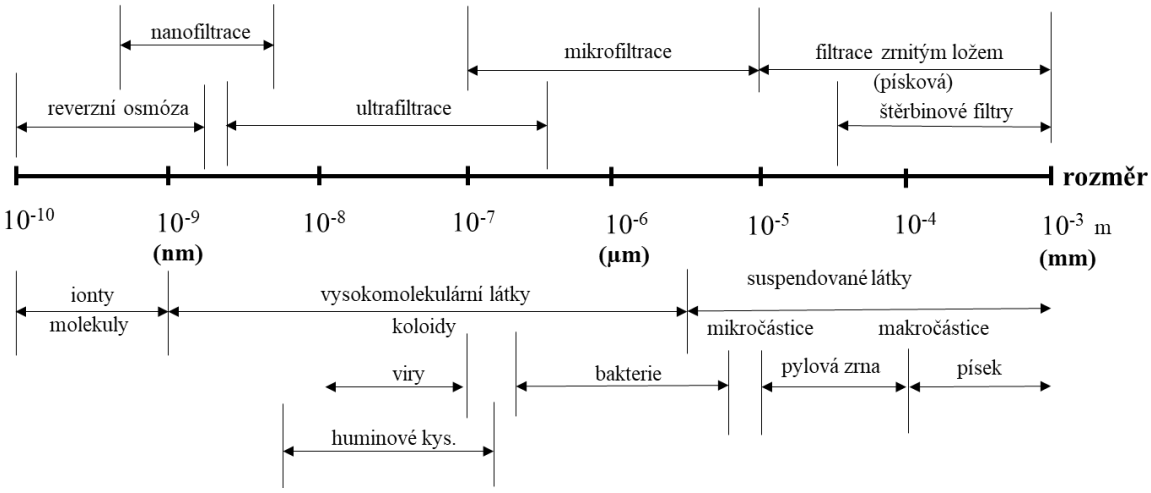
Retenční koeficient vyjadřuje podíl separované látky, který jsou zadržen na membráně dle [35]:

$$R = \left(1 - \frac{c_P}{c_R}\right) . 100, \qquad (3.4)$$

kde R ... retenční koeficient dané látky (%),

c_P … koncentrace separované látky v permeátu (mol/m^3),

c_R … koncentrace separované látky v retentátu (mol/m^3).



Obrázek 3.8 Přehled membránových procesů [35]

Membrána musí být propustná pro rozpouštědlo a nepropustná pro rozpouštěné látky a musí mít také dobré mechanické a chemické vlastnosti, proto se volí materiály jako: organické polymery (deriváty celulózy, akryláty, polyamidy, polysulfony, fluorované polymery aj.), na bázi keramiky (Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2), sintrované sklo, uhlík, kov, nebo kombinace materiálů. Kompozitní membrány jsou často užívané pro reverzní osmózu (RO). Přehled membránových procesů s rozměry pórů a zadrženým spektrem látek je na Obrázku 3.8. [35]

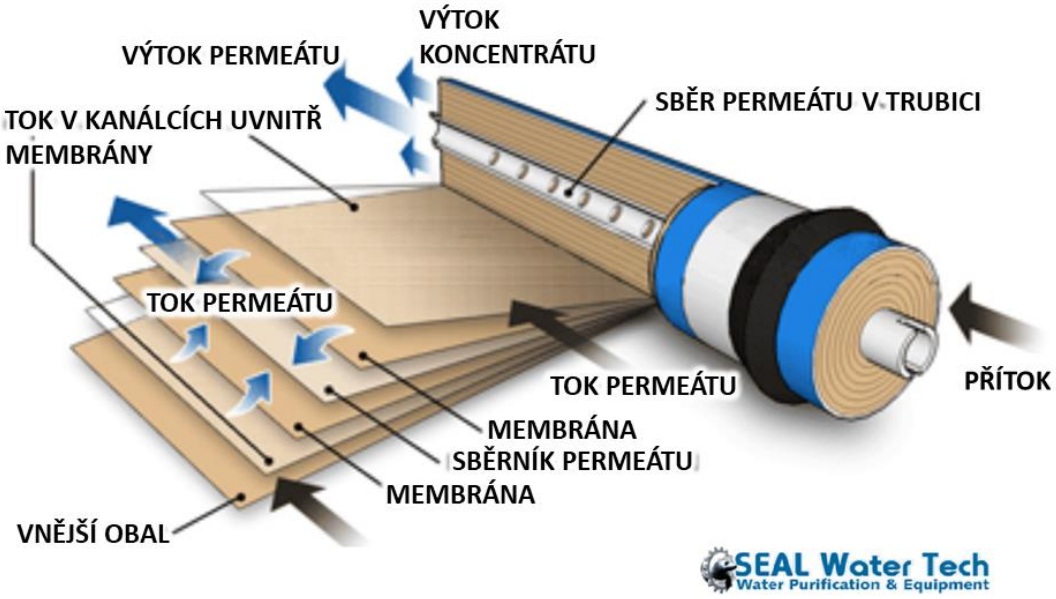
V praxi se využívají 4 separační procesy popsané v následující tabulce. Procesy se liší velikostí separovaných látek a velikostí pracovního tlaku. [35] Čím menší molekuly chceme odstranit, tím vyšší tlak musíme vytvořit. Rozdělení tlakových membránových procesů je v Tabulce 3.1.

Tabulka 3.1 Rozdělení tlakových membránových procesů [35]

Proces (zkratka)	velikost pórů v membráně (nm)	pracovní tlak (MPa)	nejmenší zachycované látky
mikrofiltrace (MF)	50 – 1000	<0,2	zákal, mikroorganismy, koloidní částice
ultrafiltrace (UF)	3 – 50	0,1 - 0,5	rozpuštěné makromolekuly, organické látky
nanofiltrace (NF)	1 – 3	0,5 - 3,5	vícemocné soli
reverzní osmóza (RO)	neporézní nebo pórovitá s póry < 1	1,5 - 15	jednomocné soli

Mezi výhody membránových technologií patří jejich energetická nenáročnost, zároveň jsou zařízení technicky odolná, na obsluhu nenáročná, mají jednoduchou konstrukci a umožňují práci na kontinuální provoz. Nevýhodou je vysoká pořizovací cena membrán, omezená životnost a také odstranění některých žádoucích látek – minerálů ve vodě obsažených. Při úpravě pitné vody RO a NF je poté doporučeno vodu mineralizovat. [36]

Mikrofiltrace se nejčastěji volí pro zpracovávání emulze a suspenze, předúprava RO a elektrodialýzou. Ultrafiltrace je používána v potravinářském a farmaceutickém průmyslu, k separace ropných látek z OV anebo jako předúprava při čištění RO. Nanofiltrační membrány jsou uplatňovány při změkčování vody, při odstraňování patogenních látek, pesticidů, organických látek s molekulovou hmotností nad 200, prekurzorů chlorovaných derivátů přítomných při dezinfekci vody s organickými látkami a další. Reverzní osmóza (RO) je tlakově hnaný proces, který dovoluje transport rozpouštědla (vody) membránou, zatímco rozpuštěné soli a nízkomolekulární složky zachycuje. Separované složky se v materiálu membrány nejprve rozpouštějí, poté difundují a následně se desorbují do permeátu. Při návrhu RO je třeba vodu předčistit některou výše zmíněnou metodou, aby se na membráně nevytvořila vrstva jemných částic, která by snižiovala účinnost membrány. Proces čištění RO je na Obrázku 3.9.



Obrázek 3.9 Čištění reverzní osmózou [36]

V pilotním projektu byla porovnávána schopnost odstranění vybraných 41 typů mikropolutantů metodou RO a metodou prosté ozonizace s biofiltrem (O_3+biofiltr). Účinnost RO a O_3+ Biofiltr byla téměř stejná, pokud však porovnáme jiné parametry jako je spotřeba energie, využití vody a produkce odpadu, může být O_3+biofiltr mnohem vhodnější než RO. RO odstranila 90 % mikropolutantů. Nejvyššího stupně odstranění docházelo při dávkování ozonu od 8 mg/l, 82 % mikropolutantů. [53]

4 POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY

Pokročilé oxidační procesy (AOP) jsou definovány jako procesy úpravy vody, při kterých vstupuje energie (chemická, elektrická nebo radiační). Dodáním energie do vodní fáze, dochází ke vzniku vysoce reaktivních radikálových meziproduktů, které velmi rychle atakují přítomné sloučeniny znečišťujících látek. [66] Čím vyšší je oxidační potenciál, tím silnější je oxidační činidlo a rychlejší oxidační reakce. **Hydroxilové radikály (OH•)** jsou nejsilnějším oxidačním činidlem, dále to pak je ozon O_3, peroxid vodíku H_2O_2, manganistan draselný $KHMO_4$, kyselina chlorná HClO, oxid chloričitý ClO_2 a kyslík O_2.

Při reakci OH• s organickými látkami vznikají uhlíkové radikály (R• nebo R• -OH). V přítomnosti kyslíku mohou být přeměněny na organické peroxyl radikály (ROO•). Tyto radikálové sloučeniny dále degradují a současné vytváří velmi reaktivních H_2O_2 nebo superoxidový radikál O_2^-•. OH• má velmi malou životnost a jsou aplikovány do procesu pomocí různých metod. [52][54] OH• reagují se sloučeninami schopnými oxidace. Během úpravy OV pomocí pokročilých oxidačních procesů má dojít k procesu: 1) tvorbě silného oxidačního činidla,

2) reakci oxidačního činidla s organickou sloučeninou,

3) vzniku biologicky rozložitelných meziproduktů.

V ideálním případě dojde k úplné mineralizaci polutantů na oxid uhličitý a anorganické sloučeniny, anebo alespoň proces zajistí přeměnu na méně škodlivé produkty. Problémem některých AOP mohou být rezidua po procesu čištění. Z tohoto důvodu jsou vhodné metody kombinovat i s biologickými metodami čištění, např. sorpce na GAU nebo jiné biologické filtry. Tyto látky bereme obvykle v úvahu, pokud chceme vyčištěné OV použít k závlahám. Po ozonizaci se mohou zvýšit některé parametry toxicity v důsledku tvorby aldehydů a organických kyselin. Bylo však zjištěno, že toxicita po biologickém následném ošetření opět klesá. [59]

Pro návrh konkrétního postupu a zavedení metody na ČOV je vždy nutné provést praktické testy a nejlépe i pilotní projekty. Vhodnost metod a jejich účinnost dle [34] závisí na několika faktorech:

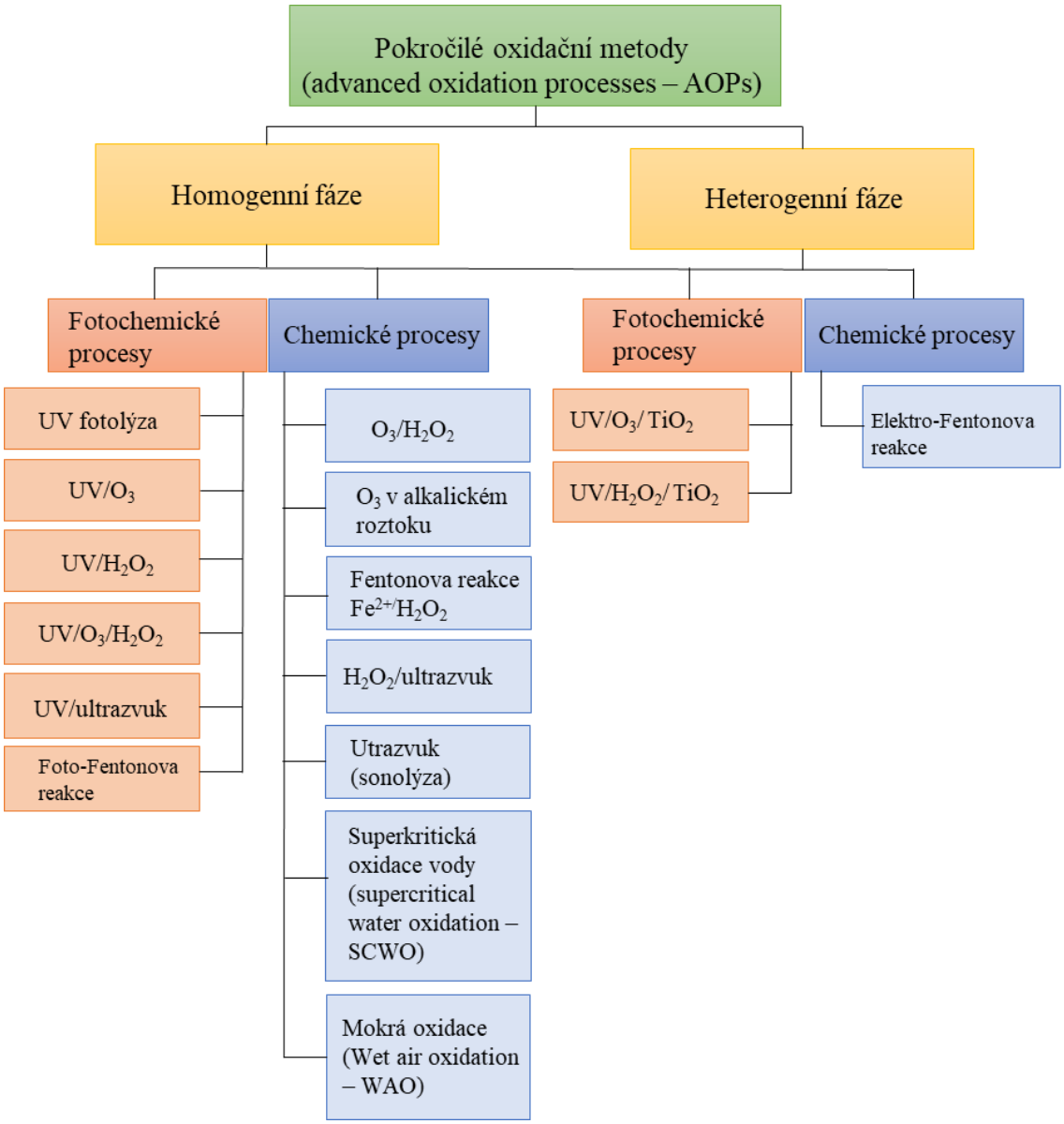
- kvalita vody;
- UV absorbance;
- vznik vedlejších nežádoucích produktů a reziduí;
- přítomnost pohlcovačů OH radikálů;
- optimalizaci technologické skladby procesu.

Mezi nejčastěji užívané metody patří ozonizace, fotolýza (UV záření), dávkování peroxidu vodíku H_2O_2, elektrolýza a Fentonova oxidace. K odstraňování mikropolutantů z OV lze využít několik typů procesů anebo jejich kombinaci.

Práce se zaměřuje tyto typy AOP, které jsou rozebrány v následujících kapitolách:

- Ozonizace (O_3);
- Peroxon ($O_3 + H_2O_2$);
- Fotolýza ($UV + H_2O_2$);
- Fotolýza ($UV + O_3$);
- Fotolýza s dávkováním peroxidu vodíku a ozonu ($O_3 + H_2O_2 + UV$)
- Fentonova oxidace.

Na Obrázku 4.1 je přehled AOP. V závislosti na použitém oxidačním činidle a provozních podmínkách lze procesy rozdělit na dvě skupiny. První skupina procesů je prováděna za běžný podmínek (pokojová teplota, atmosférický tlak), jsou to například procesy AOP, kde oxidačním činidlem je OH• (Fotokatalýza, Sonokatalýza, Fentonova reakce) a druhá skupina chemických oxidačních procesů, které využívají silné oxidační činidlo přímou reakcí jako např. ozon nebo peroxid vodíku (katalýza, mokrá oxidace). Druhá skupina procesů probíhá při vyšších teplotách nebo tlaku. Procesy první skupiny jsou vhodné pro OV s nízkou koncentrací znečišťujících látek, s CHSK < 5 g/l. Naopak druhou skupinu je vhodné použít pro silněji znečištěné OV s CHSK v rozmezí 20-100 g/l. [54]



Obrázek 4.1 Rozdělení pokročilých oxidačních metod [46]

4.1.1 Ozonizace (O_3)

Ozon O_3 patří mezi nejsilnější oxidační činidla. Ozon **reaguje s organickými kontaminanty přímo anebo nepřímo**. Rozhodujícím parametrem je hodnota pH prostředí procesu. V kyselém prostředí reaguje ozon s kontaminanty přímo a v zásaditém nebo bazickém prostředí reaguje nepřímo, prostřednictvím radikálové reakce, tvorbou silnějšího, méně selektivního oxidačního činidla OH•. V případě nepřímé reakce je oxidace rychlejší. Oxidační potenciál OH• se bude postupně snižovat se zvyšujícím se pH. OH• vznikají rozkladem ozonu při reakci s vodou. [52][54][61]

Mechanismus radikálové reakce se znečištěním:

$2O_3 + H_2O \rightarrow^{OH^-} OH\bullet + O_2 + HO_2\bullet$

Metoda O_3 je využívané během posledních let pro čištění OV a také dezinfekci pitné vody. Potlačuje aktivitu choroboplodných zárodků a parazitické prvoky. Mimo jiné O_3 ukázala významný potenciál pro oxidaci různých léčiv, sloučenin, antibiotik a inaktivaci ARB a odstranit ARG a také eliminovat potenciální opětovný růst bakterií. [50] Ve vodárenství je metoda uznána jako nejúčinnější prostředek oxidace. [52]

4.1.2 Peroxon ($O_3 + H_2O_2$)

Proces, při kterém dochází k dávkování peroxidu H_2O_2 k O_3 se nazývá tzv. Proces Peroxon. Přidaný H_2O_2 podporuje rozklad O_3. O_3 reaguje s hydroperoxidovým iontem H_2O_2 a vytváří OH•. Výhoda oproti běžné ozonizaci je v rychlejším katalytickém rozkladu O_3 a rychlejší tvorbě OH•. Současně vzniká i radikálová forma ozonu $O3^{-}\bullet$. Nevýhodou jsou náklady na roztok H_2O_2, které mohou být oproti prosté ozonizací až 5x vyšší. [52]

$O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2\bullet + O_3\bullet^-$

$O_3\bullet^- + H_2O \rightarrow OH\bullet + OH^- + O_2$

4.1.3 Fotolýza ($UV + H_2O_2$)

UV záření je elektromagnetické záření, v praxi se nejčastěji k degradaci, dezinfekci organických látek. K čištění OV se používá UVC záření, tedy UV při vlnové délce 200-250 nm. Proces má vyšší účinnost s přidáním dalšího činidla, nejčastěji peroxidu vodíku H_2O_2. Proces je závislý na hodnotě pH, s rostoucím (zásaditým) pH klesá účinnost.

UV záření odštěpí z peroxidu vodíku vazbu O-O a vznikají OH•. Při kontaktu další molekuly H_2O_2 s OH• dojde k zániku OH• a vzniká superoxidový radikál $HO_2\bullet$. [62]

$H_2O_2 + h_v \rightarrow 2OH\bullet$

$2H_2O_2 + 2OH\bullet \rightarrow H_2O + HO_2\bullet$

$2HO_2\bullet \rightarrow H_2O + O_2$

Nukleové kyseliny nesoucí genetickou informaci DNA a RNA nejlépe absorbují světlo v rozmezí vlnových délek 240-280 nm. Absorpcí tohoto záření v nich vznikají tzv. thyminové dimery, které poškozují DNA. [40] Nízkotlaké výbojky o vlnové délce 254 nm poškozují pouze DNA mikroorganismů, nikoliv buněčné enzymy. To znamená, že jsou schopny za jistých podmínek DNA opravit. [50] [57] V případě použití středotlaké UV výbojky dochází k rozšíření pásu vyzářených vlnových délek a dojde v buňkách mikroorganismů k poškození DNA, buněčných enzymů, narušení membrán a bílkovin. Po tomto procesu není již možná reaktivace organismů.

Provozovatele by se měli ubezpečit, že úprava je trvalá. Pro vodárenské účely jsou preferovány středotlaké systémy, kdy lampy emitují od 185 nm až po oblast infračerveného záření –1367nm. [57] Proces fotolýzy je zobrazen na schématickém Obrázku 4.2.

Dávka UV záření je vyjádřena součinem intenzit záření, což je vlastnost lampy a doby expozice podle [56]:

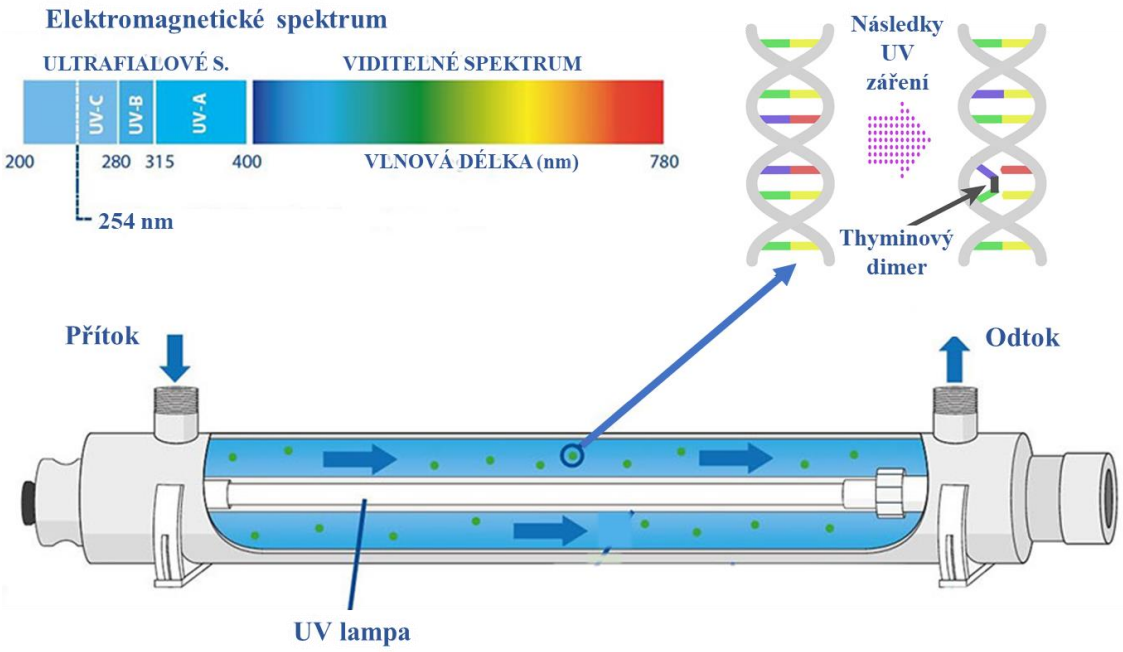
$$D_{UV} = i \,.\, t \,, \tag{4.1}$$

Kde $D_{UV\ ...}$ dávka UV (mJ/cm^2),

i … intenzita UV záření (mW/cm^2),

t … doba expozice (s).

Při práci v reálných podmínkách je účinnost tvorby OH• omezena jinými složkami matrice, které tlumí pronikání UV záření do roztoku, závisí na koncentraci a typu rozpuštěných a nerozpuštěných látek. [68] Nepříznivě působí přítomnost anorganické látky jako je železo, kobalt a z organických látek převážně huminové sloučeniny a organická barviva – dochází k pohlcování záření, anebo k jeho odrážení. **Ideální podmínky pro tento proces nastávají, je-li použit přístroj s vlnovou délkou <280 nm, organické polutanty jsou ve vodě rozpustné. [56]**



Obrázek 4.2 UVC záření narušuje buněčnou membránu vznikem thyminových dimerů [40] [48]

V posledním desetiletí se objevily lampy UV-LED, které mají různá rozpětí vlnové délky a oproti lampám z rtutí mají mnohé výhody, jako např. životnost, rychlejší sepnutí a potenciálně spotřebují méně energie. [25][62]

4.1.4 Fotolýza (UV + O_3)

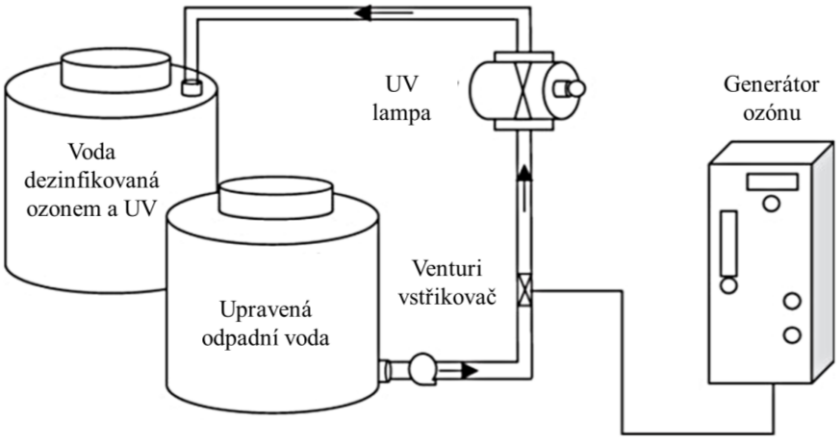
Při UV záření o vlnové délce 254 nm (nízkotlaké rtuťové výbojky) ozon snadno absorbuje záření. Proces probíhá ve dvou fázích. V první fázi dojde k štěpení ozonu pomocí UV záření a následně pak ve druhé fázi vzniká meziprodukt H_2O_2, při reakci molekuly kyslíku s vodou. H_2O_2 se dále rozkládá a vznikají OH•. [52] [55]

$$O_3 + H_2O + h_v \rightarrow O_2 + H_2O_2$$

$$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow OH\bullet + O_2 + O_2^-\bullet$$

Tento proces je celkem nákladný způsob, jak vytvořit H_2O_2 a následně ho přeměnit na OH•. H_2O_2 můžu způsobit absorpci při vlnové délce 254 nm, která způsobí nižší tvorbu OH•. Absorpce se dá snížit použitím záření o nižší vlnové délce.



Obrázek 4.3 Schéma procesu ozonizace s UV zářením [51]

Ozon je nestabilní a není možné ho uchovávat, proto je potřeba ozon vytvořit v generátorem ozonu, kde jsou molekuly kyslíku O_2 rozděleny na jednotlivé atomy, které jsou v této formě velmi nestabilní, a rychle se spojují s ostatními atomy, a tím vytvoří O_3. Upravovaná voda prochází Venturiho vstřikovačem, který vytváří vakuum a dávkuje plynný O_3 do vody. Schéma je na Obrázku 4.3.[51]

4.1.5 Fotolýza s dávkováním peroxidu vodíku a ozonu ($UV/O_3/H_2O_2$)

Oproti předchozí metodě je tato finančně náročnější z důvodu dávkování H_2O_2. Proces získává význam v rychlejším rozkladu ozonu, a tím i rychlejší tvorbě OH•. Podle rovnic dle [66]:

$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$

$HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2\bullet + O_3^-\bullet$

$HO_2^- \rightarrow O_2^-\bullet + H^+$

$O_2\bullet^- + O_3 \rightarrow O_3\bullet^- + O_2$

$O_3\bullet^- + H^+ \rightarrow HO_3\bullet$

$HO_3\bullet \rightarrow OH\bullet + O_2$

$OH\bullet + O_3 \rightarrow HO_2\bullet + O_2$

4.1.6 Fentonova oxidace

Fentonova oxidace je běžně užívaný proces, který využívá jako oxidační činidlo H_2O_2 a ionty solí železa Fe^+ nebo mědi Cu^+. Množství železitých iontů je důležitým parametrem pro optimalizaci produkce OH• z peroxidu vodíku. Ionty Fe^{2+} reagují s nadbytkem H_2O_2 za tvorby iontů Fe^{3+}, které se pak dále rozkládají peroxidem vodíku a vznikají OH•. [56]

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + FeOOH^{2+}$$

$$FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\bullet$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\bullet$$

Podobně musí být upravena koncentrace peroxidu vodíku. Nadbytek peroxidu vodíku se nedoporučuje, protože by narušoval měření a přispíval k chemické spotřebě kyslíku. Peroxid vodíku může také vychytávat OH•, což by bylo kontraproduktivní.[4][34]

Účinnost peroxidu vodíku klesá s teplotou nad 40 °C, protože dochází k rychlejšímu rozkladu na kyslík a vodu. Důležitým provozním parametrem je hodnota pH OV, pokud se pH blíží zásaditým podmínkám, oxidační potenciál klesá, a tím efektivita procesu. Optimální je pH = 3. Při pH < 2,5 dochází k tvorbě komplexní sloučeniny $Fe[(H_2O_2)_6]^{2+}$ s nižší reaktivitou. Dochází pak k efektu vychytávání iontů H^+ a reakce vede k pomalejší produkci OH•. Při pH > 4 se koncentrace volných iontů železa snižuje, protože ionty železa reagují s hydroxidovými anionty za vzniku hydroxidů, které nereagují s H_2O_2 a omezují průběh Fentonovy reakce. [57]

Provedené studie uvádí, že nejvyšší účinnosti odstranění jsou dosaženy za hmotnostního poměru Fe^{2+}/H_2O_2 1:2. Obvykle je doporučován poměr 1:5, kdy se sice mírně sníží účinnost, ale jsou redukovány náklady díky úspoře chemikálií.[57]

4.2 POROVNÁNÍ METOD DLE EKONOMICKÉHO HLEDISKA A DOSAŽENÝCH ÚČINNOSTÍ ODSTRANĚNÍ VYBRANÝCH LÉČIV

Předpovědět účinnosti odstranění pro jednotlivé kontaminanty je velmi obtížné. Rozdílná struktura molekul má zásadní vliv na rychlost degradačních reakcí a velkou roli hraje také

konkrétní odpadní voda v procesu. [52] Výběr vhodné metody pokročilých procesů pro čištění vod od mikropolutantů vychází z několika předpokladů:

- kvalita vody,
- stupeň a účel odstranění,
- obsluha / provoz procesu,
- investiční náklady,
- provozní náklady.

AOP sami o sobě nejsou energetický náročné, avšak nákladné jsou činidla používaná během procesu a investiční náklady. Stejně tak NF, MF a RO mají vysoké investiční náklady. Rozhodnutí, jaké ukazatele a v jaké účinnosti je nutno odstranit a sledovat závisí na legislativě daného státu a také na ekonomické situaci.

Pro stanovení efektivity metod použitých při odstraňování léčiv z OV jsem vybrala farmaka Carbamazepin, Sulfamethoxazol a Diklofenak.

4.2.1 Sulfamethoxazol (SMX)

K nejvyšší účinnosti odstranění SMX a z vybraných metod se ukázaly prostá ozonizace a O_3/H_2O_2. Účinnost O3/ H_2O_2 je porovnatelná s metodou prosté ozonace (20 gO_3/ m^3) s procesem O_3/ H_2O_2. Přítomnost peroxidu vodíku vede k mírně rychlejším výsledkům degradace než při prosté ozonizaci. Při vyšší dávce peroxidu vodíku z 50 na 130 mg/l nebývá pozorován velký rozdíl. Za dobu 30 minut reakce dosáhne vyčerpání SMX 70 % a pro O_3 a O_3/H_2O_2 až 83 %. Přesto je u obou systémů dosaženo celkového rozkladu po 90- ti minutách. K dosažení uspokojivé degradace SMX tedy není nutná přítomnost peroxidu vodíku. [60] Ozonizace je účinnější při alkalických podmínkách, ideální je pH=8. Úplného odstranění SMX bylo dosaženo Fentonovou oxidací pouze při vysoké spotřebě dávkovaných chemikálií. [61] Metody založené na UV záření byly nejúčinnější při vlnové délce UV-C (254 nm) a ještě lepší při VUV (185 nm až 254 nm). UV-C a VUV, podle studie [62] dosáhly úplného odstranění SMX po 120 min. UV-A nebylo účinné.

4.2.2 Diklofenak (DKF)

Studie ukázaly, že pro DKF je vhodná metoda UV/H_2O_2/O_3, O_3 a také UV. [63] Ozonizací při dávkování 0.35g O_3/gDOC bylo odstraněno zhruba 97 % a při dávce 0.54g O_3/gDOC byla látka odstraněna úplně. [59] Díky tomu, že je DKF vysoce fotoreaktivní sloučenina, je vhodná degradace i fotolýzou, jak prokázaly studie. [63] Účinnost odstranění je již po 10- ti minutách >95 %.[67]

4.2.3 Carbamazepin (CBZ)

CBZ má nízkou tendenci k přímé transformaci UV zářením, proto je prostá fotolýza neefektivní, její účinnost je pouze kolem 10 %. [63] [69] Metoda ozonizace je schopná odstranit CBZ nad 97 %, vhodné dávkování ozonu bylo udáno na 0.54 – 0.67 g O_3/gDOC dle [59]. Po přidání H_2O_2, tedy metodou UV/H_2O_2 vychází účinnost lépe a reakce je rychlejší. Fentonova oxidace je schopná odstranit CBZ pouze >70 %. [67] V matricích OV byl CBZ odstraněn metodou UV/H_2O_2 na 90 % v dávce 2000 mJ/cm^2 a 10 mg/l H_2O_2. [69][65]

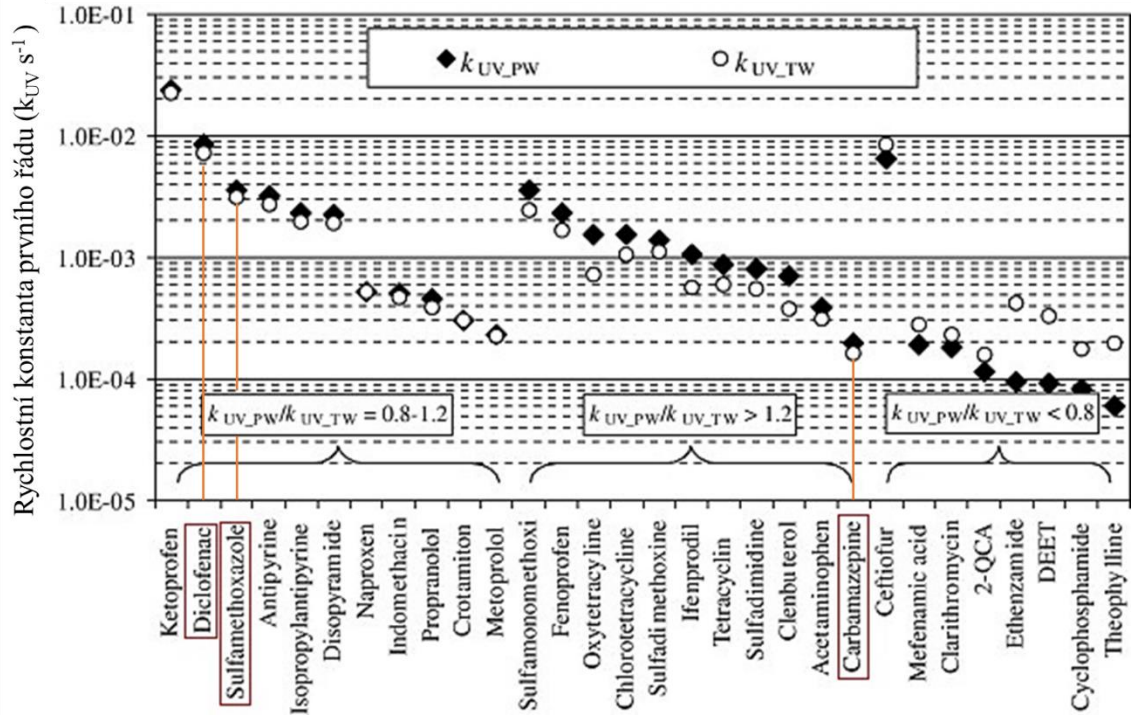
4.2.4 Rychlostní konstanty

Pro mnoho farmak byly stanoveny tzv. **rychlostní konstanty pro kinetické reakce pseudo-prvního řádu**, které popisující degradaci léčiv. [52] [67] Pomocí těchto konstant můžeme lépe pochopit vlastnosti a reakce látek na určité procesy a podle toho rozhodnout, která metoda je vhodná k degradaci konkrétních látek.

Absorbance UV energie organického materiálu je vyjádřena jako koeficient molární extinkce, což je míra toho, jak silně chemická látka absorbuje záření při dané vlnové délce. Z **koeficientu molární extinkce** a dalších parametrů se vyjádří rychlostní konstanta k_{UV}. Čím vyšší hodnoty konstanta nabývá, tím rychlejší bude reakce degradace látky UV zářením. Diklofenak a Sulfamethoxazol mají koeficient poměrně vysoký dle Tabulky 4.1, to znamená, že přidáním H_2O_2 bychom významně nezrychlili degradaci. U Carbamazepinu by degradace probíhala velmi pomalu a dávkováním H_2O_2 si v tomto případě pomůžeme.

Tabulka 4.1 Koeficienty molární extinkce vybraných léčiv

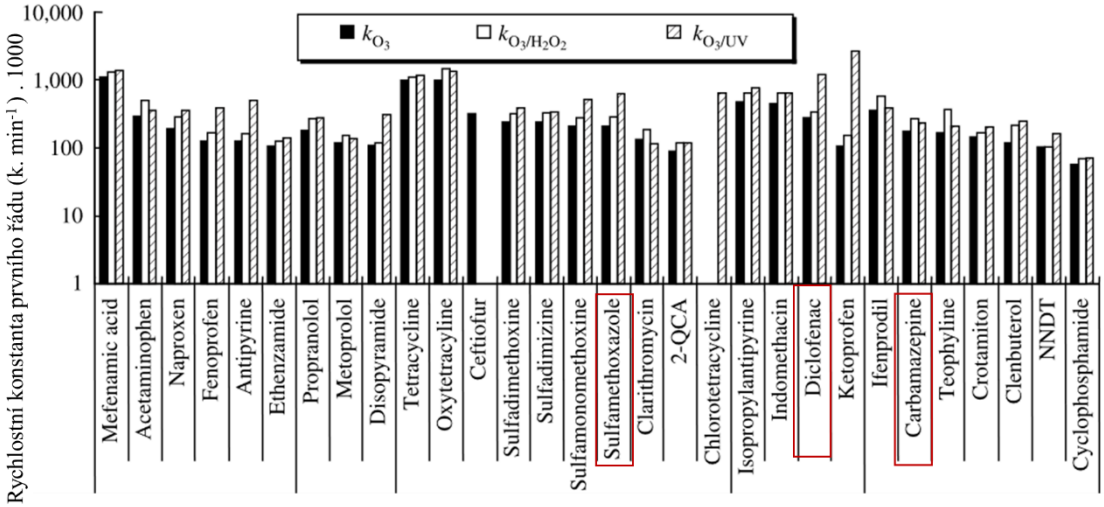
Látka	koeficient molární extinkce Ɛ ($M^{-1}cm^{-1}$)
Sulfamethoxazol	7345
Carbamazepin	6072
Diklofenak	3465



Obrázek 4.4 Rychlostní konstanty podle prvního řádu k_{UV}, PW-čistá voda, TW-vyčištěná odpadní voda [63]

Na Obrázku 4.4 jsou zobrazeny rychlostní konstanty k_{UV} několika léčiv pro porovnání. K_{UV} je označena PW a TW. Je vypočtena dvakrát, jednou pro čistou vodu PW s přidanými léčivy a druhá varianta, kdy je počítáno s parametry reálné vyčištěné OV (TW). Čím větší je rozdíl mezi hodnotou s TW a PW, tím více je látka během degradace ovlivněna přítomností jiných látek. Na základě těchto znalostí můžeme určit, které látky je vhodné degradovat metodou UV a jejími kombinacemi. Obecně platí, že přidání H_2O_2 během metody UV může významně přispět k degradaci organického materiálu díky podílu radikálů OH k jeho oxidaci. To ale nebude nutné třeba v případě diklofenaku a sulfomethoxazolu, protože jsou snadno degradovány i přímou UV fotodegradací. [63]

Výhodou O_3/UV je, oproti použití H_2O_2 je vysoký absorpční koeficient a dochází k vyšší účinností při oxidaci aromatických sloučenin, které ve vodě mohou působit jako vnitřní optický filtr. [66] Pro metody O_3, O_3/H_2O_2 a O_3/UV jsou rychlostní konstanty pseudo prvního řádu pro spoustu látek uvedeny na Obrázku 4.5. [67]



Obrázek 4.5 rychlostní konstanty pseudo prvního řádu pro metody O_3, O_3/H_2O_2 a O_3/UV [67]

Pro metody O_3/H_2O_2 a O_3/H_2O_2/UV jsou vhodné alkalické podmínky, díky nim dochází k lepší účinnosti. Shrnutí metod vhodných pro odstranění vybraných látek je v Tabulce 4.2.

Tabulka 4.2 Shrnutí efektivity odstranění jednotlivými metodami

Metoda	Vybrané léčiva		
	Diklofenak	Carbamazepin	Sulfamethoxazol
O_3	1	1	2
O_3/H_2O_2	2	1	1
UV/O_3/H_2O_2	2	1	1
UV/O_3	1	1	1
UV/H_2O_2	1	1	1
UV	1	3	1

Hodnocení:	1	velmi efektivní odstranění
	2	efektivní odstranění
	3	neefektivní odstranění

Skutečné účinnosti odstranění mohou být v praxi jiné, díky tomu, že se látky navzájem ovlivňují a velkou roli také hraje pH, teplota a jiné látky obsažené v OV během procesu. [68][67]

4.3 EKONOMICKÉ HLEDISKO METOD

Při posuzování účinnosti metod, které vyžadují elektrickou energii byly zavedeny následující parametry dle [56] :

Spotřebovaná elektrické energie EEO (Electrical Energy Order), potřebná k odstranění 90 % daného znečištění na 1 m^3 je označována jako **energetická účinnost procesu**:

$$EEO = \frac{EED}{log\frac{c_0}{c_i}}, \tag{4.2}$$

kde EEO … energetická účinnost (kWh/m^3),

c_0 … počáteční koncentrace daného ukazatele,

c_i … konečná koncentrace.

Pro praktický příklad uvádím studii, ve které bylo provedeno porovnání vybraných metod vzhledem k ekonomickým nákladům a energetické spotřebě. Experiment byl proveden na vodní matrici obohacené o čtyři různé mikropolutanty: atrazin (ATZ), alachlor (ALA), bisfenol A (BPA) a 17α-ethinylestradiol (EE2). Mikropolutanty byly vybrány na základě problematického odstraňování, patří mezi často užívaná farmaka a zároveň mají vliv na hormonální systém. U bisfenylu A se jedná o výrazné množství této látky v OV. Výsledky ukázaly, že co se týká energetické účinnosti, jsou na tom nejlépe metody založené na ozonizaci a nejvíce energeticky i ekonomicky je náročná metoda založená na prosté fotolýze, jak jde vidět v Tabulce 4.3.

Tabulka 4.3 Porovnání energetické účinnosti a souvisejících nákladů na zpracování pro různé studované procesy AOP. [46]

AOP	ATZ		ALA		BPA		EE2	
	EEO (kWh /m³)	Náklady čištění (Kč/ m³)	EEO (kWh /m³)	Náklady čištění (Kč/ m³)	EEO (kWh /m³)	Náklady čištění (Kč/ m³)	EEO (kWh /m³)	Náklady čištění (Kč/ m³)
O_3	0.7	2.3	0.1	0.2	0.04	0.1	0.1	0.3
O_3/H_2O_2	6.0	18.5	0.9	2.6	1.3	3.9	0.9	2.6
$UV/O_3/H_2O_2$	44.1	137.8	5.3	16.4	13.2	41.1	8.8	27.6
UV/O_3	65.3	202.8	4.8	14.8	5.3	16.4	10.6	33.0
UV/H_2O_2	322.0	1006.2	48.2	150.8	102.0	317.2	49.5	153.4
UV	499.0	1557.4	73.1	228.8	139.0	434.2	65.5	205.4

Oproti metodám, které jsou založené na UV záření vychází prostá ozonizace (a metody kombinované s ozonizací) jako nejlepší volba pro odstraňování mikropolutantů z hlediska porovnání nákladů a efektivity odstranění. Tutu skutečnost potvrdil i jiný test, který porovnával efektivitu odstranění antibiotik u metod UV a UV/H_2O_2 a prostou ozonizaci. [50] V další studii, kde testovali OV farmaceutického průmyslu, která byla využita při výrobě antibiotik opět závěrem vyhodnotila, že nejlepší metodou pro odstraňovaní antibiotik je prostá ozonizace. [46][45] Pro vyšší účinnost procesu a ekonomiku procesů, kde je dávkován ozon je nutné provádět další studie zaměřené na stanovení správných optimalizací a podmínek, specifickou dávku ozonu a dobu expozice. Sledování koncentrací látek v reálném čase by byla nejlepší možnost, jak dávkovat ozonu podle potřeby dané situace a snížit tak spotřebu ozonu.

5 ODSTRAŇOVÁNÍ MIKROPOLUTANTŮ V PRAXI

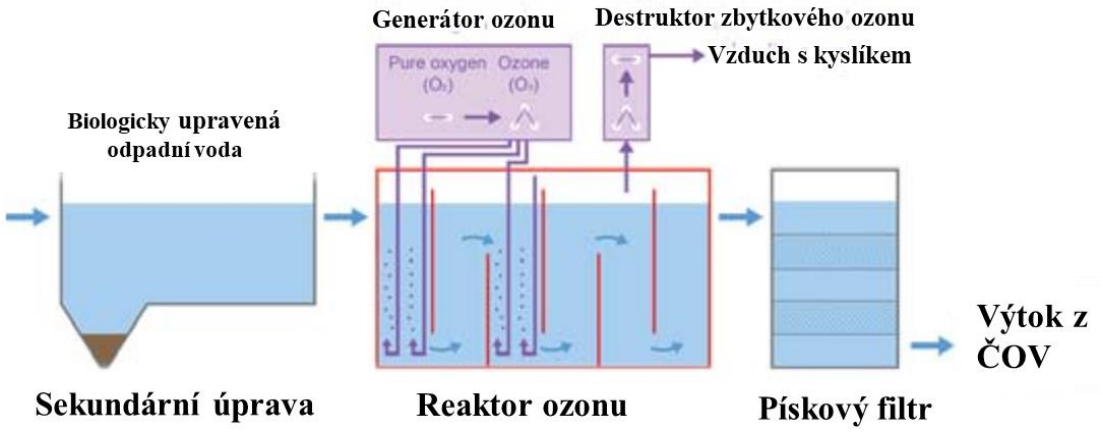
V zavedení terciálních stupňů úpravy na ČOV, které by odstranily mikropolutanty nejvíce brání vysoké náklady. Z tohoto hlediska najdeme pokročilejší metody používané v praxi hlavně v ekonomicky vyspělých státech.

5.1 ČOV NEUGUT (DÜBENDORF, ŠVÝCARSKO)

Ve Švýcarsku vstoupil v platnost nový zákon o ochraně vod od ledna 2016 s cílem zlepšit kvalitu povrchové vody snížením zatížení mikropolutantů z ČOV. V průběhu příštích dvaceti let mají v plánu provést přidání terciálního stupně, který odstraňuje mikropolutanty na dalších 100 ze 700 stávajících švýcarských ČOV. [59]

ČOV Neugut s kapacitou 150 000 a ekvivalentními obyvateli zpracovává denně průměrně 19000 m^3. Bezdeštný průtok na ČOV se pohybuje v rozmezí 20 až 50 milionů l/den.[70]

Čistění od mikropolutantů je prováděno metodou ozonizace při vlnových délkách 253nm, doporučená dávka ozonu je 0,55 g O3 / g DOC (DOC – disolved organic carbon= rozpuštěný organický uhlík). Při této dávce je sníženo o 80 až 90 % mikropolutantů. Některé parametry toxicity se mohou po ozonizaci zvýšit, proto je vhodné zařadit do procesu další filtr, vhodné jsou pískové filtry anebo GAU. Filtry GAU provozované při vysokých objemech lože by měly být dále prozkoumány, protože představují slibnou alternativu k pískovým filtrům pro zlepšení kvality OV z ČOV.[59] Na Obrázku 5.1 je schéma procesu na ČOV Neugut.



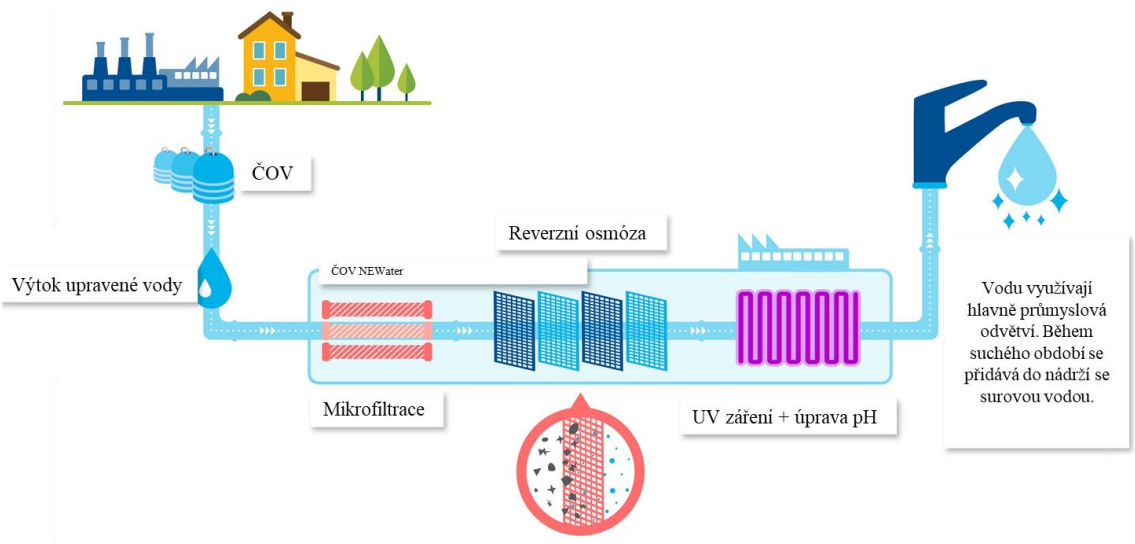
Obrázek 5.1 Schéma procesu čištění od mikropolutantů na ČOV Neugut (DÜBENDORF, ŠVÝCARSKO)[59] [70]

5.2 ČOV NEWATER (SINGAPUR)

Další ekonomicky vyspělá země, která nemá dostatek zdrojů pitné vody je Singapur. Singapur vytváří NEWater. Proces NEWater recykluje odpadní vodu a pomáhá tak zvýšit udržitelnost vody v Singapuru. Voda prochází klasickou úpravou na ČOV s primárním a sekundárním stupněm úpravy a poté je ošetřena procesem, který zahrnuje 3 fáze další úpravy dle [71], schématicky na Obrázku 5.2:

- Mikrofiltrace (MF)
- Reverzní osmóza (RO)
- Dezinfekce UV zářením

Poté je přidáno některých alkalických chemikálií pro obnovení rovnováhy pH. Dnes existuje pět ČOV NEWater, které zásobují až 40 % současných potřeb vody v Singapuru. Do roku 2060 plánují pokrýt až 55% poptávky vody v Singapuru. Voda prochází přísnou kontrolou nezávadnosti a čistoty dvakrát ročně. [71]



Obrázek 5.2 Schéma procesu čištění a úpravy vody NEWater, SINGAPUR [71]

6 ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo shrnutí aktuálních znalostí o problematice mikropolutantů a vytvořit rešerši zaměřenou na nejznámější pokročilé metody odstraňování mikropolutantů z odpadní vody. Práce byla zaměřena na farmaka a pesticidy. Bylo provedeno porovnání metod dle jejich efektivity pro odstranění vybraných léčiv a ekonomického hlediska vybraných metod.

Přestože mikropolutanty způsobují řadu nežádoucích vlivů na mikroorganismy a znehodnocují zdroje vody, budou i nadále součástí lidského života a životního prostředí po několik let, dokud nedojde k lepší ekonomické situaci a posunutí hranic vědy.

Nalézat a studovat nová řešení a pokročilejší metody je jedna z možností, jak zpřístupnit například prosté ozonizaci širší uplatnění v praxi při čištění odpadních vod. S novými objevy se posouvají hranice vědy a pokročilé oxidační metody pak najednou nebudou jen záležitostí vědeckých pokusů, ale budou uplatňovány v praxi.

Do té doby, je nezbytné seznámení veřejnosti, ale i odborníků z různých oblastí, jako je farmacie, chemie, zemědělství, vodohospodářství, biologie, politika a mnohá další, s riziky, které mikropolutanty přináší a každá oblast ve své kompetenci sehrála roli k omezení mikropolutantů v životním prostředí.

Je-li našim cílem omezit mikropolutanty ve vodách, je potřeba řešit problém z více stran a spolupracovat napříč obory.

7 POUŽITÁ LITERATURA

[1] Krejčí a kol.: Odvodnění urbanizovaných území - koncepční přístup, ISBN 80-86020-39-8, NOEL 2000, Brno 2002.HLAVÍNEK, Petr, Jan MIČÍN a Petr PRAX. *Příručka stokování a čištění*. Brno: NOEL 2000, c2001. ISBN 80-86020-30-4.

[2] HLAVÍNEK Petr, MIČÍN Jan, PRAX Petr. Příručka stokování a čištění, NOEL 2000, 2001, 251 s., ISBN 80-86020-30-4

[3] EUREAU. Addressing micropollutants: a holistic approach [online]. EurEau, 2019, , 7 [cit. 2020-02-28]. Dostupné z: http://www.eureau.org/topics/drinking-water/drinking-water-position-papers/3828-the-holistic-approach-to-addressing-micropollutants-2019-update-of-source-control/file.

[4] Metcalf + Eddy. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. McGRAW-HILL. New York: IWA Publishing, 1985. ISBN 1843390175.

[5] FERENČÍK, Miroslav, Josef ROVENSKÝ, Yehuda SHOENFELD a Vladimír MAŤHA. *Imunitní systém: informace pro každého*. Bratislava: SAP, 2004. ISBN 80-89-104-45-2.

[6] FROUZ, Jan a Bedřich MOLDAN. Příležitosti a výzvy environmentálního výzkumu. Karolinum, 2015. ISBN 978-80-246-2667-3.

[7] Křesinová, Z.; Svobodová, K.; Cajthaml, T., 2009. *Microbial degradation of endocrine disruptors*. Chemické listy 103(3), 200–207. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/1558.

[8] Centers for Disease Control and Prevention: About Antibiotic Resistance [online]. [cit. 2020-04-09]. Dostupné z: https://www.cdc.gov/drugresistance/about.html.

[9] V. MURALIKRISHNA, Iyyanki a Valli MANICKAM. *Environmental Management: Science and Engineering for Industry*. 2017. ISBN 978-0-12-811989-1. Dostupné také z: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811989-1.00001-4.

[10] CAJTHAML, Tomáš a Zdena KŘESINOVÁ. Endokrinní disruptory – neviditelné škodliviny všude kolem nás [online]. Praha: Mikrobiologický ústav AV ČR, 2018 [cit. 2020-06-04]. DOI: 10.3260/ENTECHO.2018.11.003. Dostupné z: https://www.entecho.cz/cs-cz/db/10-3260-entecho-2018-11.003/endokrinni-disruptory-2013-neviditelne-skodliviny-vsude-kolem-nas.

[11] JINÁŠOVÁ, Martina. Hormonální látky ve vodách: Metodický materiál pro učitele. Brno: Lipka, 2013. ISBN 978-80-87604-59-5.

[12] Cajthaml, T.; Křesinová, Z.; Svobodová, K.; Sigler, K.; Řezanka, T., 2009. Microbial transformation of synthetic estrogen 17α-ethinylestradiol. Environmental Pollution, Persistent Organic Pollutants in Mountainous Areas 157(12), 3325–3335. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.06.027.

[13] PITTER, Pavel. Hydrochemie. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN 978-80-7080-928-0.

[14] ALS CZECH REPUBLIC. Stanovení pesticidů ze skupiny pyrethroidů ve vodách [online]. In: . 2020, s. 1 [cit. 2020-05-01]. Dostupné z: https://www.alsglobal.cz/zivotni-prostredi/aktuality/Stanoveni-pesticidu-ze-skupiny-pyrethroidu-ve-vodach_1241.

[15] DUMBROVSKÝ, CSC., prof. Ing. Miroslav. III. blok - Úpravy půdy: Navrhování adaptačních opatření v procesu pozemkových úprav. Konference "Sucho a povodně - dvě strany jedné mince." 2016. Dostupné také z: https://www.institutpraha.cz/o-nas/videogalerie/2016/konference-sucho-a-povodne-dve-strany-jedne-mince/.

[16] REN, Hongqiang a Xuxiang ZHANG, ed. *High-Risk Pollutants in Wastewater*. 31.října 2019. ELSEVIER: Andre Gerhard Wolff, 2019. ISBN 9780128164488.

[17] ROSENFELD, Paul a Lydia FENG. Risks of Hazardous Wastes. ELSEVIER, 2011. ISBN 9781437778434. Dostupné také z: https://www.elsevier.com/books/risks-of-hazardous-wastes/rosenfeld/978-1-4377-7842-7.

[18] MOULISOVÁ, Alena, Lenka BENDAKOVSKÁ, František KOŽÍŠEK, Adam VAVROUŠ, Hana JELIGOVÁ a Filip KOTAL. Pesticidy a jejich metabolity v pitné vodě: jaký je současný stav v České republice? Vodní hospodářství. Také dostupné z: http://vodnihospodarstvi.cz/pesticidy-a%E2%80%AFjejich-metabolity-pitne-vode/.

[19] Pesticides. Efsa: European Food Safety Authority [online]. [cit. 2020-05-28]. Dostupné z: http://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/pesticides#group-maximum-residue-levels.

[20] KATEŘINA, STEHLÍKOVÁ. STANOVENÍ POLÁRNÍCH PESTICIDŮ V ENVIRONMENTÁLNÍCH MATRICÍCH. Brno: Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, 2010, 63 s. Dostupné také z: https://is.muni.cz/th/zu7yt/bakalarska_prace.txt. Bakalářská práce. MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ. Vedoucí práce MGR. JIŘÍ KOHOUTEK.

[21] FAO: Food and Agriculture Organization of the United Nations [online]. [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: http://www.fao.org/home/en/.

[22] ČESKÁ REPUBLIKA. Metodické doporučení SZÚ – Národního referenčního centra pro pitnou vodu pro hodnocení relevantnosti metabolitů pesticidů v pitné vodě. In: . Praha: SZÚ, 2015, ročník 2015, SZÚ-2466/2014. Dostupné také z: http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/Metodicke_doporuceni_NRC_relevance_pesticidu.pdf.

[23] ČESKÁ REPUBLIKA. Přehled účinných látek přípravků na ochranu rostlin a jejich metabolitů. In: *Přehled účinných látek a jejich metabolitů*. ÚKZÚZ, 2016. Dostupné také z: http://eagri.cz/public/web/ukzuz/portal/pripravky-na-or/prehled-ucinnych-latek-a-jejich.html.

[24] ČESKÉ REPUBLIKA. Přehled toxikologicky relevantních i nerelevantních metabolitů účinných látek přípravků na ochranu rostlin(pesticidů), jejichž aplikace již není v České republice povolena: Zakázané látky. In: SZÚZ, 2017. Dostupné také z: http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/nepovolene_pesticidy_20170111.pdf.

[25] Antibiotic resistant bacteria [online]. Better Health Chanell, 2017 [cit. 2020-06-04]. Dostupné z: https://www.betterhealth.vic.gov.au/health/conditionsandtreatments/antibiotic-resistant-bacteria.

[26] EVROPSKÝ ANTIBIOTICKÝ DEN: Fakta pro odborníky [online]. [cit. 2020-04-09]. Dostupné z: https://antibiotic.ecdc.europa.eu/cs/informujte-se/informacni-listy/fakta-pro-odborniky.

[27] Bezpečná krmiva: Antibiotická politika v ČR [online]. [cit. 2020-04-09]. Dostupné z: http://www.bezpecna-krmiva.cz/index.php?id=32.

[28] Wikipedie: Penicilin [online]. [cit. 2020-04-09]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Penicilin.

[29] Státní veterinární správa: Národní program sledování rezistencí k antimikrobikům u veterinárně významných patogenů [online]. [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: https://www.svscr.cz/wp-content/files/dokumenty-a-publikace/Zprava-RL-antibioticke-centrum-pro-veterinarni-klinickou-praxi-za-rok-2018.pdf.

[30] Státní ústav pro kontrolu léčiv: rok 2019 [online]. [cit. 2020-06-05]. Dostupné z://www.sukl.cz/rok-2019-1.

[31] Why the Future of Farming is in Cities - The Big Money in Vertical Farming [online]. YouTube: Venture City, 2019 [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://www.youtube.com/watch?v=LiNI-JUFtsA.

[32] HRSINOVÁ KŘESINOVÁ, Zdena a Tomáš CAJTHAML. AKADEMIE VĚD ČESKÉ REPUBLIKY. Hormonální látky kolem nás: hrozba 21. století: Výzkumný program: Rozmanitost života a zdraví ekosystémů. Edice Strategie

AV21, 2016, 30 s. ISBN 9788020025920. Dostupné také z: https://www.academia.cz/edice/kniha/hormonalni-latky-kolem-nas-hrozba-21-stoleti.

[33] PROF. DR. GUJER, Willi. *Systems Analysis for Water Technology*. ETH Zurich: Springer, 2008. ISBN 9783540772774.

[34] Beneš J.: Pokročilé oxidační procesy - AOP. Sborník konference Pitná voda 2008, s. 135-140. W&ET Team, Č. Budějovice 2008. ISBN 978-80-254-2034-8.

[35] JELÍNEK A KOL., Luděk. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-705-7.

[36] MALÝ, J.; MALÁ, J.:Chemie a technologie vody. Brno: ARDEC s.r.o., 2006. 329 s. ISBN 80-86020-50-9

[37] Reverse osmosis [online]. SEAL WATER TECH [cit. 2020-06-05]. Dostupné z: https://www.sealwatertech.co.za/reverse-osmosis-systems.

[38] TROGL, J. Biodegradace a metabolismus polutantů. Fakulta životního prostředí [online]. Univerzita J.E.Purkyně v Ústí nad Labem [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: http://fzp.ujep.cz/~trogl/1Mikr11Biodegradace.pdf.

[39] C.Iakovides, Iakovos & Michael-Kordatou, I. & Moreira, Nuno & Ribeiro, Ana Rita Lado & Fernandes, Telma & Pereira, Manuel & Nunes, O.C. & Manaia, C.M. & Silva, A.M.T. & Fatta-Kassinos, D.. (2019). Continuous ozonation of urban wastewater: Removal of antibiotics, antibiotic-resistant Escherichia coli and antibiotic resistance genes and phytotoxicity. Water Research. 159. 10.1016/j.watres.2019.05.025.

[40] Jak UV záření likviduje nežádoucí mikroorganismy [online]. tzb-info.cz: EuroClean [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/19843-dezinfekce-vody-uv-zarenim-vyhody-a-aplikace.

[41] MARGOT, Jonas, Christof HOLLIGER, David A. BARRY a Luca ROSSI. Micropollutants in wastewater treatment plants: A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. WIREs WATER: Wiley Online Library. 2015, (2), 487. DOI: https://doi.org/10.1002/wat2.1090. https://doi.org/10.1016/j.nbt.2017.05.004.

[42] ADEEL, Muhammad, Xiaoming SONG, Yuanyuan WANG, Dennis FRANCIS a Yuesuo YANG. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. Environment International. 2017, 99, 107-119. DOI: https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.010.

[43] Chemické čištění - odpadní vody. GRUNDFOS [online]. GRUNDFOS [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://cz.grundfos.com/odvetvi-a-aplikace-cerpadel/aplikace/chemical-treatment-wastewater.html#overview.

[44] Luo a kol., 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. 2014. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.

[45] SUZUKI, Satoru, Pruden AMY, Amy PRUDEN, Marko VIRTA a Tong ZHANG, GRAHAM, NEWCASTLEUNIVERSITY, UK, David W., ed. Antibiotic Resistance in Aquatic Systems. Frontiers in Microbiology. 2017, , 14. DOI: 10.3389/fmicb.2017.00014.

[46] WARDENIER, Niels, Ze LIU, Anton NIKIFOROV, Stijn W.H. VAN HULLE a Christophe LEYS. Micropollutant elimination by O3, UV and plasma-based AOPs: An evaluation of treatment and energy costs. Chemosphere. 2019, (234), 715-724. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.033.

[47] K. BIŃ, Andrzej a Sylwia SOBERA-MADEJ. Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H2O2 and O3) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment. *Science & Engineering,*. Warsaw, Poland: International Ozone Association, 2012. DOI: 10.1080/01919512.2012.650130.

[48] All about UV Disinfection Systems for Water Treatment. ALFA THE UV EXPERT [online]. ALFA THE UV EXPERT, 2020 [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://www.alfaauv.com/blog/all-about-uv-disinfection-systems-for-water-treatment/.

[49] KOPECKÁ, Ivana. *ADSORPCE PESTICIDŮ NA GRANULOVANÉM AKTIVNÍM UHLÍ PŘI ÚPRAVĚ VODY*. Praha, 2010. Diplomová práce. UK. Vedoucí práce RNDr. Petra Hnaťulková, Ph.D.

[50] IAKOVIDESABI, I.C., Michael KORDATOUB, N.F.F. MOREIRACD, et al. Continuous ozonation of urban wastewater: Removal of antibiotics, antibiotic-resistant Escherichia coli and antibiotic resistance genes and phytotoxicity. 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.025.

[51] Yaneth A. Bustos , Mabel Vaca , Raymundo López & Luis G. Torres (2010)Disinfection of a wastewater flow treated by advanced primary treatment using O3, UV and O3/UV combinations, Journal of Environmental Science and Health Part A, DOI:10.1080/10934529.2010.513241.

[52] KOTYZA, JAN, PETR SOUDEK, ZDENĚK KAFKA a TOMÁŠ VANĚK. *LÉČIVA – „NOVÝ“ ENVIROMENTÁLNÍ POLUTANT* [online]. Chem. Listy 103. 2009 [cit. 2020-06-01]. ISBN 2336-7210. Dostupné z: http://ww.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_07_540-547.pdf.

[53] Lee CO, Howe KJ, Thomson BM. Ozone and biofiltration as an alternative to reverse osmosis for removing PPCPs and micropollutants from treated wastewater. Water Res. 2012;46(4):1005-1014. DOI:10.1016/j.watres.2011.11.069.

[54] DESCORME, Claude. Catalytic wastewater treatment: Oxidation and reduction processes. Recent studies on chlorophenols. Catalysis Today: Catalytic science and technology in Sustainable Environment II (EECAT 2016). 2017, (297), 324-334. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.039.

[55] WOLS, B.A. a C.H.M. HOFMAN-CARIS. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water.WaterResearch[online]. 2012,46(9), 2815-2827 [cit. 2020-04-12]. DOI: 10.1016/j.watres.2012.03.036. ISSN 00431354. Dostupné také z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412002102.

[56] VENSKÁ, Petra. Odstranění organického znečistění z vody s využitím UV záření. Brno, 2017. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/98468?zp_id=98468. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Mgr. Martina Repková,Ph.D.

[57] PROCHÁZKOVÁ,Petra.Posouzení účinnosti pokročilých oxidačních procesů prostřednictví mtestůekotoxicity. Brno,2019. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/108311. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Helena Zlámalová Gargošová.

[58] BOURGIN, Marc, Birgit BECK, Marc BOEHLER, et al. 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 Reseach. 2018, 129, 486-498. DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036.https://www.youtube.com/watch?v=2J9IKrwkZ7s&feature=youtu.be.

[59] SCHACHTLER, Max a Nathalie HUBAUX. Switzerland's first facility for the removal of micropollutants: WWTP Neugut - first full-scale ozonation [online]. In: . Dübendor: ARANeugu, 2016, s. 2 [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: http://www.neugut.ch/scms/upload/Text/Ozonung/ARA_Factsheet_EN_01.pdf

[60] MARTINS, Rui C., Renato F. DANTAS, Carme SANS, Santiago ESPLUGAS a Rosa M. QUINTA-FERREIRA. Ozone/H2O2 Performance on the Degradation of Sulfamethoxazole: Ozone: Science & Engineering. Ozone: Science & Engineering: Taylor & Francis, 2015, 57. Dostupné také z: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01919512.2015.1053427.

[61] Epold, I., Dulova, N., Veressinina, Y., & Trapido, M. (2012). Application of Ozonation, UV Photolysis, Fenton Treatment and other Related Processes for Degradation of Ibuprofen and Sulfamethoxazole in Different Aqueous Matrices, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, *15*(2), 354-364. DOI: https://doi.org/10.1515/jaots-2012-0215.

[62] KIM, Hyun Young, Tae-Hun KIM a Seungho YU. Photolytic degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim using UV-A, UV-C and vacuum-UV (VUV). Journal of Environmental Science and Health, Part A. Taylor & Francis, 2015, 50, 292-300. DOI: 10.1080/10934529.2015.981118.

[63] KIM I, YAMASHITA N, TANAKA H. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H2O2 treatments. Chemosphere. 2009;77(4):518-525. DOI:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.041.

[64] ANDREOZZI, R., L. CAMPANELLA, B. FRAYSSE, et al. Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. Water Science & Technology. PubMed, 2004, 50(5), 23-8. DOI: 10.2166/wst.2004.0304

[65] SOMATHILAKE, Purnima, John Albino DOMINIC, Gopal ACHARI, Cooper H. LANGFORD a Joo-Hwa TAY. Degradation of Carbamazepine by Photo-assisted Ozonation: Influence of Wavelength and Intensity of Radiation. Ozone: Science \& Engineering. Taylor & Francis, 2018, 40(2), 113-121. DOI: https://doi.org/10.1080/01919512.2017.1398635

[66] LIBOR, DUŠEK. ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD CHEMICKOU OXIDACÍ HYDROXYLOVÝMI RADIKÁLY. 104. Chem. Listy, 2010. ISSN 2336-7210. Dostupné také z: http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09 846–854.pdf

[67] KIM, I. H., H. TANAKA, T. IWASAKI, T. TAKUBO, T. MORIOKA a Y. KATO. Classification of the degradability of 30 pharmaceuticalsin water with ozone, UV and H2O2. Water Science and Technology. IWA Publishing, 2008, (57.2), 195-200. DOI: 10.2166/wst.2008.808.

[68] CAPODAGLIO, A.G., A. BOJANOWSKA-CZAJKA a M. TROJANOWICZ. Comparison of different advanced degradation processes for the removal of the pharmaceutical compounds diclofenac and carbamazepine from liquid solutions. Environ Sci Pollut Res. 2018, 25, 27704–27723. DOI: https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-018-1913-6

[69] Olya, Karl LINDEN, Nancy G. LOVE a Diana S. AGA. Demonstrating Advanced Oxidation Coupled withBiodegradation for Removal of Carbamazep: FINAL REPORT [online]. WERF. IWA Publishing, 2012, s. 1-38 [cit. 2020-06-02]. ISBN 978-1-78040-042-6/1-78040-042-X. Dostupné z: https://www.waterrf.org/system/files/resource/2019-07/INFR6SG09_2.pdf

[70] MCARDELL, Christa S. *The first full-scale advanced ozonationplant in the Dübendorf WWTP running;the new Swiss water protection act approved* [online]. Eawag, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, CH-8600 Dübendorf, Switzerland: NORMAN Association, 2015 [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: http://www.norman-network.net

[71] NEWater. PUB SINGAPORE'S NATIONAL WATER AGENCY [online]. 2020 [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://www.pub.gov.sg/watersupply/fournationaltaps/newater

[72] ALTMANN, Johannes, Daniel REHFELD, Kai TRÄDER, Alexander SPERLICH a Martin JEKEL. Combination of granular activated carbon adsorption and deep-bed filtration as a single advanced wastewater treatment step for organic micropollutant and phosphorus removal. *Water Research*. 2016, (92), 131-139. DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.051.

8 SEZNAM TABULEK

Tabulka 2.1 Xenobiotika s výrazným účinkem na organismy a jejich výskyt [4]..... 5

Tabulka 2.2 Nejběžnější mikropolutanty působící jako ED 7

Tabulka 2.3 Porovnání koncentrace hormonů v odpadní vodě na přítoku a odtoku z ČOV v různých zemích světa [16] 9

Tabulka 2.4 Obecné rozdělení skupin pesticidů podle účelu použití 13

Tabulka 2.5 Přehled sledovaných látek, jejich meze stanovitelnosti (LOQ) a směrodatné odchylky (RSD) a limitní hodnoty (LH) u nerelevantních metabolitů v pitné vodě v µg/l. [16]..... 16

Tabulka 2.6 Přehled výsledků analýzy pesticidů ve vodovodech ČR z roku 2017 [16] 16

Tabulka 2.7 Seznam posouzených nerelevantních pesticidních látek, jejich nerelevantních metabolitů a doporučené limitní hodnoty v pitné vodě [22] 18

Tabulka 2.8 Nejčastěji užívaná léčiva v roce 2019 v ČR dle SÚKL [30] 21

Tabulka 2.9 Vybrané druhy léčiv a stimulantů v odpadní vodě na přítoku a odtoku ČOV v různých zemích [16][25]..... 23

Tabulka 2.10 Medián hodnot odstranění léčiv a koncentrací na odtoku ČOV v zemích Evropy a USA[41] 25

Tabulka 2.11 Průměrné hodnoty produkce estrogenu z těla jedinců [42] 29

Tabulka 3.1 Rozdělení tlakových membránových procesů [35] 42

Tabulka 4.1 Koeficienty molární extinkce vybraných léčiv..... 54

Tabulka 4.2 Shrnutí efektivity odstranění jednotlivými metodami 55

Tabulka 4.3 Porovnání energetické účinnosti a souvisejících nákladů na zpracování pro různé studované procesy AOP. [46] 57

9 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 2.1 Základní schéma znečištění xenobiotiky a pesticidy v ekosystému..... 3

Obrázek 2.2 Počet pesticidů nalezených v jednom vzorku vody versus počet dotčených míst [16]..... 14

Obrázek 2.3 Zastoupení přírodních a syntetických estrogenů [42] 28

Obrázek 3.1 Účinnost odstranění mikropolutantů běžnými metodami na ČOV [41] 32

Obrázek 3.2 Účinnost odstranění těžkých kovů v a) primárním a b) v sekundárním stupni čištěná na ČOV [41] 33

Obrázek 3.3 Hlavní mechanismy odstranění mikropolutantů konvenčními metodami na ČOV – mechanismus odstranění na kal [41] 35

Obrázek 3.4 Adsorpční proces mikropolutantů na částice kalu, na rozpuštěné a koloidní látky v odpadní vodě[41] 36

Obrázek 3.5 Porovnání odstranění na GAU a PAU u vybraných mikropolutantů, účinnost odstranění udávána v (%) [72]..... 38

Obrázek 3.6 Fáze absorpce znečištění na koloně s aktivním uhlím v čase t_1 až t_3 [25] . 39

Obrázek 3.7 Schéma membránového procesu [35] 40

Obrázek 3.8 Přehled membránových procesů [35]..... 41

Obrázek 3.9 Čištění reverzní osmózou [36] 43

Obrázek 4.1 Rozdělení pokročilých oxidačních metod [46] 46

Obrázek 4.2 UVC záření narušuje buněčnou membránu vznikem thyminových dimerů [40] [48] 49

Obrázek 4.3 Schéma procesu ozonizace s UV zářením [51]..... 50

Obrázek 4.4 Rychlostní konstanty podle prvního řádu k_{UV}, PW-čistá voda, TW-vyčištěná odpadní voda [63] 54

Obrázek 4.5 rychlostní konstanty pseudo prvního řádu pro metody O_3, O_3/H_2O_2 a O_3/UV [67]..... 55

Obrázek 5.1 Schéma procesu čištění od mikropolutantů na ČOV Neugut (DÜBENDORF, ŠVÝCARSKO)[59] [70]..... 58

Obrázek 5.2 Schéma procesu čištění a úpravy vody NEWater, SINGAPUR [71]..... 59

10 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

OV – Odpadní voda

ČOV – Čistírna odpadních vod

ČR – Česká republika

AOP – Pokročilé oxidační procesy

ATB – antibiotika

ARG – antibioticky rezistentní geny

ARB – antibioticky rezistentní bakterie

WHO – World Health Organisation, Světová zdravotnická organizace

FAO – Food Agricultural Organization

OSN – Organizace spojených národů

SZÚ – Státní zdravotní ústav

ÚKZÚZ – Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský

ČHMÚ – Český Hydrometeorologický Ústav

BSK_5 – biologická spotřeba kyslíku

$CHSK_{Cr}$ – charakteristická spotřeba kyslíku

NL – nerozpuštěné látky

Pc – celkový forfor

Nc – celkový dusík

$N\text{-}NH_4^+$ – amoniakální dusík

Q_{355} – roční průtok v recipientu (vodním toku)

ED – endokrinní disruptor

DDT – 1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan

APnEO – alkyfenol-ethloxylant

LOQ – mez stanovitelnosti

RSD – směrodatné odchylky

LH – limitní hodnoty

EU – Evropská unie

DDD – Denní doporučená dávka léčiva

E1 – hormon estron

E2 – hormon 17β-estradiol

E3 – hormon estriol

E4 – hormon estetrol

EE2 – hormon ethinylestradiol

HAK – hormonální antikoncepce

HL – hormonální léčba

POP – perzistentní organický polutant

PAH – polyaromatický uhlovodík

PAU – polyaromatické uhlovodíky, někdy označováno jako PAH

VOC – těkavé aromatické organické sloučeniny

TOL – těkavých organických látek

EPS – extracelulární polymer

AU – aktivní uhlí

GAU – granulované aktivní uhlí

PAU – práškové aktivní uhlí

PCB – polychlorované bifenyly

RO – reverzní osmóza

NF – nanofiltrace

UF – ultrafiltrace

MF – mikrofiltrace

UV – ultrafialové záření

VUV – vzduchoprázdné (vakuum) ultrafialové záření

OH – hydroxylový radikál

SWO – superkritická oxidace vody

WAO – mokrá oxidace

DNA – Deoxyribonukleová kyselina

RNA – Ribonukleová kyselina

PW – čistá voda

TW – vyčištěná voda na výtoku z sekundární úpravy ČOV

EEO – energetická účinnost

atrazin (ATZ), alachlor (ALA), bisfenol A (BPA)

DOC – rozpuštěný organický uhlík

TOC – celkový organický uhlík

11 SUMMARY

Micropollutants are anthropogenic organic or anorganic substances which are potentially harmful to organisms and ecosystems upon prolonged exposure to low doses. Currently wastewater treatment processes are unable to completely remove them, and thus micropollutants enter the aquatic environment.

The impact of these substances on humans is the subject of ongoing research. Meanwhile, measures should be taken to remove such substances with ill-understood and potentially deleterious effects.

Micropollutants are a challenge mainly for wastewater treatment plants, whose principal task is to purify water and remove harmful and toxic substances. With increased urbanization and with an ever-aging population that requires increased medical intervention, the concentration of drugs in wastewater also increases, and with it the load on wastewater treatment plants. As antibiotics are an important class of micropollutants, their failure to be removed in wastewater treatment plants can turn those same plants into major hotspots for the evolution of antibiotic-resistant bacteria, which are considered the greatest long-term global risk to human health by the World Health Organization.

Advanced technologies capable of removing micropollutants exist, but are still prohibitively expensive in many places. These technologies are often specific to only one type of substance and so their cost stands in no relation to their overall environmental impact. New solutions are currently being developed to increase process efficiency and economic viability. Such improvements could, for example, make simple ozonation available more widely for application in wastewater treatment, and as the limits of science and engineering are shifting, advanced oxidation methods may be expected to turn from laboratory experiments to widely-applied practical procedures.

The aim of the bachelor's thesis was to summarize the current state of knowledge on the issue of micropollutants and to research the most well-known advanced methods of removing micropollutants from wastewater. The work was focused on drugs and pesticides. A comparison of methods according to their effectiveness for the removal of selected drugs and the economic point of view of selected methods was performed.