

Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů



DIPLOMOVÁ PRÁCE

2020

Mgr. Bc. Zdenka Matoušková

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Česká zemědělská
univerzita v Praze**

**Problematika farmak a produktů osobní péče
v čistírenských kalech**

Diplomová práce

Autor: Mgr. Bc. Zdenka Matoušková

Ochrana a využívání přírodních zdrojů

Vedoucí práce: doc. Ing. Aleš Hanč, Ph.D.

© 2020 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Zdenka Matoušková

Ochrana a využívání přírodních zdrojů

Ochrana a využívání přírodních zdrojů

Název práce

Problematika farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech

Název anglicky

Issue of pharmaceuticals and personal care products in sewage sludge

Cíle práce

Cílem diplomové práce je popsat problematiku farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech a zhodnotit obsahy jejich reziduí v závislosti na původu kalu a jeho stabilizaci.

Hypotéza 1: Velikostní kategorie čistíren odpadních vod nemá vliv na obsahy reziduí farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech

Hypotéza 2: Technologie použitá pro stabilizaci kalu ovlivňuje obsahy reziduí farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech

Metodika

Bude vypracována literární rešerše zabývající se problematikou čistírenských kalů se zaměřením na výskyt farmak a produktů osobní péče. V rámci praktické části diplomové práce budou odebrány vzorky čistírenských kalů z čistíren odpadních vod, které se liší velikostí vyjádřenou počtem ekvivalentních obyvatel a formou stabilizace kalu. Z reziduí léčiv se hodnocení bude zabývat zejména zástupci nejvíce produkovány, užívanými a v ČR obvykle detekovatelnými léčivy, kdy tato skupina obsahuje vedle nesteroidních protizánětlivých léčiv i antibiotika a další často používaná farmaka a podpůrné složky (např. tramadol, karbamazepin, sulfamethoxazol, hydrochlorothiazid, diklofenak, metoprolol, gabapentin, sulfapyridin, kofein, amitriptylin, sulfamethazin, naproxen, sulfanilamid, atenolol, ketoprofen, ibuprofen, paracetamol). Z hlediska obsahu endokrinních disruptorů bude pozornost věnována látkám denní potřeby se signifikantními hormonálními aktivitami (např. bisfenol A, irgasan, etron, estriol, 17 β -estradiol, 17 α -ethynylestradiol, chlorhexidin). Stanovené hodnoty budou zpracovány pomocí základních statistických charakteristik a analýzy rozptylu.

Doporučený rozsah práce

50 až 70 stran

Klíčová slova

Kalové hospodářství, farmaka, genotoxicita, odpadní voda, životní prostředí

Doporučené zdroje informací

- Bírošová L., Olejníková P., Mackulak T., Lépéssová K. 2018. Je rezistenci koliformních bakterií a enterokoků v odpadových vodách a kaloch problém?, sborník konference Vodárenská biologie, Praha.
- Bouki C., Venieri D., Diamadopoulos E. 2013. Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 91: 1-9.
- Butkovský A., Ni G., Hernandez Leal L., Rijnaarts HHM., Zeeman G. 2016. Mitigation of micropollutants for black water application in agriculture via composting of anaerobic sludge. *Journal of hazardous materials* 303: 41-47.
- Novo A., André S., Viana P., Nunes O.C., Manaia CM. 2013. Antibiotic resistance antimicrobial residues and bacterial community composition in urban wastewater. *Water Research*, 47: 1875-1887.
- Shah S. 2012. Importance of Genotoxicity & S2A guidelines for genotoxicity testing for pharmaceuticals. *Journal of Pharmacy and Biological Sciences* 1: 43- 54.
- Směrnice 86/278/EHS o kalcích z čistírén odpadních vod.
- Vlková A., Wittlingerová Z., Zimová M., Jírová G., Kejlová K., Janoušek S., Jírová D. 2016. Genotoxicity of wastewater from health care facilities. *Neuroendocrinology Letters* 37: 25-32.
- Zhan Q. 2005. Gadd45a, a p53- and BRCA1-regulated stress protein, in cellular response to DNA damage. *Mutation Research* 569: 133-143.
-

Předběžný termín obhajoby

2019/20 LS – FAPPZ

Vedoucí práce

doc. Ing. Aleš Hanč, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin

Konzultant

prof. RNDr. Tomáš Cajthaml, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 6. 9. 2019

prof. Ing. Jiří Balík, CSc., dr. h. c.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 12. 11. 2019

prof. Ing. Iva Langrová, CSc.

Děkanka

V Praze dne 22. 07. 2020

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou Diplomovou práci "Problematika farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího Diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne _____

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala panu doc. Ing. Aleši Hančovi, Ph.D. za trpělivé metodické vedení, cenné rady a podněty při zpracování Diplomové práce. Dále děkuji své rodině, přátelům a partnerovi za podporu při studiu a psaní této práce. Diplomová práce byla vytvořena v rámci projektu NAZV č. QK1910095 s názvem „Využití vermikompostování k eliminaci mikropolutantů za účelem bezpečné aplikace čistírenského kalu na zemědělskou půdu.“

Problematika farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech

Souhrn

Cílem diplomové práce bylo popsat problematiku farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech a zhodnotit obsahy reziduí v závislosti na původu kalu a jeho stabilizaci.

V této diplomové práci jsme se zaměřili na vypracování literární rešerše zabývající se problematikou čistírenských kalů se zaměřením na výskyt farmak a produktů osobní péče. V rámci praktické části této práce byli odebrány vzorky čistírenských kalů z čistíren odpadních vod, které se liší velikostí vyjádřenou počtem ekvivalentních obyvatel a formou stabilizace kalu. Z reziduí léčiv jsme hodnotili účinnost čistírenských procesů a vliv účinnosti stabilizace kalu na výskyt reziduí farmak a produktů osobní péče. Zabývali jsme se především zástupci nejvíce produkovány, užívanými a v České republice obvykle detekovatelnými léčivy. Z hlediska obsahu endokrinních disruptorů byla pozornost věnována látkám denní potřeby se signifikantními hormonálními aktivitami. Stanovené hodnoty byly zpracovány pomocí základních statistických charakteristik a analýzy rozptylu, včetně vyhodnocení získaných a popisu získaných hodnot z odběrů z čistírenských kalů.

Z výsledků získaných odběrem z čistírenských kalů a po jejich vyhodnocení jsme zjistili, že léčiva a látky denní potřeby se nejlépe eliminují pomocí aerobní stabilizace kalu se systémem R-D-N nebo D-N. Nejhůře se eliminují v čistírnách odpadních vod bez stabilizace kalu.

Klíčová slova: Kalové hospodářství, farmaka, genotoxicita, odpadní voda, životní prostředí

Problems of pharmaceuticals and personal care products in sewage sludge

Summary

The aim of the diploma thesis was to describe the issue of pharmaceuticals and personal care products in sewage sludge and to evaluate the content of residues depending on the origin of sludge and its stabilization.

In this diploma thesis, we focused on the elaboration of a literature search dealing with the issue of sewage sludge with a focus on the occurrence of pharmaceuticals and personal care products. In the practical part of this work, samples of sewage sludge were taken from wastewater treatment plants, which differ in size expressed by the number of equivalent inhabitants and the form of sludge stabilization. From drug residues, we evaluated the efficiency of treatment processes and the effect of sludge stabilization on the occurrence of residues of pharmaceuticals and personal care products. We dealt mainly with representatives of the most produced, used and usually detectable drugs in the Czech Republic. In terms of the content of endocrine disruptors, attention was paid to daily necessities with significant hormonal activities. The determined values were processed using basic statistical characteristics and analysis of variance, including evaluation of the obtained and description of the obtained values from the sampling of sewage sludge.

From the results obtained by sampling from sewage sludge and after their evaluation, we found that drugs and substances of daily use are best eliminated by aerobic stabilization of sludge with the R-D-N or D-N system. They are the worst eliminated in wastewater treatment plants without sludge stabilization.

Keywords: Sludge management, pharmaceuticals, genotoxicity, wastewater, environment

Obsah

1	Úvod	11
2	Vědecká hypotéza a cíle.....	12
2.1	Cíle.....	12
2.2	Výzkumné hypotézy	12
3	Přehled literatury (literární rešerše).....	13
3.1	Legislativa	13
3.1.1	Legislativa související s kalovým hospodářstvím ČR.....	13
3.1.2	Legislativa související s kalovým hospodářstvím v zahraničí.....	14
3.2	Materiálové a ekonomické toky v kalovém hospodářství v ČR.....	16
3.3	Způsob nakládání s kaly	19
3.3.1	Využití v zemědělství	21
3.3.2	Termické zpracování kalů	23
3.3.3	Mikrovlnná pyrolýza	26
3.3.4	Hydrotermální karbonizace	27
3.3.5	Zplyňování čistírenských kalů.....	27
3.4	Produkce čistírenských kalů v ČR i ve světě.....	28
3.5	Současný přehled hygienizace čistírenských kalů.....	30
3.5.1	Fytoremediace	32
3.5.2	Fytodegradace.....	33
3.5.3	Sorpce	33
3.5.4	Biodegradace	33
3.5.5	Chemická oxidace.....	33
3.5.6	Ozonizace	34
3.5.7	Membránové procesy	34
3.5.8	Aktivní kal a aktivní uhlí.....	34
3.5.9	Anaerobní stabilizace	35
3.5.10	Alkalizace vápnem	35
3.5.11	Metody pasterizace	36
3.5.12	Aerobní stabilizace kyslíkem.....	37
3.6	Farmaka a látky denních potřeb v kalech z ČOV	39
3.6.1	Definice léčiva	40
3.6.2	Klasifikace léčiv	41
3.6.3	Dělení léčiv podle ATC kódu.....	41
3.6.4	Osud léčiv v prostředí.....	42
3.6.5	Toxicita léčiv pro vodní organismy	44
3.6.6	Vybrané skupiny léčiv	45
3.6.7	Vybraní zástupci léčiv sledovaných v čistírenských kalech.....	49
3.6.8	Látky denní potřeby	49
3.6.9	Vybraní zástupci látek denní potřeby v čistírenských kalech.....	50
4	Materiál a metody	53
4.1	Odběr vzorků	53

4.2	Úprava a analýza vzorků	53
5	Výsledky	57
5.1	Vyhodnocení výsledků – Léčiva	57
5.2	Sledovaná vybraná léčiva v čistírenských kalech	68
5.3	Vyhodnocení výsledků – látky denní potřeby	75
5.4	Vyhodnocení stanovených hypotéz	83
6	Diskuze.....	85
7	Závěr	89
8	Seznam použité literatury	91
9	Seznam obrázků.....	100
10	Seznam grafů.....	101
11	Seznam tabulek.....	102

1 Úvod

Kalové hospodářství čistíren odpadních vod je v posledních letech velmi diskutovaným tématem, především kvůli zpřísňující se legislativě nejen v České republice i ve světě, ale i vzhledem k tomu, že celosvětová spotřeba včetně produkce farmak a látek denní potřeby neustále stoupá a nadále stoupat bude. Tyto farmaka i látky denní potřeby se dostávají do všech složek životního prostředí a toto znečištění se již stává v podstatě celosvětovým problémem. Farmaka i látky denní potřeby se v poslední době dostávají do popředí zájmu, ačkoli jsou do životního prostředí vypouštěna již mnoho let. První studie jejich výskytu ve složkách životního prostředí jsou přitom dělány již od 90. let minulého století.

V dnešní době je na trhu nepřeberné množství léčiv i chemikálií v různých podobách, od pracích prášků, průmyslových výrobků jako jsou CD, lepidla, plastové lahve až po léky. Všechny tyto látky mají stejný osud – končí v odpadních vodách a následně se i přes všechny dostupné čistící procesy dostávají do čistírenských kalů v čistírnách odpadních vod. Současná platná legislativa se snaží zabránit aplikování těchto látek na půdy pomocí zpřísňování limitů až možným zákazem aplikací těchto kalů na zemědělskou půdu.

Proto je velmi důležité, aby byl i nadále čistírenský kal možno vnímat jako obnovitelný zdroj, musí nastat snaha zavést do čistírenských procesů metody, které by umožnily další využití čistírenských kalů tak, aby byl co nejmenší negativní dopad na zdraví člověka a životní prostředí. Produkci kalů nejde nikterak zabránit a jejich množství se bude stále zvyšovat s rostoucími nároky na požadavky na kvalitu čištěné vody.

Tato práce je zaměřena na léčiva a látky denní potřeby v čistírenských kalech. Shrnuli jsme a porovnávali jsme legislativu týkající se čistírenských kalů v České republice tak i ve světě. Dále jsme se zabírali materiálovými a ekonomickými toky v kalovém hospodářství v České republice, způsoby nakládání s kaly, produkcí čistírenských kalů a vlastními metodami hygienizace kalů. V neposlední řadě jsme se věnovali léčivým přípravkům a látkám denní potřeby v čistírenských kalech a jejich vlivu na životní prostředí.

2 Vědecká hypotéza a cíle

V práci jsme se zabývali celkovou problematikou farmak a produktů osobní péče neboli látek denní potřeby v čistírenských kalech. Stanovené výzkumné hypotézy jsme potvrdili nebo vyvrátili na základě dostupných dat odebraných z čistírenských kalů z různých čistíren odpadních vod.

2.1 Cíle

Hlavním cílem je popsat problematiku farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech a zhodnotit obsahy jejich reziduí v závislosti na původu kalu a jeho stabilizaci.

Díličními cíli jsou dále: analýza dokumentů, dostupné literatury a srovnání se zahraničními postupy a technologiemi na odstraňování látek z kalů, dále analýza vzorků a jejich zhodnocení obsahu z hlediska kritérií jako velikostní kategorie ČOV, formy stabilizace a dále připojení nebo nepřipojení nemocnic či poliklinik. U každého kritéria a jednotlivé kategorie spočítat statistické měření (u léčiva průměr, směrodatnou odchylku a medián).

2.2 Výzkumné hypotézy

Hypotéza 1: Velikostní kategorie čistíren odpadních vod nemá vliv na obsahy reziduí farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech.

Hypotéza 2: Technologie použitá pro stabilizaci kalu ovlivňuje obsahy reziduí farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech.

Hypotéza 3: Existuje závislost v počtu spotřebovaných léčiv s hodnotami léčiv zjištěnými v čistírenských kalech.

3 Přehled literatury (literární rešerše)

3.1 Legislativa

Pokud se zaměříme na problematiku farmak a látek denní potřeby měli bychom si nejdříve vymezit pojem odpad. Odpad jako takový je věc, které se chceme zbavit a v rámci odpadového hospodářství zaměřené na problematiku kalového hospodářství a s ním spojenou legislativou, lze pojem odpad - kal nalézt v těchto legislativních předpisech:

3.1.1 Legislativa související s kalovým hospodářstvím ČR

V souvislosti s kalovým hospodářstvím jsou zásadní:

- Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů;
- Vyhláška č. 437/2016 Sb., podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady a změně vyhlášky č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady a o změně vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady (dále vyhláška o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady).

Nakládání s kaly se řídí zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů (dále jen „zákon o odpadech“). V § 32 jsou definovány celkem tři druhy kalů, a to kal z čistíren odpadních vod zpracovávající městské odpadní vody, kal z ČOV zpracovávajících odpadní vody původem v zemědělství a potravinářském průmyslu a kal ze septiků domácností. Dále pak vymezuje upravený kal jako kal, který byl podroben chemické, biologické nebo tepelné úpravě. Pro užívání půdy je možné na základě zákona o odpadech používat pouze upravené kaly v souladu s programem použití kalů. to je zbytečné. O 5 řádků výše máš „dále jen zákon o odpadech“, a to v této větě je napsané.

Vyhláška č. 437/2016 Sb. pak zpracovává směrnici Rady 86/278/EHS ze dne 12. června 1986 o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství. Tato vyhláška upravuje technické podmínky pro použití upravených kalů, mezní hodnoty koncentrací látek, mikrobiologická kritéria pro použití kalů, postupy analýzy půdy a kalů, požadavky na ověření účinnosti technologie, obsah programu použití kalů a podmínky skladování kalů.

Vyhláška o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady zpřísnila požadavky pro použití kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství. Zpřísnění se týkalo především mikrobiálních kritérií a také povinnosti ověření účinnosti technologie úpravy kalů. Dále pak také obsahuje změnu vyhlášky o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady a změnu vyhlášky o podrobnostech nakládání s odpady

Součástí vyhlášky je i evidenční list využití kalů v zemědělství, mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků a látek v půdě (ukazatele pro hodnocení půd), mezní

hodnoty koncentrací vybraných rizikových látek a prvků v kalech pro jejich použití na zemědělské půdě (ukazatele pro hodnocení kalů), mikrobiologická kritéria pro upravený kal pro aplikaci na zemědělské půdě, minimální četnost chemických a mikrobiologických analýz kalů využívaných na zemědělské půdě za rok, metody odběru vzorků, analýz a metody pro mikrobiologická stanovení a mikrobiologická kritéria pro upravený kal pro aplikaci na zemědělské půdě v přechodném období.

Dále se pak kalového hospodářství bezprostředně týkají právní předpisy:

- Vyhláška č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady;
- Vyhláška č. 93/2016 Sb., o katalogu odpadů;
- Vyhláška č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady.

3.1.2 Legislativa související s kalovým hospodářstvím v zahraničí

V Evropské unii byla pro stanovení pravidel pro používání kalů z čistíren odpadních vod přijata směrnice Rady 86/278/EHS ze dne 12. června 1986 o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství. Ta vymezuje používání kalů z ČOV a také přípustné hodnoty koncentrací jednotlivých složek. Definiuje také pravidla pro používání kalu a požadavky na provádění příslušných rozborů.

Ačkoli jsou vymezené hodnoty maximálních koncentrací přísné, „několik evropských zemí zavedlo ve srovnání se směrnicí přísnější požadavky a přijalo limity pro koncentrace jiných těžkých kovů, syntetických organických sloučenin a mikrobiální kontaminace.“ (Hudcová et al. 2019).

Směrnice Rady 91/271/EHS přijatá dne 21. května 1991, ve znění směrnice Komise 98/15/ES, obsažená v rámcové směrnici o vodě, se týká sběru, čištění a vypouštění komunálních odpadních vod, jakož i čištění a vypouštění odpadních vod z určitých průmyslových odvětví. Tato směrnice také ukládá povinnost sledovat proces čištění odpadních vod a kvalitu získaného čistírenského kalu. Dále pak také zavádí požadavky na monitorování a předkládání zpráv členských zemí EU o činnostech v oblasti odstraňování kalů (Ciéslik et al. 2018).

„Další směrnici týkající se čistírenských kalů je směrnice Rady 1999/31/ES ze dne 26. dubna 1999 o skládkách odpadů (směrnice o skládkách odpadů), která ukládá členským státům EU povinnost omezit ukládání biologicky rozložitelného komunálního odpadu.“ (Ciéslik et al. 2018).

Počátkem prosince 2015 byly vydány nové podklady ke strategické koncepci oběhového hospodářství. V akčním plánu budoucího vývoje se problematiky čistírenských kalů dotýkají především body recyklace odpadní biomasy a získávání kritických materiálů. Dalšími významnými právními předpisy EU jsou například směrnice 99/31/ES o skládkách odpadů a 86/278/EHS o využití kalu v zemědělství (Inglezakis et al. 2014).

V USA jsou zavedeny Standardy pro používání nebo zneškodnění čistírenských kalů, které byly zavedeny v roce 1993. Pomocí těchto standardů jsou identifikovány parametry pro množství znečišťujících látek obsažených v čistírenských kalech a také jeho ošetření pro redukci patogenů a použití. Součástí standardů je také zavedení systému kontrol

technologie řízení a likvidace a také požadavky na monitorování, vedení záznamů a podávání zpráv (Christodoulou et al. 2016).

V Japonsku se minimalizace čistírenského kalu stala povinností vyplývající ze zákona o kanalizacích, který byl zaveden v 70. letech 20. století. V posledních třech desetiletích v důsledku zavedení tohoto zákona došlo k rozvoji tepelných metod jako spalování, zplyňování, tavení, sušení a karbonizace (Christodoulou et al. 2016).

Zákony upravující tepelné zpracování čistírenských kalů jsou zákon o nakládání s odpady a veřejné čištění (1970) pro zacházení se spalovacím popelem, zákon o předcházení znečištění životního prostředí (1965) a znečištění ovzduší, kontrolní zákon (1968) a jejich příslušné změny pro emise do ovzduší pro rok 2007. Zákonem o protipatřeních v oblasti kontaminace půdy (2001) jsou pak definovány limity pro znečišťující látky (Christodoulou et al. 2016).

Legislativa v Austrálii a na Novém Zélandě byla zaměřena převážně na aplikaci biosidů na půdu. Příslušné předpisy jsou ve skutečnosti validované stávajícími zákony o životním prostředí. V roce 2014 bylo nařízením provedeno osvobození zdrojů využití biosodilů z některých omezení, které se týkaly odpadu (Christodoulou et al. 2016).

V následujících kapitolách a podkapitolách této práce se jsme se zaměřili na produkci, materiálové a ekonomické toky v kalovém hospodářství v České republice i ve světě.

3.2 Materiálové a ekonomické toky v kalovém hospodářství v ČR

Kal z čistíren odpadních vod sestává z vedlejších produktů čištění odpadních vod. Jedná se o směs:

- vody;
- anorganických a organických materiálů odstraněných z odpadních vod pocházejících z různých zdrojů (domácí kanalizace, průmyslová odvětví);
- dešťové vody stékající ze silnic a jiných zpevněných ploch;
- fyzikálním zpracováním;
- biologickým zpracováním;
- chemickým zpracováním.

Kaly z čistíren odpadních vod jsou také označovány jako biosolidy. Různé agentury uváděly různé definice biosolidů. Biosolidy jsou organické látky bohaté na dusík, které jsou výsledkem čištění odpadních vod z domácností v čistírně. Některé považují biosolidy za stabilizované organické pevné látky odvozené z biologického procesu čištění odpadních vod, které lze bezpečně spravovat, aby mohly trvale využívat své živiny, a které se používají pro úpravu půdy, energii nebo jinou hodnotu (Lyčková et al. 2019).

V literatuře je komunální čistírenský kal definován jako čistírenský kal z procesu čištění komunálních odpadních vod. Vzhledem k obrovské produkci kalů z celého světa je nutné s tímto organickým odpadem nakládat správně. Dvěma hlavními strategiemi pro nakládání s komunálními kaly jsou opětovné použití, včetně zemědělství nebo úpravy krajiny, nebo konečné odstranění. Existuje mnoho strategií pro opětovné použití čistírenských kalů, ale také mnoho omezení pro použití dané metody řízení (Usman et al. 2012).

V odpadovém vodním hospodářství rozlišujeme následující druhy kalu:

Primární kal

Odděluje se od surové odpadní vody sedimentací v usazovacích nádržích (nebo také jiném separačním zařízení). Struktura primárního kalu je dána zejména charakterem přitékající odpadní vody a typem kanalizace, ovšem lze kal také ovlivnit chemickými úpravami (např. dávkování koagulantu), které jsou aplikovány před vniknutím odpadní vody do usazovacích nádrží. Jak bylo uvedeno, je složení primárního kalu značně variabilní. Obsah organických látek stanovených jako ztráta žíháním, se obvykle pohybuje v rozmezí 70 – 75 %. Tabulka 1 ukazuje orientační složení primárního kalu podle zastoupení jednotlivých druhů organických látek.

Tabulka 1 Obsah organických složek primárního kalu – zpracování dle Grobelak et al. 2019

Parametr	Obsah hmoty [%]
Tuky (extrahovatelné látky)	5,7-44,0
Celulóza, lignin, hemicelulózy	19,0-28,0
Humínové kyseliny	do 4,0
Ncelk.	2,0-4,5
Pcelk.	0,5-2,1
Fe	2,1-3,5
AL	1,3-2,5
Anorganická složka celkem	25,0-30,0

Aktivovaný kal

Tento kal se objevuje při biologickém stupni čištění. Zejména je tvořen nerozloženými zbytky organických látek a také odumřelou biomasou. V dosazovacích nádržích se vyčištěné vody oddělují od aktivovaného kalu. Určitý díl aktivovaného kalu se vrací zpět do biologického stupně čištění (tzv. vratný kal). Zůstatek kalu následně odchází do kalového hospodářství k dalšímu zpracování (tzv. přebytečný aktivovaný kal).

Chemický kal

V případě použití chemického přípravku pro odstranění toxických látek, vzniká tento kal jakožto vedlejší produkt. Ukázkou je chemické srážení fosforu síranem železitým nebo síranem železnatým. Chemický kal je v tomto případě formován sraženinou síranu fosforečného (Grobelak et al. 2019).

Technologická vybavenost kalového hospodářství čistíren závisí především na jejich kapacitě. Komplexnost kalového hospodářství jako je zahuštění, stabilizace, hygienizace, odvodnění je podmíněna zejména ekonomickou a technickou zdůvodnitelností velikosti technologie pro zpracování kalu. S velikostí čistíren roste také komplexnost. Rozdělujeme následující čistírny, dle ekvivalentních obyvatel (EO), které jsou považovány již za městské čistírny, nikoli domácí, na které není tato práce zaměřena:

Čistírny do 1 000 EO

Tyto čistírny jsou vesměs opatřeny jenom technologií gravitačního zahuštění a aerobní případně psychrofilní anaerobní (samozřejmě bez jímání a využití bioplynu) stabilizace kalu a uskladnění kalu. Přebytečný kal mívá obvykle obsah sušiny kolem 2–3 % A je v naprosté většině případů odvážen do ČOV vybavených technologií na zpracování kalu včetně jeho hygienizace. Prakticky jedinou variantou, se kterou jsme se setkali u čistíren této velikosti, je použití mobilního odvodnění surového kalu, s následujícím skladováním odvodněného kalu na kalovém poli a předáním kalu firmám, které se specializují na odpadové hospodářství.

Čistírny od 2000 do 3000 EO

V porovnání s přechovými kategoriemi čistíren, jsou tyto čistírny ve větší míře opatřeny stacionárními technologiemi zahušťování kalu. Stacionární odvodnění čistírenského kalu bývají se vzrůstající kapacitou stále častěji vybavené čistírny s kapacitou nad 3 000 EO.

Čistírny nad 6000 EO

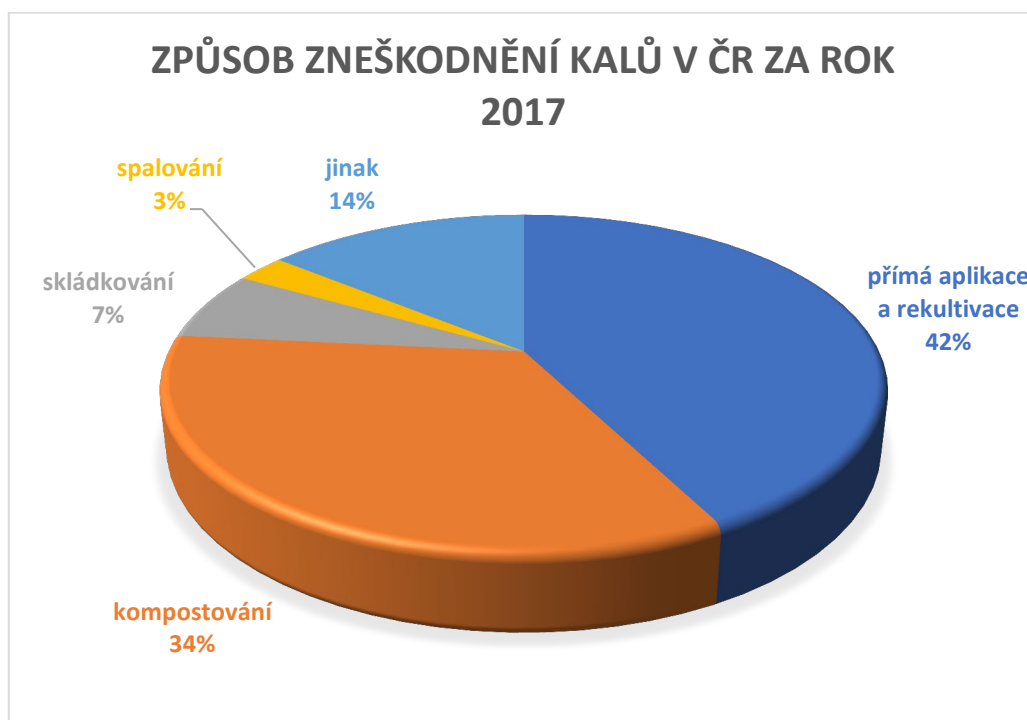
U těchto typů čistíren je vybavenost stacionárním zařízením na odvodnění kalu již téměř jistotou. V uvedených kategoriích čistíren se k hygienizaci používá pálené resp. chlorové vápno (Ministerstvo životního prostředí 2015).

3.3 Způsob nakládání s kaly

Komplexnost kalového hospodářství, jak bylo zmíněno v minulé kapitole, závisí na mnoho faktorech. Kal je vedlejší produkt – odpad – z procesu čištění odpadních vod. Kal je tudíž heterogenní biomasa, která obsahuje směs anorganických a organických sloučenin uhlíku, jako jsou složky dusíku a fosforu, těžké kovy a patogeny. Je z velké části recyklovatelný a jeho použití může být příležitostí. Samozřejmě je zde několik kritických aspektů. Čistírenský kal je komplexní směs převážně biomasy, ale také vody, solí, živin, kovů a dalších anorganických látek v závislosti na původu a procesu čištění odpadních vod. Jak již bylo řečeno, je produkce kalu přímo napojena na čištění odpadních vod. Jak primární, tak sekundární kal rychle podléhají hnilobným procesům. Obsahují bakterie, patogenní parazity a vykazují výrazné rysy ve formě odpudivého zápachu. Proto je důležité jak z estetického, epidemiologického a právního pohledu, vyžadovat jejich bezpečné odstranění. Možnosti zpracování kalu jsou výsledkem managementu:

- *fyzikálních vlastností* (vlhkost, náchylnost k dehydrataci, výhřevnost, spalné teplo);
- *chemických vlastností* (obsah těžkých kovů, dioxiny, furany) a *hygienických vlastností*;
- *ekonomických aspektů* – akceptovaná úroveň nákladů na zpracování a využití;
- *právních aspektů* (Ostojski & Nykiel 2018).

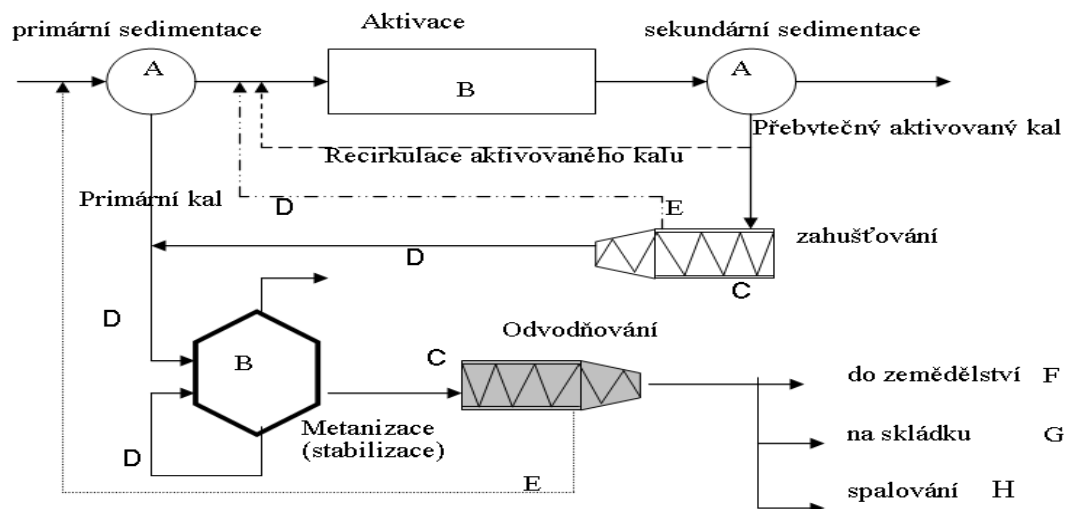
Graf 1 informuje o způsobu nakládání kalů v České republice za rok 2017. Jak je vidět, nejméně využívaným způsobem je spalování s pouhými 3 %. Naopak nejvyšší zastoupení při ostraňování kalů za rok 2017 je při přímé aplikaci a rekultivaci.



Graf 1 Způsob nakládání s využitím kalů v ČR za rok 2017 – zpracování dle Havlínek 2018

Zpracování kalů je ovlivněno místními podmínkami daných lokalit, vlastnostech kalů (fyzikální, chemické, biologické) a na možnostech využití kalů. V současné době přicházejí v úvahu tři způsoby konečného zpracování kalů:

- využití v zemědělství a na rekultivace (po předchozí stabilizaci);
- termické zpracování (různé způsoby spalování – samostatně, v cementárně, pyrolýza);
- uložení na skládku (Dohányos 2006).



Obrázek 1 Charakteristika odpadového hospodářství ČOV – zpracování dle Wzorek 2012

Dodnes se používá mnoho postupů při nakládání s čistírenskými kaly, včetně ukládání kalů do oceánů. Tyto metody však mají značné nevýhody. Na ochranu mořského prostředí bylo v roce 1996 podle Londýnského úmluvního protokolu zakázáno skládkování na moři. Přítomnost těžkých kovů, stopových prvků, patogenů a organických znečišťujících látek omezuje použití čistírenských kalů jako hnojiv v zemědělských systémech. Podobně je skládkování omezeno z důvodu nových právních předpisů, omezených zdrojů půdy a potenciálních environmentálních rizik. V posledních letech bylo vyvinuto značné úsilí o překonání emisí znečišťujících látek a prozkoumání nových zdrojů čisté energie, která nahradí fosilní paliva se srovnatelnými hodnotami vytápění. Na hranici nových obnovitelných zdrojů energie se objevily splaškové kaly s vysokou organickou hmotou pocházející z městských nebo průmyslových čistíren odpadních vod. S celosvětovým úsilím, včetně závazků vyplývajících ze směrnice Evropské unie (EU) a veřejných zájmů o splaškové kaly, jsou obvyklé způsoby odstranění na celém světě výrazně omezeny nebo zakázány (Wzorek 2012).

Přestože existují různé typy možností čištění kalů z čistíren odpadních vod, je praktický provoz stále neuspokojivý a je omezen nezralým vývojem technologií, vysokými investicemi a neúplnými příslušnými právními předpisy. Pokud by se splaškové kaly vypouštěly do životního prostředí přímo bez úplného čištění, mělo by to za následek vážné sekundární znečištění v důsledku složení těžkých kovů, toxických znečišťujících látek a patogenů. Proto je nezbytné a významné zkoumat využití neškodné likvidace a recyklace odpadních kalů, zejména těch, které jsou v souladu s požadavkem udržitelného rozvoje (Liu 2019).

V následujících podkapitolách si přiblížíme vlastní zpracování a využití čistírenských kalů, jak v zemědělství, tak i při termickém zpracování, kde se jako vedlejší produkt objevuje Biochar. Zaměříme se i na zplyňování kalu a hydrotermální karbonizaci.

3.3.1 Využití v zemědělství

Kal obsahuje živiny, jako je dusík a fosfor, a cenný organický uhlík, který je užitečný, když je půda vyčerpaná nebo má tendenci erodovat. Organické látky a živiny jsou dva hlavní důvody, proč je tento způsob využití čistírenských kalů vhodný. Odhaduje se, že téměř 40 % kalů vyprodukovaných v EU se využívá pro zemědělské účely a přibližně 12 % se používá při kompostování, kdy se následný produkt s největší pravděpodobností také aplikuje na půdu (v lesích, na zahradách atd.). Použití čistírenských kalů v zemědělství se mezi zeměmi Evropské unie velmi liší. V některých zemích (Dánsko, Irsko, Francie, Španělsko a Spojené království) se více než polovina veškeré produkce kalů používá v zemědělství. Na druhé straně se v některých zemích (Malta, Nizozemsko, Slovinsko a Slovensko) nerecykluje žádný kal s následným využitím v zemědělství. Ve čtyřech dalších státech (Estonsko, Finsko, Maďarsko a Rumunsko) je toto množství pod 10 % celkové produkce kalu (Ivanová 2018). Blíže si uvedeme v podkapitole č. 3.4 s názvem Produkce čistírenských kalů v ČR i ve světě.

Existuje mnoho strategií pro opětovné použití čistírenských kalů, ale také mnoho omezení pro použití dané metody. Možnou alternativou je příprava čistírenského kalu pro opětovné použití, definovaná jako zpracování kalu. Pokud není možné použít čistírenský kal v regeneračních procesech, měl by být nakonec neutralizován. Nejdůležitějším pojmem spojeným s přeměnou čistírenských kalů je regenerace, tj. recyklace nebo regenerace organických látek (Grobelač et al. 2019).

„Surový kal obsahuje okolo 70 % organických látek v sušině a vzhledem k možné přítomnosti patogenních mikroorganismů je dle zákona o odpadech klasifikován jako nebezpečný odpad se všemi důsledky z toho plynoucími.“ (Wzorek 2012).

Jednou z možností využití čistírenských kalů je jeho sušení. To je z pohledu energetického využití a také z hlediska požadavků jiných technologií jedním z nutných kroků předúpravy (Werkle & Dudziak 2019).

Ačkoli se odpadová politika EU snaží ukládání odpadů potlačit a také zabránit jejich vzniku, produkci kalů nelze úplně zabránit. Možnosti recyklace a destrukční metody zahrnují také použití na půdu ve formě organického hnojiva (Ivanová et al. 2018). Vzhledem k vysokému obsahu fosforu v kalech je jejich využití jako organického hnojiva velmi účelné, a to především kvůli skutečnosti, že dochází ke zvyšování spotřeby fosforu, jeho omezeným zásobám a růstu cen (Chanaka 2019).

Kvůli vysokému množství těžkých kovů a také problematických organických látek je do značné míry komplikována přímá aplikace do zemědělské půdy. Alternativním způsobem využití je pyrolýza zaměřená na výrobu biocharu. Jeho hlavními přednostmi je snižování průniku biogenních prvků hnojiv do podzemních vod a také zlepšení zadržování vody v půdě (Pohořelý et al. 2017).

Možnost využití odpadních kalů je taktéž prostřednictvím fytořemediace. Fytořemediace má oproti klasickým technologickým přístupům řadu výhod. Zpracování

spočívá ve využití kořenových systémů rákosových prostorů s vertikálním průtokem (Najman et al. 2011).

„Schopnost mokřadních porostů vegetovat a degradovat živinné mikro a makro prvky půdních substrátů včetně obsažených kontaminantů závisí na možnostech růstu a tvorby kořenového systému, který svou stavbou (duté kořeny umožňující vedení vzdušného kyslíku směrem do substrátu) a četností/větvením (vysoký celkový specifický povrch kořenové zóny) umožňují vytvářet příznivé existenční podmínky pro konsorcia mikroorganismů vegetujících v symbióze a primárně degradujících krystalické formy látek potřebných pro výměnu mezi rostlinou (exsudáty) a bezprostředním okolím kořenů v rhizosféře.“ (Najman et al. 2011).

„Jednou z účinných a zároveň levných cest eliminace mikropolutantů, která je šetrná k životnímu prostředí, může být vermikompostování.“ (Hanč & Švehla 2019). Vermikompostování je proces přeměny organických materiálů vyživající interakce mezi činností žížal a mikroorganismů. Dalším rozdílem oproti klasickému kompostování je i to, že vermikompostování nezahrnuje termofilní fázi rozkladu, a proto je tato technologie šetrná k životnímu prostředí. Při vermikompostování lze využít několik technologických postupů v závislosti na typu a množství odpadních vod.

Čištění odpadních vod může být také provedeno pomocí vermifiltrace. Jedná se o čištění pomocí žížal, které je používáno pro čištění odpadních vod specifického složení, jako například odpadní voda z mléčného průmyslu nebo z lihovaru. Vermifiltrační systémy s vysokou účinností odstraňují z odpadních vod organické látky, avšak účinnost odstraňování mikropolutantů není doposud podrobněji prozkoumána (Hanč & Švehla 2019). Dalšími způsoby hygienizaci kalu se budeme podrobněji věnovat v podkapitole č. 3.5 s názvem Současný přehled hygienizace čistírenských kalů.

V rámci oběhového hospodářství je čistírenský kal považován za vhodný pro recyklaci, což zvrátí tradiční názor, že může být určen pouze k uložení na skládku. První alternativou je její využití na zemědělské půdě. Jako příklad lze uvést, že podle španělských právních předpisů o odpadech a kontaminovaných půdách se splaškové kaly, které jsou zpracovávány v samotném zařízení a aplikovány na půdu, považovány za „vedlejší produkt“, nikoli za „odpad“. Obsah pevného kalu z čistíren odpadních vod (ČOV) se pohybuje v rozmezí 0,2 až 12 % hmotnosti, skládající se převážně z rozkladu organických látek, což z něj činí důležitý zdroj živin pro zemědělské půdy. Množství a kvalita kalu se mění v závislosti na jeho původu a stáří, dále na podmínkách zpracování (pH, teplota, retenční doba, mikrobiologická konkurence) a skládkování (Najman et al. 2011).

Čistírny odpadních vod a chovy hospodářských zvířat produkují různé splaškové kaly nebo zvířecí kaly a hnojiva. Všechny jsou bohaté na živiny a částečně obsahují také stopy těžkých kovů nebo nebezpečných organických látek. V Německu je cca 20-25 % splaškových kalů recyklováno a použito jako hnojiva. Zbytek je kompostován (2–3 %), spálen (asi 10 %) nebo uložen na skládkách (cca 60-65 %). Jako hnojiva se používají živočišné odpady a odpadní vody na asi 70 různých typů půd, které se liší chemií povrchu, mineralogií, organickým složením a strukturou. Potravinářské nebo průmyslové plodiny, zelenina, trávy nebo jiné pícniny, keře a stromy vykazují větší plodnost (Benckier & Simermata 1994).

Používání čistírenských kalů jako hnojiv je běžná zemědělská praxe zaměřená na zásobování hodnotných živin (např. dusíku-N a fosforu-P) a také organických látek, které se dostávají do zemědělské půdy, což na druhé straně umožňuje rekultivace vedlejšího

produktu z čistíren odpadních vod. Ukázalo se, že aplikace čistírenských kalů na zemědělskou půdu zvyšuje její fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti (a tím i kvalitu půdy), přičemž rostlinám poskytuje základní živiny. Mikrobiální parametry půdy, které poskytují informace o aktivitě, biomase a rozmanitosti půdních mikrobiálních komunit se často používají jako biologické ukazatele dopadu poruch zemědělské půdy (např. zemědělské postupy, kontaminace) (Pohořelý 2012).

Rozšíření takto upraveného kalu na půdy se stává značně populární, zejména v zemědělských oblastech. Uvolňování živin s kalem je pomalejší než u chemických hnojiv, což umožňuje, aby byla živina dostupná vždy, kdy to plodina potřebuje. Splaškový kal vytváří vynikající zásobu živin půdy, protože humusový materiál poskytuje dobrou matici pro růst kořenů, zatímco uvolňování živin je ve správné kombinaci optimálního růstu rostlin. Rozmetání kalů do půdy vyžaduje pečlivou úpravu. Půdní mikroby následně pomohou při další stabilizaci organických látek. Jeho opakované použití možné (Pohořelý 2012).

3.3.2 Termické zpracování kalů

V současné době je pozorováno narůstající množství problémů spojených s likvidací čistírenských kalů. Tepelná přeměna čistírenských kalů (spalování, spoluspalování, zplyňování a pyrolýza) se jeví jako nejslibnější alternativa pro její správu. Z těchto způsobů je nejvýhodnější zplyňování (Werle & Dudziak 2019). Dalším způsobem využití čistírenských kalů je výroba pelet. Obsah organických sloučenin v čistírenských kalech umožňuje jejich použití v procesech výroby energie. Vliv obsahu organických sloučenin na výhřevnost kalů z čistíren odpadních vod je v literatuře široce diskutován. Korelací lze zjistit změnu výhřevnosti odpadních vod v závislosti na stupni kvašení a obsahu vody. Lze definovat několik rozsahů výhřevných hodnot pro různé typy kalů z čistíren: u surového kalu je výhřevná hodnota 16–20 MJ/kg/dm (suchá hmota) a u fermentovaného kalu klesá na 10–15 MJ/kg/dm a v případě velmi dobře provedeného kvašení dokonce na 6,3–10,5 MJ/kg/dm. Splaškový kal po mechanické dehydrataci má mastnou a polotekutou konzistenci, což ztěžuje mechanické operace. Proto se navrhuje používat je společně s jiným odpadem a podrobit ho procesu peletizace, aby se dosáhly odpovídající vlastnosti umožňující jeho snadný transport a dávkování v tepelných procesech (Yilmaz et al. 2018).

Tepelné zpracování umožňuje extrakci energie z čistírenských kalů a také redukcí objemu kalů při ničení patogenů. Spalování a zplyňování způsobují těkavost těžkých kovů (v důsledku provozu nad 800 °C), emitují velká množství kyselých plynů (SO_x a NO_x) a mají problémy s odstraňováním popela. Naopak poměrně nízké teploty (tj. 500–700 °C) používané při pyrolýze splaškových kalů zabráňují těkavosti těžkých kovů, zatímco organickou frakci splaškových kalů přeměňují na potenciální zdroje paliva, jmenovitě dehet (také označované jako bio-olej nebo pyrolytický olej), nekondenzovatelný plyn (označovaný také jako plyn pyrolýzy) a uhlí. V důsledku toho byla pyrolýza označena jako alternativní ekologická technologie pro valorizaci splaškových kalů (Chanaka et al. 2019).

V následujících bodech si dále upřesníme jednotlivé druhy termálního zpracování kalu, kde si je definujeme a podrobněji přiblížíme.

3.3.2.1 Spalování kalu

Spalování čistírenských kalů stanovuje Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a taktéž Zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší.

Hlavní spalitelnou složkou je organická hmota a následující důležité složky, kterými jsou obsah sušiny a obsah organické hmoty, dále teplo, vlhkost (pokud je v kalu přítomna ve velkém množství voda, dochází při spalování k jejímu odpařování a tím se spotřebovává velké množství vzniklé tepelné energie) a výživná hodnota. Pokud má kal správný poměr spalitelných složek a je v dostatečném objemu, lze jej spalovat samostatně. Pokud je množství nedostatečné je nutno přidat tzv. přídatné palivo s dostatečnou výhřevností. Přídatné palivo může být například papír, plynná paliva, topné oleje, hadry nebo dřevo (Bagárová 2002).

Vlastní energetická bilance spalování čistírenských kalů je založena na dané použité technologii, a hlavně na celkovém obsahu organické hmoty. Mezi hlavní způsoby spalování čistírenských kalů patří technologie spalování založené na spalovacích pecích, a to jak rotační etážové topeniště, fluidní topeniště tak i rotační topeniště, ale v současné době je známa i technologie pro využití nevyhnilých kalů, jedná se o přímé spalování v parním kotli. Základem tohoto procesu je dosažení při spalovací teplotě 850 °C autarkního spalování. Tato metoda je velmi úsporná na zastavění ploch (Bagárová 2002).

Pokud se budeme dále věnovat hlavním technologiím na spalování čistírenských kalů, měli bychom si je krátce definovat:

- *Rotační topeniště:* především používané pro spalování průmyslových kalů. Tato technologie je postavena na principu vodorovného uložení roštů s otáčivým bubnem, což zabezpečuje dobré podmínky pro mísení a přístup spalovacího vzduchu. Na výstupu je umístěna spalovací komora, která zabezpečuje spalování případných zbytků nebo těkavých složek kalu;
- *Rotační etážové topeniště:* Je postaveno na několika rotačních topeništích ve vertikálním směru, kde kal prochází seshora dolů a je v tomto případě díky šroubovici, která kal přivádí zajištěna dlouhá doba zdržení;
- *Fluidní topeniště:* Tato technologie vyžaduje velmi dobře vysušený kal, aby bylo možno jej pak rozprášit do topeniště pomocí rozmetacího zařízení. Jedná se o vertikální válcový objekt, u kterého je na jeho dně instalován rošt buď keramický, nebo tryskový a na tomto roštu je pak následně umístěna určitá vrstva písku, která je spalovacím vzduchem vháněna do vzduchu a nad rostem se tímto mechanismem vytvoří vířivý mrak, ve kterém pak následně probíhá vlastní spalování (Moučka 2008).

3.3.2.2 Spolu spalování čistírenských kalů

Tato metoda spalování čistírenských kalů je jak finančně, tak i ekologicky výhodná. Při tomto typu spalování dochází v elektrárnách anebo v teplárnách, kde je kal mísen s černým nebo hnědým uhlím. Kal v tomto případě tvoří zhruba 5 % z celkového množství spalovaného uhlí. Při této technologii je teplota a doba zdržení plynu v topeništi dostatečně dlouhá a výsledkem je bezmála úplná tepelná degradace čistírenského kalu. Přídavkem kalů k hnědému nebo černému uhlí se nesmí snížit teplota tavení popela a je možno spalovat kaly odvodněné na 25 – 30 % sušiny. Celkové náklady na odstranění zbytků jsou minimální (Šťasta 2009).

Spoluspalování kalů může probíhat i ve spalovnách tuhého komunálního odpadu a tento proces je podobný s procesem spalování v elektrárnách i teplárnách. V tomto případě se přidává vysušený kal s obsahem sušiny 55 – 65 %. Nižší obsah sušiny může zapříčinit vznik různých problémů v procesu hoření (Šťasta 2009).

3.3.2.3 Pyrolýza

Pyrolýza je obecně považována za atraktivní termochemické zpracování pro splaškové kaly, protože umožňuje dosáhnout drastického snížení objemu v teplotním rozmezí 350 – 700 °C, množství pevného zbytku podobného jako spalovací popel a stabilizace většiny sloučenin těžkých kovů. Flexibilita pyrolytického reaktoru umožňuje nezávislou likvidaci splaškových kalů v místní čistírně odpadních vod, čímž se zabrání dálkové přepravě. V Číně bylo zahájeno několik demonstračních projektů pyrolýzy splaškových kalů, ale likvidace produkované pyrolytické kapaliny je vzhledem ke složitému složení stále otevřeným problémem (Zaker et al. 2019).

Pro pyrolýzu splaškových kalů se používá mnoho druhů technologií, které jsou založeny na různých způsobech přenosu tepla do částic splaškových kalů, které zahrnují přenos tepla přes stěny reaktoru, výměnu tepla mezi plynovým tepelným nosičem a částicemi a zahřívání částic pevným tepelným nosičem. První typ přenosu tepla je realizován v reaktorech, jako jsou rotační válcové reaktory, šroubové reaktory, reaktory s pevným ložem atd. Hlavními výhodami reaktorů tohoto typu jsou spolehlivost a stabilita při provozu, jakož i dobrá reprodukovatelnost výsledků (Garasimov et al. 2019).

Pyrolýza je termický proces, při kterém dochází ke spalování kalů za nepřístupu kyslíku. Pyrolýzu můžeme rozdělit do tří skupin podle teplotních stupňů spalování na nízkoteplotní pyrolýzu do 500 °C, středně teplotní pyrolýzu s teplotami v rozmezí od 500 - 800 °C a vysokoteplotní pyrolýzu s teplotami nad 800 °C. Při spalování čistírenských kalů se stává produktem vlastní pyrolýzy kapalný odpad, který má vlastnosti podobné lehkým topným olejům anebo naftě, dále tuhý zbytek a pyrolýzní plyn, ale poměr produkovaných látek vždy záleží na dané teplotě, procesu a složení biomasy. Při spalovací teplotě do 500 °C vznikají kyslíkaté sloučeniny, dehtové uhlovodíky vznikají při teplotách do 850 °C a při teplotách v rozmezí od 850 °C do 1000 °C vznikají terciální dehty neboli aromatické dehty. Tudíž platí, že vyšší teplota procesu pyrolýzy podporuje produkci plyných produktů a zároveň snížení vzniku pyrolýzního koksu. Mezi hlavní plynné složky patří amoniak, vodík, oxid uhelnatý i uhlíčitý a dusík. Vyprodukovaný koks má zásaditou povahu s obsahem 50 % popela i více (Garasimov et al. 2019).

Jako nejefektivnější transformace kalu na hnojivo se jeví proces pomalé pyrolýzy, který má výsledek žádaného materiálu, biocharu a uhlíkatých zbytků (Biocharem se budeme detailněji zabývat v podkapitole 3.3.2.4). Do reaktoru je dáván úplně nebo částečně vysušený kal, který je zahříván a tím rozkládán na jednodušší molekuly plynu, biochar a nebo oleje. Podle rychlosti ohřevu a teploty rozeznáváme dva druhy pyrolýzy. Pomalou a rychlou.

- *Pomalá pyrolýza:* dochází k pomalému nárůstu teploty do finální teploty mezi 500 - 800 °C, kdy vzniká 35 - 55 % hm. biocharu, 20 – 25 % hm. biooleje, 25 – 35 % hm. plynu. Pokud z čistírenských kalů se jedná o výrobu hnojiva, je proces pyrolýzy nastaven tak, aby byla produkce biocharu nejvyšší;

- *Rychlá pyrolýza*: je velmi rychlý vzestup teploty a je charakterizována krátkou dobou zdržení v reaktoru s teplotou okolo 1000 °C. Výsledek této pyrolýzy je nižší podíl biocharu 15 - 25 % a vyšší obsah pyrolytických olejů 60 – 70 % celkové hmotnosti a plyn se pohybuje v rozmezí 10 - 20 % hmotnosti. Důležité je, aby produkovaný plyn měl co možná nejmenší obsah vody, vstupní biomasa by měla být předsušená s vlhkostí maximálně do 10 %, čímž zabezpečíme snadný i rychlý průběh procesu a lehkou separaci pevných částic (Garasimov et al. 2019).

3.3.2.4 Biochar

V rámci předchozích podkapitol, byl několikrát zmiňovaný produkt pyrolýzy biochar. Biochar je zhutnělá biomasa získaná rozkladem biomasy při tepelném rozkladu při teplotě 300 – 600 °C a za minimálního nebo žádného přístupu vzduchu. Biochar si uchovává stejný obsah živin především alkalických kovů a fosforu jako původní biomasa, proto se tento produkt nepoužívá jako palivo, ale jako hnojivo s aplikací na půdu (Hartih 2017).

Biochar je jemnozrnný materiál, který je podobný dřevěnému uhlí, ale vzniká pyrolýzou, v průběhu pyrolýzy se mění na struktury, které jsou velmi odolné mikrobiálnímu rozkladu, a je stabilnější. Jeho rozklad je zhruba 100x pomalejší než u ostatních forem půdního uhlíku. Při výrobě biocharu se uvolňují energeticky bohaté látky, které se velmi snadno dají využít (Kos 2016).

Podle struktury a limitních hodnot má biochar předepsané minimální hodnoty, které je nutno dodržet. Obsah uhlíku má být větší než 50 % sušiny původní biomasy. Materiály s vysokým podílem minerálních látek nesmějí být považovány za biochar, ale jako pyrolýzní popel s obsahem biocharu. Toto se bohužel týká i čistírenských kalů, jelikož anaerobně stabilizovaný kal má obsah téměř 50 % minerálních látek v sušině. Podle vyhlášky č. 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě jsou stanoveny limitní hodnoty vybraných látek pro Pb 200g/t, Cd 5 g/t, Cu 500 g/t, Ni 100 g/t, Hg 4 g/t, Zn 2500 g/t, Cr 200 g/t, As 30 g/t, AOX 500 g/t, PCB 0,6 g/t, PAU 10 g/t. Při zpracování biocharu se výrobci snaží snižovat hodnoty těchto látek a v případě například Biocharu basic je Zn 400g/t což je 6x méně než limitní hodnota vydaná vyhláškou a v případě AOX, PCB a PAU se vůbec nevyskytují (Hartih 2017).

3.3.3 Mikrovlnná pyrolýza

Mikrovlnná pyrolýza je proces rychlého ohřevu a je energeticky efektivní. Mikrovlny jsou vypouštěny do prostoru vlastního reaktoru, které se pak následně odráží od stěn a vytváří mikrovlnné pole. Při následujícím kontaktu s absorpčním materiálem, dojde k jejich pohlcování a následném uvolňování tepla. Mikrovlny produkuje magnetometr. Pokud se v reaktoru nenachází materiál, který je schopný absorpce, mikrovlnné vlny se odrazí zpět do magnetronu a dojde ke snížení jeho životnosti. Účinnost zařízení při přeměně elektrické energie na mikrovlny je podle dostupných materiálů maximálně 70 % (Hlavínek 2015).

Před vstupem biomasy je nutné její důsledné vysušení na hodnotu vlhkosti maximálně 10 % a její mletí nebo nadrcení před promícháním s procesními přísady vhodnými k této technologii a následně jsou vylisovány pelety, které se zpracovávají v reaktoru. Proces rozkladu probíhá za mírných podmínek s dobou zdržení přibližně 1 hodinu a teplotami mezi

300 – 350 °C. U některých materiálů však postačí zdržení jen 10 minut. V průběhu procesu jsou jako pro lepší absorpci mikrovlnného záření přidávány katalyzátory, díky kterým se uvnitř materiálu dosáhne teplota, až 1000 °C. Při tomto procesu uvnitř reaktoru zůstane pevný zbytek, který je cenným produktem a je vysoce výhřevný (Hlavínek 2015).

3.3.4 Hydrotermální karbonizace

Hydrotermální karbonizace, známá jako exotermicky termochemický proces, je považována za přeměnu splaškových kalů na uhlíkaté produkty zvané hydrouhel za typické teploty kolem 180–250 °C za autogenně nasycených tlaků po dobu několika hodin, spolu s vedlejšími produkty včetně velkého množství kapaliny fáze (procesní voda) a malým množstvím plynu (hlavně CO₂). Tento jev byl nejprve představen Bergiusem, který za tento objev získal Nobelovu cenu. Vítězem se stal v roce 1931 pro vynález a vývoj vysokotlakých chemických metod, s cílem pochopit mechanismus přírodního prouhelnění podle hydrotermální transformace celulózy na uhelné materiály v laboratoři. Tento objev učinil již v roce 1913 (Wang et al. 2019).

3.3.5 Zplyňování čistírenských kalů

Proces zplyňování je tepelně – chemický proces, který s využitím získaného tepla převádí paliva obsahující plyn a uhlík. Zplyňování je komplexní proces, kde probíhá celá řada reakcí. Základem jsou čtyři pochody a to jsou: *sušení*, *pyrolýza*, *redukce*, *oxidace*. Jediná oxidace je proces exotermní, sušení, pyrolýza a redukce je proces endotermní. Plyn vznikající při spalování se nazývá syntézní plyn neboli syngas. Skládá se z vodíku, metanu a oxidu uhelnatého. Zplyňování umožňuje čisté spalování paliva, které může být použito jako náhrada nejen za zemní plyn ale také za topný olej nebo propan. Výhřevnost plynu je uváděna v rozmezí 2,5 – 8 MJ/m³ a výsledný odpad, který zůstane po zplyňování lze využít ve stavebnictví (Hartih 2017).

Mezi výhody zplyňování je vhodné uvést zejména nižší provozní náklady, převedení tuhého paliva na plynné, snadnější odstraňování škodlivin v plynné fázi, lepší regulace při spalování, snížení produkce CO₂ a SO₂ a dále dusíkatých sloučenin a dosažení větší konverze paliva. Nevýhodou však zůstává čištění syntetického plynu, především od dehtu.

Pokud se zaměříme detailněji na složení čistírenských kalů, zjistíme, že v určitém procentuálním nebo reziduálním zastoupení se v kalech vyskytují léčivé přípravky a látky denní potřeby. Proto se těmito látkám a léčivům budeme věnovat v kapitole č. 3.6, kde si přesněji stanovíme, co jsou tyto látky, jaké mají účinky nejen na lidský organismus, ale i na životní prostředí a upřesníme si jejich produkci v České republice. Toto zjištění pak budeme porovnávat v praktické části se zjištěnými hodnotami v čistírenských kalech (Hartih 2017).

3.4 Produkce čistírenských kalů v ČR i ve světě

V současné době je správa čistírenských kalů obrovskou výzvou v oblasti environmentálního inženýrství. Nová efektivní řešení čištění odpadních vod vedla ke zlepšení kvality konečného odpadu, ale výrazně zvýšila objem produkovaného čistírenského kalu, který se každým rokem zvyšuje. Jedná se tedy o rozpor mezi dvěma hledisky ohledně recyklace těchto „odpadů“. Dehydratovaný splaškový kal je primárně považován za rezervu živin a organických látek, které lze použít jako hnojivo v zemědělství nebo se využívá při sanaci kontaminovaných míst a utváření antroposolů. Na druhé straně je recyklovaný odpadní kal považován za potenciální zdroj kontaminace půdy organickými a anorganickými polutanty a patogeny. Jedná se o potenciálně toxické prvky (jako je Zn, Cu, Cd, Pb, Ag atd.), polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), polychlorobifenyly (PCB), biocidy a fytofarmaka, léčiva, výrobky pro osobní péči (PPCP) a jejich zbytky, syntetické hormony, mikroplasty, konečné produkty nanotechnologického životního cyklu a mikroorganismy, jako je *Escherichia coli* O157: H7 nebo *Salmonella typhimurium* (Rorat et al. 2019).

Při studiu literatury a odborných článků jsme se zabírali taktéž produkcí splaškových kalů v tis. t za každý evropský stát. Fanga et al. (2019) ve své práci uvádí, že v roce 2008 vyprodukovalo největší množství splaškových kalů Německo (2052,60 tis. t), naopak nejméně vyprodukovala Malta (0,10 tis. t). Trend největšího vyprodukovaného množství v rámci Evropy, Německo vykazovalo až do roku 2015 (1803,09 tis. t). Největší množství čistírenských kalů vyprodukovalo Německo v roce 2008 (viz výše) a nejméně v roce 2016 (1794,44 tis. t). Stejně jako Německo, i Malta si udržela trend nejmenšího vyprodukovaného množství splaškových kalů až do roku 2015, kdy největší množství vyprodukovala v letech 2016 a 2017 (9,50 tis. t). Nejmenší množství bylo vyprodukováno v roce 2008 (viz výše). V roce 2015 převzalo pomyslnou „první příčku“ Turecko (299295,8 tis. t). Toto množství je vyšší, než je celkové množství vyprodukovaného splaškového kalu všech evropských zemí za celé sledované období. Předchozí i následující období vyprodukovaného množství splaškových kalů v Turecku nebylo možné sledovat. V roce 2017 vyprodukovala největší množství Francie (1174,00 tis. t) a nejmenší množství vyprodukovalo Lucembursko (8,62 tis. t).

Dále se v práci udává, že do konce roku 2010 dosáhla produkce čistírenských kalů v Evropě více než 10,0 milionu tun/rok (suchá pevná látka) a odhaduje, že v roce 2020 dosáhne 13,0 milionu tun/rok. Podobný trend byl zaznamenán v Severní Americe, kdy produkce čistírenských kalů ve Spojených státech, vzrostla z 6,90 na 8,00 milionu tun/rok od roku 2005 do roku 2015 a Kanada produkuje zhruba 4,00 milionu tun/rok. Přibližně 3300 stávajících ČOV v Číně vyprodukovalo v roce 2013 více než 35 milionů tun suchého kalu. Odhaduje se, že produkce kalu v Číně dosáhne v roce 2020 cca 60 milionů tun/rok kvůli přísnějším normám vypouštění a více nově vybudovaným čistírnám odpadních vod (Fang et al. 2019).

V zemích EU se používá celá řada technologií úpravy kalu a mezi členskými státy jsou pozorovány výrazné rozdíly. Anaerobní a aerobní digesce se zdají být nejoblíbenějšími stabilizačními metodami, které se používají ve 24 z 20 zemí, kde je tato metoda zavedena. Mechanické odvodňování kalů je upřednostňováno ve srovnání s použitím sušáren,

zatímco termální sušení se používá hlavně v zemích EU-15 (členské státy před květnem 2004), zejména v Německu, Itálii, Francii a Velké Británii. Pokud jde o konečné odstraňování kalů, zdá se, že opětovné použití kalů (včetně přímého zemědělského použití a kompostování) je převládající volbou pro správu kalů v EU-15 (53 % vyprodukovaného kalu), po spalování (21 % vyprodukovaného kalu). Na druhé straně nejběžnějším způsobem odstraňování v zemích EU-12 (členské státy, které přistoupily k EU v roce 2004 a později), je stále skládkování. Vzhledem k povinnostem stanoveným směrnicí 91/271/ES se v následujících letech v zemích EU-12 očekává dočasné zvýšení množství kalů, které se ukládají na skládky (Pérez et al. 2006).

Anaerobní digesce (AD) se používá ke stabilizaci čistírenských kalů (SS) produkovaných čistírnami odpadních vod (ČOV) a nakonec k odstranění patogenů po více než století. V současné době je většina anaerobních digestí provozována v mezofilních podmínkách. Hygienizační účinek, eliminace patogenů, dosažený za mezofilních podmínek, je však uváděn jako nízký nebo neexistující. Potřeba zlepšit proveditelnost procesu zvýšením výtěžku bioplynu, snížením nákladů na likvidaci kalu a dosažením vyšší hygieny zvýšila zájem o termofilní podmínky (Astals et al. 2012).

Hygienizace kalu je kritickým problémem stabilizace kalu, (hygienizaci kalů se budeme věnovat v následující podkapitole) zejména pro opětovné použití v zemědělství. Přísné kvalitativní limity jsou předepsány právními předpisy USA, které vyžadují biologické pevné látky třídy A pro neomezené opětovné použití v zemědělství. Podobně je politika EU zaměřena na podporu účinných hygienických strategií a spolehlivých parametrů pro jejich hodnocení. Je třeba poznamenat, že detekce všech patogenů potenciálně přítomných v kalu není proveditelná kvůli jejich široké rozmanitosti a nedostatku jednoduchých a rychlých specifických identifikačních technik. Mikrobiální ukazatele, jako jsou nepatogenní mikroorganismy, které se vždy vyskytují ve stolici, se obvykle snadno kultivují a často korelovaly s obsahem patogenů, se používají ke sledování hygienických výkonů a mikrobiologické kvality finálních produktů. Obvyklé bakteriální ukazatele (*E. Coli*) a enterokoky nemohou účinně napodobovat osud široké škály patogenů, potenciálně přítomných v kalu a charakterizovaných různými odpory vůči procesům léčby. V důsledku toho je podle národních a mezinárodních normativů pro opětovné použití kalů v zemědělství často a nákladně hodnoceno snížení rezistentních patogenů (např. *Salmonella*, enteroviry a helminti) při úpravě kalů. K překonání tohoto limitu byly navrženy alternativní mikrobiální ukazatele: jako lepší ukazatele osudu virů v procesech zpracování kalu ve srovnání s bakteriálními indikátory byly navrženy zejména somatické kolifágy (SOMCPH). (Tomei et al. 2016).

3.5 Současný přehled hygienizace čistírenských kalů

Počátky hygienizace kalů se objevují již ve směrnici z roku 1986 o používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství (278/86/EHS). Tato směrnice je stále funkční, ale hygienická kvalita kalů ji nezohledňuje. Od té doby byly vytvořeny dva pracovní dokumenty o kalech, které s ohledem na mikrobiální kvalitu kalu naznačují možné limity a specifické požadavky na zpracování. Třetí návrh pracovního dokumentu o kalech (CEE 2000) stanoví, že kaly, které mají být používány bez omezení, by měly podléhat hygienickému procesu pokročilým zpracováním. Zpracovaný kal nesmí obsahovat salmonelu v 50 g (vlhká hmotnost) a úpravou musí být dosaženo alespoň snížení *Escherichia coli* (*E. Coli*). Analýza a monitorování všech patogenů potenciálně přítomných v kalu není proveditelná pro jejich velkou rozmanitost, pro jejich špatnou kultivovatelnost a pro neexistenci jednoduché a rychlé specifické identifikační techniky pro jejich detekci. Jedná se o konsolidovaný přístup k hodnocení hygienických výkonů a mikrobiologické kvality produktů pro sledování jejich osudu (Ohoro et al. 2019).

Od 1. ledna 2006 musí všechny aglomerace v členských státech EU využívat systém sběru a čištění městských odpadních vod. Velké a středně velké aglomerace byly první, které postupovaly podle harmonogramu směrnice 91/271/EHS, zatímco malé aglomerace (méně než 2 000 ekvivalentů populace) byly odsunuty do pozadí [46]. Směrnice o čistírenských kalech 86/278/EHS upravuje povolené limity Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr a Hg a patogenů, také umožňuje regeneraci kalu na půdě za definovaných hygienických podmínek a podmínek šetrných k životnímu prostředí. V současné době existuje několik dokumentů zaměřených na nová závažné ohrožující látky lidského zdraví a ekosystému, vyskytující se v čistírenských kalech, obě chemické látky jako toxické stopové prvky (Se, Ag, Ti), nanočástice, polyaromatické uhlovodíky, polychlorované bifenylly, perfluorované povrchově aktivní látky, polycyklické uhlovodíky, siloxany, pesticidy, fenoly, sladidla, výrobky pro osobní péči, léčiva a benzotriazoly (Fijalkowski et al. 2017).

Cílem hygienického ošetření může být dosažení určitého snížení koncentrace kontrolních organismů (indikátorových organismů nebo patogenů) v odpadním kalu, nebo dosažení maximální přijatelné koncentrace v konečném produktu. Snížení by pak mělo být dostatečné k zajištění hygienického bezpečného používání výrobku. Užitečné je také zajištění nejvyšší přijatelné koncentrace v konečném produktu některými organismy. Jedná zejména o bakterie, které jsou pro člověka nežádoucí, dokonce přímo toxické. Proto je cílem zajistit, aby byly přítomny v dostatečně nízkých hladinách v daném odpadním kalu (Vinneras 2013).

Běžné metody separace a biologické čištění kalu umožňuje jeho návrat do životního prostředí ukládáním v oceánu, nebo na skládku. Několik technologií, jako je tepelná pasterizace, aplikace vápna, prodloužené skladování, kompostování a vytvrzování se doporučuje k dosažení další inaktivace mikroorganismů nad rámec toho, čeho lze dosáhnout konvenčními způsoby stabilizace kalu. Konvenční způsoby čištění odpadních vod jsou zaměřeny na odstraňování znečišťujících látek s nejmenším úsilím. Primární ošetření zahrnuje síta, šterkové komory, gravitaci sedimentace a chemické srážení. Sekundární ošetření je určeno k odstranění koloidní a rozpustné organické látky biologickým zpracováním. Aerobní, nebo anaerobní trávicí procesy se provádějí v lagunách, systémy

[illegible]

Ukázalo se, že alternativní atermální pasterizační technologie (včetně elektrotechniky, mikrovlnného záření, natlakování, ultrazvuku a chemického ošetření) jsou schopny výrazně snížit počet bakterií a zvýšit výtěžnost metanu a následně výrobu bioplynu, což je pro současné kalové hospodářství obrovským přínosem. Výkon těchto alternativ se velmi liší a závisí na typu biologického odpadu, studovaných provozních parametrech, příkonu energie a způsobu interpretace experimentálních výsledků. Analýzy energetické a energetické účinnosti, dopadů na životní prostředí a ekonomické proveditelnosti ukazují, že tepelné hygienické procesy mohou být energeticky nejúčinnějším a nejekonomičtějším přístupem, za předpokladu, že využívá odpadní teplo získané z jiných procesů (Liu 2019).

- tepelná energie;
- enzymy;
- ozonace;
- acidifikace;
- alkalizace;
- použití vysokých tlaků;

- mechanické broušení;
- ultrazvuk;
- hydrodynamická kavitace;
- mikrovlnné záření.

V důsledku rozpadu dochází k narušení buněčných obalů (cytoplazmatické membrána, nebo buněčná stěna), která způsobuje destrukci mikroorganismů a tím i uvolňování organického substrátu a intracelulárních enzymů do životního prostředí. Na tomto základě byla nalezena nová koncepce použití suchého ledu k hygienizaci přebytečného aktivovaného kalu. Suchý led je oxid uhličitý v pevném stavu, který se vytváří expanzí kapaliny kyslíčnicku uhličitého za normálních podmínek [teplota 273 K (– 0,15 °C), tlak 0,8 MPa 1013,25 hPa]. Suchý led sublimuje při – 78,5 °C a tlaku 1013,25 hPa. Jeho teplo sublimace je 573 kJ, což znamená, že je přibližně 3,3krát účinnější chladivo než vodní led (se stejným objemem). Jeho měrná hmotnost se pohybuje v rozmezí od 1,2 až 1,6 kg / dm³ a jeho tvrdost na Mohsově stupnici je 2, což odpovídá tvrdost sádry. Je bezvodý, nehořlavý, netoxický a nemá zápach ani chuť (Nowicka & Machnicka 2015).

Dalším moderním přístupem v hygienizaci kalů je využití reaktoru UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed), který je základní technologií v rámci koncepce oddělené sanace zdroje, která se zaměřuje na maximální využití zdroje přítomného v odpadních vodách. UASB se používá k čištění toaletní vody (černé vody), bohaté na organické látky a živiny. Kromě toho lze organickou hmotu, která je přítomna v černé vodě, za použití bioflokulace, koncentrovat a přidat do reaktoru UASB. Hlavní část přítokové organické hmoty se v reaktoru přeměňuje na bioplyn, zatímco živiny lze z výtoku získat ve formě fosforečnanu amonného a hořčíku (Butkovskiy et al. 2016).

3.5.1 Fytoremediace

V posledních letech bylo provedeno několik pokusů o fytoremediaci čistírenských kalů. Nejběžnějším „zeleným“ remediačním přístupem je aplikace čistírenských kalů na okrasné a bioenergetické plodiny, nebo lesní druhy, s cílem extrahovat, nebo stabilizovat znečišťující látky (většinou stopové prvky). Použití čistírenských kalů v zemědělství a lesnictví však může zlepšit úrodnost půdy, tyto přístupy vždy vyžadují určité množství „ředění“ kalu jiným substrátem (např. zeminou). V literatuře existuje jen několik testů, kde byla fytoremediace hodnocena přímo na čistírenských kalcích s plnou koncentrací znečišťujících látek. Například v nedávném výzkumném projektu byla zkoumána vhodnost různých druhů rostlin pro fytoremediaci kalu v přírodních podmínkách v Charkově, na Ukrajině a v Soluni v Řecku. Autoři zjistili, že některé druhy (tj. *Medicago sativa* a *Brassica napus*) byly velmi slibné, pokud jde o jejich schopnost akumulovat vysoké hladiny toxických látek (Grobelač et al. 2017). Kombinovaný výběr levných, ale účinných půdních doplňků spolu s vhodnými druhy rostlin k získání úspěšných sanačních kampaní však zůstává. Mezi mnoha druhy rostlin používaných v procesu fytoremediace jsou často účinné stromy. Mnoho druhů stromů může růst za různých geochemických podmínek, a přitom akumulovat stopové prvky. Důležitější však je jejich kořenová role v prevenci další eroze a vyluhování kovů do prostředí podzemních a povrchových vod (Kelessidis & Stasinakis 2012).

3.5.2 Fytodegradace

Fytodegradace nebo fytotransformace se týká celkových druhů rostlinných reakcí, které jsou nezávislé na rhizosférických mikroorganismech, obsahují fytoredukci, což je redukční transformace oxidovaných organických sloučenin redukcí rostlinných enzymů a fyoxidací, obsahují fivevarilní nitroreduktury, dehalogenázum, oxygenázu a degradují organické sloučeniny. Hlavní fytodegradační procesy organické kontaminace v rostlinách jsou absorpce a translokace. Druhy, které jsou schopné extrahovat, jsou hexachlorethan (HCA), dichlorodifenyltrichlorethan (DDT) a chlorid uhličitý. Anorganické sloučeniny, jako jsou oxidy síry a atmosférické oxidy dusíku, mohou rostliny absorbovat za účelem degradace. Také geneticky modifikované druhy rostlin byly použity pro fytodegradaci (Farraji 2014).

3.5.3 Sorpce

Sorpce (retence) kovů, včetně alkalických (např. K), kovů alkalických zemin (např. CA), a transformace (např. Cd a Ni), na minerální půdě a organických složek je jedním z nejdůležitějších procesů při regulaci osud, transport a biologická dostupnost kovů v půdním a vodním prostředí (Sparks & Sorption 2005). Během čištění se pevná látka oddělí od odpadních vod. Po oddělení přicházejících částic je zbývající organický materiál obecně biologicky odstraněn v aktivovaném systému kalu. Po ošetření se kal oddělí od ošetřené vody druhým sedimentačním krokem (Horsing et al. 2011).

3.5.4 Biodegradace

Biodegradace je proces, kterým se organické látky rozkládají na menší sloučeniny enzymy produkovanými živými mikrobiálními organismy (v biochemických procesech jsou enzymy organické látky, které způsobují chemické reakce, aniž by byly při reakci spotřebovávány (Rajput & Thakur 2016). Mikrobiální degradace je považována za účinný a bezpečný přístup k odstranění tetrabrombisfenolu A (TBBPA) z prostředí. Většina studií doposud zahrnuje anaerobní – aerobní a jednostupňové aerobní procesy pro biodegradaci TBBPA. Míra degradace, která byla získána pomocí těchto strategií, se mezi uvedenými zprávami velmi lišila, v rozmezí od 25 % až 91,8 % po 72 hodinách aplikace. Kromě toho byla také hlášena sanace sedimentu kontaminovaného TBBPA in situ pomocí mikroorganismů a souvisejících degradačních cest. Nejprve se TBBPA redukčně dehalogenuje na nebromovaný bisfenol A (BPA). (Peng 2017).

3.5.5 Chemická oxidace

Koncept pokročilého oxidačního procesu (POP) byl definován již v roce 1987 jako proces, který „vytváří hydroxylové radikály v dostatečném množství, aby ovlivnily čištění vody“. V této souvislosti pokročilé oxidační procesy obecně znamenají použití buď oxidačních technologií využívajících reakce UV/O₃, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂ nebo fotofentonovou

reakci ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{++}$ nebo Fe^{+++}) [62]. Tyto procesy zpracování mohou zcela eliminovat organické znečišťující látky mineralizací, nebo je převést na produkty, které jsou méně škodlivé pro lidské zdraví a vodní prostředí. POP jsou procesy zahrnující in situ tvorbu vysoce reaktivních druhů, jako je radikál hydroxidu, což je primární oxidant v POP, zatímco druhý radikál a aktivní druhy kyslíku jsou aniony superoxidových radikálů, hydroperoxylových radikálů (HO_2), tripletu kyslíku (3O_2) a organických peroxylových radikálů (ROO), (Tunay 2010).

3.5.6 Ozonizace

Ozonace je jednou z nejslibnějších metod, protože tato metoda může snížit 50–100 % produkce aktivovaného kalu bez toxických vedlejších produktů a snížit výdaje, díky aplikaci ozonace pro rozpad kalu [64]. Ozon chemicky reaguje s kaly a ničí složky buněčných mikroorganismů. Ozon také působí na extracelulární polymerní látky a v rozpustné fázi rozkládá složité makromolekuly. Kromě toho je ozon schopen přeměnit žáruvzdorné organické látky do biologicky rozložitelné formy. Nejdůležitějším poznatkem je, že biologická rozložitelnost kalů se po ozonizaci výrazně zlepšila (Tian et al 2015).

3.5.7 Membránové procesy

Membránová filtrace je princip selektivní separace. Membrána tvoří polopropustnou bariéru mezi dvěma fázemi (pevnou a kapalnou). Zachycená část se nazývá retentát (koncentrát) a fáze procházející membránou permeát (filtrát). Základní třídění membránových procesů se odvíjí od velikosti pórů a potřebného transmembránového tlaku (TMP [N.m^{-2}]) umožňujícího separaci, který vzrůstá se zmenšujícími se póry. Membrány propouštějí molekuly vody a podle typu membrány pak jen další fyzikální a chemické komponenty určité velikosti. Čtyři klíčové procesy jsou: mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO), (Hlavínek 2012).

Byla zkoumána přímá membránová filtrace (PMF) komunální odpadní vody pomocí mikrofiltrační membrány, pro zachycení organické hmoty. Na rozdíl od očekávání, že znečištění membrány nelze v PMF z domovních odpadních vod regulovat, bylo možné stabilně pokračovat v membránové filtraci s vysokými membránovými toky ($\sim 20\text{LMH}$) po dobu >200 hodin - aplikací chemicky zesíleného zpětného proplachu, přibližně 75 % organických látek v odpadní vodě by mohla být znovu získána a převedena zpět do oběhu (Lateef et al. 2013).

3.5.8 Aktivní kal a aktivní uhlí

Aktivní uhlí je široce používáno jako pomocné palivo při čištění a tepelné valorizaci kalů z čistíren odpadních vod. Smíchání uhlí s čistírenským kalem před karbonizací kalu, by významně zvýšilo povrchovou plochu výsledného uhlíkového materiálu - kvůli vysokému obsahu uhlíku v pevném uhlí. Tento jev je potlačen následnou povrchovou funkcí uhlíkového materiálu a thiolovými funkčními skupinami [68]. Aktivní uhlí je známo jako velmi účinný

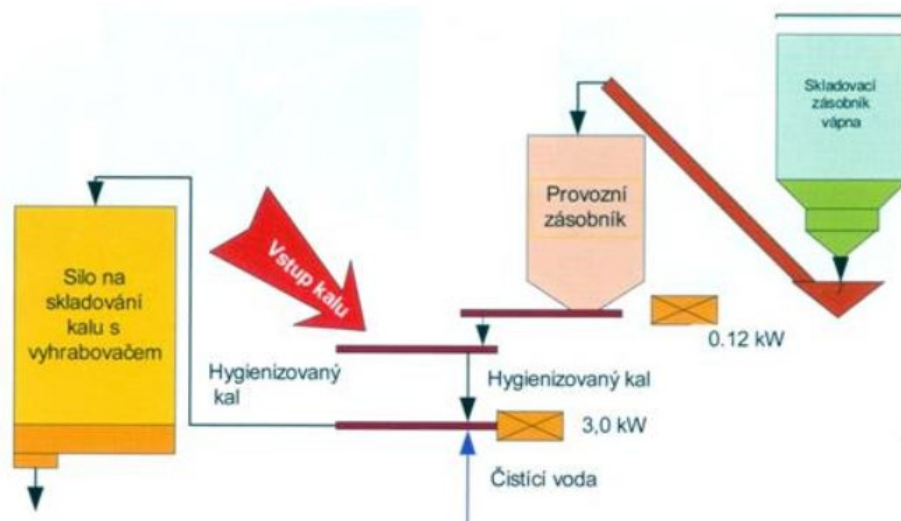
adsorbent kvůli jeho vysoce rozvinuté pórovitosti, velkému povrchu, proměnným vlastnostem povrchové chemie a vysokému stupni povrchové reaktivity. Tyto jedinečné vlastnosti dělají z aktivního uhlí velmi univerzální materiál, který byl studován nejen jako adsorbent, ale také jako katalyzátor a katalyzátorový nosič používaný pro různé účely, jako je odstraňování znečišťujících látek z plynných nebo kapalných fází a čištění nebo regenerace chemikálií. Avšak vzhledem k vysokým výrobním nákladům mají tyto materiály tendenci být dražší než jiné adsorbenty. V současné době existuje mnoho studií o vývoji levných adsorbentů, zejména za použití odpadních materiálů. Čistírenský kal je jedna z možností, jak získávat aktivní uhlí (Ramya et al. 2014).

3.5.9 Anaerobní stabilizace

Anaerobní stabilizace má základ v mikrobiálním rozkladu organického podílu sušiny kalu za anaerobních podmínek při současném vzniku bioplynu. Jedná se o anaerobní fermentaci a vyhnívání (Yue et al. 2019). Anaerobní digesce byla doporučena jako preferovaná technologie úpravy kalu, protože je spojena s výhodami organické stabilizace, nízké ekologické stopy a produkce bioplynu. Použití konvenční anaerobní digesce kalu však bylo omezeno dlouhými retenčními časy a velkými objemy digesertu v důsledku kroku hydrolýzy omezující rychlost. Pro zlepšení účinnosti anaerobního vyhnívání kalu byly vyvinuty různé technologie předúpravy, jako je tepelná hydrolýza, ultrazvuk a alkalické zpracování. Mezi těmito předúpravami je proces termální hydrolýzy nejrozšířenější technologií předúpravy s různými výhodami zvýšeného podílu organické zátěže, zlepšené biologické rozložitelnosti a zvýšené „odvodnitelnosti“ (Yang et al. 2019).

3.5.10 Alkalizace vápnem

Americká agentura pro ochranu životního prostředí uznává alkalickou stabilizaci za schopnost významně redukovat patogeny a produkovat biosolidy třídy B. Způsobuje, že NH_4^+ přeměňuje plynný amoniak (NH_3) a používá OpenSystems (OS) pro míchání vápna a kalu, uvolňuje jej do atmosféry, představuje závažné problémy se zápachem, které ovlivňují sousední populaci, a vystavuje vážnou zdravotní škodu vystaveným dělníkům. V některých zařízeních je produkován NH_3 zachycen a ošetřen pračkami, čímž vzniká vedlejší tok, který je třeba řešit (Mendez et al. 2002). Alkalizace vápnem je proces, kdy se za pomoci teploty (nad 55°C) dosáhne hodnoty pH 12 po dobu nejméně 24 hodin. Dávkování vápna (CaO) závisí na povaze hygienizovaného kalu. Dávka obsahuje od 200 do 400 kg na tunu kalu, dle složení sušiny (Pošta 2005).



Obrázek 3 Hygienizace kalu vápnem (VŠCHT Praha 2015)

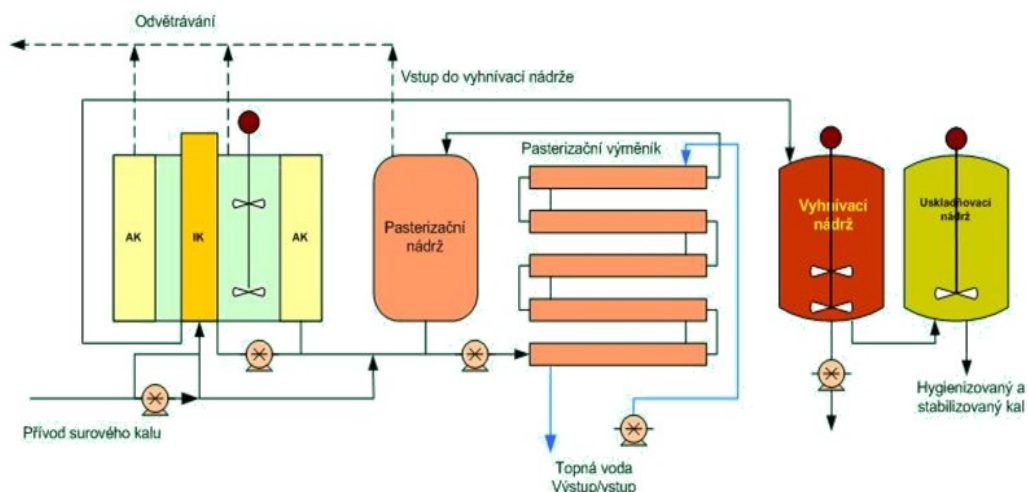
„Základní podmínkou hygienizace kalu vápnem je co nejdokonalejší promísení kalu a vápna tak, aby byla v celém objemu dosažena potřebná koncentrace vápna. Podle formy použitého vápna se používají různá technologická řešení, s práškovým vápnem páleným nebo hašeným a vápenným mlékem. Při realizaci technologie hygienizace vápnem je nutné řešit vápenné hospodářství, mísení kalu s vápnem, meziuskladnění hygienizovaného kalu (zde lze doporučit uzavřená síla, kde dochází rovněž k zachytávání emisí amoniaku a minimalizuje se možnost druhotné kontaminace kalu mikroorganismy z ovzduší) a zachycování a zneškodňování vznikajících emisí amoniaku“ (Lyčková et al. 2019).

3.5.11 Metody pasterizace

Jednou z prvních metod využívaných k hygienickému zabezpečení kalu je pasterizace čistírenských kalů. Jedná se o proces zahřívání kalu na danou teplotu a udržování kalu při této teplotě po vymezený čas. Pasterace kalu probíhá při teplotě 70 °C, přičemž doba zdržení je minimálně 30 minut. Pasterizační proces je složen ze tří zařízení:

- rekuperační výměník (kal/kal);
- pasterizační výměník (voda/kal);
- pasterizační nádrž (viz Obrázek 5).

Čerstvý kal je čerpán do vnitřní komory rekuperačního výměníku. Vnější komora výměníku je plněna ohřátým hygienizovaným (pasterizovaným) kalem, který je čerpán z pasterizační nádrže. Pro rekuperaci je důležité míchání vnitřní komory rekuperačního výměníku, čímž dojde k předání tepla mezi horkým a chladným kalem (Lyčková et al. 2019).



Obrázek 4 Pasterizace čistírenského kalu (Strauch et al. 1981)

Pasterizace kalu po anaerobní vyhnívání má, za praktických podmínek, v mnoha případech za následek opětovou kontaminaci skladovaného kalu způsobeného použitím kontaminovaných zkumavek pro přepravu kalů nebo infekcemi ptačím trusem nebo případně infikovanými aerosoly z biologických úprav (Strauch et al. 1981).

3.5.12 Aerobní stabilizace kyslíkem

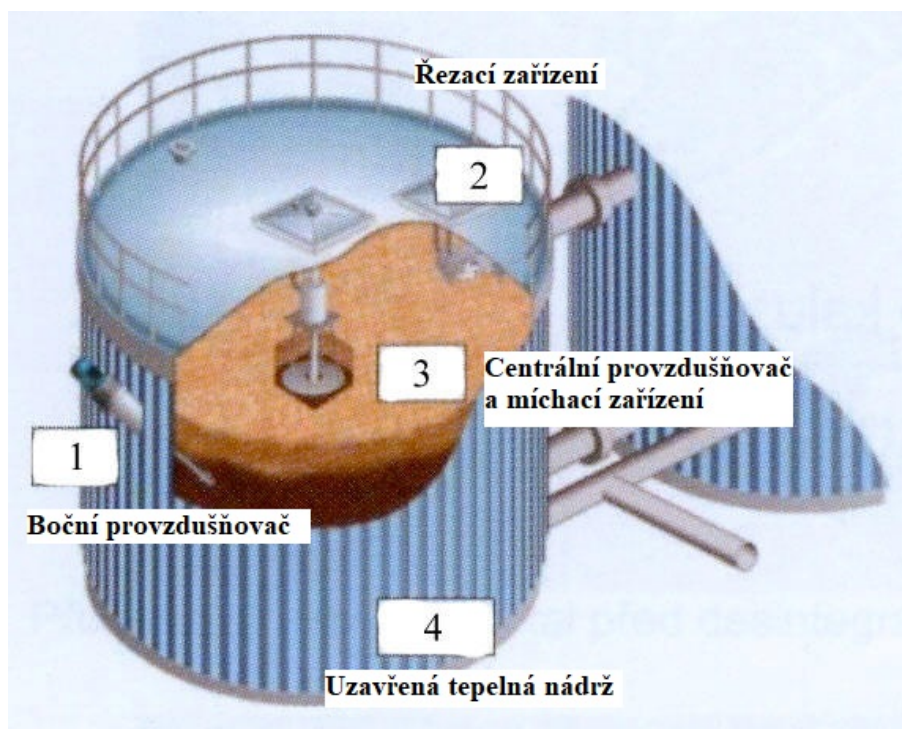
Technologie aerobní stabilizace kyslíkem (z angl. Autoheated Thermophilic Aerobic Digestion - ATAD) umožňuje čištění odpadních kalů pocházejících z ČOV po jejich zahuštění (4–6 % celkových pevných látek), tento jev je obvykle proveden gravitací. Čistírenské kaly z ČOV jsou bohaté na organickou hmotu a vytvářejí aerobní oxidační reakci v přítomnosti dostatečného přísunu kyslíku ($4 \text{ m}^3 \text{ vzduchu/h} \cdot \text{m}^3$). Tato reakce vede ke vzniku CO_2 , H_2O a energie ve formě tepla a následným zvýšením teploty. Během reakční doby se teplota může během prvních 48 hodin zvýšit až na $1 \text{ }^\circ\text{C/h}$ a velmi rychle dosáhnout termofilního rozmezí, což je udržováno za předpokladu, že existuje nadbytek organické hmoty (Martín et al. 2018). Autotermální termofilní aerobní digesce (ATAD) je v návrhu evropské směrnice považována za pokročilou technologii čištění kalů produkovaných komunálními čistírnami odpadních vod. V tomto typu bioreaktoru teplota stoupá nad $50 \text{ }^\circ\text{C}$ v důsledku zachování části tepla produkovaného aerobním metabolismem mikroorganismů, které spotřebovávají hojný organický materiál přítomný v kalu. Jedním z hlavních očekávaných přínosů ATAD je jeho účinnost při ničení patogenních mikroorganismů a ve Spojených státech byl uznán jako úpravní proces, který je schopný splnit požadavky na ničení patogenů biologických látek třídy A. Za účelem výroby produktu, který lze použít jako změna půdního prostředí s několika omezeními. Pasterizační účinek procesů ATAD je způsoben teplotou, ale také pH, které se během této metody zvyšuje. Dalšími viditelnými výhodami tohoto systému jsou:

- vysoká stabilizace;
- schopnost snižování těkavých látek;
- snižování emisí výbušného plynu;

- jednoduchost;
- vysoká rychlost procesu;
- robustnost, malý objem a požadavek na prostor;
- zachování dusíku;
- možnost rekuperace tepla.

Aerobní termofilní bakterie, které se podílejí na metodě ATAD, mají navíc širokou škálu potenciálních substrátů, a proto lze tímto způsobem řešit také složité průmyslové problémy. Nedávné studie prokázaly účinnost ATAD při odstraňování patogenních bakterií nebo by kal, který byl podroben ATAD byl označen jako materiál s organickou změnou (Lloret et al. 2012).

Aerobní termofilní stabilizace (ATS) je stále v České republice poměrně novou metodou na úpravu čistírenských kalů. Jedná se o český ekvivalent metody pojmenované ATAD. Obrázek 6 ukazuje schéma uspořádání ATS reaktoru, který obsahuje boční provzdušňovač, řezací zařízení, centrální provzdušňovač a míchací zařízení a uzavřenou tepelnou nádrž.



Obrázek 5 Schéma uspořádání ATS reaktoru (Lyčková et al. 2019)

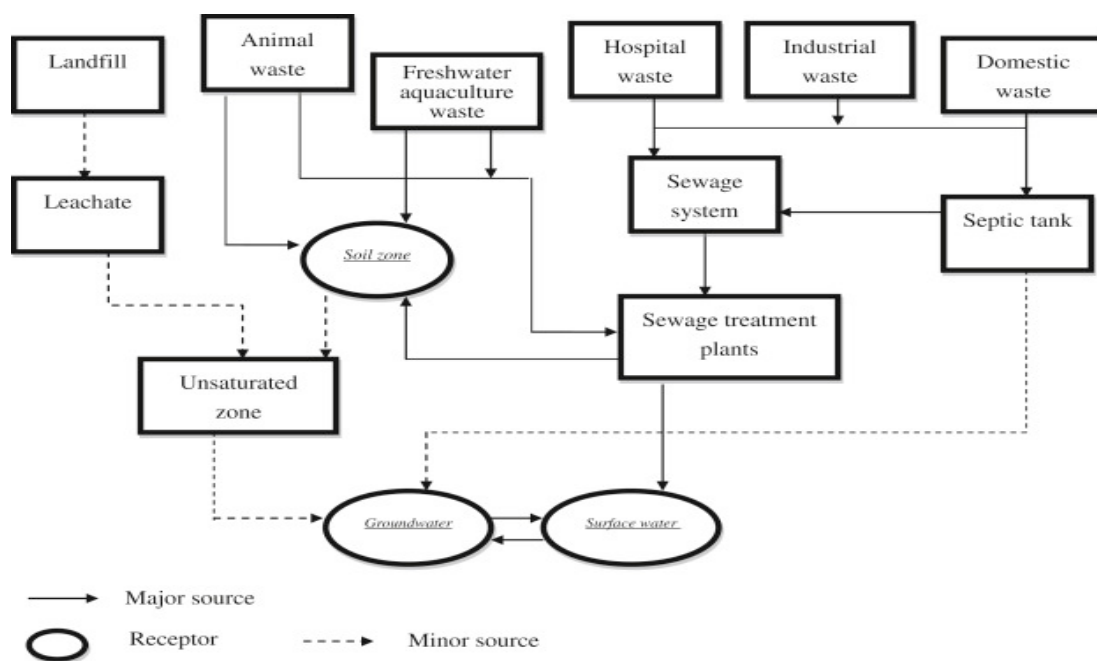
Hygienizace kalu snižuje rizika pro veřejné zdraví spojená s aplikací biologického odpadu (zaměření na splaškové kaly) a na zemědělskou půdu. Nedávný pokrok v hygienizaci ošetřeného čistírenského kalu, nebyl dosud přezkoumán. V mnoha zemích tento proces zahrnuje použití termální pasterizace při nízkých teplotách. Tepelná hygiena představuje 6 až 25 % produkce primární energie v evropských zařízeních na výrobu bioplynu. Hygienizační předúprava může také ovlivnit produkci bioplynu ošetřenými substráty (od mírného negativního účinku po přebytek výnosu bioplynu ve většině případů 50 %).

3.6 Farmaka a látky denních potřeb v kalech z ČOV

Splaškový kal má tendenci absorbovat mnoho potenciálních kontaminantů z odpadních vod, jako jsou ftaláty, pesticidy, fenoly, různá léčiva, nedovolené drogy a další organické chemické zbytky. Přítomnost lidských a veterinárních léčiv v životním prostředí byla uznána jako potenciální hrozba pro životní prostředí. Po použití jsou léčiva buď vyloučena v nezměněné podobě, nebo jako metabolity močí a stolicí, a následně odplavena do čistírny odpadních vod (ČOV) (Horsing et al. 2011).

Vzhledem ke zvýšené spotřebě léčiv a přípravků pro osobní péči (PPOP) je více PPOP uvolňováno do odpadních vod pomocí výplachu, močí a výkalů jako mateřských sloučenin, konjugátů nebo metabolitů. To vyvolalo znepokojení, protože v životním prostředí jsou některé PPOP perzistentní a bioakumulativní a potenciálně způsobují zdravotní a ekologické dopady. Nežádoucí účinky vyplývající z přítomnosti PPOP ve vodním prostředí byly hlášeny u bakteriálních, bezobratlých, vodních obratlovců a populací řas v přijímajících vodách systémů čištění odpadních vod, které zahrnují ČOV a systémy čištění odpadních vod na místě (Guerra et al. 2014).

Obrázek 6 ukazuje šest hlavních zdrojů znečištění vod. Jedná se o skládku, zvířecí odpad, odpad produkovaný sladkovodní akvakulturou, nemocniční odpad, odpad z průmyslu a odpad produkovaný domácnostmi. Receptory léčiv jsou rozděleny na zónu půdy, podzemní vodu a povrchovou vodu.



Obrázek 6 Zdroje léčiv a jejich přenos na receptory (Guerra et al. 2014)

Tato práce je zaměřena na farmaka a látky denní potřeby. Tyto látky jsou definovány jako položky určené k použití při diagnostice, léčbě nebo prevenci nemocí u lidí nebo zvířat a je synonymem farmaceutického odpadu, nepoužitých nebo léčivých přípravků s ukončenou dobou trvanlivosti. Nesprávná likvidace nemocničního odpadu vede k vážnému ohrožení osobního a environmentálního zdraví. Nakládání s takovými odpady není v rozvojových zemích dostatečnou prioritou, což představuje vážnou hrozbu. Znečištění životního prostředí

je známým důsledkem nesprávného nakládání s odpady z léků (Bataduwaarachchi & Weeratne 2016). Růst farmaceutických závodů byl během druhé světové války značně zrychlen díky enormním požadavkům ozbrojených sil na výrobky zachraňující život. Výroba nových produktů, zejména antibiotik, která byla vyvinuta během druhé světové války a pozdějších období, zhoršila problémy s čištěním odpadních vod, které vedly z tohoto průmyslového odvětví. Industrializace v posledních několika desetiletích vedla k vypouštění kapalných, pevných a plyných emisí do přírodních systémů a následné degradaci životního prostředí. Toto vedlo ke zvýšení počtu různých druhů nemocí, které si vyžádaly produkce široké škály léčiv v mnoha zemích. V důsledku toho také vzrostly problémy z čištění a likvidací odpadních vod. Od roku 1999 do roku 2000 provedl americký geologický průzkum první celostátní průzkum výskytu léčiv, hormonů a dalších organických kontaminantů odpadních vod v síti 139 proudů přes 30 států. Studie dospěla k závěru, že OWC byly přítomny v 80 % vzorků (z nichž byly odebrány vzorky), kofein (stimulant), triklosan (antimikrobiální dezinfekční prostředek) atd. (Kumar et al. 2005). Výskyt farmaceuticky aktivních sloučenin ve vodním prostředí je považován za jeden z vážných a objevujících se problémů v rámci chemie životního prostředí. V některých výzkumech prováděných v Evropě a USA bylo ve vzorcích povrchových a podzemních vod detekováno více než 80 farmaceutických sloučenin a několik metabolitů léčiv. Hlavními obavami jsou zvýšená bakteriální odolnost vůči antibiotikům a interference s růstem a reprodukcí nejen v lidském těle, ale také uvnitř vodních organismů, jako jsou ryby a žáby. V povrchových vodách jsou chemikálie odvozené od léků přítomny v nižších koncentracích, což představuje riziko pro životní prostředí. Cílené ekotoxikologické studie však téměř úplně chybí i ve vyspělých zemích. Ukázalo se, že došlo k narušenému sexuálnímu vývoji a zvýšené feminizaci ryb v důsledku přítomnosti stopového množství perorální antikoncepční složky, etinylestradiolu v řekách, u některých zdrojů zneškodňování nepoužitých léčiv na skládkách snižuje úniky povrchové vody (Bataduwaarachchi & Weeratne 2016).

V následujících podkapitolách si uvedeme, co jsou léčiva, jak se klasifikují a dělí a jaký je jejich osud v životním prostředí. Uvedeme zde příklady z vodního prostředí.

3.6.1 Definice léčiva

Pokud si uvědomíme škodlivost léčiv v životním prostředí, měli bychom si alespoň krátce definovat co je léčivo a léčivá látka. Jsou to účinné složky léčivého přípravku, čisté chemické látky s přesně definovanou strukturou, ale může být i složená ze směsi chemických substancí. Léčivé látky mohou být buď syntetického původu vyrobené člověkem anebo přírodního původu. V České republice jsou léčiva a léčivé látky upraveny v Zákoně č. 378/2007 Sb., Zákon o léčivech a o změnách některých souvisejících zákonů. Léčiva definuje jako: „Léčivým přípravkem se rozumí látka nebo kombinace látek prezentovaná s tím, že má léčebné nebo preventivní vlastnosti v případě onemocnění lidí nebo zvířat, nebo látka nebo kombinace látek, kterou lze použít u lidí nebo podat lidem, nebo použít u zvířat či podat zvířatům, a to buď za účelem obnovy, úpravy či ovlivnění fyziologických funkcí prostřednictvím farmakologického, imunologického nebo metabolického účinku, nebo za účelem stanovení lékařské diagnózy“ (Zákon č. 378/2007 Sb.).

Léčivými přípravky podle Zákona č. 378/2007 Sb. jsou humánní léčivé přípravky, veterinární léčivé přípravky, humánní imunologické léčivé přípravky sestávající z vakcín, toxinů, veterinární imunologické léčivé přípravky, humánní autogenní vakcíny připravené pro konkrétního pacienta i veterinární autogenní vakcíny, dále homeopatické přípravky, radiofarmaka, radionuklidové generátory i radionuklidové prekursory. Dále se sem zařazují i krevní deriváty a transfuzní přípravky, rostlinné léčivé přípravky obsahující jako účinné složky nejméně 1 rostlinnou látku, vyhrazené léčivé přípravky, které se mohou podle rozhodnutí o registraci prodávat bez lékařského předpisu mimo lékárny ale i léčivé přípravky pro genovou terapii a léčivé přípravky pro somatobuněčnou terapii.

V zahraniční legislativě jsou léčivé látky definovány jako farmaceutické substance (Active Pharmaceutical Ingredient API) a podle WHO (Světové zdravotnické organizace) se léčiva charakterizují jako substance nebo produkty, které jsou zamýšleny anebo používány ve prospěch toho, kdo látku dostává. Neboli jsou to látky s přesně stanovenou strukturou, které jsou podávány člověku nebo zvířeti pro zmírnění příznaků choroby, diagnostiku, léčbu anebo jako prevence předcházení nemocem (WHO 2018).

3.6.2 Klasifikace léčiv

Pro správnou klasifikaci je důležité jednotné názvosloví. Na název léku jsou kladeny dva základní požadavky, a to jednoduchost a jednoznačnost, proto se chemické názvosloví léčivých přípravků pro svoji složitost používá velmi omezeně. Světová zdravotnická organizace zavedla mezinárodní nechráněné názvy, které usnadňují vlastní identifikaci léčiv. Každý takovýto název je jedinečný, veřejným majetkem a celosvětově uznávaný.

Klasifikace léčiv se lze provádět pomocí různých hledisek, ale nejčastěji se dělí podle anatomicko-terapeuticko-chemické klasifikace tzv. ATC (Anatomical Therapeutic Chemical Classification) při níž jsou využity generické názvy léčiv. V každé kategorii jsou léčiva s podobným klinickým využitím a podobného typu nemoci a každá tato látka využívá svůj specifický kód. Některá léčiva se mohou vyskytovat i v jiných skupinách, tudíž mohou mít více jak jeden kód, pokud mají více léčivých účinků. Na tuto klasifikaci pak volně přechází systém definovaných denních dávek neboli DDD. Oba tyto systémy jsou v pravidelných intervalech sledovány upravovány Světovou zdravotnickou organizací a v České republice jsou tyto pohyby sledovány Státním ústavem pro kontrolu léčiv (SUKL), který vykonává funkci státního dozoru nad vlastnostmi léčiv a zdravotnických prostředků (WHO © 2018).

3.6.3 Dělení léčiv podle ATC kódu

Jak již bylo zmíněno výše, ATC kód se skládá z několika úrovní.

- *První úroveň* je značena písmenem, které odpovídá dané anatomické soustavě, na kterou daná léčiva fungují;

Tabulka 2 První úroveň ATC kódu dle Světové zdravotnické organizace vlastní zpracování dle WHO © 2018

ATC Kód	Soustava
A	Trávicí soustava
B	Krev a krvetvorné orgány
C	Kardiovaskulární systém
D	Dermatologika
G	Urogenitální systém a pohlavní hormony
H	Systémové hormonální přípravky
J	Protiinfekční léčiva
L	Antineoplastika
M	Muskuloskeletární systém
N	Nervová soustava
P	Antiparazitika
R	Dýchací ústrojí
S	Smyslové orgány
V	Různé

- *Druhá úroveň* je tvořena dvěma číslicemi, které vyjadřují hlavní léčivou skupinu;
- *Třetí úroveň* je jedno písmeno, které označuje terapeuticko-farmakologickou podskupinu;
- *Čtvrtá úroveň* tvoří další písmeno, které je zástupcem chemicko-terapeuticko-farmakologické podskupiny;
- *Pátá úroveň* definuje konkrétní účinnou látku nebo její kombinaci. Je vyznačena posledními dvěma číslicemi.

Výsledný kód ATC pro lék PARALEN: N 02 B E 01

N = nervový systém

02 = Analgetika

B = Jiná analgetika, antipyretika

E = Analidi

01 = Paracetamol (WHO © 2018).

3.6.4 Osud léčiv v prostředí

V posledních dvou desetiletích se problematice a osudu léčiv v životním prostředí začala věnovat zvýšená pozornost. Jeden z prvních podnětů byla pozorovaná bakteriální rezistence v čistírenských kalech po uvolňování antibiotik do odpadních vod. Jelikož jsou léčiva navržena tak, aby byly nejen biologicky aktivní ale především rezistentní vůči biologické degradaci. Léčiva mohou být lehce *odbouratelná, hydrofilní anebo lipofilní*. Při rozdělování léčiv do těchto tří skupin rozhodují faktory převážně fyzikálně - chemické, anebo environmentálně - chemické, které ovlivňují distribuci léčiv do životního prostředí.

Klíčovým parametrem je pak koeficient n – oktanol - voda (K_{ow}) a dále rozpustnost ve vodě. V následující tabulce jsou uvedeny zástupci léčiv sledovaných v čistírenských kalech v praktické části a jsou srovnána podle stoupajícího logaritmu K_{ow} od hydrofilních po hydrofobní (Santos 2010).

Tabulka 3 Rozpustnost ve vodě a rozdělovací koeficient n – oktanol – voda pro vybraná léčiva (dle Santos 2010)

	$\log K_{ow}$	Rozpustnost ve vodě mg/l^{-1}
Kofein	-0,5	22
Paracetamol	0,4	14
Atenol	0,5	13,5
Trimethoprim	0,6	12,1
Sulfamethoxazol	0,7	0,61
Naproxen	1,6	0,0159
Ibuprofen	3,97	21
Diklofenak	4,15	2,37

Většina léčiv, jak lze vidět z tabulky č. 3 je hydrofilních, jejich K_{ow} je menší než 4, jejich rozpustnost v prostředí závisí na hydrofilitě neboli na schopnosti látek se integrovat s vodou.

Jedním z hlavních zdrojů léčiv v životním prostředí jsou čistírny odpadních vod, jelikož nejsou schopny všechna léčiva odstranit v takové míře, aby nepronikaly do vedlejších produktů – čistírenských kalů anebo vyčištěné odpadní vody. Léčivé látky jsou dnes detekovány nejen v pitné vodě, ale i ve vodě podzemní, povrchové, v sedimentech i v půdě. Pro srovnání uvádíme tabulku odstranění léčiv v Čistírnách odpadních vod (Kožíšek 2008).

Tabulka 4 Výskyt léčiv v pitné vodě Zdroj: Vlastní zpracování dle Kožíšek 2008

		ČOV vstup			ČOV výstup		Výstup /vstup
Léčivo	nos	MEC [$\mu\text{g/l}$]	Min-Max [$\mu\text{g/l}$]	noS	MEC [$\mu\text{g/l}$]	Min-Max [$\mu\text{g/l}$]	ČOV Vstup
Karbamazepin	256	0,753	0-2,2	660	0,789	0-2,9	1,048
diklofenak	269	1,046	0-3,5	761	0,842	0-2,51	0,805
Naproxen	184	6,958	0,004-40,7	525	0,796	0-12,5	0,114
Paralen (Paracetamol)	10	21,2	0,134	187	0,23	0-5,704	0,011

Mimo vodárenského procesu a podmínek jako jsou redoxní podmínky a teplota závisí jejich účinnost na odstraňování léčiv i na dalších faktorech, a to především na fyzikálně-

chemických vlastnostech látek, přítomnost organického uhlíku a jeho schopnosti absorpce anebo na klimatických podmínkách (Kožíšek 2008).

3.6.5 Toxicita léčiv pro vodní organismy

Citlivost vodních organismů na léčiva je rozdílná podle daného druhu. V roce 2002 bylo provedeno několik souborů biotestů, kde se použili pro testování tři různé vodní organismy: *Desmodesmus subspicatus*, *Daphnia magna*, a *Lemna minor*. Tyto testované organismy byly vystaveny různým koncentracím a směsím léčiv. Testovaný druh *Lemna minor* ve většině případů se projevil jako nejvíce citlivý testovaný druh na tyto sledované látky (Clauvers 2003).

Clauvers (2004) v časopisu *Ecotoxicology and Environmental Safety* uveřejněný v roce 2004 zveřejnil článek o toxicitě směsí diklofenaku, naproxenu, ibuprofenu, a karbamazepinu. Ekotoxicita těchto léčiv byla hodnocena za pomoci akutního testu toxicity na korýši *Daphnia magna* a na planktonních zelených řasách *Desmodesmus subspicatus*. Z výsledku studie vyplývalo, že toxicita těchto léčivých směsí byla značná i při koncentracích, kdy jednotlivé látky neprokázaly žádný anebo velmi malý vliv na dané dva testovací organismy (Clauvers 2003).

U většiny testovaných léčiv byly hodnoty EC₅₀ větší než 100 mg·l⁻¹. Pouze u léku Diklofenak s hodnotou EC₅₀ 171,9 mg·l⁻¹, mohl být již klasifikován jako škodlivý pro vodní organismy. U léčiv se tedy mohou spíše projevovat účinky chronické toxicity nežli akutní. Důležitý je i daný také druh organismu, jelikož každý organismus reaguje jinak a senzitivita u daného druhu může být jiná než u jiných (Clauvers 2004).

Tabulka 5 Vybrané druhy organismů s hodnotou EC 50 Vlastní zdroj zpracování: (Clauvers 2004).

Látka	EC ₅₀ [mg·l ⁻¹]		
	<i>Daphnia magna</i>	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	<i>Lemna minor</i>
Karbamazepin	> 100	74	25,5
Ibuprofen - Na	108	315	22
Diklofenak - Na	68	72	7,5
Naproxen - Na	174	> 320	24,2

Tabulka 6 Výsledné hodnoty EC5-80 s 95 % intervalem spolehlivosti pro jednotlivá léčiva pro *Desmodesmus subspicatus* Vlastní zdroj zpracování: (Clauvers 2004).

Látka	EC ₅ [mg·l ⁻¹]	EC ₁₀ [mg·l ⁻¹]	EC ₂₀ [mg·l ⁻¹]	EC ₅₀ [mg·l ⁻¹]	EC ₈₀ [mg·l ⁻¹]
Diklofenak	44,2 (35,7 - 50,5)	49,2 (41,2 - 55,2)	56,1 (48,8 - 61,9)	71,9 (65,5 - 71,9)	92,2 (83,4 - 106,4)
Ibuprofen	72,9 (26,1 - 121,8)	102,7 (44,1 - 159,2)	155,5 (82,4 - 222,9)	342,2 (242,4 - 471,5)	753,2 (537,6 - 1323,2)
Naproxen	266 -*	321,5 -*	404,3 -*	625,5 -*	967,5 -*

* 95 % interval spolehlivosti není u naproxenu definován

3.6.6 Vybrané skupiny léčiv

V následujících podkapitolách si představíme jednotlivá léčiva sledovaná v čistírenském kalu.

3.6.6.1 Analgetika

Analgetika jsou léky na úlevu od bolesti, které zahrnují narkotická analgetika, narkotická analgetika a nesteroidní protizánětlivá léčiva (NSAID). Působí různými způsoby na periferní a centrální nervový systém a jsou široce používány ke zmírnění bolesti přítomné téměř u všech nemocí. Běžná narkotická analgetika zahrnují acetaminofen a aspirin. Narkotická analgetika zahrnují kodein, metadon, morfin a oxykodon. NSAID také zahrnují diclofenak, fenoprofen, ketoprofen, kyselinu mefenamovou, indometacin, naproxen a ibuprofen (Li 2014).

3.6.6.2 Antibiotika

V případě PPOP jsou antibiotika primárním kontaminantem kvůli jejich rozšířenému výskytu, spotřebě, četným zdrojům, nepřetržitým vstupům a potenciální ekotoxicitě. Antibiotika jsou fyziologicky aktivní látky, které se v chovech hospodářských zvířat běžně používají k podpoře růstu zvířat a k prevenci nebo léčbě nemocí zvířat. Nadměrný důraz na ekonomické přínosy a nezpochybnitelná závislost na antibioticích však vedla k neustálému zvyšování jejich spotřeby a aplikace v nepřiměřených dávkách a frekvencích. Mnoho veterinárních antibiotik je špatně absorbováno ve zvířecích vnitřnostech, což vede k tomu, že až 30–90 % mateřské sloučeniny je vylučováno nezměněno močí (An et al. 2015). Městské čistírny odpadních vod (ČOV) jsou již identifikovány jako zdroje živin, anorganických a organických znečišťujících látek, jakož i bakterií rezistentních na antibiotika (ARB) a genů rezistence (ARG). Některé ARB lze odstranit pomocí konvenčních procesů čištění odpadních vod, ale stále existuje velké množství, která přežívají v odtoku. V důsledku toho jsou ARB a ARG uvolňovány a široce distribuovány v prostředí. Hygienická kvalita pitné vody ovlivněné odpadními vodami z ČOV je velmi důležitá, zejména opětovným použitím vody. Například evropská směrnice o čištění městských odpadních vod doporučila, aby „upravené odpadní vody byly znovu použity, kdykoli to bude vhodné“, za podmínky „minimalizace

nepříznivého účinku na životní prostředí“, který je definován jako ochrana životního prostředí před nepříznivými vlivy na účinky vypouštění odpadních vod. Je důležité stanovit denní vypouštění z čistíren odpadních vod, které se vypouštějí do přijímacích vod, když se znovu používají pro zavlažování plodin nebo používají jako rezervoár surové vody. Za účelem přerušení šíření musí být identifikovány pokročilé technologie, které jsou schopny snížit bakteriální zátěž a minimalizovat riziko odpadních vod z ČOV pro následné opakované použití vody nebo lidské zdraví (Jager 2018). Několik autorů uvedlo korelaci mezi vysokými koncentracemi antibiotik v odpadních vodách, životním prostředím a zvýšenými hladinami rezistence bakterií na antibiotika. Takové korelace jsou však sugestivní a nepotvrzují existenci vztahu příčina-účinek. V mnoha případech lze očekávat korelaci vzhledem k tomu, že jak antibiotika, tak bakteriální izoláty jsou odvozeny ze společného zdroje. To znamená, že jsou oba vylučovány lidmi a vypouštěny do životního prostředí pomocí odpadních vod. Někteří vědci pozorovali malý rozdíl v úrovni bakteriální rezistence mezi surovou a upravenou odpadní vodou. Jiní pozorovali pokles hladin rezistence na antibiotika po čištění odpadních vod, což je v rozporu se zjištěními, že úrovně rezistence jsou úměrně zvyšovány v ošetřeném odtoku v závislosti na zjištěných antibioticích, čistírnách odpadních vod a bakteriálních rodech. Je třeba poznamenat, že tato pozorování jsou získána z konkrétních bakteriálních druhů a nejsou uvedena jako relativní k celkovému počtu nebo rozmanitosti bakterií (Jury et al. 2010).

Jak je zřejmé z textů výše, mohou ČOV poskytovat příznivé podmínky pro výskyt a přenos antibiotik. Stále častěji se objevují klinické infekce, nemoci a smrt způsobená rezistentními bakteriemi. Znečištění pomocí antibiotik může zvýšit šance lidských patogenů na získání rezistence. Kontaminace pomocí těchto látek může ovlivnit strukturu a aktivitu mikrobiálních populací v životním prostředí. Šíření rezistentních genů v přírodních ekosystémech může napadnout populační dynamiku a fyziologii přirozených bakteriálních populací. Uvolňování zbytků obsahujících lidskou mikrobiální flóru do prostředí obsahujícího bakterie obohacené o prvky rezistence zvyšuje možnost získání nových determinantů rezistenčních bakterií spojených s člověkem (Bouki et al. 2006).

Zatímco rezidenční a komerční zařízení jsou pravděpodobně zdrojem antibiotik do komunálních odpadních vod, literatura zatím dokumentuje jen málo případů tohoto přenosu. Čistírny odpadních vod jsou naopak lépe prozkoumány, jakožto zdroje antibiotik v povrchových vodách. Příspěvky z průmyslových a komerčních zařízení, jako farmaceutické závody, jsou z velké části neznámé. Zejména díky citlivosti těchto dat. US EPA (Agentura pro ochranu životního prostředí) nedávno identifikovala nutnost zjistit a určit relativní hodnoty farmaceuticky aktivních sloučenin (PhAC) z komunálních odpadních vod a odpadních vod z nemocnic, jakožto nejvyšší potřeby pro výzkum (Brown et al. 2006).

Čistírny odpadních vod (hlavní receptory bakterií rezistentních na antibiotika a rozpustných chemických kontaminantů, jako jsou antibiotika, biocidy a potenciálně toxické látky) jsou v městských oblastech hlavními reaktory pro vznik a vývoj rezistence na antibiotika. Často se předpokládá, že přítomnost antibiotik v prostředí je hlavní hnací silou vzniku a šíření rezistence. Důkazy prokazující, že rezidua antibiotik narušují mikrobiální společenství a podporují výběr rezistence na antibiotika, jsou však vzácné. Toto omezení je částečně způsobeno skutečností, že mikrobiální společenství v biotopech odpadních vod jsou ovlivňována řadou faktorů, jako je typ biologického čištění a provozní podmínky

(např. suspendované pevné látky), geografická oblast, hojnost a typ organických substrátů, koncentrace rozpuštěného kyslíku, teploty nebo salinity. Proto je obtížné oddělit účinek reziduí antibiotik od jiných proměnných prostředí. Na druhou stranu, jakmile k této rezistenci dojde, může být rezistence na antibiotika v prostředí poměrně stabilní. Z těchto důvodů se doporučuje opatrnost při identifikaci a hodnocení možných stresorů schopných podporovat šíření rezistence na antibiotika (Novo et al. 2013).

Nemocnice vypouštějí velké množství odpadní vody, které představují velké riziko v rámci vypouštění farmak. Nemocnice konzumují významné látky množství vody (v rozmezí 400 až 1200 litrů/den/lůžko) odpovídající množství vypouštěné odpadní vody. Některé z používaných chemikálií nejsou v čistírnách odpadních vod eliminovány a jsou zdrojem znečištění pro povrchové a podzemní vody. Odpadní vody z nemocnice představují chemická a biologická rizika pro veřejné zdraví a životní prostředí, protože mnoho z těchto sloučenin může být genotoxických a existuje podezření, že přispívají ke zvýšenému výskytu rakoviny pozorované v posledních desetiletích. Změny genetické informace mohou mít smrtelný účinek, ale častěji způsobují nádorové procesy nebo mutace v embryonálním vývoji způsobující vážné defekty (Vlková et al. 2016).

3.6.6.3 Hormony

Mezi nejběžnější hormony, které se vyskytují ve vodách, patří hormony k léčbě, nebo prevenci gynekologických obtíží, antikoncepce a hormony používané pro růst zvířectva. Během posledních pěti desetiletí zaznamenala spotřeba estrogenů a progestogenů (přírodních a syntetických) v humánní medicíně a chovu zvířat stabilní růst. Přírodní hormony se v lidském těle rychle metabolizují, jsou tedy orálně neaktivní nebo aktivní pouze ve velmi vysokých koncentracích. Pro léčebné účely bylo nutno zkonstruovat stabilnější estrogény. Estradiol je jeden z hlavních ženských pohlavních hormonů a strukturální páteř pro konstrukci některých syntetických estrogenů (např. ethynylestradiolu a mestranolu) používaných při léčbě lidskými hormony. Kromě antikoncepce rozdělujeme použitelnost estrogenů do tří hlavních skupin:

- léčba menopauzálního a postmenopauzálního syndromu (jeho nejširší použití);
- fyziologická substituční terapie při stavech nedostatku;
- léčení rakoviny prostaty a prsu (Kuster et al. 2004).

Vzhledem k tomu, že bylo potvrzeno, že antikoncepční léky se ve vodním prostředí staly hojnými, potenciální environmentální důsledky je potřeby pochopit jejich osud a mechanismy odstraňování. Abychom toho dosáhli efektivně, je nutné pochopit, jak se drogové oddíly rozdělují do různých složek našeho prostředí. Například rozdělení hormonů na přírodní částice může způsobit odstranění léčiv z přírodních vod s akumulací v sedimentech. Pomocí mikroorganismů může na pomoc absorpci a následnou degradaci (Mastrup et al. 2005).

3.6.6.4 Potencionálně toxické látky

Potencionálně toxické látky nejsou biologicky rozložitelné, a proto se mohou akumulovat v půdě a vstupovat do potravinového řetězce a v podobě biokoncentrátu do životního prostředí. Historicky jsou nejdůležitější potenciálně toxické látky klasifikované

jako chemické prvky s měrnou hmotností vyšší než $4,5 \text{ g cm}^{-3}$. Nejběžněji se v tomto ohledu používají Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg, Cd, Pb, Sn, Mo, V. Přestože z hlediska toxicity jsou stejně důležité metaloidy jako As, Se nebo nekovy a lehké kovy jako Al. Proto se stále častěji používá termín kovové stopové prvky. Hlavním zdrojem potenciálně toxických prvků v čistírenských kalech jsou průmyslové odpadní vody a povrchový odtok. Celkový obsah kolísá v širokých mezích (od 0,5 do 2 % suchého kalu). S ohledem na množství jednotlivých prvků může být uspořádáno takto: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd}$ nebo $\text{Zn} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$ (Fijalkovski et al. 2017).

Potenciálně toxické prvky se vyskytují hlavně v čistírenských kalech, protože jsou díky své hydrofobní povaze, spojeny s pevnou částí odpadních vod. Domácí odpad má obvykle nižší obsah potenciálně toxických prvků než průmyslový odpad. Výsledkem je potenciálně toxická látka, jako je Pb, Cd, Hg, Ni a Cr, mohou být přítomny v komunálních službách odpadní vody z důvodu silné urbanizace a vstupu neupravených průmyslových odpadních vod do systému komunálních odpadních vod. Na základě relativní toxicity pro rostliny a zvířata, dvě skupiny potenciálně toxických prvků lze identifikovat. První skupina obsahující Cd, Hg a Pb jsou vysoce toxické pro lidi a zvířata, ale pro rostliny jsou již méně toxické. Druhá skupina obsahuje Zn, Ni a Cu, pokud jsou přítomny v nadměrné koncentraci, jsou škodlivější pro rostliny než pro lidi a zvířata (Tirunek et al. 2014).

Klíčovým faktorem je celkový obsah a chemická specifikace potenciálně toxických prvků v čistírenských kalech pro stanovení jejich biologické dostupnosti. Potenciálně toxické prvky v čistírenských kalech pocházejí z průmyslové odpadní vody (jak bylo popsáno výše), odtoku a koroze v kanalizačním systému. Koncentrace těchto prvků závisí na jejich obsahu v procesech čištění odpadních vod (Zhang et al. 2017).

Obecně platí, že obsah potenciálně toxických prvků v čistírenských kalech z domácností je v souladu s právními normami. Kaly z čistíren odpadních vod produkované ve městech, spojených s určitými průmyslovými činnostmi, však mohou mít vysoké koncentrace potenciálně toxických prvků a jiných kontaminujících látek. I když domácí odpadní voda má nízký obsah kovů, potenciálně toxické prvky se mohou akumulovat v půdě v důsledku dlouhodobě stabilizovaných aplikací čistírenských kalů. Účinek stabilizované aplikace čistírenských kalů jako hnojiva byl studován na několika plodinách, jako je špenát, rajče, kukuřice, obiloviny a luštěniny. Nepřetržité dlouhodobé zemědělské používání čistírenských kalů, i když obsah potenciálně toxických prvků vyhovuje předpisům, má za následek hromadění potenciálně toxických prvků v plodinách a způsobuje změny v morfologických znacích, jako jsou změny v chlorofylových pigmentech, rychlost fotosyntézy, množství proteinu a výtěžek produktu (Yesil & Tugtas 2019).

3.6.7 Vybraní zástupci léčiv sledovaných v čistírenských kalech

Tabulka 7 Vybranná léčiva sledovaná v čistírenských kalech – charakteristikadle Breviř 2010.

Název Léku	Vzorec	Léková Skupina	Popis
Diklofenak	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	Nesteroidní antirevmatika – NSA	Často používaný lék, působí na zmírnění bolesti, zánětu a obzvláště u bolestivých stavů (zánět kloubů a onemocnění páteře)
Gabapentin	$C_9H_{17}NO_2$	Antiepileptikum	Léčba parciální epilepsie, bolestivých stavů. Příznivě ovlivňuje psychický stav nemocných, úzkostné příznaky a depresivní.
Karbamazepin	$C_{15}H_{12}N_2O$	Antiepileptika	Léčba neuralgií (nervových bolestí) pomocný lék při neuropatiích (poruchách / poškozeních nervů)
Ibuprofen	$C_{13}H_{18}O_2$	Nesteroidní antiflogistika	Tlumení bolesti, zánětů, horeček.
Hydrochlorthiazid	$C_7H_8ClN_3O_4S_2$	Diuretikum/ kardiologikum	Silně močopudný lék. Zbavuje tělo sodíku a nadbytečné vody, snižuje krevní tlak
Paracetamol	$C_8H_9NO_2$	Analgetikum a antipyretikum	K úlevě od bolesti, snižovat horečku, používá se ke zmírnění bolesti hlavy včetně migrény, bolesti zubů, zad, svalů a kloubů, při bolestivé menstruaci. Dále proti bolesti provázejících chřipku a nachlazení.
Tramadol	$C_{16}H_{25}NO_2$	Opioid	Lék k léčbě mírné až středně silné bolesti. Když se užívá ústy tableta s okamžitým uvolňováním, nástup úlevy od bolesti do jedné hodiny
Trimetoprim	$C_{14}H_{18}N_4O_3$	Chemoterapeutikum	Používá se pro léčbu různých bakteriálních infekcí. Je k dispozici jako generikum.
Cetirizin	$C_{21}H_{25}ClN_2O_3$	Antihistaminikum	Ke zmírnění obtíží při alergické rýmě, kožních alergických projevů a zánětu spojivek
Kofein	$C_8H_{10}N_4O_2$	Alkaloid	Příznivě stimuluje centrální nervovou soustavu a srdeční činnost. Kofein je pravděpodobně nejrozšířenější stimulant na světě, který se užíváním ve větším množství stává drogou.
Omeprazol	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	Inhibitor protonové pumpy	Používaný při poruchách trávení: žaludečních vředech, gastroezofageálním refluxu, gastrointestinálním refluxu, dyspepsii...

3.6.8 Látky denní potřeby

Činnosti, jako je čištění, praní textilu, osobní péče nebo ochrana materiálu, mohou vést k uvolňování nebezpečných chemických látek obsažených ve výrobcích do odpadních vod. UV filtry a biocidy v plastech, povlacích nebo textiliích se mohou z matrice vyluhovat a skončí v kanalizačním systému povrchovým odtokem. Doprava městskými drenážními systémy a čistírnami odpadních vod (ČOV) do recipientních vod je důležitou cestou

kontaminace vodního prostředí. Je nezbytné vědět, do jaké míry jsou tyto sloučeniny odstraňovány při čištění odpadních vod a jaké mechanismy jsou odpovědné za odstraňování (Kupper et al. 2006). V posledních letech jsou kontaminující látky, které vyžadují pozornost, čím dál častěji obsaženy v odpadních kalech. Tyto látky mohou mít velmi odlišné chemické struktury a použití. Mnoho z nich jsou využívány jako přísady v produktech pro osobní péči, včetně vonných látek, UV filtrů, repelentů proti hmyzu a antimikrobiální látky, zatímco jiné jsou náhražkami dříve zakázaných, nebo omezených sloučenin, jako jsou organofosforové retardéry hoření, nová alternativa k bromovaným chemikáliím. Přestože informace o jejich koncentracích v životním prostředí a koloběhu v něm jsou stále většinou neznámé, některé z těchto látek mají potenciál pro bioakumulaci, nebo jsou označeny jako bioaktivní látky, které mohou ohrozit živé organismy. Jako příklad lze uvést, že některé UV filtry, jako je 4-methylbenzyliden-gáfor (4-MBC), vykazující estrogenní aktivitu (Biel – Maeso et al. 2019).

Jedna z počátečních analytických studií zaměřena na produkty pro osobní péči byla provedena v Německu v 90. letech 20. století. V německých komunálních odpadních vodách byly nalezeny zbytky látek patřící do 32 různých léčivých tříd (antiflogistika, lipidové regulátory, psychiatrická léčiva, antiepileptika, beta-blokátory, P2-sympatomimetika a pět metabolitů). Hlavně kyselá léčiva, jako jsou regulátory lipidů, bezafibrát, gemfibrozil, antiflogistika diklofenak, ibuprofen, indometacin, naproxen, fenazon, kyselina metabolitesklofibrová, fenofibronová a salicylová, stejně jako neutrální nebo slabá bazická léčiva jako beta-blokátory metoprolol a propranolol byla všudypřítomně identifikována v říčních tocích, většinou v rozmezí ng l^{-1} . Vzhledem k jejich rozšířené přítomnosti ve vodním prostředí, musí být mnoho těchto léčiv klasifikováno jako relevantní znečišťující látky pro životní prostředí. Zpráva studie United States Geological Survey (USGS) zveřejněná v roce 2002 zjistila detekovatelná množství těchto látek v 80 % vzorku 139 citlivých toků ve 30 státech USA (Vlachogianni & Valavanidis 2013).

V posledním desetiletí se znečištění vodních soustav prostředím látek osobní potřeby zhoršuje. Nárůst osudu, účinku a pravděpodobnosti vystavení nebezpečí látek osobní potřeby naznačil požadavek spolehlivé analytické metody pro kvantifikaci v různých matricích. Látky osobní potřeby byly detekovány převážně ve velmi nízkých koncentracích, i když některé jsou poměrně nepřetržité kvůli jejich neustálému používání a dodávkám do vodního prostředí. V důsledku toho mohou být vodní organismy vystaveny riziku těchto kontaminantů v subletální koncentraci po dobu jejich životní fáze. Existence a množství látek osobní potřeby v okolí mají stále převažující význam v důsledku jejich všudypřítomné identity a uváděných důsledků pro volně žijící živočichy, ekosystémy a případně lidi (Carducci et al. 2013).

3.6.9 Vybraní zástupci látek denní potřeby v čistírenských kalech

17 α – estradiol: (také známý jako 17 α -E2, 17 - epiestradiol, alfatradiol nebo estra-1,3,5 - trien-3,17 α -diol) je malý, slabý estrogen, který souvisí s 17 β - estradiol. Tento estradiol má přibližně 100krát nižší estrogenní účinnost než druhý zkoumaný 17 β - estradiol (Prossnitz 2014).

17β – estradiol: je také endogenní estrogen receptoru (ER) agonista (K_i hodnoty jsou 0,12 a 0,13 nM pro ERα a ERβ v tomto pořadí). Je větší než alfa estradiol a také je to také ligand s vysokou afinitou na membránových estragonových receptorech (Prossnitz 2014).

Estradiol: Estradiol je hormon z řady estrogenů. Estradiol je jeden z hlavních ženských pohlavních steroidních hormonů, který se syntetizuje v ovariích ve žlutém tělisku. V průběhu těhotenství se estradiol produkuje i v placentě a jeho plazmatická hodnota v těle strmě stoupá (Prossnitz 2014).

Bisphenol A: (BPA) je organická sloučenina ze skupiny bisfenolů, která se využívá při výrobě plastů, derivát difenylmethanu 4,4' - (propan -2,2 - diyl) difenol. Zkráceně BPA se používá jako monomer při výrobě polykarbonátů (výroba CD a DVD, sportovních pomůcek, plastových přístrojů, dóz na potraviny, stavebnictví, stomatologii, medicíně, elektronice, dále pro výrobu termocitlivých papírů). Jeho celosvětová produkce nyní činí kolem tří milionů tun ročně a stále stoupá (Russo 2017).

Bisphenol F: Systematický vzorec (BPF, 4,4'-dihydroxydifenylmethan). Jedná se o malou aromatickou sloučeninu s chemickým vzorcem $(\text{HO-C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$. Tyto bisfenoly se používají při výrobě plastů a epoxidových pryskyřic. Používá se dále v průmyslu, převážně jako způsob zvýšení tloušťky a trvanlivosti materiálů, dále při výrobě nádrží a potrubních vyzdívek, spárovací hmoty, průmyslových podlah, nátěry a elektrické laků, silničních a mostové základy, konstrukční lepidla, a mnoho jiných. Bisfenol F je také součástí vložek, laků, plastů, lepidel a potravinových konzerv. Jeho využití je i v medicíně zejména při výrobě dentálních materiálů (výplňové materiály, lepidla, podložky, ústní protetická zařízení a tkáňových náhrad). (Russo 2017).

Bisphenol S: Zkráceně (BPS) jedná se o organickou sloučeninu se vzorcem $(\text{HO-C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}_2$. Běžně se BPS používá při vytvrzování rychle schnoucích lepidel na bázi epoxidové pryskyřice. Dále se hojně používá jako reaktant v polymerních reakcích. BPS je stále běžnějším stavebním kamenem hlavně v polykarbonátech a některých epoxidech. BPS může mít srovnatelné estrogenní účinky jako BPA a tím může být stejně nebezpečný (Russo 2017).

Daidzein: isoflavon neboli rostlinný extrakt ze sóji, který je neaktivní analog tyrosin kinázy. Má fytoestrogenní a antioxidační vlastnosti. Daidzein se řadí do třídy 7 - hydroxyisoflavonů. Daidzein je antineoplastická látka, fytoestrogen, rostlinný metabolit.

Equilin: přirozeně se vyskytující estrogen pohlavní hormon, nachází se u koní. Tento estrogen je přítomný ve směsích estrogenů známých jako konjugované estrogeny (CEE; obchodní název Premarin) a esterifikované estrogeny (EE; Estratab, Menest). CEE se nejčastěji používá v hormonální substituční terapii (Claude et al. 2016).

(R,S) – equol: Equol představuje hlavní aktivní produkt metabolismu daidzeinu, produkuje se prostřednictvím specifické mikroflóry ve střevech. Klinická účinnost sójových izoflavonů může být funkcí schopnosti biotransformovat sójové izoflavony na silnější estrogenní metabolit. Je jedinečným díky svým antiandrogenním vlastnostem a vynikající antioxidační aktivitě (Claude et al. 2016).

Estrion: patří ke steroidům, je to slabý estrogen a menší ženský pohlavní hormon. Je to jeden ze tří hlavních endogenních estrogenů, dalšími jsou estradiol a estron. Hladina estrionu u žen, které nejsou těhotné, jsou téměř nezjistitelné, ale v průběhu těhotenství,

je estriol ve velmi vysokých množstvích produkován placentou, což má za následek, že je tento hormon nejvíce produkován v těle. Estriol se vyrábí v množstvích, která jsou pozorována pouze během těhotenství. Estriol představuje celkem 90 % estrogenů v moči těhotných žen. V termínu porodu je denní produkce estriolu placentou 35 až 45 mg a hladiny v mateřském oběhu jsou 8 až 13 ng / dl (Elks 2014).

Estrone: Estron je produkován hormon vaječníky, jedná se ale pouze o cca 45 %. 5 % estronu je produkováno nadledvinkami. Zbývajících 50 % pochází z jiných zdrojů, především z podkožního tukového vaziva.

17 α – ethinylestradiol: je steroidním meziproduktem při syntéze glukokortikoidů, estrogenů a androgenů. Je vylučován v malém množství vaječníky během folikulární fáze. Jeho hladina vzrůstá během luteální fáze. Pokud nedojde k oplodnění, tak jeho hladina opětovně klesá (Elks 2014).

Genistein: je isoflavon, inhibitor angiogeneze a zároveň fytoestrogen. Poprvé byl genistein izolován v roce 1899. Isoflavony, jako je genistein a daidzein, se vyskytují v řadě rostlin včetně fazolí, sojových bobů, dále se nalézá také v léčivých rostlinách a kávě. Lze jej taktéž nalézt v buněčných kulturách *Maackia amurensis*. Používají se jako antioxidant, bylo prokázáno, že mnoho izoflavonů interaguje se zvířecími a lidskými estrogenovými receptory, což způsobuje v těle podobné účinky jako hormonální estrogen (Claude et al. 2016).

19 - norethindrone: Norethindron acetát je ženský progestin schválený FDA pro léčbu endometriózy, a pro léčbu krvácení z dělohy způsobeného abnormálními hladinami hormonů a sekundární amenorey (Elks 2014).

D(-) - norgestrel: je hormonální lék a antikoncepční prostředek.

α -zearalenol: je nesteroidní estrogen. Jedná se o α epimer z beta-zearalenol a spolu s beta-zearalenol je hlavní metabolit zearalenol, který se tvoří hlavně v játrech, ale také v menší míře ve střevě během metabolismu. Poměrně nízký podíl β -zearalenolu je tvořen ze zearalenolu ve srovnání s α -zearalenolem u lidí (Claude et al. 2016).

Teď již známe a víme, jak léčiva a látky denní potřeby zatěžují životní prostředí včetně jejich účinků. V následujících kapitolách se opět vrátíme k čistírenským kalům, kde si přiblížíme jejich produkci v České republice i ve světě.

4 Materiál a metody

4.1 Odběr vzorků

Metodická část se vztahuje k praktické části, která je zaměřena na analýzu problematik farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech.

Odběry vzorků čistírenských kalů z čistíren odpadních vod, které se liší velikostí vyjádřenou počtem ekvivalentních obyvatel a formou stabilizace kalu probíhaly v termínech březen 2019 – prosinec 2019, celkem bylo testováno 25 vybraných čistíren odpadních vod, které byly vázány na polikliniky anebo nemocnice.

Z každého odebraného vzorku na jedné čistírně odpadních vod bylo testováno celkem 22 vybraných farmak a 15 vybraných látek denní potřeby. Z těchto reziduí léčiv se hodnotili zejména zástupci nejvíce produkováných, užívaných a v České republice obvykle detekovatelných léčiv, kdy tato skupina obsahuje vedle nesteroidních protizánětlivých léčiv i antibiotika a další často používaná farmaka a podpůrné složky (např. Tramadol, Karbamazepin, Sulfamethoxazol, Hydrochlorthiazid, Diklofenak, Metoprolol, Gabapentin, Sulfapyridin, Kofein, Amitriptylin, Sulfamethazin, Naproxen, Sulfanilamid, Atenol, Ketoprofen, Ibuprofen, Paracetamol). Z hlediska obsahu endokrinních disruptorů byla pozornost věnována látkám denní potřeby se signifikantními hormonálními aktivitami (např. Bisfenol A, Irgasan, Etron, Estriol, 17β - estradiol, 17α - ethynylestradiol, Chlorhexidin). Stanovené hodnoty byly zpracovány pomocí základních statistických charakteristik a analýzy rozptylu.

4.2 Úprava a analýza vzorků

Léčiva

- 1) Vzorky kalů byly homogenizovány a lyofilizovány;
- 2) Na předvážkách (Kern EG) byl navážen vždy 1 g vzorku přesně. Extrakční patrona (objem 11 ml) byla naplněna dvěma lžičkami mořského písku (mořský písek praný, Penta s.r.o.), dále byl přidán navážený kal smíchaný s mořským pískem v poměru asi 1:1, patrona byla doplněna po okraj mořským pískem;
- 3) Kaly byly extrahovány do methanolu (VWR Chemicals, HPLC-gradient grade) pomocí přístroje Dionex ASE 200 (tlak 1500 psi, teplota 80 °C) do předem zvážených 40ml vial;
- 4) Získané extrakty o objemu cca 22 ml byly odpařeny v digestoři na objem cca 5 ml, poté byly vialy zváženy a byl odebrán 1 ml extraktu na analýzu. Vzorky byly centrifugovány (Hettich EBA 200) a supernatanty přendány do insertů;
- 5) Takto získané vzorky byly analyzovány na kapalinovém chromatografu (Shimadzu Nexera x2) s hmotnostním detektorem (Sciex 4500) na bázi trojitého kvadrupólu pro cílené analýzy. Kolona: Cortecs T3 2,7 μ m, 3 mm x 150 mm, Waters; mobilní fáze: A - 1mM mravenčan amonný o pH 3,0; B - 100% acetonitril (vše LC-MS kvalita, Honeywell); gradientová eluce; rozmezí kalibračních křivek a výrobci

standardů viz níže v tabulce. Vzorek obsahující vyšší koncentraci analytu, než je rozsah kalibrační přímky, byl naředěn a přeměřen;

6) Byla dopočítána koncentrace analytu vztažená na 1 g vzorku suchého kalu.

Tabulka 8 Standart léčiva (ústav AV ČR 2019)

Standard	Kalibračních body (ppb) v MeOH (LC-MS, Honeywell)	Výrobce standardu
atenolol	0,25; 1,25; 2,5; 6,25; 12,5; 25; 62,5; 125; 250	Sigma-Aldrich
diclofenac sodium	0,25; 1,25; 2,5; 6,25; 12,5; 25; 62,5; 125; 250	Sigma-Aldrich
gabapentin	0,25; 1,25; 2,5; 6,25; 12,5; 25; 62,5; 125; 250	Fluka Analytical
hydrochlorothiazid	0,5; 2,5; 5; 12,5; 25; 50; 125; 250; 500	Alfa Aesar
chlorhexidin	1; 5; 10; 25; 50; 100; 250; 500; 1000	Sigma-Aldrich
ibuprofen	1; 5; 10; 25; 50; 100; 250; 500; 1000	Sigma-Aldrich
karbamazepin	0,1; 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 25; 50; 100	Sigma-Aldrich
ketoprofen	0,25; 1,25; 2,5; 6,25; 12,5; 25; 62,5; 125; 250	Sigma-Aldrich
kofein	0,5; 2,5; 5; 12,5; 25; 50; 125; 250; 500	Sigma-Aldrich
metoprolol tartrate	0,25; 1,25; 2,5; 6,25; 12,5; 25; 62,5; 125; 250	Alfa Aesar
naproxen	2,5; 12,5; 25; 62,5; 125; 250; 624; 1250; 2500	Sigma-Aldrich
paracetamol	0,5; 2,5; 5; 12,5; 25; 50; 125; 250; 500	Sigma-Aldrich
sacharin	5; 25; 50; 125; 50; 500; 1250; 2500; 5000	Alfa Aesar
sulfamethazin	0,25; 1,25; 2,5; 6,25; 12,5; 25; 62,5; 125; 250	Sigma-Aldrich
sulfamethoxazol	0,25; 1,25; 2,5; 6,25; 12,5; 25; 62,5; 125; 250	Fluka Analytical
sulfanilamid	10; 50; 100; 250; 500; 1000; 2500; 5000; 10000	Sigma-Aldrich
sulfapyridin	0,25; 1,25; 2,5; 6,25; 12,5; 25; 62,5; 125; 250	Fluka Analytical
tramadol hydrochloride	0,1; 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 25; 50; 100	Sigma-Aldrich
triclosan	1; 5; 10; 25; 50; 100; 250; 500; 1000	Fluka Analytica
omeprazol	0,25; 1,25; 2,5; 6,25; 12,5; 25; 62,5; 125; 250	Acros Organics
cetirizine dihydrochloride	0,25; 1,25; 2,5; 6,25; 12,5; 25; 62,5; 125; 250	Alfa Aesar
trimetoprim	0,25; 1,25; 2,5; 6,25; 12,5; 25; 62,5; 125; 250	Sigma-Aldrich

Látky denní potřeby

- 1) Vzorky kalů byly homogenizovány a lyofilizovány;
- 2) Na předvázkách (Kern EG) byl navážen vždy 1 g vzorku přesně. Extrakční patrona (objem 11 ml) byla naplněna dvěma lžičkami mořského písku (mořský písek praný, Penta s.r.o.), dále byl přidán navážený kal smíchaný s mořským pískem v poměru asi 1:1, patrona byla doplněna po okraj mořským pískem;
- 3) Kaly byly extrahovány do ethylacetátu (VWR Chemicals, HPLC-gradient grade) pomocí přístroje Dionex ASE 200 (tlak 1700 psi, teplota 160 °C) do předem zvážených 40ml vial;
- 4) Získané extrakty o objemu cca 22 ml byly odpařeny v digestoři na objem cca 5 ml, poté byly vialy zváženy a byl odebrán 1 ml na analýzu;
- 5) 1 ml vzorku byl odpařen do sucha pod proudem dusíku a přerozpuštěn v 1 ml methanolu (LC-MS kvalita; Honeywell), vzorky byly následně vortexovány (DLAB MX-S) a vloženy do ultrazvukové lázně na dobu 30 minut (K12, Kraintek s.r.o.);
- 6) Vzorky byly centrifugovány (Hettich EBA 200) a supernatanty přendány do insertů;
- 7) Takto získané vzorky byly analyzovány na kapalinovém chromatografu (Agilent 1260 Infinity) s hmotnostním detektorem (Agilent 6470 LC/TQ) na bázi trojitého kvadrupólu pro cílené analýzy. Kolona: Poroshell 120 EC-C18 2,7 µm, 3 mm x 100 mm, Agilent; mobilní fáze: A - 0,5mM fluorid amonný; B - 100% methanol (vše LC-MS kvalita; Honeywell); gradientová eluce; rozmezí kalibračních křivek a výrobcí standardů viz níže v tabulce. Vzorky byly analyzovány metodou standardního přídatku za účelem eliminace rušivých vlivů matrice. Vzorek obsahující vyšší koncentraci analytu, než je rozsah kalibrační přímky, byl naředěn a přeměřen;
- 8) Byla dopočítána koncentrace analytu vztažená na 1 g vzorku suchého kalu.

Tabulka 9 Standard Látky denní potřeby (ústav AV ČR 2019)

Standard	Standardní přídavky (ppb) v MeOH (LC-MS, Honeywell)	Výrobce standardu
17 α -estradiol	0,5; 2,5; 25	Toronto Research Chemicals
17 β -estradiol	0,5; 2,5; 25	Sigma-Aldrich
bisphenol A	0,5; 2,5; 25	Sigma-Aldrich
bisphenol F	0,5; 2,5; 25	Sigma-Aldrich
bisphenol S	0,5; 2,5; 25	Sigma-Aldrich
daidzein	0,5; 2,5; 25	Toronto Research Chemicals
equilin	0,5; 2,5; 25	Sigma-Aldrich
(R,S)-equol	0,5; 2,5; 25	Toronto Research Chemicals
estriol	0,5; 2,5; 25	Sigma-Aldrich
estrone	0,5; 2,5; 25	Sigma-Aldrich
17 α -ethinylestradiol	0,5; 2,5; 25	Sigma-Aldrich
genistein	0,5; 2,5; 25	Alfa Aesar
19 - norethindrone	0,5; 2,5; 25	Sigma-Aldrich
D(-)-norgestrel	0,5; 2,5; 25	Supelco
α -zearalenol	0,5; 2,5; 25	Toronto Research Chemicals

5 Výsledky

5.1 Vyhodnocení výsledků – Léčiva

Tabulka 10 Stručný popis ČOV – anonymizovaný dotazník

	Stručný popis technologie ČOV	stabilizace kalu	odvodnění kalu	léky	průmyslový podnik	
ČOV 1	membránová	aerobní	odstředivka	distribuce léků	výroba plastů	do 10 000 EO
ČOV 2	R-D-N	anaerobní	odstředivka	nemocnice		nad 100 000 EO
ČOV 3	mechanicko-biologická	anaerobní	odstředivka	nemocnice	více prům. podniků + chemická výroba	nad 100 000 EO
ČOV 4	mechanicko biologická	bez stabilizace	sítupásový lis, odstředivka	nemocnice		do 10 000 EO
ČOV 5	aktivace R D 2 linky	anaerobní	odstředivka	nemocnice	průmyslový podnik	nad 100 000 EO
ČOV 6	mechanicko-biologická	anaerobní	odstředivka	nemocnice		do 100 000 EO
ČOV 7	mechanicko-biologická	aerobní	sítupásový lis		průmyslový podnik	do 10 000 EO
ČOV 8	mechanicko-biologická	aerobní	sítupásový lis			do 10 000 EO
ČOV 9	mechanicko-biologická	aerobní	kalolis	poliklinika		do 10 000 EO
ČOV 10	mechanicko-biologická	aerobní	odstředivka			do 10 000 EO
ČOV 11	mechanicko-biologická	aerobní	kalolis	poliklinika		do 10 000 EO
ČOV 12	mechanicko-biologická	anaerobní	odstředivka	nemocnice		do 100 000 EO
ČOV 13	mechanicko-biologická	anaerobní	odstředivka	nemocnice	průmyslový podnik	do 10 000 EO
ČOV 14	R-D-N	anaerobní - termofilní	odstředivka	více nemocnic	více průmyslových podniků	nad 100 000 EO
ČOV 15	mechanicko-biologická, DRDN	aerobní	odstředivka	poliklinika		do 100 000 EO
ČOV 16	mechanicko-biologická, RDN	aerobní	odstředivka	poliklinika		do 10 000 EO
ČOV 17	mechanicko-biologická, RDN	aerobní	odstředivka	poliklinika		do 10 000 EO
ČOV 18	mechanicko-biologická, systém DRDN	anaerobní	odstředivka	poliklinika		do 10 000 EO
ČOV 19	aktivace DRDN, DN	anaerobní	odstředivka	nemocnice, poliklinika	pekárna	do 100 000 EO
ČOV 20	Kořenová čistírna 2x HF	bez stabilizace	není			do 500 EO
ČOV 21	Kořenová čistírna (VF-HF)	bez stabilizace	není			do 500 EO
			do uskladňovací nádrže – provzdušňování			
ČOV 22	Biologické čištění s předřazenou denitrifikací.	bez stabilizace				do 2000 EO
ČOV 23	mechanicko-biologická	anaerobní	sítupásový lis	psychiatrie		do 2000 EO
ČOV 24	mechanicko-biologická	anaerobní	odstředivka	nemocnice	chemická výroba	do 100 000 EO
ČOV 25	Kořenová čistírna (štěrbíná nádrž - VF-HF-VF)	bez stabilizace	Kalové pole			do 500 EO

Při porovnávání čistíren odpadních vod (dále jen ČOV), jsme vycházeli z několika faktorů, ze kterých jsme při hodnocení rozkladu léčiv v těchto čistírnách dělali souhrnné závěry.

První hodnotící faktor technologie použité v ČOV: Nejhojněji je používán systém *mechanicko – biologický* (je použit u 16 z 25 zkoumaných ČOV), u celkem 8 z 25 ČOV byl použit *systém R-D-N nebo DN* z toho u 4 zkoumaných ČOV je tento systém použit ve spojení s mechanicko – biologickým systémem. Systém R-D-N je proces aktivace s nitrifikací a předřazenou denitrifikací a regenerací, kdy je tento provoz možný i bez automatického řízení. Je zde vysoká účinnost denitrifikace a zařazení regenerace zvyšuje koncentraci kalu v denitrifikaci a tím se zvyšuje denitrifikační rychlost, což má za následek vysokou účinnost odstranění dusíku. A následné zařazení regenerace snižuje riziko bytnění kalu. Kdyžto systém D-N je systém aktivace založený na nitrifikaci s předřazenou denitrifikací. Je zde taktéž vysoká účinnost denitrifikace a užité látky jsou přednostně užity pro denitrifikaci. Vysoké zatížení kalu v denitrifikaci zvyšuje denitrifikační rychlost a tím je potřebný menší objem denitrifikace. 3 z 25 ČOV jsou založeny na systému *kořenových čistíren*, 1 z 25 ČOV je

pouze *membránová* a 1 z 25 ČOV je založena na *biologickém čištění s předřazenou denitrifikací*.

Druhý hodnotící faktor stabilizace kalu v dané ČOV: 11 z 25 ČOV má *anaerobní* stabilizaci kalu, 9 z 25 ČOV používá *aerobní* stabilizaci kalu a 5 z 25 ČOV nepoužívá stabilizaci žádnou.

Třetí faktor odvodnění kalu: 15 z 25 ČOV používá *odstředivku*, 4 z 25 ČOV používají *sítopásový lis*, 2 z 25 ČOV používají *kalolis* a pouze 1 z 25 ČOV používá *kalové pole*.

Čtvrtý a pátý faktor napojení ČOV na nemocnice nebo polikliniky, popřípadě na průmyslové podniky: 9 z 25 ČOV je napojena na nemocnice, tudíž na přijímání většího množství léků z těchto zařízení, 1 ČOV je napojena jak na nemocnici, tak na polikliniku, 6 z 25 ČOV je napojena na polikliniky, 7 z 25 ČOV není na polikliniku ani na nemocnici napojena, 1 z 25 ČOV je napojena na distribuci léků a 1 z 25 ČOV je napojena na psychiatrii. Z celkového počtu 25 ČOV je 8 ČOV napojeno ještě na průmyslový podnik (chemickou výrobu, pekárnu, výroba plastů a dále nespecifikovaná průmyslová výroba).

Šestý faktor byl počet Ekvivalentních obyvatel (EO) připojených na ČOV: Nejvíce zastoupeny jsou čistírny do 10 000 EO (11 z 25 ČOV). Do 100 000 EO je 5 z 25 ČOV, dále 4 z 25 ČOV jsou nad 100 000 EO, 3 z 25 ČOV jsou do 500 EO a 2 z 25 ČOV jsou do 2000 EO.

Tabulka 11 Hodnoty léčiv v čistírenských kalech

	Atenol	diklofenal	gabapenti	hydrochlorid	chlorhexidin	ibuprofen	karbamazepin	ketoprofen	kofein	metoprolol	naproxen	paracetamol	sacharin	sulfamethoxazol	sulfamethoxazol	sulfanilamid	sulfapyridin	tramadol	triclosan	omeprazol	cetirizin	trimetoprim
č. 1	0	193,3	110	75	0	32,5	35	0	153,3	60	0	0	0	0	25	0	60	56,7	191,7	215	46,7	0
č. 2	0	30	10	0	0	0	60	0	30	81,7	0	0	0	0	0	0	70	0	198,3	0	45	0
č. 3	0	38,3	18,3	15	0	0	23,3	0	13,3	85	0	65	0	0	0	0	106,7	33,3	75	12,5	48,3	0
č. 4	10	116,7	61,7	131,7	0	0	123,3	0	326,7	108,3	0	0	0	0	30	0	193,3	55	205	85	58,3	160
č. 5	0	71,7	28,3	0	0	0	43,3	0	81,7	33,3	0	0	0	0	0	0	25	0	116,7	0	16,7	0
č. 6	0	31,7	0	21,7	0	43,3	133,3	0	45	56,7	0	0	0	0	0	0	0	0	626,7	20	18,3	0
č. 7	0	55	18,3	68,3	0	48,3	28,3	0	76,7	41,7	0	0	0	0	0	0	70	11,7	378,3	16,7	33,3	18,3
č. 8	0	141,7	50	63,3	0	45	40	0	131,7	15	0	0	0	0	0	0	21,7	16,7	170	0	31,7	28,3
č. 9	0	305	103,3	78,3	0	97,5	20	0	105	40	0	40	0	0	15	0	61,7	56,7	176,7	0	38,3	87,5
č. 10	0	206,7	63,3	65	0	88,3	28,3	0	78,3	20	0	0	0	0	0	0	105	36,7	506,7	0	28,3	10
č. 11	0	80	0	71,7	0	45	40	0	90	0	0	0	0	0	0	0	31,7	10	873,3	16,7	20	10
č. 12	0	30	15	20	0	123,3	58,3	0	40	47,5	0	0	0	0	0	0	26,7	15	688,3	20	30	0
č. 13	0	266,7	26,7	76,7	0	50	76,7	0	123,3	40	0	0	0	0	0	0	30	51,7	531,7	15	25	16,7
č. 14	0	28,3	28,3	0	0	56,7	50	0	20	10	0	25	0	0	0	0	15	16,7	523,3	0	31,7	0
č. 15	0	15	15	30	0	28,3	33,3	0	35	0	0	0	0	0	0	0	21,7	7,5	122,5	20	41,7	0
č. 16	0	63,3	63,3	25	0	40	41,7	0	61,7	20	0	0	0	0	0	0	41,7	13,3	223,3	0	35	0
č. 17	0	128,3	28,3	53,3	0	71,7	25	0	51,7	25	0	0	0	0	0	0	55	25	145	0	30	0
č. 18	0	55	0	35	0	0	35	0	73,3	43,3	0	0	0	0	0	0	26,7	141,7	81,7	0	33,3	0
č. 19	0	60	0	0	0	55	33,3	0	23,3	15	0	0	0	0	0	0	63,3	8,3	225	0	38,3	0
č. 20	10	70	36,7	36,7	0	37,5	10	0	111,7	18,3	0	40	0	0	0	0	5	126,7	75	0	10	0
č. 21	0	158,3	513,3	136,7	0	120	0	0	1148,3	11,7	0	80	0	0	0	0	0	340	153,3	65	40	0
č. 22	0	173,3	118,3	55	0	330	150	0	2148,3	53,3	0	46,7	0	0	0	0	75	95	0	45	33,3	20
č. 23	10	11,7	0	71,7	0	0	103,3	0	76,7	0	0	0	0	0	0	0	5	40	0	631	28,3	0
č. 24	0	0	0	36,7	0	0	10	0	23,3	13,3	0	0	0	10	0	0	5	11,7	0	0	13,3	0
č. 25	0	33,3	0	90	0	0	13,3	0	213,3	16,7	0	86,7	113,3	11,7	0	0	5	138,3	0	0	20	130
PRŮMĚR		90,41667	52,324	50,272		52,496	48,588		211,264			15,336						52,308		46,476	31,792	19,232
MEDIÁN		63,3	26,7	53,3		43,3	76,7		76,7			0						25		0	31,7	0
SMĚRODATNÁ O		80,67909	100,3595	37,73417		68,89371	39,54572		461,0536			27,58922						73,52651		130,064	11,58476	42,29075
MODUS		30	0	0		0	35		76,7			0						0		0	33,3	0

Data jsou uváděna v ng/g. Při jejich hodnocení, jsme využili hodnocení aritmetického průměru, modus, medián a směrodatné odchylky pouze u vybraných léčiv, kterými jsou

Diklofenak, Gabapentin, Hydrochlorthiazid, Ibuprofen, Karbamazepin, Kofein, Paracetamol, Tramadol, Omeprazol, Cetirizin, Trimetoprim.

Aritmetický průměr: U zkoumaných léčiv aritmetický průměr vycházel následovně:

- 1) **Diklofenak: 90,41 ng/g;**
- 2) Gabapentin: 52,32 ng/g;
- 3) Hydrochlorthiazid: 50,27 ng/g;
- 4) **Ibuprofen: 52,49 ng/g;**
- 5) Karbamazepin: 48,58 ng/g;
- 6) **Kofein: 211,26 ng/g;**
- 7) **Paracetamol: 15,33 ng/g;**
- 8) Tramadol: 52,30 ng/g;
- 9) Omeprazol: 46,47 ng/g;
- 10) Cetirizin: 31,79 ng/g;
- 11) **Trimetoprim: 19,23 ng/g.**

Z výše uvedených zjištěných dat jsme zjistili, že nejvíce zastoupeným léčivem v čistírenských kalech je Kofein s hodnotou 211,26 ng/g, tuto hodnotu přičítáme nejen léčivům, ale kofein je běžnou součástí života člověka. Vyskytuje se v mnoha léčivech, látkách denní potřeby, ale i v jídle a pití. Hned na druhém místě je zastoupený Diklofenak, aritmetický průměr je 90,41 ng/g. Diklofenak je jeden z nejvíce používaných léčiv v oblasti léčby onemocnění zad a pohybového onemocnění. Podle Světové zdravotnické organizace je onemocnění páteře na 2. místě v počtu vydaných pracovních neschopností na světě. V České republice je Diklofenak na 4. místě v předepisovaných lécích ze zkoumaných léčiv v čistírenských kalech. Na 3. místě je Ibuprofen se zjištěnou hodnotou 52,49 ng/g. Pod hranicí 20 ng/g se nachází pouze Trimetoprim (19,23 ng/g) a Paracetamol (15,33 ng/g). (Aritmetický průměr: součet všech hodnot vydělený jejich počtem).

Modus: Při sledování hodnoty modus což je hodnota, která se v testovaném souboru vyskytuje nejčastěji (typická hodnota sledovaného souboru) jsme vyhodnotili zkoumaná data takto:

- 1) **Diklofenak: 30 ng/g;**
- 2) Gabapentin: 0 ng/g;
- 3) Hydrochlorthiazid: 0 ng/g;
- 4) Ibuprofen: 0 ng/g;
- 5) **Karbamazepin: 35 ng/g;**
- 6) **Kofein: 76 ng/g;**
- 7) Paracetamol: 0 ng/g;
- 8) Tramadol: 0 ng/g;
- 9) Omeprazol 0 ng/g;
- 10) **Cetirizin: 33,3 ng/g;**
- 11) Trimetoprim: 0 ng/g.

Nejvíce zastoupeným léčivem je opět kofein s hodnotou 76 ng/g, Druhým léčivem je Karbamazepin s hodnotou 35 ng/g, třetí je Cetirizin s hodnotou 33,3 ng/g, který se používá

k léčbě alergických projevů, a poslední je Diklofenak s hodnotou 30 ng/g. Ostatní léčiva vyšla v nulových hodnotách.

Medián: aritmetický průměr hodnot na místech $n/2$ a $n/2+1$.

- 1) **Diklofenak: 63,3 ng/g;**
- 2) Gabapentin: 26,7 ng/g;
- 3) **Hydrochlorthiazid: 53,3 ng/g;**
- 4) Ibuprofen: 43,3 ng/g;
- 5) **Karbamazepin: 76,7 ng/g;**
- 6) **Kofein: 76,7 ng/g;**
- 7) **Paracetamol: 0 ng/g;**
- 8) Tramadol: 25 ng/g;
- 9) **Omeprazol 0 ng/g;**
- 10) Cetirizin: 31,7 ng/g;
- 11) **Trimetoprim: 0 ng/g.**

Na prvním místě se umístil kofein a karbamazepin se stejnou zjištěnou hodnotou 76,7 ng/g, druhý nejčastěji zjištěný byl Diklofenak se zjištěnou hodnotou 63,3 ng/g a třetí Hydrochlorthiazid s hodnotou 53,3 ng/g. Ostatní léčiva se vyskytovala ve zjištěných hodnotách od 25 ng/g – 45 ng/g, pouze Trimetoprim, Omeprazol a Paracetamol měli zjištěnou hodnotu v nule.

Směrodatná odchylka: Při zjišťování směrodatné odchylky, což je míra statistické variability, odmocnina z rozptylu náhodné veličiny, kde je náhodná veličina, její rozptyl a její střední hodnota jsme zjistili tyto data:

- 1) **Diklofenak: 80,67;**
- 2) **Gabapentin: 100,35;**
- 3) Hydrochlorthiazid: 37,73;
- 4) Ibuprofen: 68,89;
- 5) Karbamazepin: 39,54;
- 6) **Kofein: 461,05;**
- 7) Paracetamol: 27,58;
- 8) Tramadol: 73,52;
- 9) **Omeprazol 130,06;**
- 10) **Cetirizin: 11,58;**
- 11) Trimetoprim: 42,29.

Zjištěná směrodatná odchylka je nejvíce patrna u léčiva Kofein s hodnotou 461,05, dále Omeprazol 130,06, Gabapentin 100,35 a Diklofenak 80,67.

Z uvedených dostupných dat jsme celkově hodnotili farmaka v čistírnách odpadních vod následovně:

Data jsme hodnotili u léčiv naměřená nad hodnotu 100 ng/g v čistírenských kalech. Ze získaných údajů vyplývá, že nejlepší proces na eliminaci léčiv v čistírenských kalech mají čistírny se systémem R-D-N, D-R-D-N a D-N. U těchto čistíren s uvedeným pořadovým

číslem v anonymním dotazníku ČOV 14,15,16 a 18 je pouze výraznější odchylka nad hodnotu 100 ng/g. A to v případech léčiva Triclosan a Tramadol. U ČOV 14 je Triclosan na hodnotě 523,3 ng/g, u ČOV 15 se Triclosan vyskytl v hodnotě 122,5 ng/g, u ČOV 16 je hodnota Triclosanu 223,3 ng/g a ČOV 18, která má systém D-N se objevila výše Tramadolu s hodnotou 141,7 ng/g, ostatní naměřené hodnoty u těchto ČOV jsou pod hranicí 100 ng/g. Pouze jedna čistírna se systémem R-D-N s pořadovým číslem ČOV 17 má dvě odchylky nad 100 ng/g a to u Diklofenaku s hodnotou 128,3 ng/g a Triclosanu 145 ng/g, ostatní hodnoty i u této ČOV jsou naměřeny pod 100 ng/g.

Velkým problémem hodnotíme převážně kořenové čistírny, 2 ze 3 uvedených kořenových čistíren odpadních vod mají velký problém odbourávat léčiva, což je zřejmé v získaných datech z čistírenských kalů. ČOV 21 a ČOV 25 jsou kořenové čistírny do 500 EO (ekvivalentních obyvatel), čistírny jsou bez stabilizace kalu a naměřené hodnoty jsou v rámci stovek ng/g v mnoha sledovaných léčivech. ČOV 21 má vysoké hodnoty u léčiva: Diklofenak 158,3 ng/g, Gabapentin 513,3 ng/g, Hydrochlorthiazid 136,7 ng/g, Ibuprofen 120 ng/g, Kofein 1148,3 ng/g, druhá nejvyšší zjištěná hodnota Paracetamolu 80 ng/g, Tramadol 340 ng/g, Triclosan 153,3 ng/g, ostatní naměřené hodnoty jsou pod 100 ng/g. U ČOV 25 taktéž do 500 EO bez stabilizace kalu, jsou naměřené hodnoty nepatrně lepší, u ČOV 21 byly hodnoty naměřeny výše u 8 z 23 zkoumaných léčiv, u ČOV 25 pouze u 5 z 23 zkoumaných léčiv, a to u Kofeinu 213,3 ng/g, nejvyšší hodnota Paracetamolu 86,7 ng/g, jako jediná ČOV má zjištěný Sacharin 113,3 ng/g, dále Tramadol 138,3 ng/g a Trimetoprim 130 ng/g. Ostatní naměřené hodnoty se pohybovaly pod 100 ng/g.

Čistírny odpadních vod bez stabilizace kalu, kam patří i kořenové čistírny s označením ČOV 25 a 21, mají nejhůře odbouratelná léčiva s porovnáním s ostatními způsoby stabilizace kalu. Nejvyšší hodnota léčiva je naměřena u Kofeinu s to u ČOV 22, kde je naměřena hodnota 2148,3 ng/g, druhá nejvyšší hodnota u Kofeinu je naměřena u ČOV 21 s hodnotou 1148,3 ng/g a třetí nejvyšší hodnota je taktéž naměřena u ČOV 4 též bez stabilizace kalu. U kofeinu byla zjištěna hodnota 326,7 ng/g.

U hodnocení čistíren odpadních vod a výskytu farmak jsme se dále zaměřili na čistírny odpadních vod, kde jsou vyšší údaje než 100 ng/g u tří a více detekovaných léčiv. Jedná se o čistírny odpadních vod s označením ČOV 1, 4, 8, 9, 10, 13 a 22. Nejvíce léčiv zaznamenaných nad hodnotou 100 ng/g má ČOV 4. Tato čistírna odpadních vod má detekovaných 8 léčiv z 23 sledovaných. ČOV 4 jak již bylo zmíněno výše, nemá stabilizaci čistírenského kalu, má síťopásový lis a je s kapacitou do 10 000 EO. Jsou zde detekovány léčiva: Diklofenak 116,7 ng/g, Hydrochlorthiazid 131,7 ng/g, Karbamazepin 123,3 ng/g, Kofein 326,7 ng/g, nejvyšší hladina naměřená Metoprololu 108,3 ng/g, ostatní ČOV mají tento lék pod hodnotou 100 ng/g, taktéž tato ČOV má nejvyšší hladinu Sulfapyridu 193,3 ng/g, Triclosan 205 ng/g a Trimetoprim 160 ng/g. ČOV 5 a 22 mají po 5 detekovaných léčiv a ostatní výše uvedené po 3 detekovaných léčivech.

Detekovaná léčiva – zhodnocení vlastních léčiv v čistírenských kalech:

- 1) *Atenol*: zjištěn pouze u 3 ČOV s hodnotou shodně 10 ng/g, všechny ČOV jsou bez stabilizace;

- 2) *Diklofenak*: Nejvyšší hodnota, která byla zjištěna je 266,7 ng/g u ČOV 13 s anaerobní stabilizací, hladina 100 ng/g byla u tohoto léku překročena celkem 9x. Diklofenak je druhý nejčastěji překračovaný lék;
- 3) *Gabapentin*: Nejvyšší zjištěná hodnota je 513,3 ng/g u kořenové čistírny ČOV 21 bez stabilizace kalu. Hladina tohoto léčiva byla překročena celkem 4x;
- 4) *Hydrochlorthiazid*: Nejvyšší zjištěná hodnota je 136,7 ng/g u kořenové čistírny ČOV 21 bez stabilizace kalu. Hladina tohoto léčiva byla překročena 2x;
- 5) *Chlorhexidin*: Hladina léčiva nebyla zjištěna u žádné ČOV;
- 6) *Ibuprofen*: Hladina Ibuprofenu byla překročena celkem 3x, nejvýrazněji u ČOV 22 s hodnotou 330 ng/g, opět je tato ČOV bez stabilizace;
- 7) *Karbamazepin*: Nejvyšší zjištěná hodnota byla naměřena u ČOV 22, která je bez stabilizace, hodnota byla naměřena 150 ng/g. Hladina Karbamazepinu byla překročena 4x;
- 8) *Ketoprofen*: Hladina léčiva nebyla zjištěna u žádné ČOV;
- 9) *Kofein*: Třetí nejvíce překročený lék nalezený v čistírenských kalech, celkem byla hranice 100 ng/g překročena 8x, nejvíce byla překročena u čistíren bez stabilizace, nejvyšší hladina je naměřena u ČOV 22 s hodnotou 2148,3 ng/g;
- 10) *Metoprolol*: Metoprolol byl překročen pouze 1x, a to u ČOV 4 s hladinou 108,3 ng/g;
- 11) *Naproxen*: Hladina léčiva nebyla zjištěna u žádné ČOV;
- 12) *Paracetamol*: Paracetamol byl nalezen u 7 vzorků z ČOV, hranici 100 ng/g nepřekročil u žádné ČOV, nejvyšší hodnota byla naměřena u kořenové čistírny ČOV 25 bez stabilizace s hodnotou 86,7 ng/g;
- 13) *Sacharin*: Překročená hladina léčiva byla překročena pouze 1x a to u kořenové čistírny bez stabilizace ČOV 25 s hladinou 113,3 ng/g. U ostatních čistíren odpadních vod nebylo léčivo detekováno;
- 14) *Sulfamethazin*: Léčivo bylo nalezeno pouze 2x pod hladinou 100 ng/g, nejvyšší hodnota byla zjištěna u kořenové čistírny ČOV 25 s hladinou 11,7 ng/g;
- 15) *Sulfamethoxazol*: Léčivo nalezeno pouze 3x pod hladinou 100 ng/g, nejvyšší hodnota byla zjištěna u ČOV 4 s hodnotou 30 ng/g;
- 16) *Sulfanilamid*: Hladina léčiva nebyla zjištěna u žádné ČOV;
- 17) *Sulfapyridin*: Léčivo detekováno 3x ve sledovaných ČOV nad hladinou 100 ng/g. Nejvýše bylo naměřeno v ČOV 4 s naměřenou hladinou 193,3 ng/g. V ostatních ČOV byly hodnoty pod 100 ng/g;
- 18) *Tramadol*: Nejvyšší hladina léčiva byla detekována u ČOV 25 s hodnotou 138,3 ng/g, celkem byla hladina tohoto léčiva překročena 4x;
- 19) *Triclosan*: Léčivo je nejvíce překračované léčivo nad hodnotou 100 ng/g. Nejvýše však byla hodnota naměřena u ČOV 11, tato ČOV je s kalolisem a aerobní stabilizací. Celkem byla hladina tohoto léčiva překročena 18x. Velmi zajímavé zjištění je, že u kořenových čistíren ČOV 22 a 25 nebyl tento lék detekován;
- 20) *Omeprazol*: Hladina léčiva byla překročena pouze 2x, nejvyšší hodnota byla naměřena 631 ng/g u ČOV 23 s anaerobní stabilizací a sítopásovým lisem;
- 21) *Cetirizin*: Hladina 100 ng/g nebyla překročena ani u jedné ČOV, ale žádná ČOV neměla nulovou hladinu tohoto léku, nejvyšší hladina byla naměřena u ČOV 4 s hodnotou 58,3 ng/g;

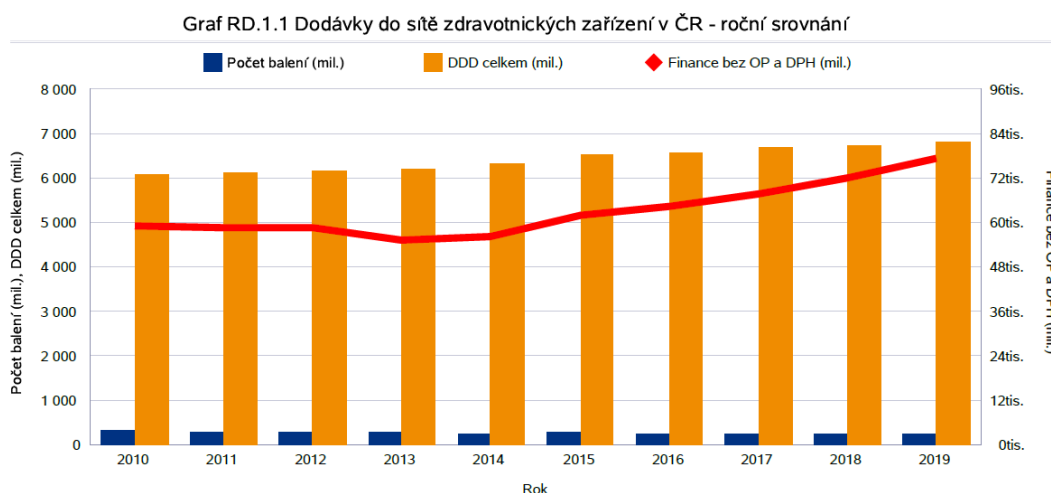
22) *Trimetoprim*: Hladina léčiva byla překročena pouze 2x, nejvyšší hodnota byla naměřena u ČOV 4 s hodnotou 160 ng/g.

Čistírna ČOV 4 má nejvíce překračované naměřené hodnoty léčiv, celkem 5x měla zjištěné nejvyšší hodnoty, na druhém místě je ČOV 25, která má překročené nejvyšší hodnoty 4x a na třetím místě je ČOV 22 s překročenými nejvyššími hodnotami 3x. Společný činitel těchto čistíren odpadních vod je ten, že u těchto čistíren chybí stabilizace kalu.

Nejčastěji překračovaným léčivem nad hodnotou 100 ng/g je Triclosan, na druhém místě Diklofenak a na třetím místě Kofein.

Pokud se zaměříme na Léčiva jako taková, nejdříve jsme srovnali údaje ze Státního ústavu pro kontrolu léčiv (SÚKL), abychom zjistili, jak je v České republice nakládáno s léčivy a kolik jich je vydáno. Zjistili jsme, z porovnání dostupných dat z let 2010 – 2019, že spotřeba a vydávání léčiv má vzrůstající tendenci. Jen v roce 2019 Z celkového počtu 64 715 registrovaných variant léčivých přípravků bylo v tomto roce dodáno do zdravotnických zařízení:

- 1) **9 544 variant** přípravků (což je 14,75 % z celkového počtu registrovaných variant);
- 2) z toho **6 500 variant** dodávaných přípravků má **stanovenou úhradu ze zdravotního pojištění** (což je 68,11 % z počtu obchodovaných variant léčivých přípravků).



Graf 2 Dodávky do sítě ZZ v ČR

Tabulka 12 Dodávky do sítě ZZ v ČR

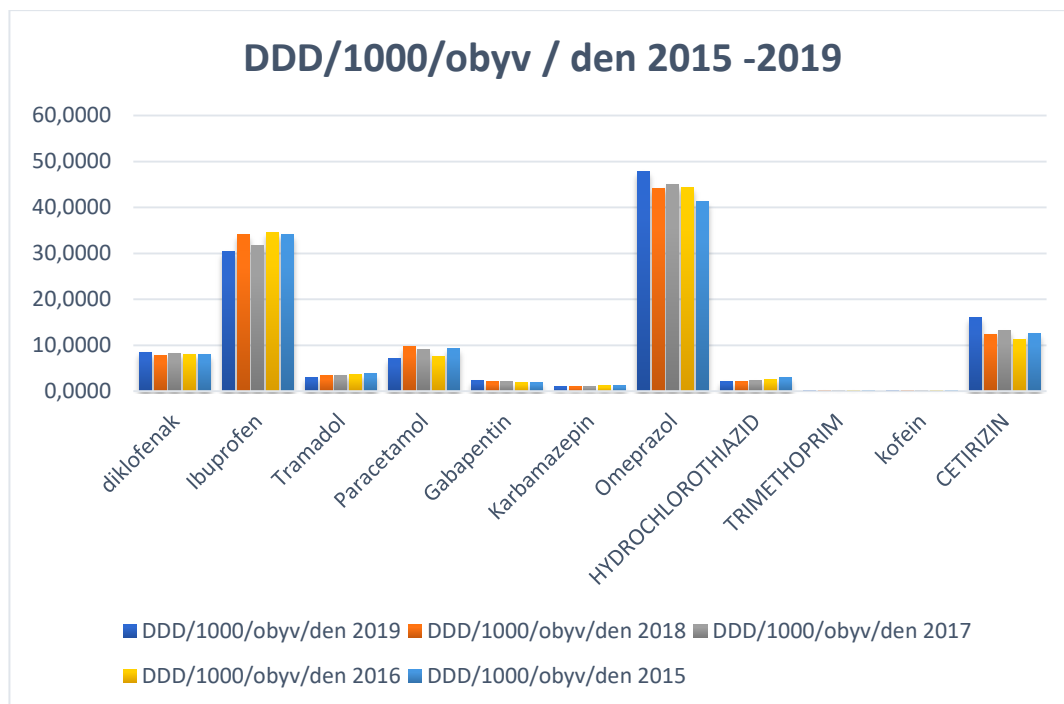
Rok	Počet balení (mil.)	Nárůst/ pokles %	Finance bez OP a DPH (mil.)	Nárůst/ pokles %	DDD celkem (mil.)	Nárůst/ pokles %
2010	304,59	-2,47	59 035,93	1,25	6 084,07	4,87
2011	296,68	-2,60	58 699,92	-0,57	6 114,19	0,50
2012	280,13	-5,58	58 627,00	-0,12	6 155,83	0,68
2013	268,62	-4,11	55 250,95	-5,76	6 170,05	0,23
2014	264,23	-1,63	56 460,88	2,19	6 321,52	2,45
2015	267,16	1,11	61 957,71	9,74	6 512,53	3,02
2016	260,82	-2,37	64 291,67	3,77	6 562,53	0,77
2017	262,47	0,63	67 873,15	5,57	6 670,74	1,65
2018	261,03	-0,55	72 303,77	6,53	6 721,89	0,77
2019	255,92	-1,96	77 257,94	6,85	6 803,97	1,22

Pokud se zaměříme podrobněji přímo na vybraná léčiva sledovaná v čistírenských kalech ve srovnání s údaji počtu denních dávek užívání léčiv pacienty, je vidět postupný nárůst. Tyto data jsme zkoumali od roku 2015 do roku 2019. Jelikož od roku 2015 je významný nárůst proti ostatním létům dále se budeme věnovat údajům od roku 2015.

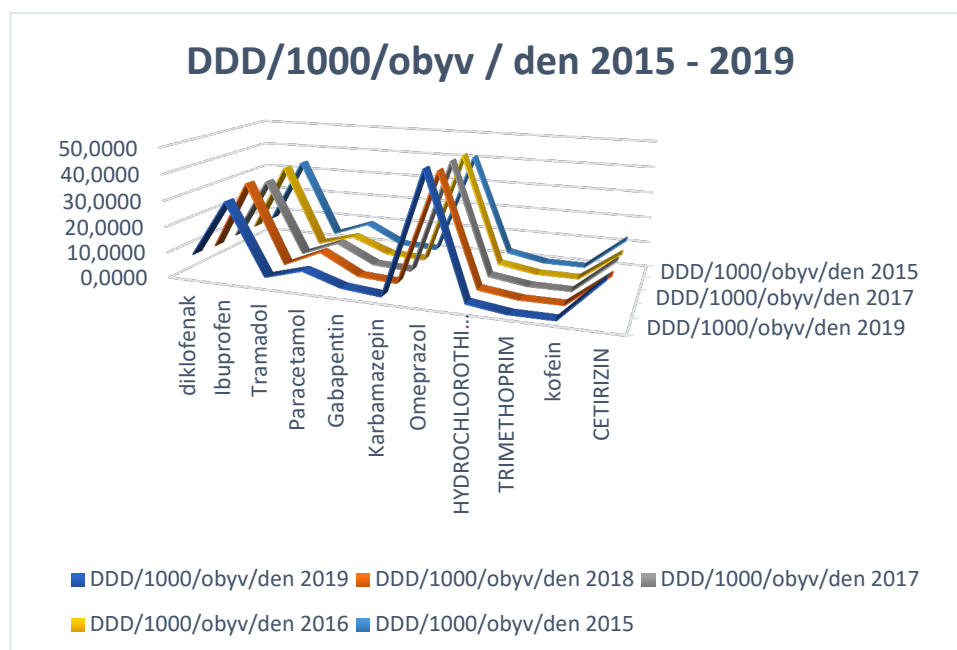
Hlavní záminka pro sledování těchto údajů je porovnání vlivu v počtu užívání léčiv a nalezených hodnot v čistírenských kalech.

Graf 3 Vývoj počtu balení léků od roku 2015 - 2019

Od roku 2015 do roku 2019 podle vývoje počtu balení léků distribuovaných jak do volného prodeje, tak i do nemocnic je na prvním místě Paralen a Ibuprofen, které jasně převyšují nad ostatními zkoumanými léčivy. Paracetamolu se v letech 2018 (2 541 121 balení), 2017 (2 359 048) a 2015 (2 379 001) vydalo nejvíce balení. V roce 2016 (2 176 955) a 2019 (1 964 441) se nejvíce vydalo Ibuprofenu. Třetí nejvydávanejší lék je Omeprazol (rok 2019 - 653 312 balení) následovaný Diklofenakem (rok 2019 - 381 356 balení) Omeprazol i Diklofenak jsou ve sledovaných letech v počtu vydaných balení velmi podobné, řádově se jedná o desítek tisíc balení. Paracetamol je skokový v rámci stovek tisíců balení.



Graf 4 DDD/1000/ byvatel / den 2015 - 2019



Graf 5 DDD/1000/ obyvatel / den 2015 - 2019

DDD neboli definovaná denní dávka, což je jednotka užívaná ke sledování spotřeby léčiv, je to průměrná denní udržovací dávka léku podávaná k léčbě daného onemocnění u dospělých pacientů. Pokud se zaměříme podrobněji, zjistíme, že nejvíce užívanými léčivy jsou léčiva vydaná na počet balení v menším počtu. Výjimku tvoří pouze Ibuprofen, který se drží na druhém místě. Nejvíce užívaným léčivem je podle dostupných dat Omeprazol (Omeprazol generikum je Helicid, tento lék se nejvíce používá při obtížích gastrointestinálních poruch, ale používá se i například při velkém počtu užívání léků

pro onkologicky nemocné pacienty, anebo geriatrické pacienty pro lepší trávení a vstřebávání jiných léků), druhý Ibuprofen, třetí Cetirizin (Antihistaminikum pro snížení projevů alergie, při studování dat je tento lék nejvíce užíván na jaře a v létě s nastávajícím podzimem se jeho užívání snižuje), střídavě čtvrtý a pátý je Diklofenak a Paracetamol, šestý Tramadol. Kofein je až na posledním místě v počtu užívaných léků ve všech sledovaných letech.

V následujících tabulkách jsou uváděny počty vydaných léků a DDD od roku 2015 do roku 2019.

Tabulka 13 K roku 2015 – statistika léků

2015	Počet balení	Finance bez OP a DPH	DDD celkem	DDD/1000/o byv/den
diklofenak	371 707	29 170 055	7 754 075	8,0711
Ibuprofen	2 238 702	123 373 710	32 704 069	34,0411
Tramadol	311 400	28 150 267	3 749 072	3,9023
Paracetamol	2 379 001	56 131 267	8 870 328	9,2330
Gabapentin	139 725	67 155 843	1 855 124	1,9310
Karbamazepin	90 529	11 510 681	1 182 438	1,2308
Omeprazol	598 878	80 260 855	39 587 440	41,2059
HYDROCHLOROTHIAZID	144 339	4 895 979	2 886 780	3,0048
TRIMETHOPRIM	20 875	792 751	131 250	0,1366
kofein	126	797 226	63	0,0001
CETIRIZIN	272 548	33 022 841	11 988 435	12,4785

Tabulka 14 K roku 2018 – statistika léků

2018	Počet balení	Finance bez OP a DPH	DDD celkem	DDD/1000/o byv/den
diklofenak	355 486	27 789 534	355 486	7,7936
Ibuprofen	2 241 748	141 070 874	2 241 748	34,0990
Tramadol	247 808	26 672 116	247 808	3,3486
Paracetamol	2 541 121	70 896 019	2 541 121	9,7604
Gabapentin	157 229	71 537 940	157 229	2,0209
Karbamazepin	74 790	9 449 744	74 790	1,0116
Omeprazol	616 657	50 760 549	616 657	44,2168
HYDROCHLOROTHIAZID	104 960	4 035 712	104 960	2,1682
TRIMETHOPRIM	20 165	771 926	20 165	0,1320
kofein	146	923 770	146	0,0001
CETIRIZIN	271 805	23 736 583	271 805	12,4063

Tabulka 15 K roku 2019 – statistika léků

2019	Počet balení	Finance bez OP a DPH	DDD celkem	DDD/1000/obyt./den
diklofenak	381 356	29 046 216	8 277 591	8,5275
Ibuprofen	1 964 441	134 163 343	29 473 062	30,3627
Tramadol	215 434	23 668 184	2 875 262	2,9621
Paracetamol	1 828 422	50 622 148	6 852 275	7,0591
Gabapentin	174 124	50 216 714	2 243 823	2,3116
Karbamazepin	70 769	8 964 477	931 054	0,9592
Omeprazol	653 312	53 678 295	46 358 336	47,7577
HYDROCHLORO	103 266	3 970 098	2 065 320	2,1277
TRIMETHOPRIM	8 922	414 886	69 490	0,0716
kofein	151	955 406	76	0,0001
CETIRIZIN	347 358	30 462 261	15 476 342	15,9435

Tabulka 16 K rok 2016 – statistika léků

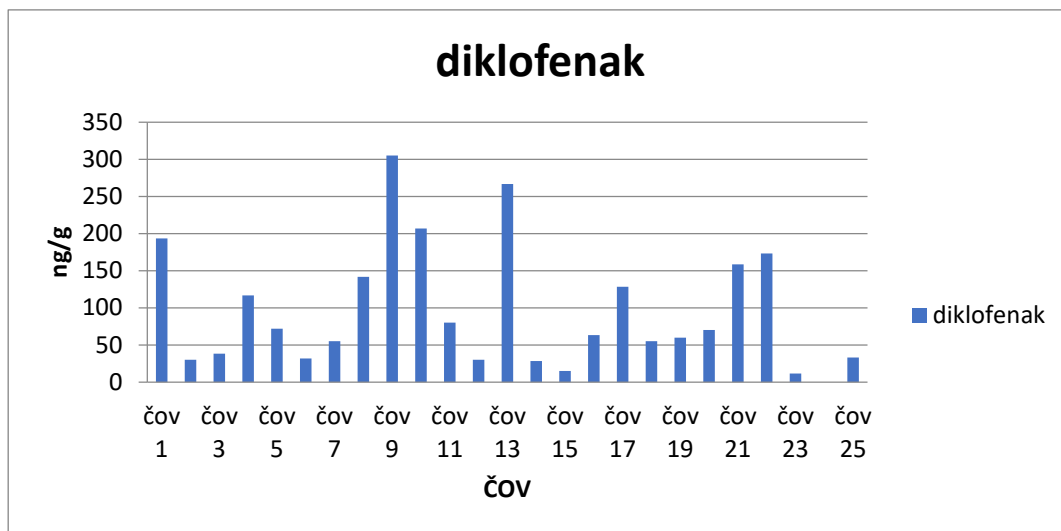
2017	Počet balení	Finance bez OP a DPH	DDD celkem	DDD/1000/obyt./den
diklofenak	362 762	28 114 306	7 887 816	8,1762
Ibuprofen	2 048 975	126 771 094	30 659 015	31,7798
Tramadol	259 385	25 914 915	3 352 622	3,4752
Paracetamol	2 359 048	60 217 251	8 833 083	9,1560
Gabapentin	146 533	71 548 944	1 954 653	2,0261
Karbamazepin	81 224	10 288 577	1 065 519	1,1045
Omeprazol	623 088	77 829 209	43 404 877	44,9916
HYDROCHLOROTHIAZID	113 958	4 380 437	2 279 160	2,3625
TRIMETHOPRIM	20 670	801 056	132 810	0,1377
kofein	155	980 714	78	0,0001
CETIRIZIN	278 782	25 896 253	12 710 673	13,1753

Tabulka 17 K roku 2017 – statistika léků

2016	Počet balení	Finance bez OP a DPH	DDD celkem	DDD/1000/obyt./den
diklofenak	367 959	26 690 420	7 781 811	8,0900
Ibuprofen	2 176 955	127 429 525	33 229 830	34,5457
Tramadol	285 080	27 019 647	3 509 914	3,6489
Paracetamol	1 962 615	46 917 248	7 371 830	7,6638
Gabapentin	143 860	68 094 723	1 886 198	1,9609
Karbamazepin	84 146	10 683 276	1 101 742	1,1454
Omeprazol	638 675	78 679 413	42 740 440	44,4329
HYDROCHLOROTHIAZID	125 189	4 312 744	2 503 780	2,6029
TRIMETHOPRIM	21 527	841 012	139 575	0,1451
kofein	148	936 424	74	0,0001
CETIRIZIN	236 506	22 469 198	10 837 504	11,2667

5.2 Sledovaná vybraná léčiva v čistírenských kalech

Sledovaná léčiva jsme vyhodnotili pro každou čistírnu odpadních vod zvlášť. Sledovali jsme zde výskyt hodnot naměřených v čistírenských kalech a porovnávali s množstvím užívaných léčiv pacienty při daných onemocnění. Vybrali jsme celkem 11 léků z různých skupin především jejich hlavní a nejvíce užívané zástupce.

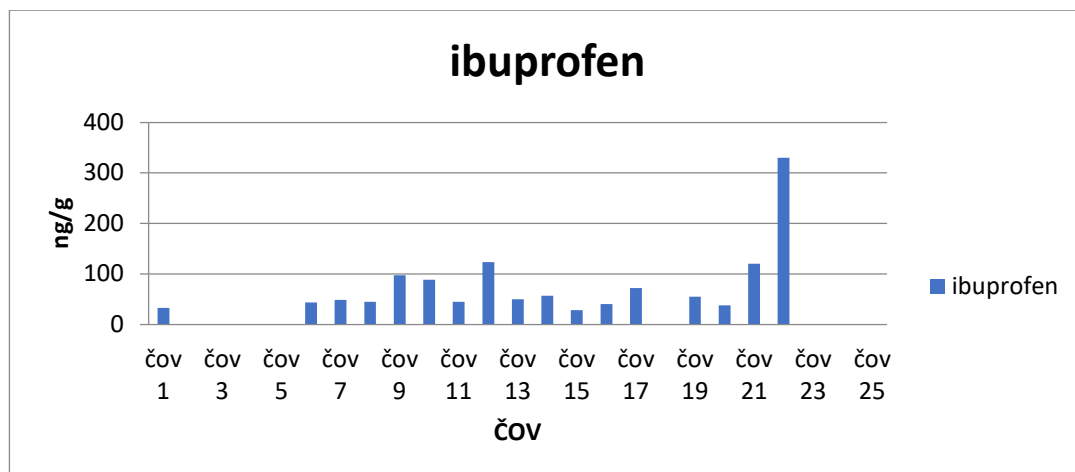


Graf 6 Diklofenak v čistírenském kalu

Diklofenak se podle počtu užívání dělí s paralenem o čtvrté a páté místo z celkových jedenácti blíže sledovaných léků. Zjištěné hodnoty v čistírenských kalech odpovídají množství užívaných léčiv. Pouze v jednom případě nebyl Diklofenak nalezen a to v ČOV 24. Tato ČOV je mechanicko biologická s anaerobní stabilizací kalu a odvodnění probíhá odstředivkou, je zde napojena pouze nemocnice bez polikliniky, ale předpokládáme, že nulová hodnota Diklofenaku v čistírenském kalu je způsobena napojením chemické výroby, která disponuje lepším čistírenskými technologiemi, které Diklofenak odbouraly a na čistírnu odpadních vod již Diklofenak vstoupil ve velmi malém množství oproti jiným čistírnám odpadních vod.

Nejvíce léčiva Diklofenaku se našlo v ČOV 9 hodnota zjištěné hladiny je 305 ng/g. Na tuto ČOV je napojena poliklinika, ČOV je mechanicko – biologická s aerobní stabilizací kalu a pro odvodnění se používá kalolis. Druhá nejvyšší hodnota byla zjištěna u ČOV 13 s hodnotou 266,7 ng/g čistírna odpadních vod je mechanicko – biologická s anaerobní stabilizací kalu a jeho odvodnění zajišťuje odstředivka, Třetí nejvyšší hodnota byla zjištěna ČOV 1. Hodnota je na hladině 193,3 ng/g. Tato čistírna odpadních vod je membránová a aerobní stabilizací kalu a odvodnění též zajišťuje odstředivka. Všechny 3 zmiňované ČOV jsou velikostí do 10 000 EO.

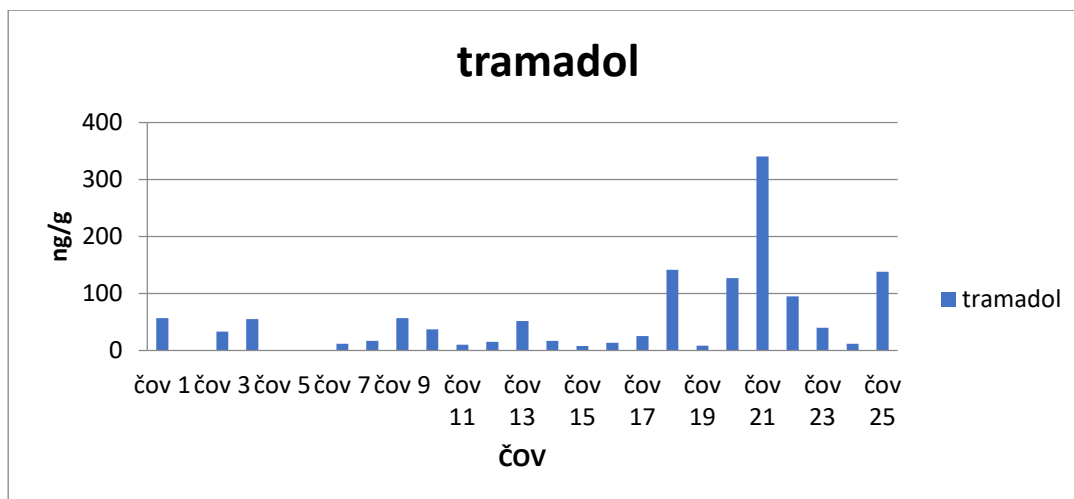
Nejlépe se při odbourávání Diklofenaku osvědčili čistírny s anaerobní stabilizací kalu, odvodnění kalu je zajišťována odstředivkou pouze v jednom případě odstředivkou. Jedná se o čistírny s poměrně nízkou hodnotou nalezeného Diklofenaku a to ČOV 2 (30 ng/g), ČOV 6 (31,7 ng/g), ČOV 12 (30 ng/g), ČOV 14 (28,3 ng/g), ČOV 15 (15 ng/g), ČOV 23 (11,7 ng/g).



Graf 7 Ibuprofen v čistírenském kalu

Ibuprofen je na trhu pod různými názvy a v užívání, a i na druhém místě taktéž v počtu vydaných balení se dlouhodobě vyskytuje na druhém místě. Užívání Ibuprofenu, někdy i jeho nadužívání je vidět při hodnocení hladiny léčiva v čistírenském kalu u ČOV 2, která je bez stabilizace kalu a pouze s předřazenou denitrifikací, je dimenzována pouze do 2000 EO. V této ČOV je hladina Ibuprofenu 330 ng/g. Druhá nejvyšší hladina je u ČOV 12 (123,3 ng/g) tato ČOV je velká do 100 000 EO je na ní napojena nemocnice stabilizace kalu je anaerobní a odvodnění probíhá v odstředivce. Velmi těsně od ČOV 12 je ČOV 21 s hladinou Ibuprofenu 120 ng/g. Tato ČOV je kořenová čistírna bez stabilizace do 500 EO. Vyšší hladina Ibuprofenu se vyskytuje i u čistíren, které mají aerobní stabilizaci kalu. Jedná se o vyšší hodnoty u ČOV 9 (97,5 ng/g), ČOV 10 (88,3 ng/g), ČOV 17 (71,7 ng/g) Všechny tři čistírny odpadních vod mají hladinu Ibuprofenu těsně pod 100 ng/g. Ostatní ČOV jsou do hranice 55 ng/g. ČOV 2, 3, 4, 5, 18, 23, 24, 25 mají nulovou hladinu Ibuprofenu v čistírenském kalu.

Při odstraňování tohoto léčiva se špatně uplatňuje anaerobní stabilizace kalu u čistírny bez stabilizace. Používání Ibuprofenu má vliv na nález hodnot v čistírenských kalech, čím méně dimenzované ČOV tím je výskyt hladiny Ibuprofenu významně vyšší, i když jedna kořenová čistírna s Ibuprofenem si velmi dobře poradila a to ČOV 25, která má hladinu 0 ng/g.



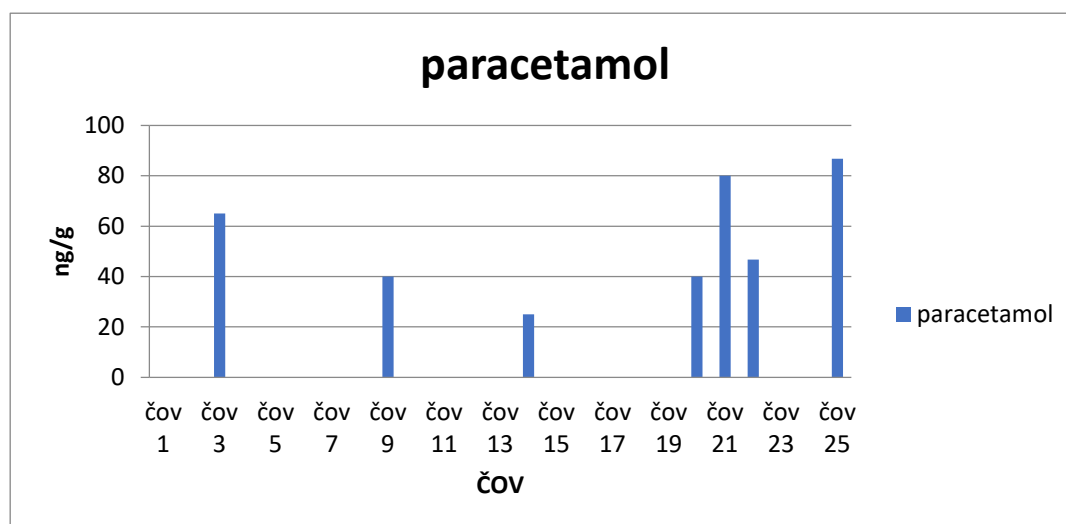
Graf 8 Tramadol v čistírenském kalu

Tramadol je šestý nejpoužívanější lék ze zjišťovaných léčiv v čistírenských kalech, počet balení odpovídá používání. Tramadol je pouze na lékařský předpis. Dvě ČOV, ve kterých se Tramadol nenašel, jsou ČOV 5 a 6. Obě ČOV jsou velké čistírny odpadních vod, ČOV 5 je do 100 000 EO a ČOV 6 nad 100 000 EO, obě dvě mají anaerobní stabilizaci kalu s odstředivkou a mají napojené nemocnice ČOV 5 ještě průmyslový podnik.

Tramadol se nejvíce vyskytuje u kořenových čistíren bez stabilizace kalu s hodnotou nad 100 ng/g, kde jsou naměřeny vysoké hodnoty. Nejvíce u kořenové čistírny ČOV 21 s hodnotou 340 ng/g, kořenová čistírna ČOV 25 s hodnotou 138,3 ng/g a poslední kořenová čistírna ČOV 20 s naměřenou hodnotou 126,7 ng/g.

Vyšší hodnoty nad 50 ng/g se vyskytují i u čistíren odpadních vod, které mají aerobní stabilizaci kalu, a to ČOV 1 (56,7 ng/g) a ČOV 9 (56,7 ng/g).

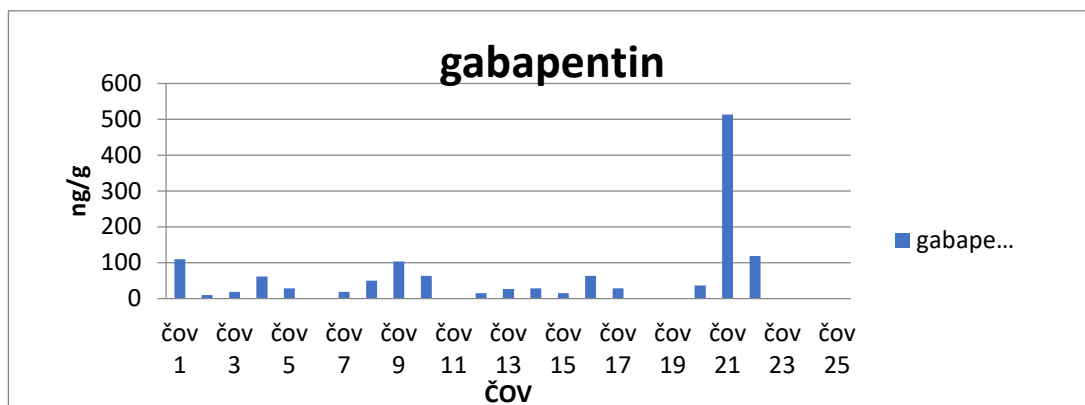
Čistírny odpadních vod bez stabilizace kalu mají vyšší hodnoty také nad 50 ng/g. Jedná se o ČOV 4 (55 ng/g) a ČOV 22 (95 ng/g).



Graf 9 Paracetamol v čistírenském kalu

Paracetamol je nejvíce distribuovaným léčivem a čtvrtým nejpoužívanějším lékem v České republice. Paracetamol se podle výsledků velmi dobře rozkládá a v čistírenských

kalech se vyskytl pouze u 7 čistíren z 25, nutno ale podotknout, že zjištěné hodnoty u těchto čistíren se pohybují v rozmezí 25 – 890 ng/g, tudíž neatakovaly ani hranici 100 ng/g. Nejvyšší hodnoty byly naměřeny v kořenových čistírnách bez stabilizace kalu ČOV 25 (86,7 ng/g), ČOV 21 (80ng/g) a ČOV 20 (46,7 ng/g). I když to nejsou vysoké hodnoty, je zde jisté že stabilizace kalu má smysl, ale ne vše jsou rostliny schopné eliminovat.

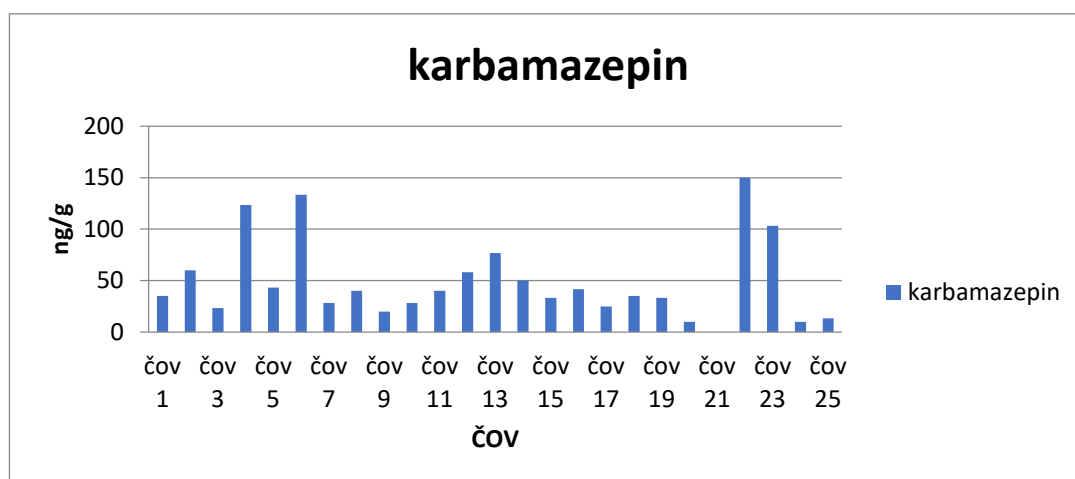


Graf 10 Gabapentin v čistírenském kalu

Gabapentin se užívá zřídka, v četnosti užívání je na sedmém místě ve vybraných léčivech. I přes jeho malé užívání, se nachází v 18 čistírnách odpadních vod z 25. Nejvyšší naměřené hodnoty jsou v čistírnách bez stabilizace kalu a s aerobní stabilizací kalu. Nejvyšší hodnota se nachází u kořenové čistírny ČOV 21 (513,3 ng/g), druhá nejvyšší hodnota je v ČOV 22, která je též bez stabilizace kalu s naměřenou hodnotou 118,3 ng/g.

Vyšší hladina nad 100 ng/g a těsně pod její hranicí se nachází u čistíren s aerobní stabilizací kalu, a to u ČOV 1 (110 ng/g), ČOV 9 (103,3 ng/g), a shodně ČOV 10 a 16 (63,3 ng/g).

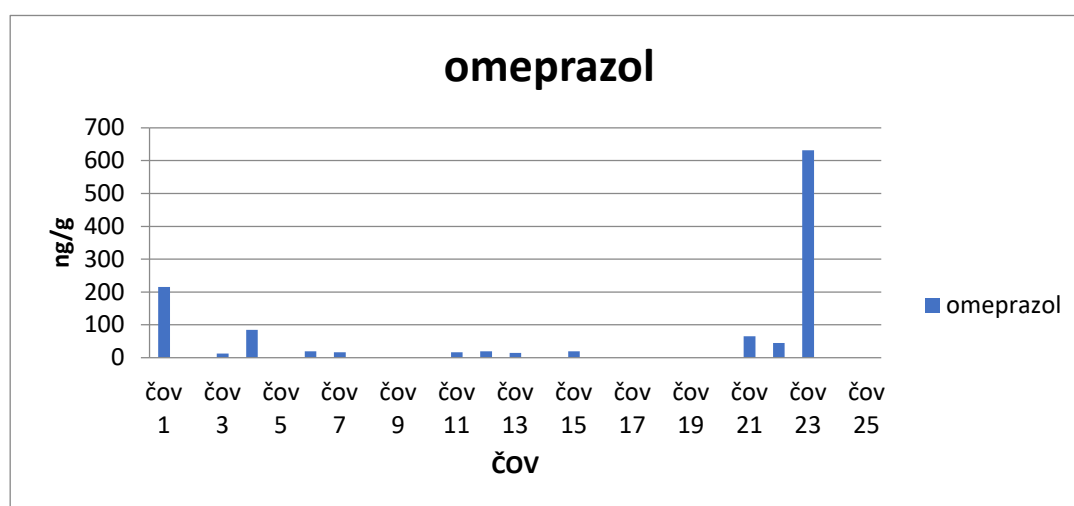
I zde čistírny odpadních vod bez stabilizace a s aerobní stabilizací si s léčivem Gabapentin neumí tak dobře poradit, jako čistírny odpadních vod s anaerobní stabilizací.



Graf 11 Karbamazepin v čistírenském kalu

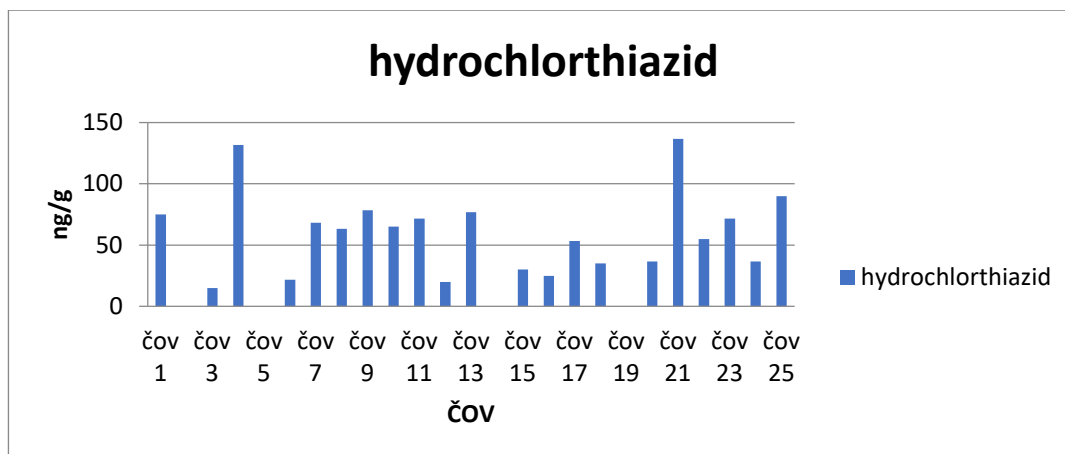
Karbamazepin je v populaci používán méně než Gabapentin pro jeho nežádoucí účinky, ale používá se i u psychiatricky nemocných pacientů, a to převážně pro léčbu bipolární

poruchy. ČOV 23 je napojena na psychiatrickou léčebnu, tudíž používání Karbamazepinu se dalo očekávat ve vyšších hodnotách než u většiny testovaných čistíren odpadních vod. ČOV 23 má čtvrtou nejvyšší naměřenou hodnotu Karbamazepinu a to 103,3 ng/g. Nutno podotknout, že tato čistírna odpadních vod má anaerobní stabilizaci kalu. Nejvyšší hodnoty jsou naměřeny na čistírnách bez stabilizace kalu a to u ČOV 22 (150 ng/g) a ČOV 4 (123,3 ng/g) a dále druhá nejvyšší naměřená hodnota je u ČOV 6 (133,3 ng/g), která má anaerobní stabilizaci kalu a je také napojena na nemocnici, jelikož, ale opět nevíme jak je nemocnice velká a jaká oddělení se v ní nachází, dá se jen usuzovat, že je druhý nejvyšší výskyt Karbamazepinu zapříčiněný neurologickým oddělením v nemocnici a anaerobní stabilizací kalu, kdy tato stabilizace pro toto konkrétní léčivo není uspokojivá. ČOV 2, 3, 5, 12, 13, 14, 18, 19 jsou čistírny s anaerobní stabilizací kalu, a podle naměřených hodnot rozmezích 30 – 80 ng/g převyšují hodnoty naměřené při aerobní stabilizaci kalu v rozmezí 20 – 40 ng/g.



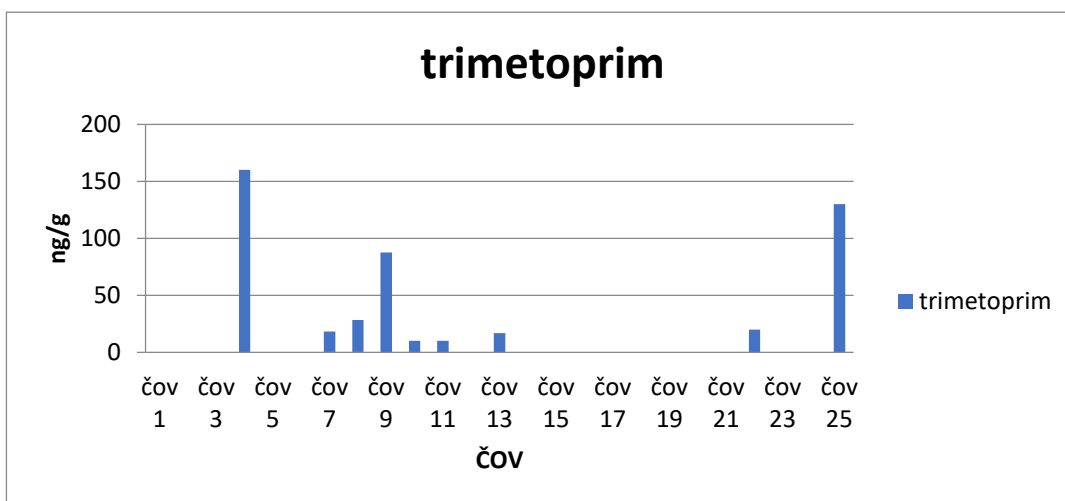
Graf 12 Omeprazol v čistírenském kalu

Omeprazol je nejvíce používaný lék podle dostupných údajů ze státního zdravotnického ústavu pro kontrolu léčiv a třetím nejvydávanějším lékem v počtu balení, což odpovídá hodnotám naměřených v malé čistírně odpadních vod do 2000 EO s anaerobní stabilizací ČOV 23 (631 ng/g). Druhá nejvyšší hodnota je naměřena u ČOV 1 (215 ng/g), kdy je tato čistírna napojena na distribuci léků a výrobu plastů a má aerobní stabilizaci s kapacitou do 10 000 EO, a třetí nejvyšší hodnota je naměřena u čistírny odpadních vod bez stabilizace kalu ČOV 4 (85 ng/g). Omeprazol je v ostatních případech nalezen pod hladinou 20 ng/g mimo ČOV 21 (65 ng/g) a 22 (45 ng/g), které jsou ale bez stabilizace kalu. V celkovém počtu 13 čistíren odpadních vod z 25 se Omeprazol nenašel, většina těchto čistíren má aerobní stabilizaci kalu.



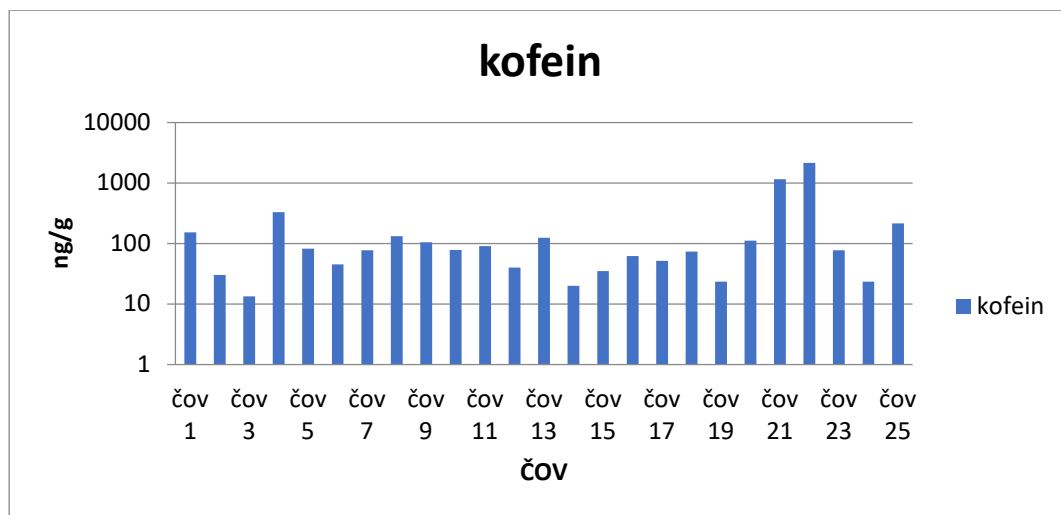
Graf 13 Hydrochlorthiazid v čistírenském kalu

Hydrochlorthiazid se vylučuje močí ve velkém množství, v těle se hůře rozkládá, což je patrné i v následujícím grafu, kde jsou naměřené hodnoty v čistírenském kalu vyšší téměř u všech čistíren odpadních vod. Hydrochlorthiazid se nenašel pouze u ČOV 19, 14, 5 a 2. Společným jmenovatelem těchto čistíren je technologie ČOV R-D-N s anaerobní stabilizací kalu a odvodnění kalu pomocí odstředivky. Nejvyšší hodnoty jsou naměřené u ČOV bez stabilizace kalu převážně kořenových čistíren ČOV 21 (136,7 ng/g), ČOV 25 (90 ng/g) a následně ČOV 4 (131,7 ng/g).



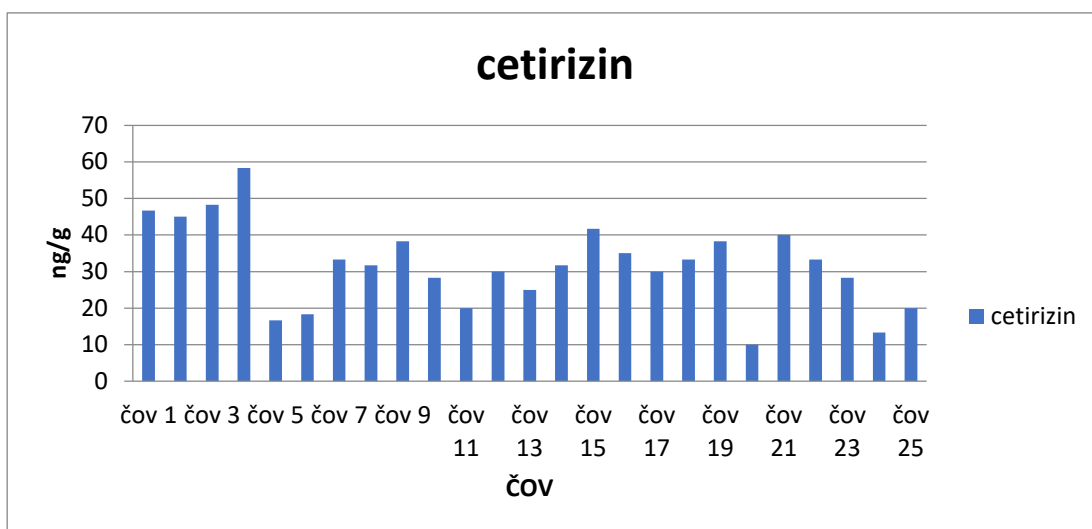
Graf 14 Trimetoprim v čistírenském kalu

Nejvyšší naměřené hodnoty Trimetoprimu jsou v čistírnách odpadních vod bez stabilizace kalu. Nejvyšší naměřené hodnoty byly u ČOV 4 (160 ng/g) a ČOV 25 (130 ng/g), ostatní naměřené hodnoty jsou pod 100 ng/g, pouze jedna čistírna odpadních vod ČOV 9 se blíží hranici 100 ng/g (87,5 ng/g). Tato čistírna odpadních vod je napojena na polikliniku do 10 000 EO. Celkem z 25 čistíren odpadních vod se Trimetoprim nevyskytl v 16 čistírnách odpadních vod.



Graf 15 Kofein v čistírenském kalu

Nejvyšší naměřené hodnoty Kofeinu jsou u ČOV 22 (2148,3 ng/g), ČOV 21 (1148,3 ng/g), ČOV 4 (326,7 ng/g), ČOV 25 (213,3 ng/g). Tyto hodnoty jsou výrazně naměřené od ostatních čistíren odpadních vod v důsledku chybějící stabilizace kalu.



Graf 16 Cetirizin v čistírenském kalu

Cetirizin je třetí nejpoužívanější z vybraných sledovaných léků. Nejnižší naměřená hodnota je u kořenové čistírny ČOV 20 dimenzované do 500 EO. Hladina Cetirizinu nebyla nikde překročena nad hodnotu 100 ng/g. Nejvyšší naměřená hodnota byla u ČOV 4 bez stabilizace kalu s hodnotou 58,3 ng/g. Pro potřeby vyhodnocení tohoto léku v čistírenském kalu jsme vytvořili rozmezí 0-20 ng/g, kam spadá celkem 6 čistíren odpadních vod z 25. Jedná se o ČOV 25, 24, 20, 11, 7, 6). V dalším rozmezí 21 – 40 ng/g se vyskytlo 14 ČOV z 25. Jedná se o ČOV 23, 22, 21, 19, 18, 17, 16, 14, 13, 12, 10, 9, 8. Nejvyšší naměřené hodnoty v rozmezí 41 - 60 ng/g jsou zjištěny u ČOV 15, 5, 4, 3, 2, 1. Nález Cetirizinu a jeho hladiny v čistírenském kalu je velmi náhodný a nesouvisí s žádným druhem stabilizace ani odvodněním kalu, ani nezáleží na technologii používané v čistírnách odpadních vod, ani její dimenzování pro ekvivalentní obyvatele. Výskyt Cetirizinu musíme zhodnotit

jen tak, že je úzce spjat s demografií obyvatelstva a jeho nemocností, jelikož jiný logický algoritmus zde není patrný.

5.3 Vyhodnocení výsledků – látky denní potřeby

Tabulka 18 Látky denní potřeby – schéma a hodnoty v čistírenském kalu

	17α-estr	17β-estr	bisfenol A	bisfenol F	bisfenol S	daidzein	equilin	(R,S)-equ	estrone	17α-ethi	19-noreth	D(-)-norge	α-zearale
ČOV 1	0,00	0,00	100,83	7,92	1,92		5,52	0,00	1,95	0,00	2,41	0,00	10,65
ČOV 2	0,00	0,00	9286,61	55,14	9,35		3,20	0,00	3,13	0,00	7,95	0,00	4,15
ČOV 3	0,00	0,00	2086,65	30,26	49,10		6,91	0,00	27,96	0,00	8,29	0,00	4,23
ČOV 4	0,00	0,00	231,13	18,54	7,51		58,75	0,00	37,74	0,00	8,28	0,00	43,61
ČOV 5	0,00	0,00	8270,70	101,33	21,15		38,28	0,00	1318,85	0,00	15,74	0,00	16,75
ČOV 6	0,00	0,00	487,36	21,77	3,46		5,78	0,00	13,19	0,00	13,12	0,00	3,11
ČOV 7	0,00	0,00	965,30	26,27	1,48		19,90	0,00	31,50	0,00	5,68	0,00	28,06
ČOV 8	19,24	0,00	295,67	7,46	6,27		20,20	0,00	7,15	0,00	9,21	0,00	19,00
ČOV 9	0,00	0,00	340,02	20,93	3,29		20,85	0,00	8,01	0,00	0,00	0,00	35,26
ČOV 10	0,00	0,00	201,12	4,50	2,17		18,61	0,00	13,29	0,00	0,00	0,00	24,03
ČOV 11	0,00	0,00	79,40	7,58	2,14		7,57	0,00	4,52	0,00	0,00	0,00	10,48
ČOV 12	0,00	0,00	971,53	13,31	2,70		4,73	0,00	9,12	0,00	35,70	0,00	8,55
ČOV 13	0,00	0,00	181,95	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ČOV 14	0,00	0,00	656,74	16,18	4,52		3,83	0,00	35,77	0,00	34,46	0,00	5,59
ČOV 15	0,00	0,00	233,97	16,75	11,07		3,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,94
ČOV 16	0,00	0,00	362,89	15,62	5,11		11,50	0,00	41,64	0,00	4,08	0,00	9,54
ČOV 17	0,00	0,00	195,48	17,02	1,91		10,53	0,00	3,66	0,00	0,00	0,00	11,06
ČOV 18	0,00	0,00	118,99	14,40	1,52		8,32	0,00	2,21	0,00	5,38	0,00	8,18
ČOV 19	0,00	0,00	721,60	19,36	6,30		9,01	0,00	32,54	0,00	43,48	0,00	10,62
ČOV 20	0,00	0,00	200,40	15,43	11,61		91,04	0,00	157,46	0,00	16,63	0,00	15,99
ČOV 21	0,00	0,00	175,53	9,81	13,08		112,76	0,00	24,70	0,00	13,74	0,00	18,68
ČOV 22	13,21	8,72	130,34	7,73	10,00		70,10	0,00	38,90	0,00	13,83	0,00	31,60
ČOV 23	0,00	0,00	133,74	13,34	1,07		3,24	0,00	1,13	0,00	0,00	0,00	5,11
ČOV 24	0,00	0,00	47658,68	132,83	101,12		44,29	0,00	97,80	0,00	56,97	0,00	6,52
ČOV 25	11,88	34,11	206,58	30,36	27,05		168,90	0,00	53,71	0,00	38,91	0,00	13,76
Průměr	1,77	1,71	2971,73	24,95	12,20		29,90	0,00	78,64	0,00	13,35	0,00	14,06
medián	0,00	0,00	233,97	16,18	5,11		10,53	0,00	13,29	0,00	8,28	0,00	10,62
s.m	4,93	6,83	9409,29	29,51	20,93		40,59	0,00	255,50	0,00	15,62	0,00	10,74

Při vyhodnocování látek denní potřeby jsme postupovali podobným způsobem jako u léčiv v čistírenských kalech. Vyhodnocovali jsme hladinu nalezených látek denní potřeby nad 100 ng/g. U některých látek denní potřeby jsme ale využili rozptylu hodnot 0-20 ng/g, 21-50 ng/g, 51-80 ng/g a 81-100 ng/g.

Při vyhodnocování zjištěných dat z čistírenských kalů jsme nejdříve spočítali průměr hodnot naměřených v čistírenských kalech z 25 čistíren odpadních vod (ČOV).

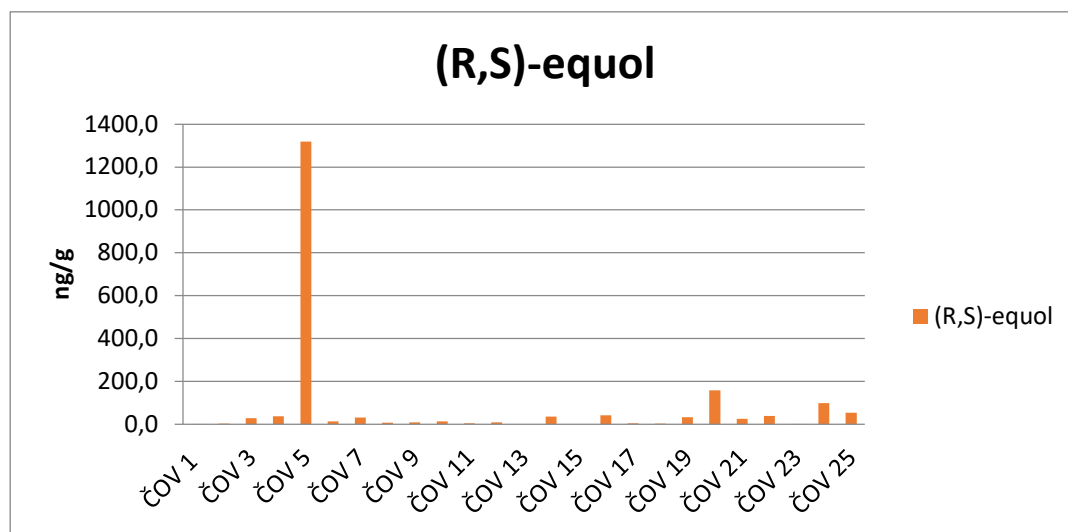
- 1) 17α – estradiol – 1,77 ng/g;
- 2) 17 β – estradiol – 1,71 ng/g;
- 3) **Bisphenol A – 2971,73 ng/g;**
- 4) Bisphenol F – 24,95 ng/g;
- 5) Bisphenol S – 12,20 ng/g;
- 6) **Daidzein – 29,90 ng/g;**
- 7) **Equilin – 0 ng/g;**
- 8) **(R, S) - equol – 78,64 ng/g;**
- 9) **Estriol - 0 ng/g;**

- 10) Estrone – 13,35 ng/g;
- 11) 17 α – ethinylestradiol – 0 ng/g;
- 12) Genistein – 14,06 ng/g;
- 13) 19-norethindrone - 0 ng/g;
- 14) D(-)-norgestrel – 0 ng/g;
- 15) α -zearalenol – 0 ng/g.

Nejvíce problematický je Bisfenol A, pouze v jedné čistírně odpadních vod ČOV 11, je hladina naměřena pod 100 ng/g (79,40 ng/g), v ČOV 24 je naměřena nejvyšší hodnota a to 47658,68 ng/g. Většina hodnot naměřena u Bisphenolu A se pohybuje v enormních výších, u čtyř ČOV se dostala hladina nad 2000 ng/g a u sedmi ČOV se dostali hladiny nad 300 ng/g.

Druhou problematickou látkou je (R, S) - equol. U Jedné čistírny odpadních vod, a to ČOV 5 přesáhl hladinu 1000ng/g (1318,85 ng/g) a u dvou dalších ČOV přesáhl lehce 100 ng/g. Třetí nejvíce se vyskytující látka denní potřeby je Daidzein, tato látka přesáhla 2x hodnotu 100 ng/g, a to u ČOV 21 a 25 a lehce pod hladinou 100 ng/g u ČOV 20.

Celkem 6 látek denní potřeby z 15 sledovaných v čistírenských kalech se po čistírenských procesech nevyskytla v kalech, jedná se o Equilin, 17 α – ethinylestradiol, 19 - norethindrone, D(-)-norgestrel, Estriol a α -zearalenol. U zbývajících šesti látek denní potřeby 17 α – estradiol, 17 β – estradiol, Bisphenol F, Bisphenol S, Estrone a Genistein jsou naměřeny v čistírenských kalech pod 100 ng/g.

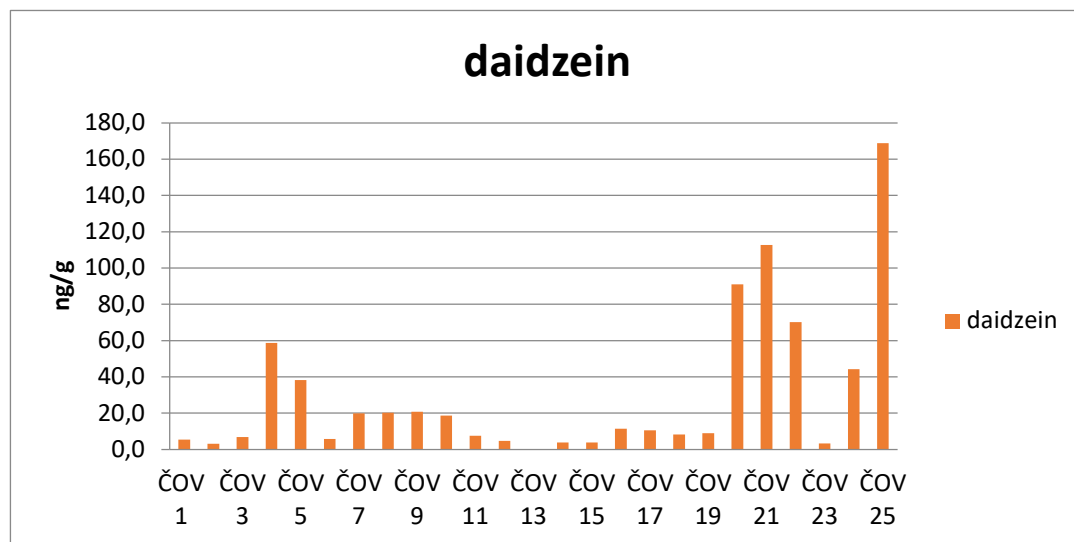


Graf 17 (R, S) – equol v čistírenském kalu

Equol představuje hlavní aktivní produkt metabolismu daidzeinu, produkuje se prostřednictvím specifické mikroflóry ve střevech. Nejvíce se (R, S) - equol vyskytl v ČOV 5 (1318,85 ng/g), tato čistírna odpadních vod má anaerobní stabilizaci kalu a má aktivaci R-D, druhá nejvyšší hodnota byla naměřena u ČOV 20 (157,46 ng/g), kořenová čistírna bez stabilizace kalu a třetí nejvyšší hodnota byla naměřena v ČOV 24 (97,80 ng/g), která je mechanicko – biologická s anaerobní stabilizací. Ostatní hodnoty této látky se u čistíren odpadních vod pohybují do 53,71 ng/g. Nejnížší hodnoty byly naměřeny u ČOV

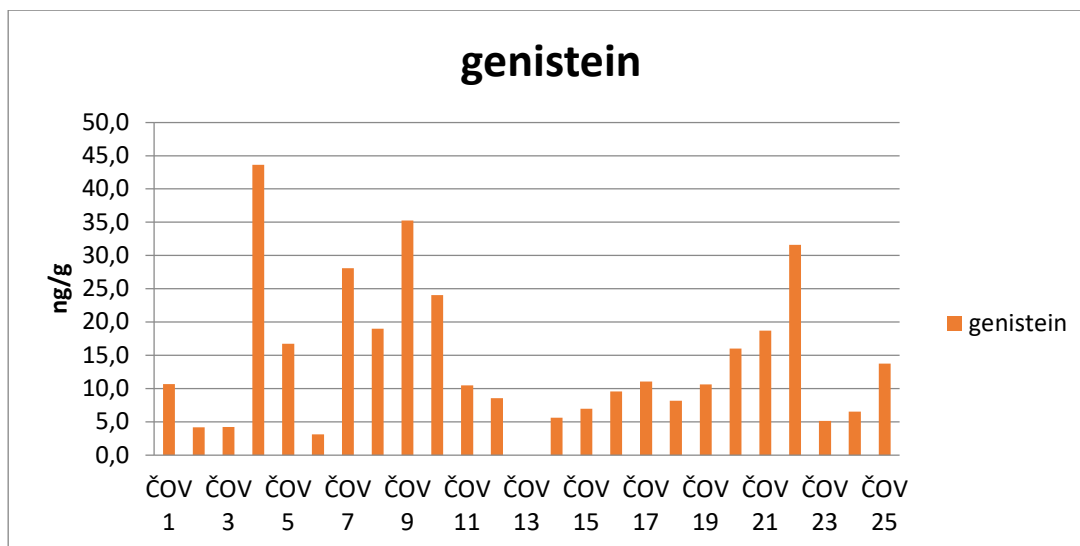
23 (1,13 ng/g), ČOV 1 (1,95 ng/g), ČOV 18 (2,21 ng/g), ČOV 2 (3,13 ng/g), ČOV 17 (3,66 ng/g). U ČOV 13 a 15 nebyla tato látka zjištěna.

S touto látkou denní potřeby si čistírny odpadních vod relativně dobře poradily. U 2 čistíren odpadních vod z 25 se tato látka nevyskytla. I čistírny odpadních vod bez stabilizace kalu si s touto látkou denní potřeby poradily, jen ČOV 5 je velká čistírna odpadních vod, která je napojena na průmyslovou výrobu má vysoké hodnoty nad 1000 ng/g, čistírna je dimenzovaná nad 100 000 EO.



Graf 18 Daidzein v čistírenském kalu

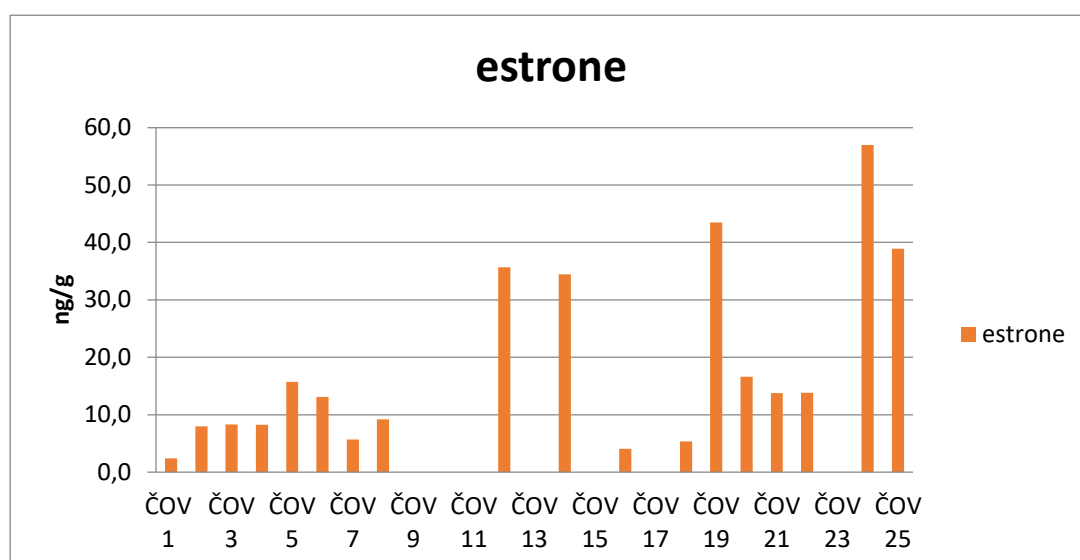
Daidzein je třetí nejvíce se vyskytující látka v čistírenském kalu. Nejvíce jak je patrné z grafu, se vyskytuje v čistírenském kalu v čistírnách odpadních vod bez stabilizace kalu. Jedná se o ČOV 25 (168,90 ng/g), ČOV 21 (112,76 ng/g), ČOV 20 (91,04 ng/g), ČOV 22 (70,10 ng/g) a ČOV 4 (58,75 ng/g). Tuto látku hůře odbourávají i čistírny odpadních vod s aerobní stabilizací kalu, jedná se o ČOV 7 (19,90 ng/g), ČOV 8 (20,20 ng/g), ČOV 9 (20,85 ng/g), ČOV 10 (18,61 ng/g). Dalo by se říct, že hodnoty naměřené na těchto čistírnách jsou nízké, ale jsou velmi podobné. Všechny čistírny mají společné mimo aerobní stabilizace ještě dimenzování na 10 000 EO. Pouze jedna čistírna odpadních vod má zjištěnou nulovou hodnotu této látky a tou je ČOV 13 s anaerobní stabilizací.



Graf 19 Genistein v čistírenském kalu

Genistein je isoflavon, inhibitor angiogeneze a zároveň fytoestrogen. Genistein se nachází ve 24 čistírnách odpadních vod z 25, ale ani u jedné ČOV není hladina této látky nad 100 ng/g. Proto zde použijeme předem stanovené rozmezí zjištěných hodnot. Rozmezí 0 - 20 ng/g splňují čistírny ČOV 1, 2, 3, 5, 6, 8, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24 a 25. Rozmezí 21 - 50 ng/g splňují čistírny odpadních vod ČOV 4, 7, 9, 10, 22, z těchto čistíren odpadních vod jsou dvě čistírny bez stabilizace kalu a tři jsou s aerobní stabilizací kalu. Dále rozmezí 51 - 80 ng/g nesplňují žádné čistírny odpadních vod a rozmezí 81-100 ng/g taktéž nesplňují žádné čistírny odpadních vod.

V tomto případě čistírny bez stabilizace kalu a aerobní stabilizací si hůře poradily s rozkladem této látky oproti aerobní stabilizaci.

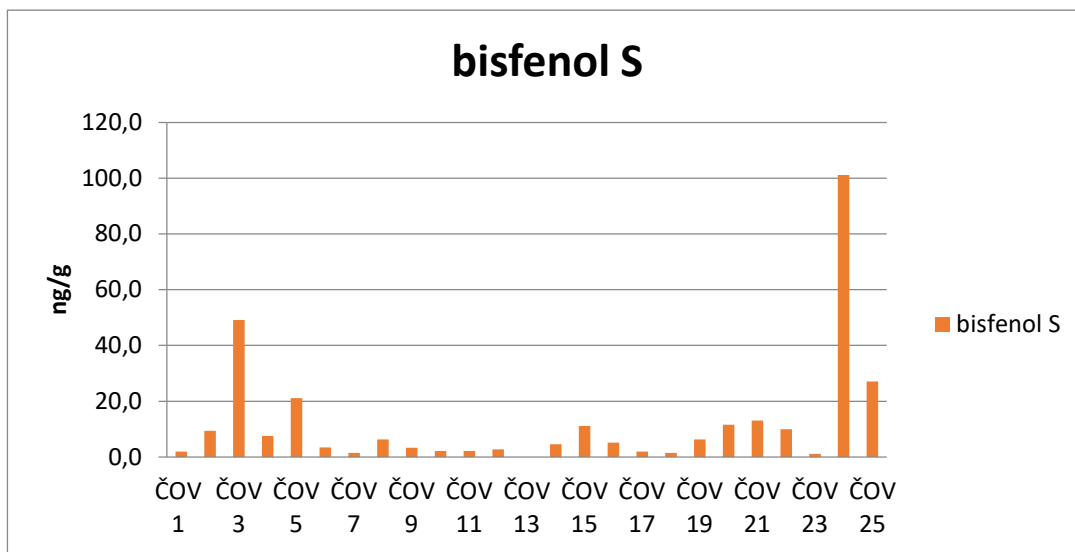


Graf 20 Estrone v čistírenském kalu

Nejvyšší naměřená hodnota Estronu je u ČOV 24 (56,97 ng/g) s anaerobní stabilizací kalu a odvodnění kalu zajišťuje odstředivka, druhá nejvyšší hodnota je naměřena u ČOV 19 (43,48 ng/g) s anaerobní stabilizací kalu za pomoci odvodnění s odstředivkou, třetí

nejvyšší hodnota je naměřena u ČOV 25 bez stabilizace kalu (38,91 ng/g). Vyšší hodnoty nad 20 ng/g byly naměřeny u čistíren odpadních vod ČOV 12 (35,70 ng/g) a ČOV 14 (34,46 ng/g). Obě čistírny odpadních vod mají anaerobní stabilizaci kalu s odvodněním kalu pomocí odstředivky. Ostatní čistírny odpadních vod mají tuto látku denní potřeby naměřenou pod 20 ng/g a 7 čistíren odpadních vod z 25 tuto látku nemá v čistírenském kalu zjištěnou.

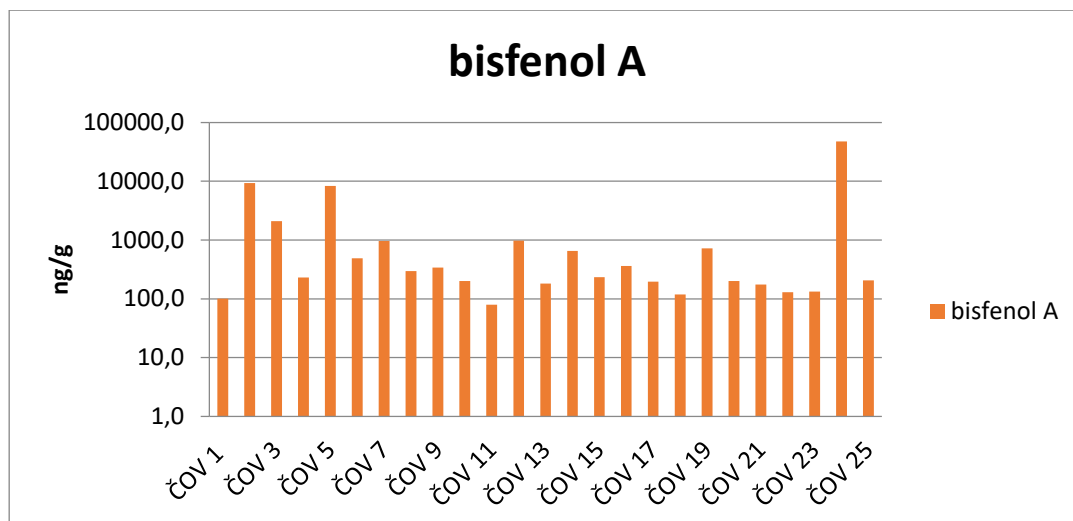
Estrone se hůře odbourává při anaerobní stabilizaci kalu s odvodněním pomocí odstředivky. Estrone se nenašel u ČOV 9, 10, 11, 15, 17. Tyto čistírny mají aerobní stabilizaci kalu za pomoci odvodnění odstředivkou.



Graf 21 Bisfenol S v čistírenském kalu

Pouze u jedné ČOV 24 se bisfenol S vyskytl nad hladinou 100 ng/g přesněji 101,12 ng/g, tato ČOV je s anaerobní stabilizací kalu. Ostatní hodnoty byly naměřeny pod 100 ng/g. Vyšší hodnoty v rozmezí 21 – 50 ng/g se vyskytly pouze u tří čistíren odpadních vod. ČOV 3 (49,10 ng/g), ČOV 25 (27,5 ng/g) a ČOV 5 (21,15 ng/g).

Nejnižší hodnoty pod 2 ng/g byly opět naměřeny u čistíren odpadních vod s aerobní stabilizací kalu do 10 000 EO. Jedná se o ČOV 1 (1,92ng/g), ČOV 7 (1,48 ng/g) a ČOV 17 (1,91 ng/g). Nízké hodnoty vyšly i u dvou čistíren odpadních vod s anaerobní stabilizací - jedná se o ČOV 18 (1,52 ng/g) a ČOV 23 (1,07 ng/g), obě mají ale jinou dimenzaci ekvivalentních obyvatel.



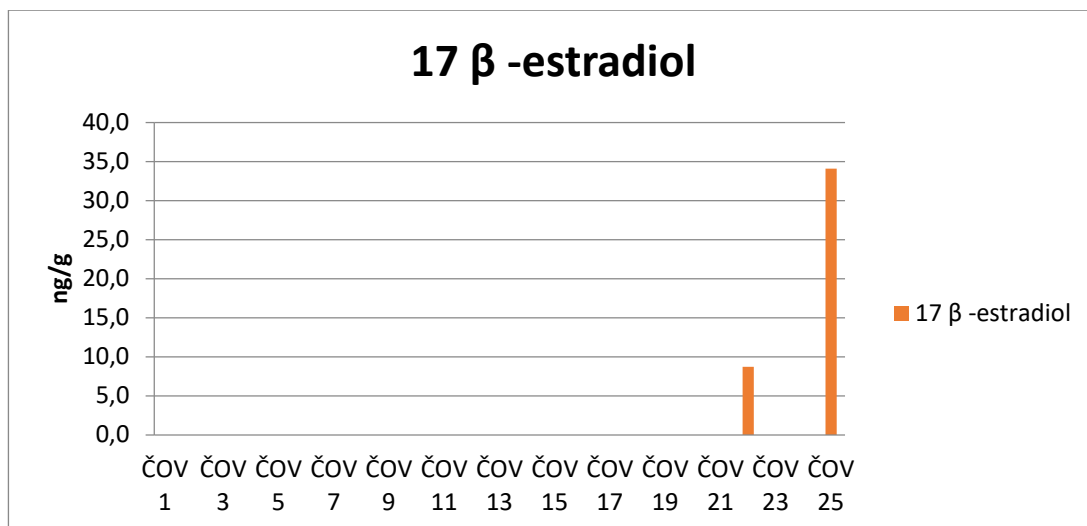
Graf 22 Bisfenol A v čistírenském kalu

Bisfenol A neboli BPA je nejvíce se vyskytující látkou denní potřeby v čistírenských kalech s nejvyššími naměřenými hodnotami, u čtyřech čistíren odpadních vod jsou to hodnoty v tisících ng/g.

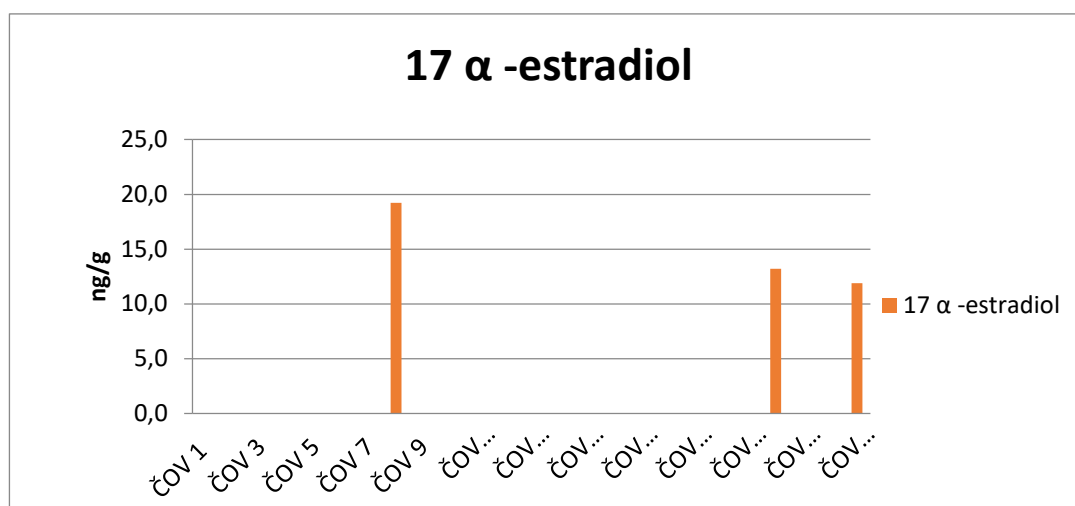
Společným jmenovatelem pro vysoké hodnoty je počet ekvivalentních obyvatel do 100 000 EO nebo nad 100 000 EO, včetně napojení průmyslových podniků nebo chemické výroby a anaerobní stabilizace kalu. Nejvyšší hodnota naměřená je u ČOV 24 (47 658,68 ng/g), tato čistírna odpadních vod má anaerobní stabilizaci a je na ní napojena jak nemocnice, tak chemická výroba. Druhá nejvyšší hodnota je naměřena u ČOV 2 (9286,61 ng/g), taktéž s anaerobní stabilizací. Třetí nejvyšší hodnoty jsou naměřené u ČOV 5 (8270,70 ng/g) a poslední tisícovou hodnotou naměřenou je u ČOV 3 (2086,65 ng/g).

V rozmezí 500 - 1000 ng/g se vyskytují celkem čtyři ČOV taktéž s anaerobní stabilizací. Jedná se o ČOV 7 (965,30 ng/g), ČOV 12 (971,53 ng/g), ČOV 19 (721,60 ng/g), ČOV 14 (656,74 ng/g). Pouze jedna z těchto čistíren je aerobní, a to ČOV 17 do 10 000 EO a není na ní napojena na průmyslový objekt, ale pouze na polikliniku. Ostatní uvedené ČOV jsou do 100 000 EO nebo nad 100 000 EO.

Jediná čistírna odpadních vod, která má naměřenou hodnotu pod 100 ng/g je ČOV 11 s aerobní stabilizací a odvodnění kalu je pomocí kalolisu. ČOV je do 10 000 EO.

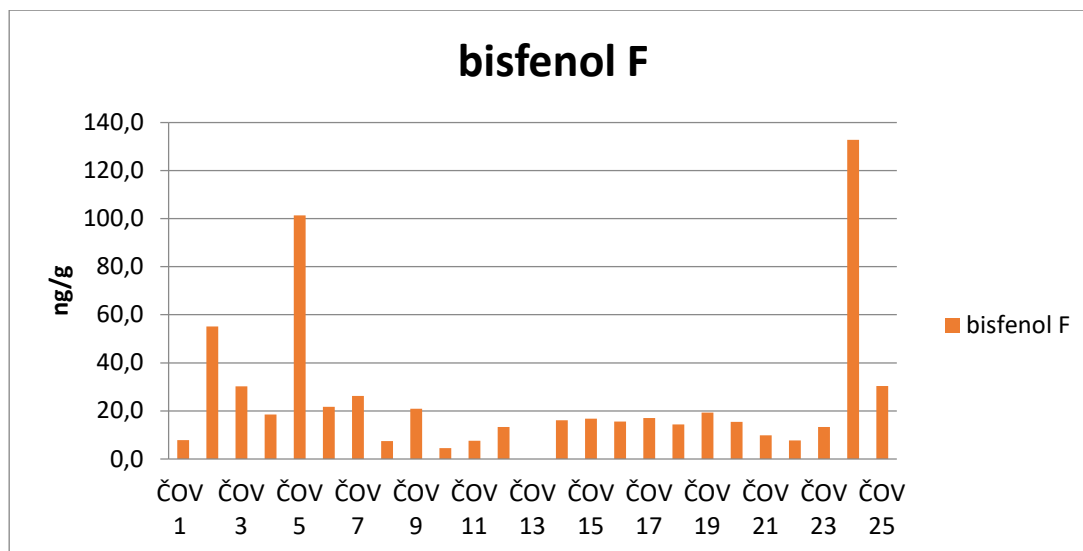


Graf 23 17 β – estradiol v čistírenském kalu



Graf 24 17 α – estradiol v čistírenském kalu

17 α – estradiol i 17 β – estradiol. Obě tyto látky se v čistírnách odpadních vod vyskytli pouze výjimečně s velmi nízkou hladinou, maximum naměřené hladiny je 34,11 ng/g. 17 α – estradiol se vyskytl u 3 z 25 čistíren odpadních vod a 17 β - estradiol u 2 z 25 čistíren odpadních vod. 17 α – estradiol vyskytl u ČOV 8 (19,24 ng/g), ČOV 22 (13,21 ng/g) a ČOV 25 (11,88 ng/g). 17 β - estradiol se vyskytl taktéž u ČOV 22 (8,72 ng/g) a ČOV 25 (34,11 ng/g). ČOV 22 a 25 jsou kořenové čistírny bez stabilizace kalu a ČOV 8 je mechanicko – biologická s aerobní stabilizací kalu.



Graf 25 Bisfenol F v čistírenském kalu

Bisfenol F se používá v průmyslu, převážně jako způsob zvýšení tloušťky a trvanlivosti materiálů, dále při výrobě nádrží a potrubních vyzdívek, spárovací hmoty, průmyslových podlah, nátěry a elektrické laků, silničních a mostové zálivky, konstrukční lepidla, a mnoho jiných. Kromě ČOV 1, kde hladina Bisfenolu F nebyla naměřena, se tato látka vyskytuje u všech čistíren odpadních vod. Nejvyšší hodnoty v rozmezí 50 ng/g až 100 ng/g a výše jsou naměřeny u čistíren odpadních vod s anaerobní stabilizací. Jedná se o ČOV 24 (132,83 ng/g), ČOV 5 (101,33 ng/g) a ČOV 2 (55,14 ng/g).

Nejnižší hodnoty jsou naměřeny u čistíren odpadních vod s aerobní stabilizací do 10 000 EO, a to ČOV 8 (7,46 ng/g), ČOV 10 (4,50 ng/g), ČOV 11 (7,58 ng/g) a u čistíren odpadních vod bez stabilizace kalu ČOV 21 (9,81 ng/g) a ČOV 22 (7,73 ng/g).

5.4 Vyhodnocení stanovených hypotéz

Na základě stanovených cílů jsme stanovili 3 hlavní hypotézy:

Hypotéza 1: Velikostní kategorie čistíren odpadních vod nemá vliv na obsahy reziduí farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech.

Hypotéza 2: Technologie použitá pro stabilizaci kalu ovlivňuje obsahy reziduí farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech.

Hypotéza 3: Je závislost v počtu spotřebovaných léčiv s hodnotami reziduí léčiv zjištěnými v čistírenských kalech.

Hypotézy na základě zjištěných změřených dat z čistírenských jsme statisticky testovali χ^2 testem nezávislosti. Abychom splnili všechny podmínky, museli jsme u některých čistíren odpadních vod využít rozmezí naměřených hodnot. Takto upravené soubory již dávaly očekávané četnosti větší než 5 a mohli jsme použít statistického testování. Testovali jsme na hladině významnosti $\alpha = 0,05$, kterou jsme porovnávali s p-hodnotou. Pokud p-hodnota vyšla menší než hladina významnosti α , tak zamítáme nulovou hypotézu. Pokud vyšla mezi sledovanými veličinami závislost, tak se síla závislosti sleduje podle hodnoty Cramerova V. Síla závislosti je větší, čím se blíží absolutní hodnota Cramerova V blíží 1. Ostatní položené hypotézy jsme vyhodnotili v průběhu sbírání dat.

Hypotéza č. 1 předpokládala, že velikostní kategorie čistíren odpadních vod nemá vliv na obsahy reziduí farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech.

Otázka 1: Existuje závislost mezi velikostní kategorií čistírny odpadních vod a obsahem reziduí farmak a produktů osobní péče?

- *Nulová hypotéza:* Mezi sledovanými veličinami neexistuje závislost
- *Alternativní hypotéza:* Mezi sledovanými veličinami existuje závislost

Tabulka 19: χ^2 test otázka č. 1

	Hodnota	SV	p-hodnota
Pearson Chi-Square	4,58	1	0,028
Cramerovo V	0,17		

Na základě porovnání p-hodnoty a hladiny významnosti $\alpha = 0,05$ existuje závislost mezi sledovanými veličinami. Tato závislost se lze považovat dle Cramerova V za slabou.

Hypotéza č. 2 předpokládala že, technologie použitá pro stabilizaci kalu ovlivňuje obsahy reziduí farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech.

Otázka 2: Technologie použitá pro stabilizaci kalu ovlivňuje obsahy reziduí?

- *Nulová hypotéza:* Mezi sledovanými veličinami neexistuje závislost.
- *Alternativní hypotéza:* Mezi sledovanými veličinami existuje závislost.

Tabulka 20: χ^2 test otázka č. 2

	Hodnota	V	p-hodnota
Pearson Chi-Square	25,61		0,0001
Cramerovo V	0,48		

Na základě porovnání p-hodnoty a hladiny významnosti $\alpha = 0,05$ existuje závislost mezi sledovanými veličinami. Tato závislost se lze považovat dle Cramerova V za středně silnou.

Hypotéza 3: *Je závislost v počtu spotřebovaných léčiv s hodnotami reziduí léčiv zjištěnými v čistírenských kalech.*

Otázka 3: Existuje závislost v počtu spotřebovaných léčiv s hodnotami reziduí farmak v čistírenském kalu?

- *Nulová hypotéza:* Mezi sledovanými veličinami neexistuje závislost.
- *Alternativní hypotéza:* Mezi sledovanými veličinami existuje závislost.

Tabulka 21: χ^2 test otázka č. 3

	Hodnota	SV	p-hodnota
Pearson Chi-Square	17,38	2	0,0001
Cramerovo V	0,32		

Na základě porovnání p-hodnoty a hladiny významnosti $\alpha = 0,05$ existuje závislost mezi sledovanými veličinami. Tato závislost se lze považovat dle Cramerova V za středně silnou.

6 Diskuze

V této diplomové práci jsme se zabývali problematikou farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech. Cílem bylo zhodnotit obsahy jejich reziduí v závislosti na původu kalu a jeho stabilizaci.

V rámci práce jsme vyhodnocovali tři položené hypotézy. Hypotéza 1 byla zaměřena na velikostní kategorii čistíren odpadních vod, zdali nemá vliv na obsahy reziduí farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech. Tuto hypotézu jsme vyhodnotili za slabě závislou. Zcela jsme jí nezavrhli, jelikož tato hypotéza byla potvrzena především u látek denní potřeby, především u Bisfenolu A, kde vysoké hodnoty byly nalezené u čistíren odpadních vod do 100 000 EO nebo nad 100 000 EO. U farmak se jednalo především o Ibuprofen, kde je závislost patrná v malých čistírnách odpadních vod, čím menší čistírny odpadních vod, tím byly zjištěné hladiny Ibuprofenu v čistírenském kalu vyšší.

Hypotéza 2 byla zaměřena na technologie použité pro stabilizaci kalu, zda tyto technologie ovlivňují obsahy reziduí farmak a produktů osobní péče v čistírenských kalech. Tuto hypotézu jsme vyhodnotili za středně silnou, tudíž jsme tuto hypotézu potvrdily.

Léčiva mají specifické vlastnosti a je malá pravděpodobnost, že jejich výskyt v surové vodě, která se používá pro výrobu vody pitné, budou významně odstraněna, pokud se použijí běžné čistící procesy. Westerhoff (2005) uvádí, že látky např. Karbamazepin nebo Diklofenak, mají sníženou čistící účinnost zhruba 20 % při použití flokulace s železem a hliníkem. Účinnější je odstraňování léčiv pomocí ozonizace, anebo absorpce na aktivním uhlí. Ale i tyto metody bývají u některých látek méně účinné a nedokáží odstranit zcela všechny látky, což potvrzuje ve svém článku i Kožíšek (2008), který uvádí, že se v podzemních vodách a pitné vodě našlo 10 druhů léčiv. S tímto tvrzením se naprosto ztotožňujeme, jelikož naměřené hodnoty v čistírenských kalech u některých léčiv nejsou zanedbatelná, a i přes legislativní opatření a tlaky na snížení produkce a ukládání čistírenských kalů na zemědělskou půdu nebo skládky nejsou schopny zastavit pronikání těchto látek do půdy a dále do podzemní vody a do koloběhu v životním prostředí.

Při hodnocení farmak a látek denní potřeby v čistírenských kalech jsme zjistili, že nejhůře se eliminují léčiva i produkty denní péče v čistírnách odpadních vod bez stabilizace kalu a s anaerobní stabilizací kalu. Naopak nejlépe se eliminují v čistírnách s aerobní stabilizací kalu nebo pomocí systém R-D-N, D-N nebo D-R-D-N. Proč se lépe eliminují farmaka a látky denní potřeby právě v aerobní stabilizaci kalu? V odborných člancích jsme se dočetli, že farmaka se lépe rozkládají při anaerobní stabilizaci kalu. Anaerobní procesy v současné době nabývají na větším významu a postupně nahrazují aerobní procesy stabilizace, bohužel z našich závěrů toto tvrzení nemůžeme potvrdit. Proto se ptáme, zda závisí lepší eliminace těchto látek na teplotě a době zdržení nebo na systému R-D-N? Musíme si uvědomit, že rychlost odbourávání organických látek je závislá na teplotě. Intenzivnější odbourání organických látek v čistírenském kalu a tím i zkrácení doby zdržení umožňuje právě aerobní termofilní stabilizace. Při tomto procesu se uvolňuje z čistírenského kalu energie a dochází tak k ohřevu na více než 50°C. Tímto způsobem jsou dosaženy velké rychlosti odbourávání organických látek, včetně farmak a látek denní potřeby, jedná se o zdržení mezi 7 - 9 dny. Naopak při anaerobní stabilizaci je ale čistírenský kal uskladňován v

mechanicky míchaných nádržích s dobou zdržení až 150 dní. Teplota kalu se oproti aerobní stabilizace udržuje buď v rozmezí 35 – 40°C (mezofilní fermentace), nebo 50 – 55°C (termofilní fermentace). Doba zdržení se pohybuje v rozmezí 25 – 40 dní. Lepší eliminace léčiv vycházela v čistírnách odpadních vod se systémem R-D-N a D-N, kdy se nitrifikace a denitrifikace v hlavní lince kombinují s regenerací zásobní kapacity buněk v regenerační zóně umístěné v proudu vratného kalu. Tento proces kombinuje stabilní odstraňování nutrientů s dobrými sedimentačními vlastnostmi aktivovaného kalu. V této technologii je vysoká účinnost denitrifikace a zařazení regenerace zvyšuje koncentraci kalu v denitrifikaci a tím se zvyšuje denitrifikační rychlost, což má za následek vysokou účinnost odstranění dusíku. A následné zařazení regenerace snižuje riziko bytnění kalu. Zřejmě je toto důvod, kdy se léčiva a látky denní potřeby lépe eliminují právě v těchto systémech s pomocí vyšších teplot v kombinaci s aerobní stabilizací a kratší dobou zdržení mají tyto systémy větší účinnost než anaerobní stabilizace.

Hypotéza 3, která byla zaměřena na závislost v počtu spotřebovaných léčiv s hodnotami naměřenými rezidui léčiv v čistírenských kalech, jsme taktéž vyhodnotili za středně závislou, tudíž jsme tuto hypotézu potvrdili. V diskusi níže jsou vyhodnoceny farmaka i látky denní potřeby, která nám tuto hypotézu přiblížili podrobněji. Otázka zní, zda souvisí množství užívaných léčiv s naměřenými hodnotami v čistírenských kalech? Nejvíce užívaným léčivem je podle dostupných dat Omeprazol. Jak víme z rešeršní části diplomové práce, Omeprazol se užívá velmi často (Omeprazol generikum je Helicid, tento lék se nejvíce používá při obtížích gastrointestinálních poruch, ale používá se i například při velkém počtu užívání léků pro onkologicky nemocné pacienty, anebo geriatrické pacienty pro lepší trávení a vstřebávání jiných léků), V podstatě se dá říct, že tento lék nám potvrzuje hypotézu číslo 3 a není jediným. Hned v těsném pořadí je Ibuprofen, Paralen, Diklofenak a Cetirizin, Karbamazepin, Gabapentin, a Kofein. Všechna tato léčiva se v hojném počtu objevila v čistírenských kalech a odpadních vodách, potažmo i ve vyčištěných odpadních vodách. Nejen, že podle hodnot je patrné že se tato léčiva špatně rozkládají, následně pronikají do spodních vod a dostávají se do pitné vody, jak ve své studii potvrdil Kožíšek & Čadek (2008), následně v dalším výzkumu v Kožíšek & Pummann (2013), ale k podobným závěrům jsme došli i v této práci. Kdy látky denní potřeby i farmaka byly nalezeny mnohdy ve vysokých hladinách v čistírenském kalu. V různých studiích zabývajících se látkami denní potřeby na hormonální bázi a léčivy, kde vedlejším efektem dle studií může být ovlivnění organismů pomocí hormonálních látek (především vodních živočichů), nejen v úrovni reprodukce, ale i vývojových vad a řídnutí populací z důvodu feminizace, toto potvrdil nejen Clauvers (2003), ale i Zenker et al (2014). Hormonální látky jako estrogeny mají očividný vliv na kvalitu populací žijících převážně ve vodním prostředí. Tyto látky značně ovlivňují převážně již zmíněné populace ryb. Dále z léčiv především antibiotika, která byla prokázána v životním prostředí, mohou vytvářet, nebo již vytvářejí rezistenci bakterií a virů (Viz letošní pandemie Covid – 19), a tím může pro lidstvo vzniknout velké riziko. Mgr. Jakubů (SZÚ, 2014) ve své přednášce poukázal na možnou problematiku nárůstu antibiotik v odpadních vodách nejen ze zdravotnických zařízení a poliklinik, ale bohužel pro lidstvo i neuváženým jednáním lidí. Nárůst antibiotik v odpadních vodách má za následek rozvoj rezistentních bakteriálních kmenů na užívaná antibiotika. Antibiotika se sice vyskytují jen v nízkých koncentracích v čistírenských kalech, ale právě tento jev může mít za následek, že si bakterie ponechají

možnost rezistence, což může mít fatální dopad pro lidskou populaci. V podstatě se jedná o časovanou rozbušku pro lidstvo. Zenker et al. (2014) uvádí, že zhruba 30 - 90 % antibiotik projde lidským tělem v nezměněné formě a dále bylo zjištěno, že zhruba 50 % bakteriálních kmenů izolovaných z čistíren odpadních vod bylo rezistentní na léčbu antibiotiky. Za zmínku lze uvést kmeny bakterie *Campylobakter*, která byla dle této studie rezistentní vůči ciprofloxacinu a tetracyklinu. Tudíž můžeme potvrdit, že zjištěné hodnoty v čistírenských kalech odpovídají množství užívaných léčiv.

Ze zjištěných hodnot jsme usoudili, že například Diklofenak se velmi špatně rozkládá a i velmi dobré moderní technologie nejsou schopny toto léčivo neutralizovat. Což ve své studii potvrdil i Dohányos (2016) i Kožíšek & Pumann (2013). Aerobní i anaerobní proces stabilizace kalu není dostatečně účinný. Pouze v jednom případě nebyl Diklofenak nalezen a to v ČOV 24. Dalším z mnoha zjišťovaným lékem, byl i Gabapentin a Karbamazepin. Gabapentin se nacházel v 18 čistírnách odpadních vod z 25. Nejvyšší naměřené hodnoty byly zjištěny v čistírnách bez stabilizace kalu a s aerobní stabilizací kalu. Nejvyšší hodnota se nachází u kořenové čistírny ČOV 21 (513,3 ng/g), druhá nejvyšší hodnota je v ČOV 22 (118,3 ng/g). Karbamazepin je sice používaný lék méně často než Gabapentin. Ale vyšší hodnoty byly naměřeny u ČOV 23, která je napojena na psychiatrickou léčebnu, tudíž vysoká hladina Karbamazepinu se dala očekávat. ČOV 23 měla čtvrtou nejvyšší naměřenou hodnotu Karbamazepinu a to 103,3 ng/g, což nám potvrzuje zmíněnou hypotézu číslo 3. Nutno podotknout, že tato čistírna odpadních vod má anaerobní stabilizaci kalu. Nejvyšší hodnoty jsou ale naměřeny na čistírnách bez stabilizace kalu. Karbamazepin je jeden z léků, který se hojně vyskytuje v pitné vodě, jak uvádí Kožíšek & Pumann (2013) i Kožíšek & Čadek (2008), výskyt úzce souvisí s čistírenskými procesy a s nálezy hladin Karbamazepinu v čistírenských kalech. I nejnovější technologie procesu čištění nejsou schopny tento lék eliminovat.

Při hodnocení produktů osobní péče byl nejvíce problematický Bisfenol A, pouze v jedné čistírně odpadních vod ČOV 11, byla hladina naměřena pod 100 ng/g (79,40 ng/g), v ČOV 24 byla naměřena nejvyšší hodnota a to 47658,68 ng/g. Většina hodnot naměřena u Bisfenolu A se pohybovala v enormních výších, u čtyř ČOV se dostala hladina nad 2000 ng/g a u sedmi ČOV se dostali hladiny nad 300 ng/g. Druhou problematickou látkou byl (R, S) - equol. U jedné čistírny odpadních vod, a to ČOV 5 přesáhl hladinu 1000 ng/g (1318,85 ng/g) a u dvou dalších ČOV přesáhl lehce 100 ng/g. Třetí v pořadí nejvíce se vyskytující látka denní potřeby byl Daidzein, tato látka přesáhla 2x hodnotu 100 ng/g a to u ČOV 21 a 25 a lehce pod hladinou 100 ng/g u ČOV 20.

Celkem 6 látek denní potřeby z 15 sledovaných se v čistírenských kalech neobjevilo. Jednalo se o Equilin, 17 α – ethinylestradiol, 19 - norethindrone, D(-)-norgestrel, Estriol a α -zearalenol. U zbývajících šesti látek denní potřeby 17 α – estradiol, 17 β – estradiol, Bisphenol F, Bisphenol S, Estrone a Genistein byly hladiny naměřeny v čistírenských kalech pod 100 ng/g.

Equol se nejvýše vyskytl v ČOV 5 (1318,85 ng/g), tato čistírna odpadních vod má anaerobní stabilizaci kalu a aktivaci R-D, druhá nejvyšší hodnota byla naměřena u ČOV 20 (157,46 ng/g), což je kořenová čistírna bez stabilizace kalu, třetí nejvyšší hodnota byla naměřena v ČOV 24 (97,80 ng/g), která je mechanicko – biologická s anaerobní stabilizací. U 2 čistíren odpadních vod z 25 se tato látka nevyskytla. Překvapivé zjištění je u čistíren

odpadních vod bez stabilizace kalu a kořenových čistíren odpadních. Tyto čistírny si s touto látkou denní potřeby velmi dobře poradili a tuto látku eliminovali, pouze ČOV 5, která je velká čistírna odpadních vod a napojena na průmyslovou výrobu, má vysoké hodnoty nad 1000 ng/g, čistírna je dimenzovaná nad 100 000 EO.

Pro Bisfenol A byl společným jmenovatelem pro vysoké hodnoty počet ekvivalentních obyvatel do 100 000 EO nebo nad 100 000 EO, včetně napojení průmyslových podniků nebo chemické výroby a anaerobní stabilizace kalu. Nejvyšší hodnota naměřená je u ČOV 24 (47 658,68 ng/g), tato čistírna odpadních vod má anaerobní stabilizaci a je na ní napojena jak nemocnice, tak chemická výroba. Druhá nejvyšší hodnota byla naměřena u ČOV 2 (9286,61 ng/g), taktéž s anaerobní stabilizací. Třetí nejvyšší hodnoty byly naměřené u ČOV 5 (8270,70 ng/g) a poslední tisícovou hodnotou naměřenou v čistírenských kalech byla u ČOV 3 (2086,65 ng/g). Jediná čistírna odpadních vod, která má naměřenou hodnotu Bisfenolu A pod 100 ng/g je ČOV 11 s aerobní stabilizací a odvodnění kalu je pomocí kalolisu. ČOV je do 10 000 EO.

Látky 17α – estradiol i 17β – estradiol se v čistírnách odpadních vod vyskytli pouze výjimečně s velmi nízkou hladinou, maximum naměřené hladiny je 34,11 ng/g. 17α – estradiol se vyskytl u 3 z 25 čistíren odpadních vod a 17β - estradiol u 2 z 25 čistíren odpadních vod. Bisfenol F má nejnižší naměřené hodnoty u čistíren odpadních vod s aerobní stabilizací do 10 000 EO, ČOV 8 (7,46 ng/g), ČOV 10 (4,50 ng/g), ČOV 11 (7,58 ng/g) a u čistíren odpadních vod bez stabilizace kalu ČOV 21 (9,81 ng/g), ČOV 22 (7,73 ng/g). Z hlediska výskytu hladin látek denní potřeby stejně jako u léčiv jsme zhodnotili, že systémy s aerobní stabilizací se systémem R-D-N jsou účinnější než anaerobní systémy.

7 Závěr

Jelikož léčiva i látky denní potřeby jsou velmi významná pro zlepšení kvality i délky života, je velmi žádoucí a důležité zabývat se i otázkami možného negativního dopadu na životní prostředí, ale i na negativní dopad pro lidstvo. Nezbyvá než doufat, že nové výzkumné poznatky a ekonomicky přijatelné opatření pro řešení této problematiky sníží vážné riziko, které může nastat. Bylo by velmi vhodné, aby tato hrozba pro lidstvo i životní prostředí byla nejen v České Republice, ale i ve světě brána v úvahu na předních příčkách ohrožení a tudíž se k tomuto problému státy postavili v prioritních otázkách a řešeních.

Druhy polutantů, legislativa týkající se nakládání s kaly i účinnost čištění odpadních vod se liší ve všech zemích. Odstranění léčiv a látek denní potřeby z odpadních vod je zásadní pro snížení emisí do životního prostředí. Z dosavadních poznatků vědeckých článků a studií je možné usoudit, že běžné technologie pro úpravu odpadních vod a čistírenských kalů je nedostatečná z pohledu odstraňování těchto látek. Léčiva i látky denní potřeby jsou odstraněny z vody částečně a i z části pouze také sorbovány do čistírenských kalů. Pokud jsou čistírenské kaly dále aplikovány na zemědělskou půdu a nejsou předtím dostatečně zapracovány, emise v nich přítomné se následně dostávají do povrchové vody a životního prostředí.

Významnou skupinu v čistírenských kalech tvoří bezesporu léčiva. Léky bývají vylučovány jak ve formě metabolitů, tak i v nezměněné podobě. I velmi nízké koncentrace dané účinné látky v životním prostředí může mít fatální důsledky. Ekotoxikologické hodnocení ukázalo, že koncentrace jednotlivých sloučenin (Karbamazepinu, Diklofenaku, Hormonálních látek, Antibiotik, látek denní potřeby – Bisfenol A, Equol a mnohé jiné) v odpadních vodách i v čistírenském kalu měla významné ekotoxikologické riziko pro vodní organismy. Mezi nejvíce zastoupená léčiva obsažená v čistírenském kalu patří analgetika a protizánětlivé léky, jejichž spotřeba se ve vyspělých zemích pohybuje v tunách za rok. Poslední studie i naše práce však naznačily, že i rezistentní sloučeniny, jako je Diclofenac, mohou být v čistírenských kalech efektivně sníženy nebo eliminovány.

Problematika zpracování kalů je specifická a je vázaná na lokální podmínky dané Země, a to nejen klimatické. Nejméně náročné využití kalů, včetně České Republiky, je využití kalů na zemědělské půdě. Některé Země se daly cestou zelené politiky tedy bez rizika s principem předběžné opatrnosti, který částečně nebo úplně omezil využívání kalů na zemědělské půdě. Nejprísnější kritéria mají státy západní Evropy a USA. Mimo sledování vybraných organických polutantů a těžkých kovů, které nařizuje Evropská směrnice 5, tak i další právní předpisy berou v úvahu možný výskyt jak rezistentních a patogenních mikroorganismů, tak i dalších rizikových látek jako jsou hormony, endokrinní disruptory, léčiva, chemoterapeutika i antibiotika. V České Republice byla v roce 2016 novelizována vyhláška, která upravuje využití kalů právě na zemědělskou půdu. Jednalo se o Vyhlášku č. 437/2016 Sb., která byla zpracována v důsledku změn v zákoně o odpadech, ale byla i následnou reakcí na požadavky Ministerstva životního prostředí, samotnými producenty ČOV a kontrolních orgánů.

V této práci jsme došli k závěru, po vyhodnocení hypotézy č. 2, že nejlepším způsobem eliminace léčiv a látek denní potřeby je za použití aerobní stabilizace kalu s kombinací se systémem R-D-N, D-N, kdy tato stabilizace byla nejúčinnější jak při eliminaci perzistentních

léciv Karbamazepinu i Dicklofenaku, tak i u Hydrochlorthiazidu, Ibuprofenu, Tramadolu, Omeprazolu, Kofeinu a dále u látek denní potřeby Bisfenolu A, Bisfenol F a S, dále Daidzeinu, Genisteinu a Estronu. Naopak nejhůře při eliminaci léčiv a látek denní potřeby se jeví čistírny odpadních vod bez stabilizace kalu a kořenové čistírny. V práci jsme potvrdili i položenou hypotézu č. 1, která byla zaměřena na velikostní kategorii čistíren odpadních vod. Tuto hypotézu jsme potvrdili vyhodnocením látek denní potřeby, především Bisfenolu A, kde vysoké hodnoty byly nalezené u čistíren odpadních vod do 100 000 EO nebo nad 100 000 EO a u léčiv zjevný zástupce Ibuprofen, kde je závislost byla patrná v malých čistírnách odpadních vod. Čím menší čistírny odpadních vod, tím byly zjištěné hladiny Ibuprofenu v čistírenském kalu vyšší. V závěru jsme potvrdili i hypotézu č 3, která byla orientovaná na závislost v počtu spotřebovaných léčiv s hodnotami naměřenými rezidui léčiv v čistírenských kalech. V čistírenských kalech se vyskytují běžně používaná léčiva někdy ve velmi velkých číslech, patrné je to především u kořenových čistíren a čistíren odpadních vod bez stabilizace kalu. Léky, které jsou podle Státního zdravotního ústavu v prvních příčkách distribuce, jsou nejvíce zastoupeny v čistírenských kalech, jednalo se nejvíce o Omeprazol, Citirizin, Ibuprofen, Kofein a Diklofenak.

Kal z čistíren odpadních vod je cennou surovinou, jejíž hnojivá hodnota a protierozní účinnost je nesporná a v současné době je velmi žádaná, v důsledku toho je ale třeba hledat cesty a technologie, které umožní využívat kal na zemědělské půdě. Je nutné zvážit, pro jakou technologii úpravy kalů se původci kalů rozhodnou, aby nebylo ohroženo zdraví lidí a životní prostředí.

8 Seznam použité literatury

- An J, et al. 2015. Antibiotic contamination in animal manure, soil, and sewage sludge in Shenyang, northeast China. *Environmental Earth Sciences* [online]., 74: 5077-5086 (6), [cit. 2019-08-27]. DOI: 10.1007/s12665-015-4528-y.
- Aragón CA, et al. 2013. Current situation of sanitation and wastewater treatment in small Spanish agglomerations. *Desalination and Water Treatment* [online]., 51: 2480-2487 (10-12), [cit. 2019-08-29]. DOI: 10.1080/19443994.2012.747651.
- Astals S, et al. 2012. Balancing hygienization and anaerobic digestion of raw sewage sludge. *Water Research* [online]. 46:(19), 6218-6227 [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/j.watres.2012.07.035.
- Bagárová GM. 2002. Energetické využívání surových čistírenských kalů. *Odpady-online.cz* [online]., 25. 6. 2002 [cit. 2018-01-07]. Dostupné z: <http://odpady-online.cz/energeticke-vyuzivani-surovych-cistirenskych-kalu/>
- Bataduwaarachchi V, Weeraratne C. 2016. Global medication waste management practices: challenges and opportunities in developing countries. *International Journal of Basic and Clinical Pharmacology* [online]. 2290-2294 [cit. 2019-08-26]. DOI: 10.18203/2319-2003.ijbcp20164081.
- Bataduwaarachchi V, Weeraratne C. 2016. Global medication waste management practices: challenges and opportunities in developing countries. *International Journal of Basic and Clinical Pharmacology* [online]. 2290-2294 [cit. 2019-08-26]. DOI: 10.18203/2319-2003.ijbcp20164081. ISSN 2319-2003.
- Benckiser G, Simarmata T. 1994. Environmental impact of fertilizing soils by using sewage and animal wastes. *Fertilizer Research* [online]. 1994, 37: 1-22 (1), [cit. 2019-08-27]. DOI: 10.1007/BF00750669.
- Biel-Maeso M, Corada-Fernández C, Lara-Martín PA. 2019. Removal of personal care products (PCPs) in wastewater and sludge treatment and their occurrence in receiving soils. *Water Research* [online]. 150, 129-139 [cit. 2019-08-29]. DOI: 10.1016/j.watres.2018.11.045.
- Bouki C, Venieri D, Diamadopoulos E. 2013. Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2013, 91, 1-9 [cit. 2019-08-31]. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.01.016.
- Brown KD, et al. 2006. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of The Total Environment* [online]., 366:772-783 (2-3), [cit. 2019-08-23]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.10.007.
- Butkovskiy A, et al. 2016. Mitigation of micropollutants for black water application in agriculture via composting of anaerobic sludge. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 303:41-47 [cit. 2019-08-31]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.016.

- Caliman FA, Gavrilescu M. 2009. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment - A Review. *Clean-Soil Air Water*, 37:277-303.
- Prossnitz, Eric R.; Barton, Matthias (2014). "Estrogen biology: New insights into GPER function and clinical opportunities". *Molecular and Cellular Endocrinology*. 389: 71–83 (1–2) DOI:10.1016/j.mce.2014.02.002.
- Carducci A, et al. 2013. Hygienization by innovative sludge treatment processes, to assure safe land spreading. 1st International IWA Conference on Holistic Sludge Management [online]. 1-10 [cit. 2019-08-30].
Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/260852165_Hygienization_by_innovative_sludge_treatment_processes_to_assure_safe_land_spreading/citations
- Ciešlik BM, Świerczek L, Konieczka P. 2018. Analytical and legislative challenges of sewage sludge processing and management. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* [online]., **149**:1635-1645 (9), [cit. 2019-11-23]. DOI: 10.1007/s00706-018-2255-2.
- CLEUVERS M. 2003. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters*. , **142**:185-194.
- CLEUVERS M. 2004. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **59**:309–315
- Česká asociace odpadového hospodářství. Změny v nakládání s kaly z čistíren odpadních vod. [online]. [Cit. 2019-11-22]. Dostupné z: <http://www.caoh.cz/odborne-clanky-a-aktuality/zmeny-v-nakladani-s-kaly-z-cistiren-odpadnich-vod.html>
- Český statistický úřad. 2018. *Statistická ročenka České republiky: Statistical yearbook of the Czech Republic*. [online]. [cit. 2019-08-27].
Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/3-zivotni-prostredi-zdsbcjzyh9>
- Dohányos M. 2006. Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů. *Biom.cz* [online]. 2006-05-09 [cit. 2019-08-09]. Dostupné z WWW: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskyh-kalu>>.
- Ellis JB. 2006. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environmental Pollution*, **144**:184-189.
- European Commission. 2019. Sewage Sludge [online]. Brussels., [cit. 2019-08-01]. Dostupné z: Směrnice 91/692 / EHS 23.12.1991 1.1.1993 Úř. Věst. L 377, 31. 12. 1991 Nařízení (ES) č. 807/2003 5.6.2003 - Úř. Věst. L 122, 16. 5. 2003 Nařízení (ES) č. 219/2009
- Eurostat. 2019. Sewage sludge production and disposal [online]. [cit. 2019-08-30]. Dostupné z: https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_ww_spd&lang=en
- Fang W, et al. 2020. Overview of key operation factors and strategies for improving fermentative volatile fatty acid production and product regulation from sewage sludge. *Journal of Environmental Sciences* [online]., **87**:93-111 [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/j.jes.2019.05.027.
- Farraji H. 2014. Chapter 7: Wastewater Treatment by Phytoremediation Methods. In *Wastewater Treatment by Phytoremediation Technologies Wastewater Engineering: Types, Characteristics and Treatment Technologies* (pp. 205–218).
- Fijalkowski K, et al. 2017. The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation. *Journal of Environmental Management* [online]. **203**:1126-1136 [cit. 2019-08-27]. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.05.068.

- Gerasimov G, et al. 2019. Pyrolysis of sewage sludge by solid heat carrier. *Waste Management*[online]. **87**:218-227 [cit. 2019-08-23]. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.02.016.
- Grobelak A, Placek A, Grosser A, Singh BR, Almás AR, Napora A, Kacprzak M. 2017. Effects of single sewage sludge application on soil phytoremediation. *Journal of Cleaner Production*[online]. **155**:189-197 [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.10.005.
- Grobelak A, Czerwińska K, Murtaś A. 2019. General considerations on sludge disposal, industrial and municipal sludge. *Industrial and Municipal Sludge* [online]. Elsevier, **2019**:135-153 [cit. 2019-08-31]. DOI: 10.1016/B978-0-12-815907-1.00007-6. ISBN 9780128159071. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128159071000076>
- Guerra P, et al. 2014. Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment* [online]. 473-474, 235-243 [cit. 2019-08-21]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.008.
- Guidi NW, et al. 2018. Phytoremediation of sewage sludge contaminated by trace elements and organic compounds. *Environmental Research* [online]., **164**:356-366 [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/j.envres.2018.03.009.
- Hanč A, Švehla P. Pomohou žížaly odstranit mikropolutanty z čistírenských kalů? *Odpadové fórum 2019* (7-8). S. 24-26.
- Hartig K. 2017. Problematika kalového hospodářství: termická destrukce kalů. *Vodní hospodářství*. Bohumilice, Čkyně, s. 5.
- Hlavínek P. 1999. Hygienizace kalu – přehled metod a jejich účinnosti, s. 17 – 24. In: *Problematika zpracování a využití kalů z ČOV: VŠB-TU Ostrava 12. 4. 1999*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 1999. ISBN 80-7078-652-3
- Hlavínek P. 2012. Aktivační čistírny odpadních vod se separací kalu ponořeným membránovým modulem: Activated sludge wastewater treatment plants with sludge separation by means of submerged membrane module: teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Vodní hospodářství a vodní stavby. Brno: VUTIUM. ISBN 978-80—214-4436-2.
- Hlavínek P. 2015. Mikrovlánná pyrolýza čistírenského kalu. *Vodovod.info - vodárenský informační portál*[online]. 16. 11. 2015, 11/2015, [cit. 2019-01-04]. Dostupné z: <http://vodovod.info>. ISSN 1804-7157.
- Hörsing M, et al. 2011. Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. *Water Research* [online]., **45**:15, 4470-4482 [cit. 2019-08-11]. DOI: 10.1016/j.watres.2011.05.033.
- Hudcová H, Vymazal J, Rozkošný M. 2019. Present restrictions of sewage sludge application in agriculture within the European Union. *Soil and Water Research* [online]., **14**:2, 104-120 [cit. 2019-11-23]. DOI: 10.17221/36/2018-SWR.
- Chanaka U, et al. 2019. Effects of sewage sludge organic and inorganic constituents on the properties of pyrolysis products. *Energy Conversion and Management* [online]. ,**196** :1410-1419 [cit. 2019-08-23]. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.06.025.

- Christian T, Schneider RJ, Farber HA, Skutlarek D, Meyer MT, Goldbach HE. 2003. Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*, 31, 36-44.
- Christodoulou A, Stamatelatos K. 2016. Overview of legislation on sewage sludge management in developed countries worldwide. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*. 73. 453-462. DOI: 10.2166/wst.2015.521.
- Inglezakis V, Zorpas A, Karagiannidis A, Samaras P, Voukkali I, Sklari S. 2014. European Union legislation on sewage sludge management. *Fresenius Environmental Bulletin*. 23. 635-639.
- Ivanová L, et al. 2018. Pharmaceuticals and illicit drugs – A new threat to the application of sewage sludge in agriculture. *Science of The Total Environment*[online]., **634**:606-615 [cit. 2019-08-11]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.001.
- Jäger T. 2018. Reduction of Antibiotic Resistant Bacteria During Conventional and Advanced Wastewater Treatment, and the Disseminated Loads Released to the Environment. *Frontiers in Microbiology* [online]., 9 [cit. 2019-08-27]. DOI: 10.3389/fmicb.2018.02599.
- Jury KL, et al. 2010. Antibiotic resistance dissemination and sewage treatment plants. In: *Current Research Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*. A Mendez-Vilas (Ed). pp 509–519, [cit. 2019-08-27]
- Kelessidis A, Stasinakis AS. 2012. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Management* [online]., **32**:1186-1195 (6), [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.01.012.
- Kirchmann H, et al. 2017. From agricultural use of sewage sludge to nutrient extraction: A soil science outlook. *Ambio* [online]., **46**: 143-154 (2), [cit. 2019-08-09]. DOI: 10.1007/s13280-016-0816-3.
- Kolektiv autorů: 2010. *Breviř: Nakladatel: medical tribune*, ISBN: 978-80-87135-23-5, Praha.
- Kos M. 2016. Čistírenský kal – obnovitelný zdroj pro výrobu paliv a hnojiva. *SOVAK Časopis oboru vodovodů a kanalizací*. 1/2016. s. 16-20.
- Kotovicová J, Vavřková M. 2012. Výzkum možností využití kalů z čistíren odpadních vod na plantážích rychle rostoucích dřevin. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae* (Bratislava), 20.1: 29-37.
- Kožíšek F, Čadek V. 2008. Léčiva v pitných vodách. *Sborník konference Pitná voda 2008*, s. 77-88. W&ET Team, Č. Budějovice. ISBN 978-80-254-2034-8
- Kumar GS et al. 2005. Treatment of Pharmaceutical Wastes. WANG, Lawrence, Yung-Tse HUNG, Howard LO a Constantine YAPIJAKIS, ed. *Waste Treatment in the Process Industries* [online]. CRC Press, 2005-10-31, s. 167-233 [cit. 2019-08-26]. DOI: 10.1201/9781420037159.ch5. ISBN 978-0-8493-7233-9.
- Kupper T, et al. 2006. Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment. *Water Research* [online]. **40**: 2603-2612 (14), [cit. 2019-08-29]. DOI: 10.1016/j.watres.2006.04.012.

- Kuster M, de Alda MJL, Barceló D. 2004. Analysis and distribution of estrogens and progestogens in sewage sludge, soils and sediments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*[online].**23**: 790-798 (10-11), [cit. 2019-08-7]. DOI: 10.1016/j.trac.2004.08.007.
- Lateef SK, Soh BZ, Kimura K. 2013. Direct membrane filtration of municipal wastewater with chemically enhanced backwash for recovery of organic matter. *Bioresource Technology* [online].**150**:149-155 [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.09.111.
- Li J, et al. 2018. Preparation of thiol-functionalized activated carbon from sewage sludge with coal blending for heavy metal removal from contaminated water. *Environmental Pollution* [online]. **234**:677-683 [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.11.102.
- Li WC. 2014. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution* [online]. 187, 193-201 [cit. 2019-08-21]. DOI: 10.1016/j.envpol.2014.01.015.
- Liu X, Lendormi T, Lanoisellé JL. 2019. Overview of hygienization pretreatment for pasteurization and methane potential enhancement of biowaste: Challenges, state of the art and alternative technologies. *Journal of Cleaner Production* [online]. **236** [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.06.356.
- Liu Y, et al. 2019. Recent developments of hydrogen production from sewage sludge by biological and thermochemical process. *International Journal of Hydrogen Energy*[online]. 2019, **44**:19676-19697 (36), [cit. 2019-08-23]. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.044.
- Lloret E, et al. 2012. Evaluation of the removal of pathogens included in the Proposal for a European Directive on spreading of sludge on land during autothermal thermophilic aerobic digestion (ATAD). *Chemical Engineering Journal* [online]. 198-199, 171-179 [cit. 2019-08-31].
- López A, et al. 2019. Assessment of the methodologies used in microbiological control of sewage sludge. *Waste Management*[online]. **96**:168-174 [cit. 2019-07-20]. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.07.024.
- Lyčková, B., Fečko, P., Kučerová R.: Multimediální učební texty zaměřené na problematiku zpracování kalů [online]. Vysoká škola Baňská – Technická univerzita Ostrava. [cit. 2019-08-24]. Dostupné z WWW: <http://hgfl0.vsb.cz/546/ZpracovaniKalu/stabilizace.html>
- Martín M. et al. 2018. Application of ATAD technology for digesting sewage sludge in small towns: Operation and costs. *Journal of Environmental Management* [online]. **215**:185-194 [cit. 2019-08-31]. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.03.062.
- Mastrup M, Schäfer AI, Khan SJ. 2005. Predicting fate of the contraceptive pill in wastewater treatment and discharge. *Water Science and Technology* [online]. 2005, **52**: 279-286 (8), [cit. 2019-08-27]. DOI: 10.2166/wst.2005.0274.
- Mendez J.M., Jiménez B.E., Barrios J.A., 2002. Improved alkaline stabilization of municipal wastewater sludge. *Water Science and Technology* [online]. **46**:139-146 (10), [cit. 2019-08-31]. DOI: 10.2166/wst.2002.0312.
- Ministerstvo životního prostředí. 2015. Optimalizace nakládání s kaly z komunálních čistíren odpadních vod [online]. ECO trend Research centre. Praha. [cit. 2019-08-31]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/projekty_po8_opzp_2007_2013/\\$FILE/OODP-Oddil_I_1_Analyticka%20cast-20160810.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/projekty_po8_opzp_2007_2013/$FILE/OODP-Oddil_I_1_Analyticka%20cast-20160810.pdf)

- Ministerstvo životního prostředí. 2016. Vyhláška č. 437 ze dne 19. prosince 2016, o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady a změně vyhlášky č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady a o změně vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady (vyhláška o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady). Pages 6994 – 7021 in Sbírka zákonů České republiky, 2016, částka 178. Česká republika.
- Moučka P., 2008. Využití flotace ve vodním hospodářství [BSc. Thesis]. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- Munir M.T., et al. 2019. Integrating wet oxidation and struvite precipitation for sewage sludge treatment and phosphorus recovery. *Journal of Cleaner Production*[online]. **232**:1043-1052 [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.06.007.
- Najman M., Soudek P., Vaněk T., 2011. Fytoremediace kalů. Sborník z workshopu Využití rostlin pro fytoremediaci. Praha: VÚRV, v.v.i. s. 7-16.
- Nielo A, Borrull F, Marcé RM, Pocurull E. 2009. Determination of personal care products in sewage sludge by pressurized liquid extraction and ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216, 5619-5625.
- Novo A, André S, Viana P, Nunes OC, Manaia CM. 2013. Antibiotic resistance, antimicrobial residues and bacterial community composition in urban wastewater. *Water Research* [online]. **47**: 1875-1887 (5), [cit. 2019-08-31]. DOI: 10.1016/j.watres.2013.01.010.
- Nowicka E, Machnicka A. 2015. Hygienization of Surplus Activated Sludge By Dry Ice. *Ecological Chemistry and Engineering S*[online]. 2015, **21**: 651-660 (4), [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1515/eces-2014-0047.
- Ohoro CH, Okoh A., 2019. Distribution and Chemical Analysis of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Environmental Systems: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. **16**(17) [cit. 2019-08-29]. DOI: 10.3390/ijerph16173026.
- Ostojski A, Nykiel G. 2018. Elementary analysis and energetic potential of the municipal sewage sludges from the Gdańsk and Kościerzyna WWTPs. *E3S Web of Conferences* [online]. 26 [cit. 2019-08-09]. DOI: 10.1051/e3sconf/20182600004.
- Parlament České republiky. 2001. Zákon č. 185 ze dne 15. května 2001, o odpadech a o změně některých dalších zákonů. Pages 4074 – 4113 in Sbírka zákonů České republiky, 2001, částka 71. Česká republika.
- Parlament České republiky. 2007. Zákon č. 378 ze dne 6. prosince 2007, o léčivech a o změnách některých souvisejících zákonů (zákon o léčivech). Pages 5342 – 5428 in Sbírka zákonů České republiky, 2007, částka 115. Česká republika.
- Peng X, et al. 2017. Biodegradation of tetrabromobisphenol A in the sewage sludge process. *Journal of Environmental Sciences* [online]. **61**:39-48 [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/j.jes.2017.02.023.
- Pérez-elVira SI, Díez N, Fdz-Polanco PF. 2006. Sludge minimisation technologies. *Environmental Science and Bio/Technology*, no. 5, pp. 375-398.

- Pohořelý M, et al. 2017. Materiálové a energetické využití suchého stabilizovaného čistírenského kalu – výroba biocharu středně-teplotní pomalou pyrolýzou. WASTE FORUM 2017. s. 83-88.
- Pošta J, et al. 2005. Čistírny odpadních vod. Praha: Česká zemědělská univerzita.
- Raček J, et al. 2018. Sušení čistírenského kalu pro podmínky České republiky. Vodovod. info [online].
- Rajput S, Thakur NK: 2016. Generation of Methane in Earth. Geological Controls for Gas Hydrate Formations and Unconventionals [online]. Elsevier, s. 35-68 [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/B978-0-12-802020-3.00002-3. ISBN 9780128020203. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128020203000023>
- Ramya S, Chandarlal V, Jithin J. 2014. PREPARATION OF SLUDGE BASED ACTIVATED CARBON. Department of Energy and Environmental Engineering [online]. 1-5 [cit. 2019-08-29]. Dostupné z: <file:///C:/Users/Notebook10/Downloads/PREPARATIONOFSLUDGEBASEDACTIVATEDCARBONmod2.pdf>
- Ronda A, et al. 2019. Smouldering of different dry sewage sludges and residual reactivity of their intermediates. Fuel [online]. **247**:148-159 [cit. 2019-08-01]. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.03.026.
- Rorat A, et al. 2019. Sanitary and environmental aspects of sewage sludge management. Industrial and Municipal Sludge [online]. Elsevier, s. 155-180 [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/B978-0-12-815907-1.00008-8. ISBN 9780128159071. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128159071000088>
- Russo G, Barbato F, Grumetto L. 2017. Monitoring of bisphenol A and bisphenol S in thermal paper receipts from the Italian market and estimated transdermal human intake: a pilot study Sci. Total Environ. pp. 599-600 68–75 J. Elks (14 November 2014). The Dictionary of Drugs: Chemical Data: Chemical Data, Structures and Bibliographies. Springer. pp. 522–524. ISBN 978-1-4757-2085-3. Claude L Hughes; Michael D. Waters (23 March 2016). Translational Toxicology: Defining a New Therapeutic Discipline. Humana Press. pp. 73–. ISBN 978-3-319-27449-2.
- Santos L, et al. 2010. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. Journal of Hazardous Materials. 45-95
- Shah M.R, et al. 2018. Radiation Hygienization of Raw Sewage SLUDGE. Bhabha Atomic Research Centre [online]. India. 147-162 [cit. 2019-08-30]. Dostupné z: <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20181055>
- Sparks D.L. 2005. Sorption | Metals. Encyclopedia of Soils in the Environment [online]. Elsevier, 2005, 2005, s. 532-537 [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/B0-12-348530-4/00554-3. ISBN 9780123485304. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0123485304005543>
- Strauch D, Philipp W. 1981. Hygienic Effects of Sludge Pasteurization Prior to Anaerobic Digestion (Pre-Pasteurization). L'HERMITE, P. a H. OTT, ed. Characterization, Treatment and Use of Sewage Sludge [online]. Dordrecht: Springer Netherlands. s. **417-423** [cit. 2019-08-31]. DOI: 10.1007/978-94-009-8506-3_39. ISBN 978-94-009-8508-7. Dostupné z: http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-009-8506-3_39

- Šťasta P. 2009. Využití čistírenských kalů jako alternativního paliva. [MSc. Thesis] Vysoké učení technické v Brně, [cit. 2019-01-04]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/4303/DIZERTACNI%20PRACE%20P.Stasta.pdf?sequence=10&isAllowed=y>
- Šyc M, et al. Recyklace fosforu z popelu po spalování čistírenských kalů.
- The Council of the European communities. 1986. Směrnice Rady ze dne 12. června, o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství (86/278/EHS); Úřední věstník L 181 4.7.1986 pages 6 – 12.
- Tian X, et al. 2015. Interpreting the synergistic effect in combined ultrasonication–ozonation sewage sludge pre-treatment. *Chemosphere* [online]. 140, 63-71 [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.007.
- Tirunch AT, et al. 2014. Evaluation of the risk of heavy metals in sewage sludge intended for agricultural application in Swaziland. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES* [online]. 5(1), 197-216 [cit. 2019-08-24]. DOI: 10.6088/ijes.2014050100017.
- Tomei MC, Angelucci DM, Levantesi C. 2016. Two-stage anaerobic and post-aerobic mesophilic digestion of sewage sludge: Analysis of process performance and hygienization potential. *Science of The Total Environment* [online]. 545-546, 453-464 [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.12.053.
- Tunay O.: 2010. Chemical oxidation applications for industrial wastewaters. New York: IWA Publishing. ISBN 9781843393078.
- Usman K, et al. 2012. Sewage Sludge: An Important Biological Resource for Sustainable Agriculture and Its Environmental Implications. *American Journal of Plant Sciences* [online]. 03:(12), 1708-1721 [cit. 2019-08-31]. DOI: 10.4236/ajps.2012.312209.
- Vinnerås B. 2013. Hygieniseringsteknik för säker återföring av fosfor i kretsloppet, Swedish University of Agricultural Sciences [online], Report number: PM 2013-03-22. [cit. 2019-08-30]. Dostupné z: <http://www.naturvardsverket.se/upload/miljoarbete-i-samhallet/miljoarbete-i-sverige/regeringsuppdrag/2013/fosfor/underlagsrapporter/hygieniseringsteknik-aterforing-fosfor-2013.pdf>
- Vlachogianni T, Valavanidis A. 2013. Pharmaceuticals and Personal Care Products as Contaminants in the Aquatic Environment. A category of organic wastewater pollutants with special characteristics. *Pharmakeftiki*, 25, 16–23, [cit. 2019-08-29]
- Vlková A, et al. 2016. Genotoxicity of wastewater from health care Facilities. In *Neuroendocrinology Letters*, Volume 37, p. 101 – 108. ISSN 0172-780X
- Vysoká škola chemicko-technologická Praha: Kalové hospodářství čistíren odpadních vod. [online]. [cit. 2019-08-27]. Dostupné z: http://web.vscht.cz/starad/COV_Skripta_Kal_hosp.doc
- Wang L, et al. 2019. Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 108:423-440 [cit. 2019-08-23]. DOI: 10.1016/j.rser.2019.04.011.
- Werle S, Dudziak M. 2019. Gasification of sewage sludge. *Industrial and Municipal Sludge* [online]. Elsevier, s. 575-593 [cit. 2019-07-24]. DOI: 10.1016/B978-0-12-815907-1.00025-8. ISBN 9780128159071. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128159071000258>

- WHO center for drugs statistic 2018 [cit. 2018-05-2020]. Dostupné z: https://www.whocc.no/atc/structure_and_principles/
- Wzorek M.: 2012. Characterisation of the properties of alternative fuels containing sewage sludge. *Fuel Processing Technology* [online]. 104, 80-89 [cit. 2019-08-01]. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.04.023.
- Yang D, et al. 2019. Post-thermal hydrolysis and centrate recirculation for enhancing anaerobic digestion of sewage sludge. *Waste Management*[online]. 92:39-48 [cit. 2019-08-31]. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.04.044.
- Yesil H, Tugtas A.E. 2019. Removal of heavy metals from leaching effluents of sewage sludge via supported liquid membranes. *Science of The Total Environment* [online]. 693 [cit. 2019-08-27]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133608.
- Yilmaz E, et al. 2018. Co-pelletization of sewage sludge and agricultural wastes. *Journal of Environmental Management* [online]. 216:169-175 [cit. 2019-07-23]. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.09.012.
- Yue X, et al. 2019. Anaerobic digestion disposal of sewage sludge pyrolysis liquid in cow dung matrix and the enhancing effect of sewage sludge char. *Journal of Cleaner Production* [online]. 235:801-811 [cit. 2019-08-31]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.07.033.
- Zaker A, et al. 2019. Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: A review. *Fuel Processing Technology* [online]. 187:84-104 [cit. 2019-07-23]. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.12.011. už je citovaný výše
- Zhang J, et al. 2016. Changes of physicochemical properties of sewage sludge during ozonation treatment: Correlation to sludge dewaterability. *Chemical Engineering Journal* [online]. 301:238-248 [cit. 2019-08-30]. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.151.
- Zhang X, et al. 2017. Immobilization of Heavy Metals in Sewage Sludge during Land Application Process in China: A Review. *Sustainability* [online]. 9(11) [cit. 2019-08-27]. DOI: 10.3390/su9112020.

9 Seznam obrázků

Obrázek 1 Charakteristika odpadového hospodářství ČOV – zpracování dle Wzorek 2012...	20
Obrázek 2 Tepelná hygienizace splaškových kalů (Liu 2019).....	31
Obrázek 3 Hygienizace kalu vápnem (VŠCHT Praha 2015)	36
Obrázek 4 Pasterizace čistírenského kalu (Strauch et al. 1981)	37
Obrázek 5 Schéma uspořádání ATS reaktoru (Lyčková et al. 2019)	38
Obrázek 6 Zdroje léčiv a jejich přenos na receptory (Guerra et al. 2014).....	39

10 Seznam grafů

Graf 1 Způsob nakládání s využitím kalů v ČR za rok 2017 – zpracování dle Havlínek 2018	19
Graf 2 Dodávky do sítě ZZ v ČR.....	63
Graf 3 Vývoj počtu balení léků od roku 2015 - 2019	64
Graf 4 DDD/1000/ byvatel / den 2015 - 2019	65
Graf 5 DDD/1000/ obyvatel / den 2015 - 2019	65
Graf 6 Diklofenak v čistírenském kalu	68
Graf 7 Ibuprofen v čistírenském kalu	69
Graf 8 Tramadol v čistírenském kalu	70
Graf 9 Paracetamol v čistírenském kalu	70
Graf 10 Gabapentin v čistírenském kalu.....	71
Graf 11 Karbamazepin v čistírenském kalu.....	71
Graf 12 Omeprazol v čistírenském kalu	72
Graf 13 Hydrochlorthiazid v čistírenském kalu.....	73
Graf 14 Trimetoprim v čistírenském kalu.....	73
Graf 15 Kofein v čistírenském kalu	74
Graf 16 Cetirizin v čistírenském kalu	74
Graf 17 (R, S) – equol v čistírenském kalu.....	76
Graf 18 Daidzein v čistírenském kalu.....	77
Graf 19 Genistein v čistírenském kalu.....	78
Graf 20 Estrone v čistírenském kalu.....	78
Graf 21 Bisfenol S v čistírenském kalu	79
Graf 22 Bisfenol A v čistírenském kalu.....	80
Graf 23 17 β – estradiol v čistírenském kalu	81
Graf 24 17 α – estradiol v čistírenském kalu	81
Graf 25 Bisfenol F v čistírenském kalu	82

11 Seznam tabulek

Tabulka 1 Obsah organických složek primárního kalu – zpracování dle Grobelak et al. 2019	17
Tabulka 2 První úroveň ATC kódu dle Světové zdravotnické organizace vlastní zpracování dle WHO © 2018.....	42
Tabulka 3 Rozpustnost ve vodě a rozdělovací koeficient n – oktanol – voda pro vybraná léčiva (dle Santos 2010).....	43
Tabulka 4 Výskyt léčiv v pitné vodě Zdroj: Vlastní zpracování dle Kožíšek 2008	43
Tabulka 5 Vybrané druhy organismů s hodnotou EC 50 Vlastní zdroj zpracování: (Clauvers 2004).	44
Tabulka 6 Výsledné hodnoty EC5-80 s 95 % intervalem spolehlivosti pro jednotlivá léčiva pro <i>Desmodesmus subspicatus</i> Vlastní zdroj zpracování: (Clauvers 2004).	45
Tabulka 7 Vybranná léčiva sledovaná v čistírenských kalech – charakteristikadle Brevíř 2010.	49
Tabulka 8 Standart léčiva (ústav AV ČR 2019)	54
Tabulka 9 Standard Látky denní potřeby (ústav AV ČR 2019)	56
Tabulka 10 Stručný popis ČOV – anonymizovaný dotazník	57
Tabulka 11 Hodnoty léčiv v čistírenských kalech.....	58
Tabulka 12 Dodávky do sítě ZZ v ČR.....	64
Tabulka 13 K roku 2015 – statistika léků.....	66
Tabulka 14 K roku 2018 – statistika léků.....	66
Tabulka 15 K roku 2019 – statistika léků.....	67
Tabulka 16 K rok 2016 – statistika léků.....	67
Tabulka 17 K roku 2017 – statistika léků.....	67
Tabulka 18 Látky denní potřeby – schéma a hodnoty v čistírenském kalu.....	75
Tabulka 19: χ^2 test otázka č. 1.....	83
Tabulka 20: χ^2 test otázka č. 2.....	84
Tabulka 21: χ^2 test otázka č. 3.....	84