

OSUD MIKROPOLUTANTŮ BĚHEM KOMPOSTOVÁNÍ A VERMIKOMPOSTOVÁNÍ ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

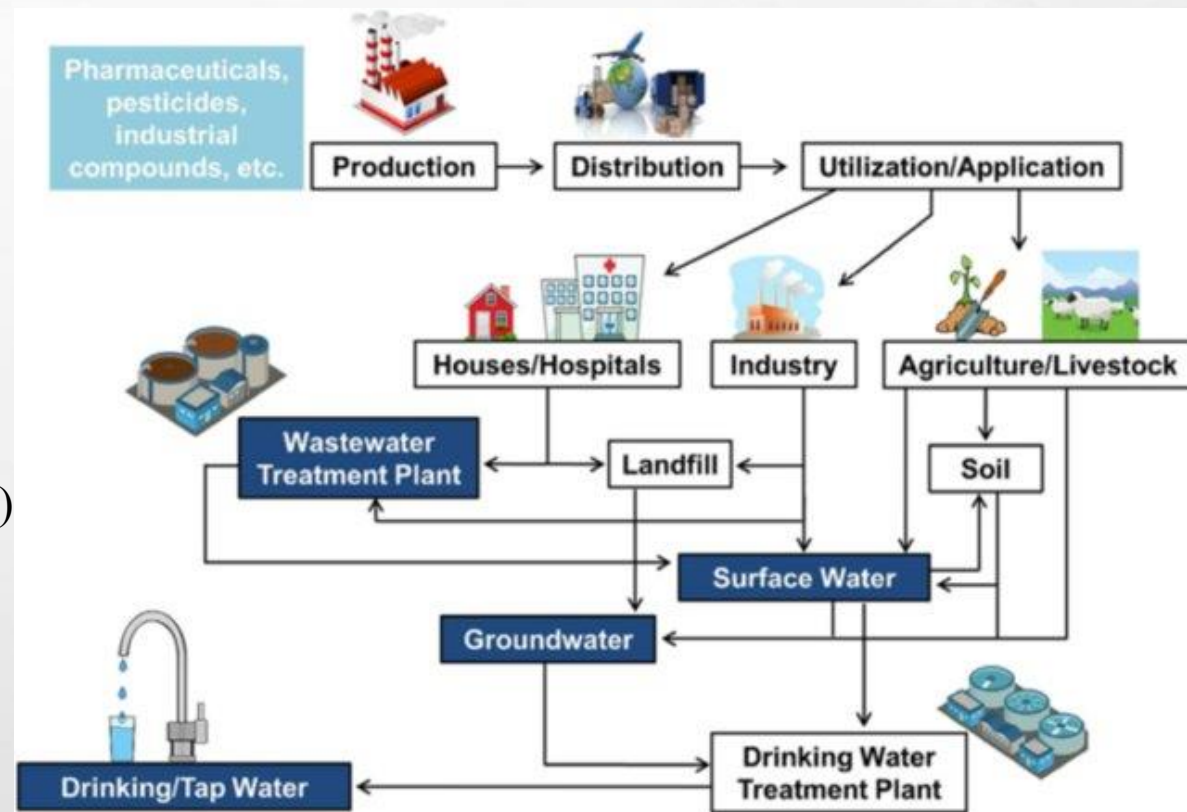
ALEŠ HANČ

KATEDRA AGROENVIRONMENTÁLNÍ CHEMIE A VÝŽIVY ROSTLIN
ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE



MIKROPOLUTANTY

- Výskyt v **mikro**gramech na kg
- **Odkud pochází?**
- průmyslové procesy
- farmaceutické přípravky (humánní použití i veterinární léčiva)
- součást produktů osobní hygieny, kosmetika, detergenty
- v barvách a nátěrech
- pesticidy



Léčiva a prostředky osobní péče - PPCPs z anglického Pharmaceuticals and Personal Care Products

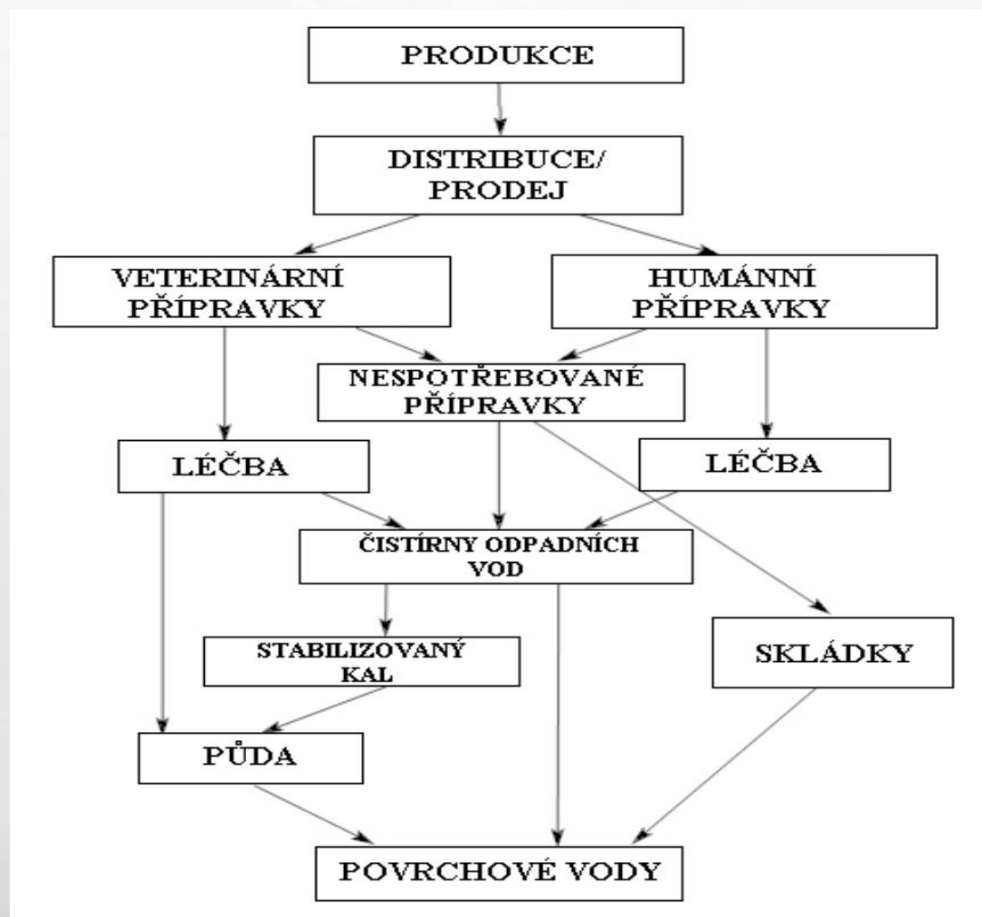
Léčiva

Veterinární a humánní antibiotika	Trimethoprim, erythromycin, lincomycin, sulfamethoxazol, chloramfenikol, amoxicillin
Analgetika a protizánětlivé léky	Ibuprofen, diclofenac, fenoprofen, acetaminofen, naproxen, acetylsalicylová kyselina, fluoxetin, ketoprofen, indometacin, paracetamol
Antidepresiva	Diazepam, karbamazepin, primidon, salbutamol
Regulátory tuků	Clobrifin, bezafibrát, fenofibrová kyselina, etofibrát, gemfibrozil
Beta-blokátory	Metoprolol, propranolol, timolol, sotalol, atenolol
Kontrastní média pro rentgeny	Iopromid, iopamidol, diatrizoát
Steroidy a hormony	Estradiol, estronestriol, diethylstilbestrol

Prostředky osobní potřeby

Vůně	Nitro, polycyklické a makrocyclické mošusy, ftaláty
UV filtry	Benzofenon, methylbenzyliden, camphor
Repelenty proti hmyzu	N,N-diethyltoluamid
Surfaktanty (povrchově aktivní látky)	Alkylbenzen sulfonáty, ethoxysulfáty, alkylsulfáty
Antiseptika	Triclosan, triclocarban, hexachlorofen

Tok léčiv a jejich metabolitů do životního prostředí (Kotyza et al. 2009)



- Spotřeba se celosvětově zvyšuje o 3 – 4 %
- Roční spotřeba paracetamolu v ČR představuje téměř 12,5 mil balení, ibuprofenu 200 tun
- U léčiv běžně dochází k vylučování až 80 % původního množství látky v nezměněné, či metabolizované formě v moči a exkrementech.
- Spotřebovaná humánní léčiva a produkty denní potřeby odchází v odpadní vodě na čistírnu odpadních vod (ČOV), kde při procesu čištění dojde pouze k částečnému odbourání těchto mikropolutantů.
- Část neodbouraných látek opouští čistírnu ve „vyčištěné“ odpadní vodě do recipientu
- Zbytek se koncentruje do čistírenského kalu

Míra odstranění vybraných léčiv na mechanicko-biologických ČOV v Itálii, upraveno (Castiglioni et al. 2006)

Léčiva	Množství na přítoku (mg/den/1000 EO)	Míra odstranění (%)	Množství na odtoku (mg/den/1000 EO)	Snížení koncentrace v toku po 1 km (%)	Množství v povrchové vodě (mg/den/1000 EO)
atenolol	494	21	281	28	257
ofloxacin	360	57	233	27	94
hydrochlorothiazide	354	44	415	64	197
furosemide	277	15	195	27	66
ciprofloxacin	259	63	97	5	224
ranitidine	188	72	96	17	33
ibuprofen	122	55	28	21	35
sulfamethoxazole	65	24	10	3	122
bezafibrate	50	30	29	34	38
enalapril	31	69	1,2	22	6
clarithromycin	21	0	55	41	66
carbamazepine	12	0	28	22	28
erythromycin	5	0	5	35	3
spiramycin	5	0	35	46	30
salbutamol	4	0	4	27	2
lincomycin	3	0	5	18	4

Způsob nakládání s kaly v ČR v letech 2009 až 2018 v procentech (Wanner, 2019)

Rok	Množství sušiny kalů [t]	Přímá aplikace a rekultivace [%]	Kompostování [%]	Skládkování [%]	Spalování [%]	Jiný způsob [%]
2009	168 164	25,24	48,00	3,53	1,30	21,93
2010	170 689	35,53	26,67	3,62	1,95	32,23
2011	163 818	37,69	28,07	5,82	2,16	26,26
2012	168 190	30,87	31,64	5,55	2,10	29,84
2013	154 274	35,46	32,66	4,62	2,09	25,16
2014	159 162	30,05	38,02	3,29	2,14	26,50
2015	172 997	36,45	38,77	3,76	1,25	19,76
2016	173 709	36,01	37,51	5,86	2,77	17,84
2017	178 077	42,37	34,22	6,63	2,66	14,12
2018	202 358	43,92	31,88	8,76	9,61	5,83

LEGISLATIVA

- **REGULACE NAKLÁDÁNÍ S KALY JE DÁNA ZEJMÉNA ZÁKONEM Č. 541/2020 SB. A VYHLÁŠKOU Č. 273/2021 SB.**
- **NIJAK VŠAK NENÍ UPRAVENO POUŽITÍ KALŮ S OBSAHY LÉČIV A PROSTŘEDKŮ OSOBNÍ POTŘEBY**

EXPERIMENT

Metodika a materiál

Kompostování

č. aer. form.	Složení směsi
1	kal 100 % hm. (45 kg)
2	kal 100 % hm. (45 kg)
3	kal 75 % hm. (33,75 kg) + pelety 25 % hm.
4	kal 75 % hm. (33,75 kg) + pelety 25 % hm.
5	kal 50 % hm. (22,5 kg) + pelety 50 % hm.
6	kal 50 % hm. (22,5 kg) + pelety 50 % hm.
7	kal 25 % hm. (11,25 kg) + pelety 75 % hm.
8	kal 25 % hm. (11,25 kg) + pelety 75 % hm.
9	pelety 100 % hm. (27 kg)
10	pelety 100 % hm. (27 kg)



4 l/min. po dobu 5 min. (14 dní) a pak 3 min. každou půlhodinu

Vermikompostování

Vermikompostování (surovin) s jednorázovým krmením

č. var.	opakování	složení
1	a	kal 100 % hm. (9 kg)
1	b měř. teploty	kal 100 % hm. (9 kg)
1	c	kal 100 % hm. (9 kg)
2	a	kal 75 % hm. (6,75 kg) + pelety 25 % hm. (2,25 kg)
2	b měř. teploty	kal 75 % hm. (6,75 kg) + pelety 25 % hm. (2,25 kg)
2	c	kal 75 % hm. (6,75 kg) + pelety 25 % hm. (2,25 kg)
3	a	kal 50 % hm. (4,5 kg) + pelety 50 % hm. (4,5 kg)
3	b měř. teploty	kal 50 % hm. (4,5 kg) + pelety 50 % hm. (4,5 kg)
3	c	kal 50 % hm. (4,5 kg) + pelety 50 % hm. (4,5 kg)
4	a	kal 25 % hm. (2,25 kg) + pelety 75 % hm. (6,75 kg)
4	b měř. teploty	kal 25 % hm. (2,25 kg) + pelety 75 % hm. (6,75 kg)
4	c	kal 25 % hm. (2,25 kg) + pelety 75 % hm. (6,75 kg)
5	a	pelety 100 % hm. (9 kg)
5	b měř. teploty	pelety 100 % hm. (9 kg)
5	c	pelety 100 % hm. (9 kg)

Objem substrátu do každé misky

3 l substrátu se žížalami z boku
bez substrátu

3 l substrátu se žížalami z boku
3 l substrátu se žížalami z boku
bez substrátu

3 l substrátu se žížalami z boku
3 l substrátu se žížalami z boku
bez substrátu

3 l substrátu se žížalami z boku
3 l substrátu se žížalami z boku
bez substrátu

3 l substrátu se žížalami z boku
3 l substrátu se žížalami z boku
bez substrátu

3 l substrátu se žížalami z boku





Extraktor Dionex ASE 200 (extrakce za zvýšeného tlaku a teploty)



**Kapalinový chromatograf s hmotnostní detekcí
Agilent 6470 Triple Quadrupole**



Farmaka

Acetaminophen (Paracetamol)
Amitriptyline
Atenolol
Atorvastatin
Caffeine
Carbamazepine
Carbamazepine 10,11-epoxide
Cetirizine
Citalopram
Clarithromycin
Diclofenac
Erythromycin
Flukonazol
Gabapentin
Hydrochlorothiazide
Ibuprofen
Iomeprol
Ketoprofen
Lamotrigine
Metoprolol
Mirtazapine
Naproxen
Omeprazole
Paraxanthine
Saccharine
Sulfamethazine
Sulfamethoxazole
Sulfanilamide
Sulfapyridine
Telmisartan
Tramadol
Triclosan
Trimethoprim
Venlafaxine

Endokrinní disruptory

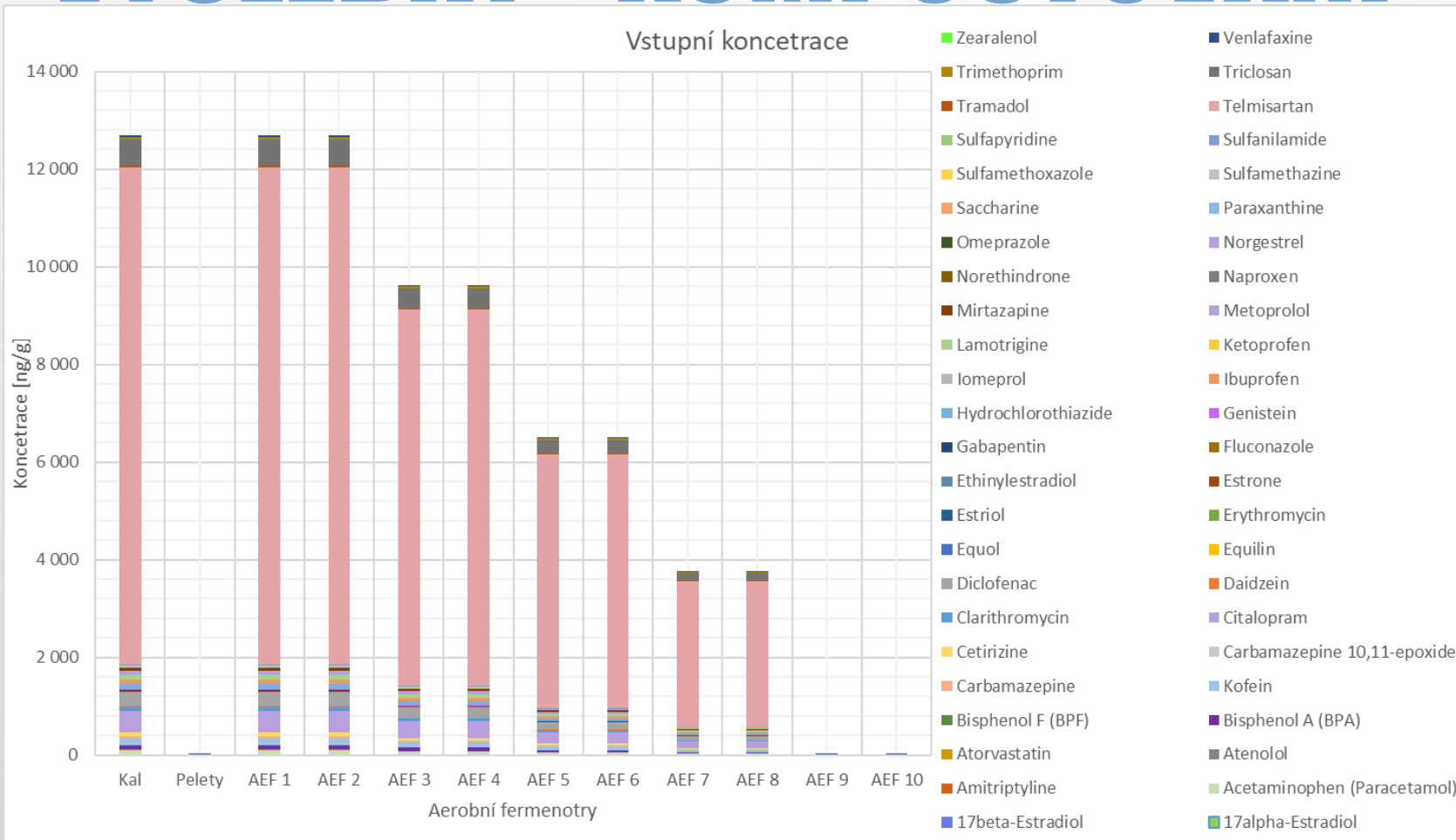
17alfa-Estradiol
17beta-Estradiol
Bisphenol A (BPA)
Bisphenol F (BPF)
Daidzein
Equilin
Equol
Estriol
Estrone
Ethinylestradiol
Genistein
Norethindrone
Norgestrel
Zearalenol



Obzvláště nebezpečné, neboť mohou narušit činnost organismu napadnutím žláz produkující hormony, nebo samy mohou vykazovat hormonální povahu.

Nejvýznamnější látky této skupiny jsou estrogeny, případně sloučeniny s estrogení aktivitou. Tyto látky se dostávají do odpadních vod a životního prostředí primárně z používání hormonálních antikoncepcí.

VÝSLEDKY - KOMPOSTOVÁNÍ

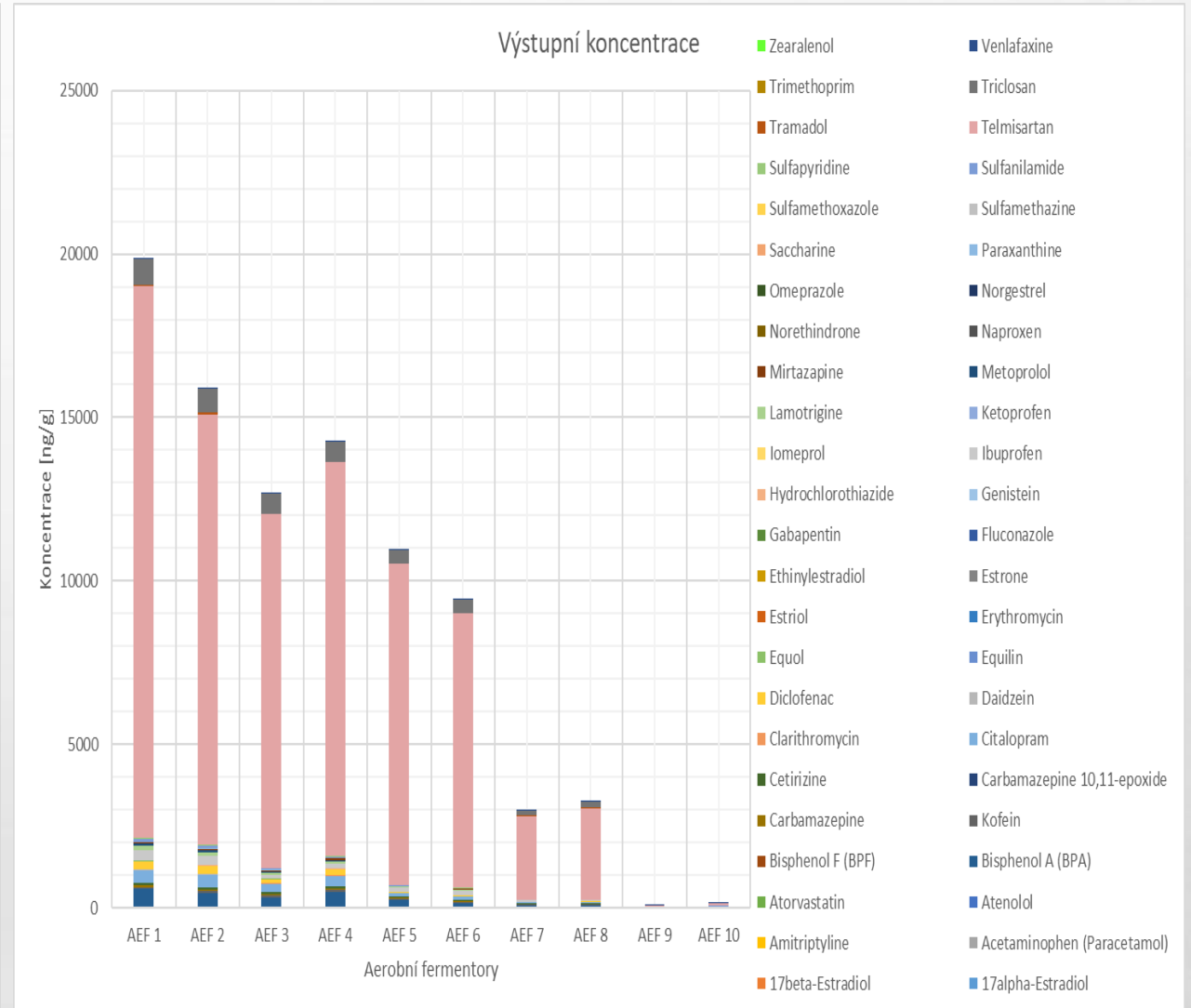
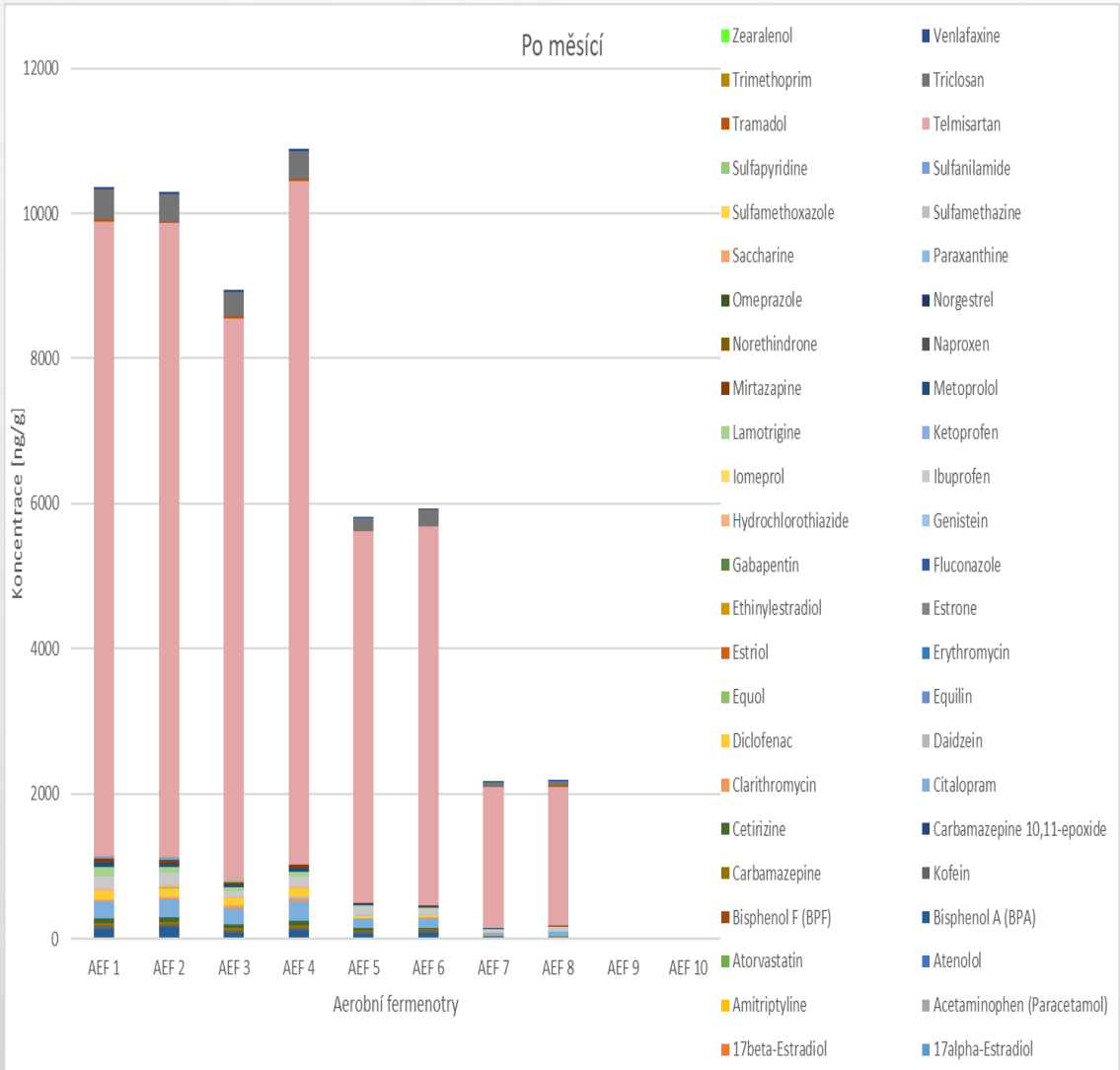


Čistírenské kaly:

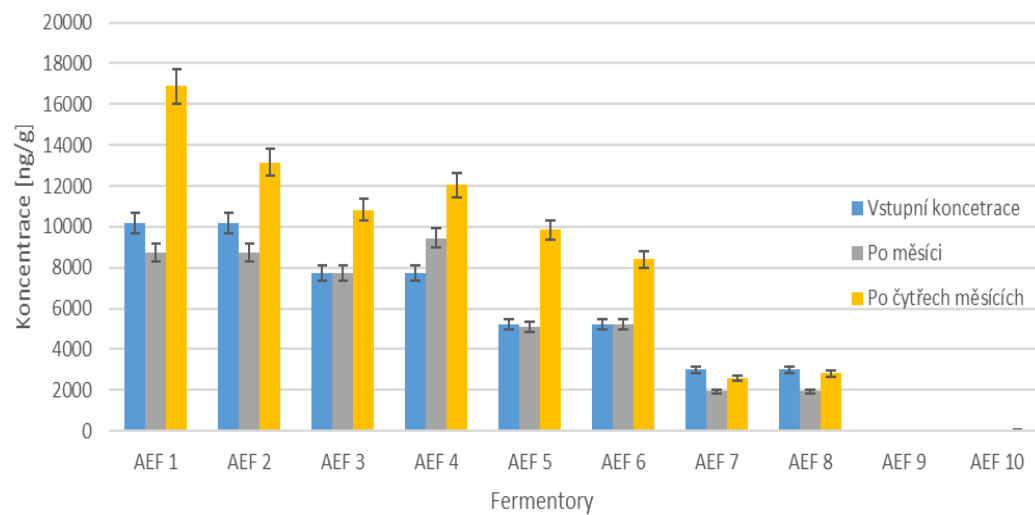
z 52 stanovovaných látek se detekovalo 32 mikropolutantů a to nejvíce u telmisartanu (10 161 +/- 391 ng/g), triclosanu (543 +/- 62 ng/g) a citalopramu (440 +/- 5 ng/g)

Sláma:

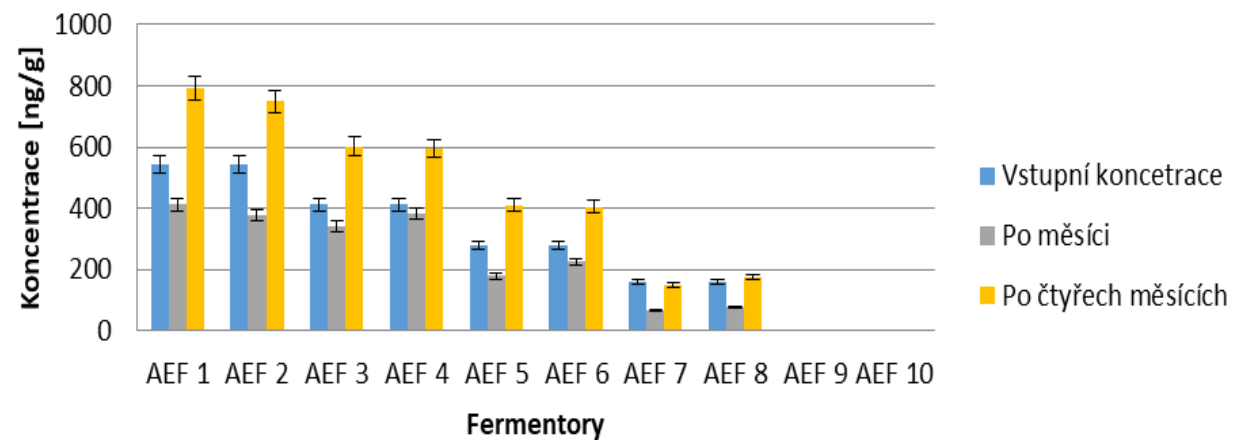
detekováno 5 látek (kofein, mirtazapin, sulfapyridin, telmisartan, venlafaxin)



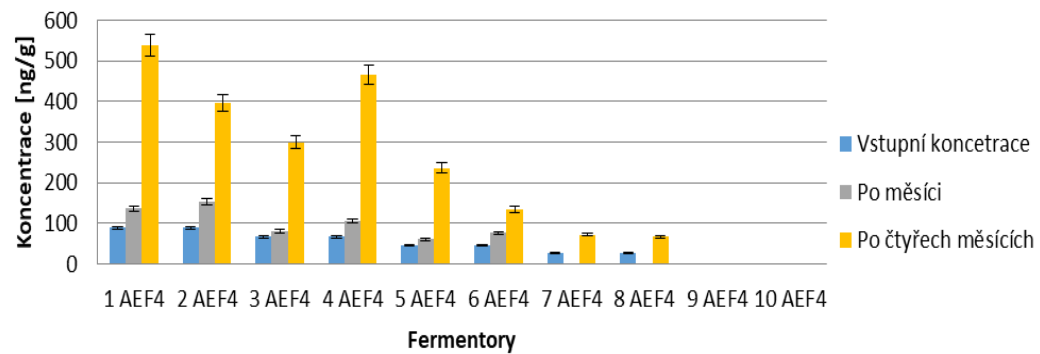
Telmisartan



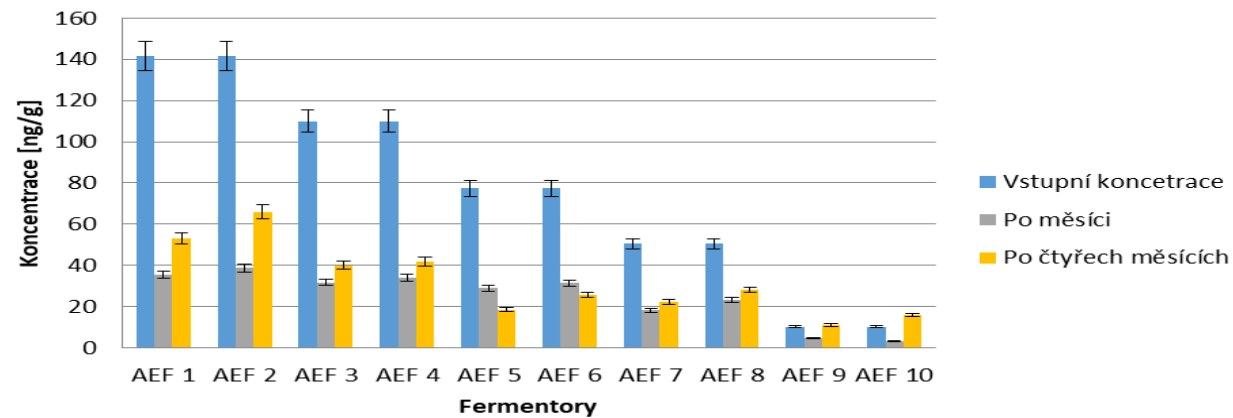
Triclosan



Bisphenol A (BPA)



Kofein



Kompostování - shrnutí

Na konci 4 měsíčního kompostování došlo u většiny mikropolutantů převážně ke **zvýšení koncentrací**. Po 1. měsíci nebylo zvýšení tak velké nebo došlo k poklesu.

Směsi čistírenského kalu a slaměných pelet obecně prokázaly lepší účinnost snižování koncentrací mikropolutantů než samotné pelety nebo čistírenský kal (vhodnější poměr C:N, dosažení vyšší teploty, lepší dostupnost živin = dosažení lepších podmínek pro mikroorganismy).

Snížení koncentrací: Acetaminophen (Paracetamol), Carbamazepine, Gabapentin a Sulfamethoxazole, které snížily svojí koncentraci pod mez detekce přístroje.

Největší snížení měřitelných koncentrací zaznamenaly Trimethoprim (o 92 – 100 %), Estrone (o 81 – 100 %), Hydrochlorothiazide (o 80 - 100 %), Omeprazole (až o 100 %) a Clarithromycin (o 71 – 87 %).

VÝSLEDKY

Vermikompostování

- **Vermidegradace** – počítáno jako *Efekt žížal* = $(\text{míra degradace } V+) - (\text{míra degradace } V-) \text{ [v \%]}$

Míra degradace V+ = 1 - (VK vermis+)/ (vstupní surovina nebo vstupní mix)

Míra degradace V- = 1 - (VK vermis-)/ (vstupní surovina nebo vstupní mix)

Hodnota efektu udává, o kolik procent bylo výraznější snížení koncentrace mikropolutantu s použitím žížal oproti variantě bez žížal

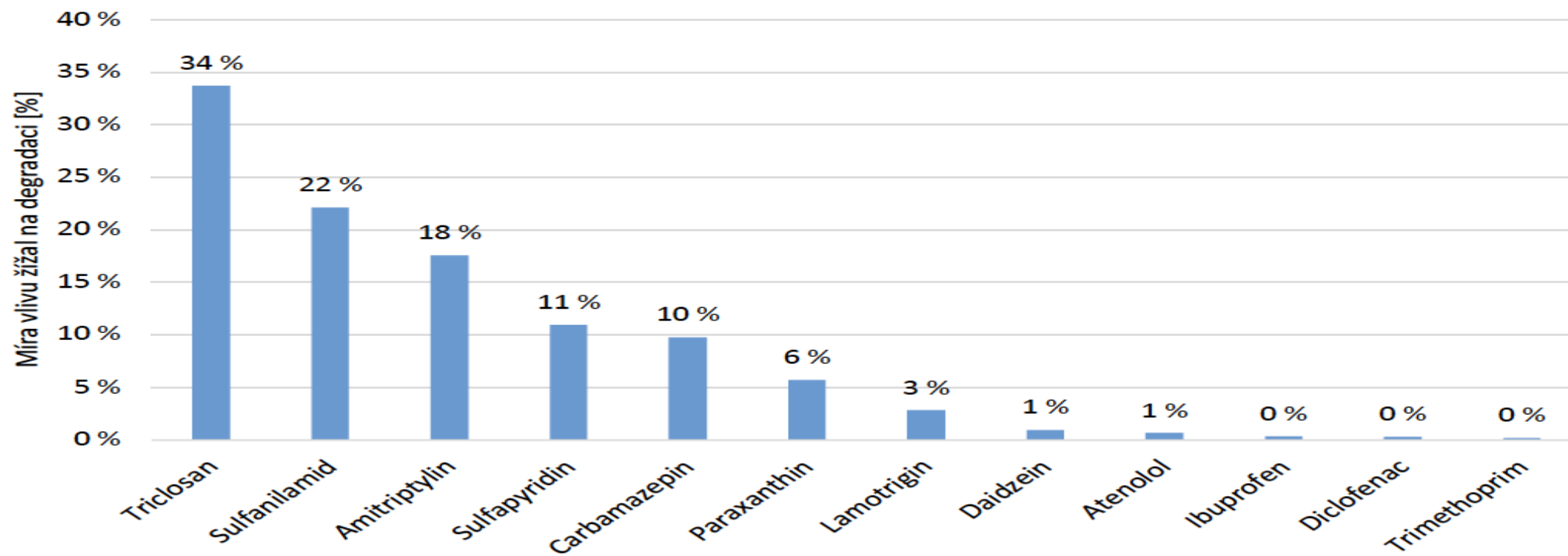
- **Vermiakumulace** – počítáno jako *Biokoncentrační faktor* = $\text{průměrná koncentrace v žížale} / \text{průměrná koncentrace ve verm. materiálu (na konci vermikompostování)}$
- **Vermitransformace**

Vermidegradace

Sumární vyhodnocení míry degradace mikropolutantů

Varianta [%]		Koncentrace [ng/g]			Podíl [%]		
Kal	Sl. pelety	Σ VS / VM	Σ VK vermis +	Σ VK vermis -	Míra degradace V+	Míra degradace V-	Efekt žížal
100	0	12687,83	9554,79	10351,06	24,69%	18,42%	6,28%
75	25	8281,31	11037,50	9565,14	-33,28%	-15,50%	-17,78%
50	50	4891,68	6154,38	6404,28	-25,81%	-30,92%	5,11%
25	75	2203,35	5277,05	3567,70	-139,50%	-61,92%	-77,58%
0	100	19,09	36,07	31,97	-88,98%	-67,50%	-21,48%

Efekt žížal při degradaci mikropolutantů u varianty 75 % kalu a 25 % slaměných pelet



Triclosan – antibakteriální činidlo, použití v šamponech, zubní pastě, deodorantech

Sulfanilamid – antibakteriální léčivo zejména proti kvasinkovým infekcím

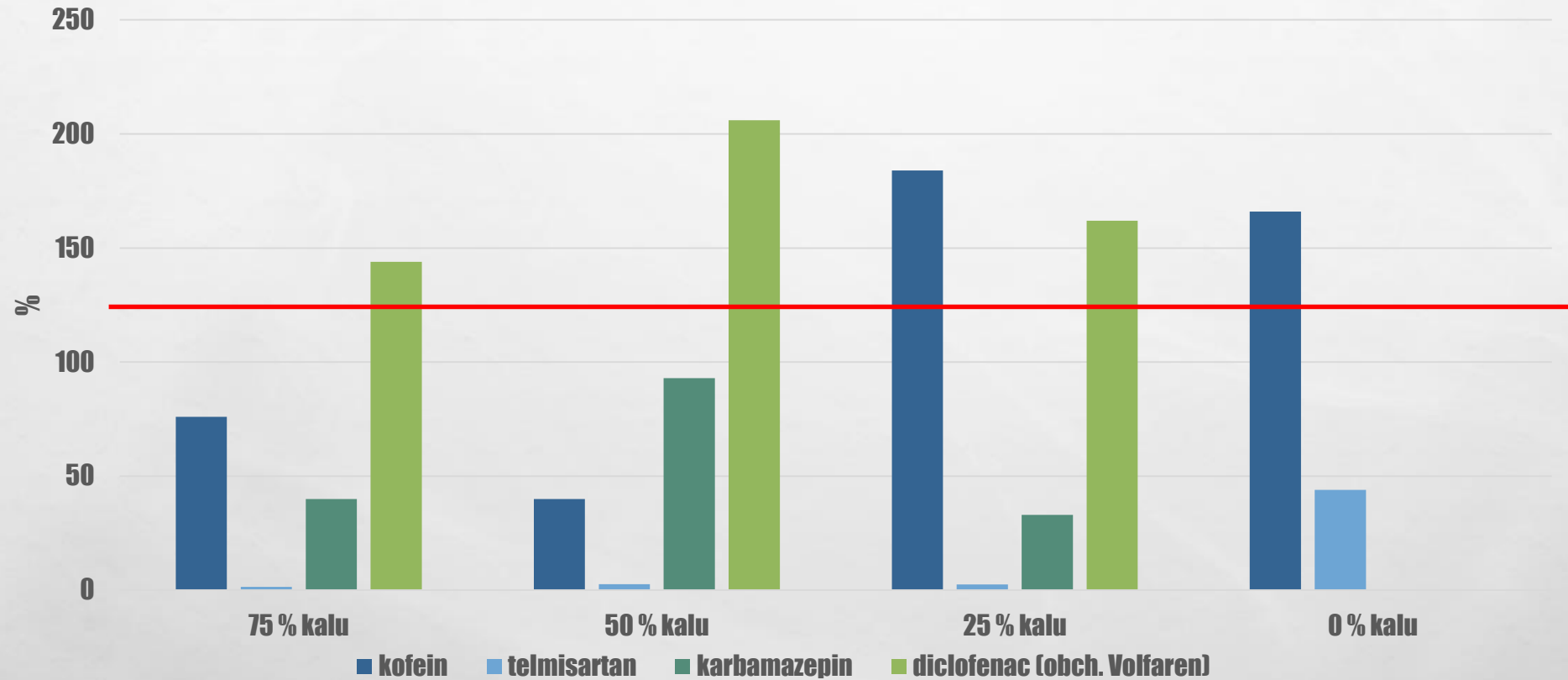
Amitriptylin – antidepresivum

Sulfapyridin – antibakteriální lék používaný ve veterinárním lékařství

Karbamazepin – účinná látka pro léčbu epilepsie, neuropatické bolesti, schizofrenie a bipolární poruchy

Vermiakumulace

Biokoncentrační faktor kofeinu, telmisartanu a karbamazepinu v žížalách vůči vermikompostovanému materiálu (v %)





PREVENCE – NEJLEPŠÍ ZPŮSOB

MINIMALIZACE

OPĚTOVNÉ VYUŽITÍ

RECYKLACE

ENERGETICKÉ
VYUŽITÍ

SKLÁDKOVÁNÍ
– NEJHORŠÍ
MOŽNOST

DĚKUJI ZA POZORNOST!

Příspěvek byl zpracován v rámci projektu NAZV č. QK1910095.