

SS02030008

CENTRUM ENVIRONMENTÁLNÍHO VÝZKUMU

ODPADOVÉ A OBĚHOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ A ENVIRONMENTÁLNÍ BEZPEČNOST

Zpráva o řešení

WP2.A Kontaminace vodního prostředí za rok 2021



ÚSTAV CHEMICKÝCH
PROCESŮ AV ČR
INSTITUTE OF CHEMICAL
PROCESS FUNDAMENTALS
OF THE ASCR



Hlavní řešitel: Miroslav Váňa (VÚV TGM)

Spoluřešitelé: Pavel Krystyník (ÚCHP)
Tomáš Cajthaml (UK)
Jan Najser (VŠB-TUO)

Garant MŽP: Mgr. Martin Udatný, Ph.D.

Reportovací období: 1. 1. – 31. 12. 2021

Datum vypracování: 28. 1. 2022

Obsah:

1. Úvod	3
2. Plán činnosti na rok 2021	3
3. Řešení pracovního balíčku 2.A v roce 2021	4
3.1 Řešení dílčího cíle 2.A.1	4
3.2 Řešení dílčího cíle 2.A.2	9
3.3 Řešení dílčího cíle 2.A.3	18
3.4 Řešení dílčího cíle 2.A.4	18
3.5 Řešení dílčího cíle 2.A.5	19
4. Závěr	24
5. Příloha - Rešerše technologií pro eliminaci PPCP z odpadních vod	25

1. Úvod

Výzkumná zpráva za řešení pracovního balíčku 2.A Kontaminace vodního prostředí shrnuje postup řešení a prezentuje výsledky dosažené za rok 2021. Tato výzkumná zpráva je podkladem pro řešitele výzkumného balíčku, pro řešitele projektu CEVOOH, a dále pro odborného garanta MŽP a je řazena podle jednotlivých řešených dílčích cílů.

2. Plán činnosti na rok 2021

Výzkum WP2.A je zaměřen na problematiku znečištění vodního prostředí léčivými látkami, jejich rezidui, metabolity a případně dalšími rizikovými látkami a na riziko mikrobiálního zatížení povrchových vod odpadními vodami z ČOV. Vzhledem k tomu, že jednotlivé dílčí cíle jsou hodně provázány, aktivity v jednotlivých dílčích cílech se vzájemně doplňují.

Podle plánu bude v roce 2021 zahájena analýza spotřeby léčiv v ČR, co se týče skladby léčivých látek a vznikajících meziproduktů. Spotřeba bude řešena jak z hlediska současného vývoje spotřeby léčiv, tak i s možností jejich predikce vývoje.

Na základě této analýzy bude probíhat zjišťování chování vytipovaných skupin léčiv, jejich meziproduktů a dalších rizikových látek v kanalizaci po jejich vyloučení člověkem a jejich možné odstraňování na mechanicko-biologických čistírnách odpadních vod.

Současně budou studovány možné technologie (technologické procesy), které jsou provozně použitelné pro účinnou eliminaci léčivých látek v podmínkách ČR. Zkušenosti budou čerpány z již realizovaných pilotních studií či aplikací jak v ČR, tak i v zahraničí. Technologické procesy účinného odstraňování léčivých látek budou v následujících letech testovány.

V závislosti na zjištěných údajích o spotřebě léčiv, jejich složení a účinnosti technologií k jejich odstraňování budou sbírány data o vlivu reziduí významných léčivých látek, meziproduktů a dalších rizikových látek vypouštěných z ČOV na vodní prostředí pro jejich pozdější posouzení.

Na základě a dalších podkladů (především informací o znečištění a průtocích) budou postupně identifikovány nejvýznamnější zdroje znečištění povrchových vod léčivými látkami a jejich metabolity.

Milníky za rok 2021

Název, relevantní výstup	Krátký popis	Termín
2.A.1	Analýza stávajících technologií odstraňování léčivých látek z OV	31.12.2021
2.A.2	Zpracování databází ČOV a evidence a odvození průtokového režimu v profilech vypouštění odpadních vod	31.12.2021
2.A.5	Aktualizace a analýza informací o spotřebě léčiv v ČR, analýza stávajících informací o výskytu léčivých látek v čistírnách odpadních vod – přítok, odtok	30.6.2021

Výstupy za rok 2021:

Řešení všech částí projektu začne hned v roce 2021, s tím, že hlavní výstupy se předpokládají až v dalších letech řešení projektu. V prvním roce řešení projektu je plánována pouze výzkumná zpráva za 1. rok řešení.

3. Řešení pracovního balíčku 2.A v roce 2021

V prvním roce řešení projektu byly zahájeny práce na všech jednotlivých dílčích cílech a byly splněny i jednotlivé nastavené milníky.

3.1 Řešení dílčího cíle 2.A.1

Analýza stávajících technologií pro eliminaci léčivých látek, jejich reziduí, metabolitů a dalších rizikových látek z kalů i vypouštěných odpadních vod z čistíren odpadních vod a ověření možnosti provozně použitelných technologií pro odstraňování léčivých látek z odpadní vody.

V prvním roce řešení byla naplánována aktualizace znalostí v oblasti používaných technologií odstraňování látek ze skupiny PPCP. Řešení této problematiky bylo rozděleno mezi všechny tři partnery (VÚV TGM, VŠB, ÚCHP), kteří se na řešení tohoto dílčího cíle podílejí.

Výzkumný tým ÚCHP se při řešení zaměřil na možnosti využití pokročilých oxidačních procesů (AOP) pro odstraňování zájmových kontaminantů v pilotním a větším měřítku. V rámci rešerše se také věnoval kritickému zhodnocení těchto metod z hlediska praktického využití.

Výzkumný tým VŠB se zaměřil na rešerši technologií pro eliminaci PPCP z odpadních vod, zvláště se zřetelem na použití adsorpčních, oxidačních a fotokatalytických metod a jejich kombinací. Část rešerše je zaměřena na provedené studie a jejich dosažené výsledky při odstraňování léčivých látek z odpadních vod pocházejících z lékařských zařízení, před jejich smísením s komunálními odpadními vodami.

Výzkumný tým VÚV TGM se zaměřoval na strukturu sledovaných látek a jejich možný záchyt adsorpčními metodami. Z práce jednotlivých řešitelských týmů vznikly pracovní verze dokumentů, které byly sestaveny do podoby rešerše, která je přílohou této zprávy. Vzniklá rešerše bude i nadále rozšiřována a aktualizována. Na základě koordinačního jednání řešitelských týmů se na konci roku 2021 začaly práce zaměřovat na výzkum provozně použitelných technologií, jejichž konkrétní instalace v pilotním měřítku budou předmětem prací v roce 2022.

V průběhu roku byly shromažďovány informace o výskytu látek ze skupiny na přítocích a na odtocích z ČOV. V tabulce 1 jsou vybrané látky ze skupiny PPCP, které byly zjištěny v surové odpadní vodě a v tabulce 2 jsou látky ze skupiny PPCP identifikované na odtocích z ČOV, včetně zjištěných průměrných hodnot, směrodatné odchylky, mediánu, minima a maxima a počtu hodnot, ze kterých byly charakteristiky vypočteny (n). V rámci měření byly odebírány 24hodinové slévané vzorky s intervalem odběru 15 minut (pro maximální zachycení možných výkyvů koncentrací).

Tabulka 1 Látky ze skupiny PPCP zjištěné v přítocích na ČOV v ČR

účinná látka	průměr (µg/l)	Směrodatná odchylka	median (µg/l)	MIN (µg/l)	MAX (µg/l)	n
Metformin	187,0	261,6	142,0	3,03	984	31
Ibuprofen-carboxy	34,4	39,8	19,0	0,05	180	92
Oxypurinol	25,9	51,9	7,25	1,52	250	54
Ibuprofen-2-hydroxy	19,0	18,3	12,8	0,57	90	92
Gabapentin	14,0	21,8	4,20	< 0,01	97	92
Ibuprofen	12,2	13,5	8,49	0,29	79	92
Paracetamol	11,6	14,8	5,35	< 0,01	75	92
Valsartan	5,62	6,15	3,42	< 0,01	25	31
Telmisartan	2,63	2,10	2,32	< 0,02	7,9	31
Hydrochlorothiazid	2,38	2,24	1,98	0,19	12	92
Furosemid	2,29	2,32	1,40	< 0,05	11	92
Naproxen	2,17	4,84	0,75	< 0,05	31	92
Irbesartan	2,00	3,92	0,57	< 0,01	16	31
Metoprolol	1,54	1,62	1,13	0,12	12	92
Diclofenac	1,52	1,82	1,07	< 0,02	10	92
Karbamazepin	1,51	6,96	0,11	< 0,01	51	92
Tramadol	1,28	1,21	0,81	< 0,01	4,6	92
Acebutolol	0,98	1,31	0,36	< 0,01	4,5	31
Naproxen-O-desmeth.	0,86	2,15	0,10	< 0,02	15	92
Sulfamethoxazol	0,79	4,05	< 0,01	< 0,01	32	92
4-formylaminoantipyr	0,77	0,67	0,70	0,03	1,9	11
Atenolol	0,63	1,16	0,17	< 0,01	6,5	92
Sulfapyridin	0,59	1,45	0,04	< 0,01	10	92
Clarithromycin	0,59	1,61	0,06	< 0,01	10	92
Venlafaxin	0,51	1,10	0,22	< 0,01	10	92
Celiprolol	0,45	1,73	< 0,01	< 0,01	9,4	31
Atorvastatin	0,38	0,45	0,30	< 0,01	1,6	11
Ketoprofen	0,38	0,79	0,07	< 0,01	4,9	92
Diclofenac-4-hydroxy	0,37	0,55	0,19	< 0,02	3,3	92
Iomeprol	0,36	0,63	< 0,05	< 0,05	2,4	31
Bisoprolol	0,30	0,24	0,25	< 0,01	0,8	31
Trimetoprim	0,30	1,12	0,02	< 0,01	8,0	92
Azithromycin	0,29	0,90	0,03	< 0,01	5,9	92
Iopromid	0,25	0,89	< 0,05	< 0,05	6,3	92

účinná látka	průměr (µg/l)	Směrodatná odchylka	median (µg/l)	MIN (µg/l)	MAX (µg/l)	n
Primidon	0,23	0,52	0,02	< 0,01	2,5	31
Karbamazepin-DHH	0,23	1,33	< 0,01	< 0,01	10,0	92
Climbazol	0,16	0,20	0,08	< 0,01	0,6	11
Citalopram	0,16	0,13	0,14	< 0,02	0,5	31
Lamotrigin	0,15	0,22	0,02	< 0,01	0,9	31
Karbamazepin-2- hydr.	0,13	0,52	< 0,01	< 0,01	3,4	92
Ranitidin	0,13	0,34	< 0,01	< 0,01	2,0	92
Karbamazepin-E	0,11	0,50	< 0,01	< 0,01	3,1	92
Sotalol	0,09	0,15	< 0,01	< 0,01	0,6	31
Sertralin	0,03	0,06	< 0,02	< 0,02	1,0	92
Oxcarbazepin	0,02	0,10	< 0,01	< 0,01	1,0	92
Paraxanthin	43,7	40,4	31,6	1,30	170	92
Kofein	37,4	34,8	28,2	0,77	160	92
Cyclamat	20,3	17,9	19,7	0,11	49	11
Sacharin	16,2	17,8	9,28	0,42	91	92
Acesulfam	14,9	17,8	8,20	0,44	110	60
Sucralose	7,19	5,83	8,59	< 1	16	11
DEET	3,85	5,44	2,02	0,04	23	31
Cotinin	1,89	2,08	1,23	0,10	11	92
Methylparaben	0,79	0,89	0,46	< 0,03	2,5	11
Ethylparaben	0,28	0,28	0,25	< 0,01	0,7	11
Propylparaben	0,23	0,24	0,15	< 0,02	0,7	11
Benzotriazol	3,86	2,87	2,96	0,10	10	31
Benzotriazol methyl	0,64	0,82	0,43	< 0,02	4,2	31
Bisfenol A (BPA)	0,52	0,68	0,26	< 0,05	3,7	86
Bisfenol S	0,13	0,14	0,09	< 0,05	0,7	54

Tabulka 2 Látky ze skupiny PPCP zjištěné v odtocích z ČOV v ČR

účinná látka	průměr (ng/l)	Směrodatná odchylka	median (ng/l)	MIN (ng/l)	MAX (ng/l)	n
Oxypurinol	29 647	55 069	19 550	2 400	310 000	30
Metformin	11 153	21 684	1 470	59	118 000	52
Gabapentin	4 982	8 272	1 545	< 10	35 000	52
Ibuprofen-2-hydroxy	3 470	12 549	100	< 50	67 300	52
Hydrochlorothiazide	3 112	2 881	2 200	250	16 000	52
Karbamazepin	2 720	9 469	360	< 10	46 000	52
Irbesartan	2 305	2 861	1 219	< 10	8 160	16
Telmisartan	2 248	1 270	1 895	562	5 180	16
Valsartan	1 652	2 390	145	16	6 500	16
Tramadol	1 490	1 476	1 125	46	7 200	52
Furosemid	1 382	1 991	750	69	9 660	52
Diclofenac	1 345	1 127	1 135	< 20	7 300	52
4-formylaminoantipyr	1 310	585	1 490	289	1 870	6
Sulfamethoxazol	1 156	5 069	44	< 10	26 600	52
Naproxen	956	3 089	97	< 50	16 800	52
Ibuprofen	940	2 007	116	< 20	10 200	52
Metoprolol	794	452	697	95	2 120	52
Valsartan acid	701	328	693	283	1 270	6
Lamotrigine	536	655	334	< 10	2 480	16
Naproxene-O-desmeth.	506	1 466	33	< 20	7 930	52
Ibuprofen-carboxy	504	1 332	41	< 20	6 100	52
Venlafaxine	410	414	296	< 10	1 800	52
Karbamazepin-DHH	391	1 614	< 10	< 10	8 000	52
Celiprolol	278	546	< 10	< 10	1 650	16
Karbamazepin-2-hydr.	271	877	36	< 10	3 900	52
Fexofenadine	261	604	22	< 10	2 200	16
Sulfapyridin	244	452	124	< 10	2 900	52
Clarithromycin	230	493	79	< 10	3 300	52
Diclofenac-4-hydroxy	227	272	136	< 20	1 600	52
Sotalol	216	252	199	< 10	811	16
Atenolol	214	419	92	< 10	2 100	52
Primidone	213	333	82	< 10	1 120	16
Iopromide	210	1 077	< 50	< 50	7 770	52
Paracetamol	206	567	33	< 10	2 800	52

účinná látka	průměr (ng/l)	Směrodatná odchylka	median (ng/l)	MIN (ng/l)	MAX (ng/l)	n
Phenazon	182	253	56	< 10	817	16
Trimetoprim	181	334	76	< 10	1 670	52
Karbamazepin-E	178	621	25	< 10	3 000	52
Bisoprolol	160	95	151	41	368	16
Azithromycin	129	176	62	< 10	780	52
lomeprol	126	184	< 50	< 50	632	16
Citalopram	121	36	115	72	218	16
Ketoprofen	79	159	14	< 10	770	52
Sulfanilamid	76	100	< 50	< 50	640	52
Climbazol	72	67	34	23	177	6
Acebutolol	72	144	21	< 10	576	16
Clindamycin	63	92	19	< 10	352	16
Atorvastatin	62	80	30	< 10	222	6
Oxcarbazepin	58	309	< 10	< 10	2 200	52
Fluconazol	42	72	< 10	< 10	268	16
Ranitidin	42	102	< 10	< 10	547	52
Chloramphenicol	24	45	< 20	< 20	280	52
Verapamil	20	12	27	< 10	30	6
Mirtazapin	20	24	13	< 10	94	16
Erythromycin	17	26	< 10	< 10	127	52
Propyphenazon	17	26	< 10	< 10	90	16
Sertralin	16	12	14	< 10	55	52
Acesulfam	8 636	14 919	3 175	310	73 000	34
Sucralose	6 933	3 752	6 605	2 390	12 200	6
DEET	3 778	7 800	138	41	22 000	16
Paraxanthin	2 819	9 206	472	< 100	57 500	52
Sacharin	1 954	3 958	337	< 50	18 700	52
Kofein	1 106	2 473	225	< 100	14 500	52
Cyclamat	161	85	139	< 100	296	6
Cotinin	102	144	46	< 20	652	52
Benzotriazol	1 132	587	850	399	1 950	16
Benzotriazol methyl	413	224	429	59	825	16
Bisfenol A (BPA)	145	240	< 50	< 50	1 180	52

3.2 Řešení dílčího cíle 2.A.2

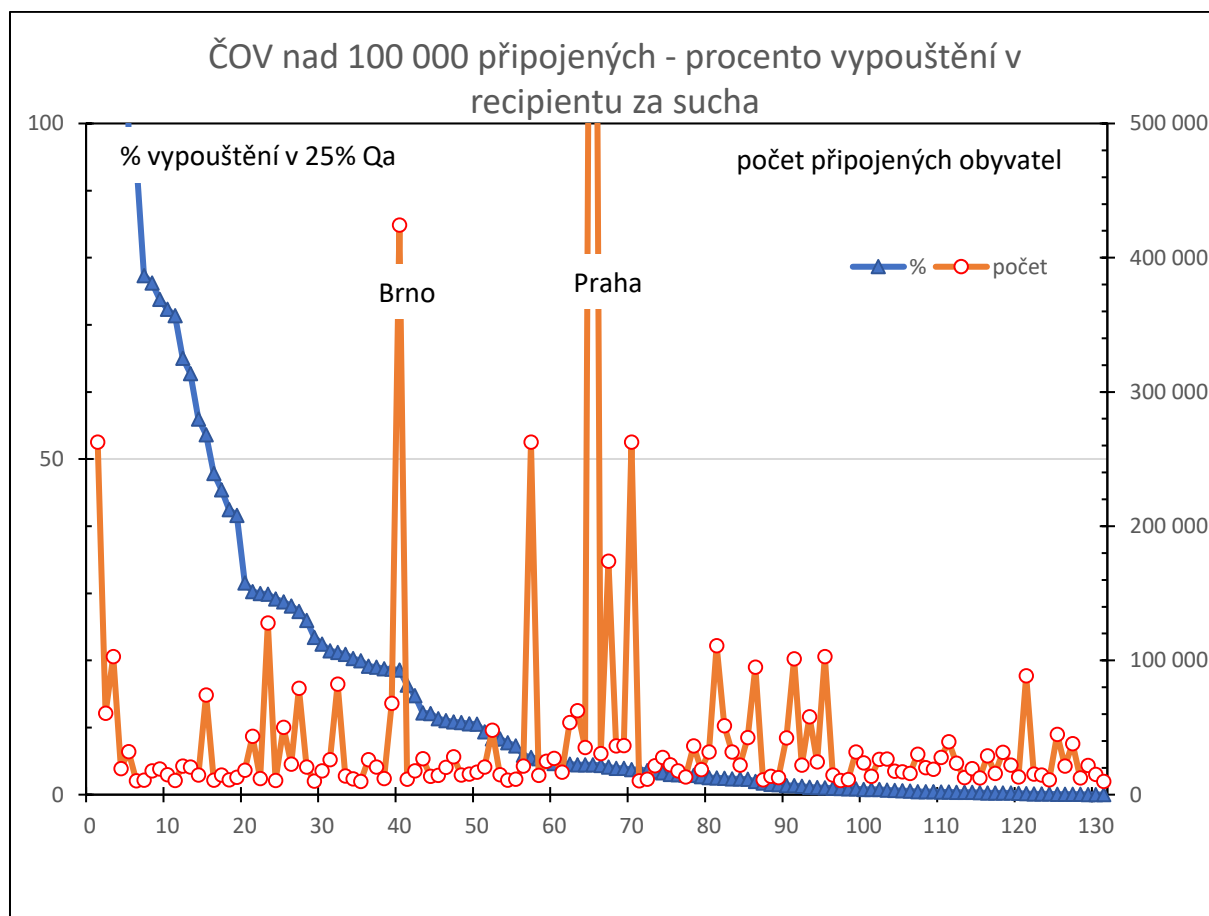
Analýza stávajících největších zdrojů znečištění povrchových zdrojů léčivými látkami a jejich metabolismy.

Předmětem dílčí úlohy je posuzování vlivu komunálních čistíren odpadních vod na vodní toky (recipienty znečištění). Metodicky práce vycházejí z výpočtu výkonů jednotlivých ČOV a jejich propojování s daty o průtocích v recipientech v místě konkrétních vypouštění a modelování situací pro období dlouhodobého sucha. Zdrojem údajů o výkonu ČOV jsou data ve Vodohospodářské bilanci a ISVS, data o průměrných denních průtocích jsou zjišťována z údajů HEIS a případně veřejných údajů ČHMÚ. Ukazuje se, že data o průtocích jsou hlavním problémem, a to jak získávání dat z referenčních profilů, tak jejich přepočítání na konkrétní body vypouštění. Pro ČOV nad 10 000 připojených obyvatel byla zpracována přehledná tabulka (viz tabulka 3), pro menší ČOV (do 1 000 připojených obyvatel) pokračuje akvizice a upřesňování dat do dalších let řešení. Jako základ pro výpočet kapacity jednotlivých ČOV byl zvolen údaj o počtu připojených obyvatel a propočítání spotřeby 120 litrů pitné vody/osoba/den. To představuje solidní údaj spojující spotřebu „jednotlivce“ v domácnostech se spotřebou na pracovištích, školách apod. s tím, že tato spotřebovaná pitná voda je základem vypouštění do kanalizace a ČOV. Tato spotřeba bude/musí fungovat i za „sucha“, protože zajišťuje základní hygienické požadavky na provoz společnosti, a to i v havarijních či nouzových situacích, kdy může být zastaven přísun průmyslových odpadních vod apod. Tento údaj také obchází problémy s odhadem přísunu do recipientů odlehčením kanalizace, protože ve vlastních obdobích sucha nebude odlehčení fungovat. Počty připojených obyvatel se každý rok mírně mění, nicméně z normované spotřeby pitné vody (120 l/osoba/den) lze odvodit i „čisté“ zatížení odpadních vod farmaky podle spotřeby reportované SÚKL, nezávislé na podílu balastních a srážkových vod, takže je to spolehlivý podklad pro další rozvoj řešení celé problematiky.

V I. pololetí 2021 byla pro posouzení a výběr nejvýznamnějších zdrojů farmak v řekách k dalšímu výzkumu pro spolupracující organizace vypracována tabulka čistíren odpadních vod s počtem připojených obyvatel nad 10 000. Obsahuje 128 položek (pro ÚČOV Praha spojuje obě výpusti) a uvádí k nim data (vedle počtu připojených obyvatel) o objemu přiváděných odpadních vod a o produkovaném a vypouštěném CHSK a BSK₅. Z hlediska celostátní bilance představuje odpadní vody od cca 5,5 milionu obyvatel, čili tato ČOV nad 10 000 připojených obyvatel obsluhují cca 62 % obyvatelstva ČR připojeného na kanalizaci s ČOV (podle Zprávy VaK pro rok 2020). Všechna města zahrnutá v tabulce 3 mají společnou kanalizaci, dobře provozované ČOV, a do všech kanalizací teče i mírný podíl průmyslových vod, ale jen v jednom případě je podíl průmyslových vod významný (Štětí - papírny). Z poměrů produkovaného a vypouštěného CHSK_{Cr} a BSK₅ lze vypočítat účinnost čištění běžných organických látek, která je pro BSK₅ obecně nad úrovní 97 %, pro CHSK_{Cr} jen v některých případech klesá pod 90 %, zjevně v souvislosti s podílem průmyslového znečištění.

Ve II. pololetí pokračovalo upřesňování dat o průtocích v místech vypouštění, což se nadále ukazuje jako zásadní problém. Pro uvedených 128 ČOV nad 10 000 připojených obyvatel byla data upřesňována i analýzou časových řad apod., pro menší ČOV se snažíme využít data kumulovaná v HEIS VÚV, proces pokračuje. Zvláštní problém je vypouštění do malých toků, které se po relativně krátké pasáži vlévají do významných vodních toků, pro které už lze počítat se standardními daty o průtocích. Typický problém tohoto typu je Ostrava (vypouštění do

Černé strouhy, která teče do Odry), Pardubice (vypouštění do Velké Strouhy, která teče do Labe) a Hodonín (vypouštění do „Městského ramene/Salajky“, které teče zpět do Moravy). Data o průtocích byla doplněna do tabulky 3 a byl propočítán podíl standardně vyčištěné odpadní vody v průměrném denním průtoku v recipientu a za situace „sucha“ paušálně modelované jako 25% průměrného denního průtoku. Na úrovni našich prací neuvažujeme nakolik použité hodnoty Q_a zahrnují i podíl odtoku z ČOV. Ten je ovšem (s výjimkou situací s odlehčením) konstantní a při vyšších průtocích zanedbatelný, takže naše odhady „relativního znečištění“ jsou spíše ještě podhodnocené. Z tabulky 3 vyplývá, že nejméně 15 ČOV (Ostrava Přívoz, Kladno-Vrapice, Pardubice, Praha-Miškovice, Příbram, Praha Újezd n/Lesy, Nový Bor, Bohumín, Jindřichův Hradec, Slaný, Humpolec, Kopřivnice, Svitavy, Praha – Uhřetěves, Teplice-Bystřany) za „sucha“ vypouští přes 50% aktuálního průtoku v recipientu. Obrázek 1 ukazuje, že vysoký podíl vypouštění v průtoku mají i velké čistírny (Ostrava, Kladno, Pardubice atd.) a jen v některých případech lze „ochranu toků“ řešit rozhodnutím, že lokální vodoteč (Černá struha, Velká strouha) prohlásíme za prodloužení vypouštěcí linky apod. Tyto úvahy budou předmětem řešení v dalších letech.



Obr. 1: Procento vypouštění z ČOV v aktuálním průtoku v recipientu za „sucha“ (25% průměrného denního průtoku, levá stupnice, začátek grafu je mimo rozsah stupnice) a počet obyvatel připojených na příslušné ČOV (pravá stupnice).

Tabulka 3 ČOV nad 10 000 připojených obyvatel s údaji o vypouštění a ovlivnění recipientu

Pořadí:	Čistírna:			Recipient:			Ovlivnění recipientu:	
	Lokalita:	Počet napojených obyv.	Objem odp. vod [tis. m ³ /rok]	Povodí:	Vodní tok:	Qprum [m ³ /s]	Vypouštění v % průtoku	
							při Qprum	při 25% Qprum
1	Ostrava Přívoz	262 729	24 724	Odra	Černý příkop	0,10	450,640	1 802,558
2	Pardubice	102 915	10 542	Labe	Velká strouha	0,28	68,627	274,507
3	Praha-Miškovice	19 556	1 730	Labe	Mratinský potok	0,05	57,571	230,284
4	Kladno-Vrapice	60 741	3 687	Vltava	Dřetovický potok	0,13	51,690	206,760
5	Jindřichův Hradec	19 216	2 991	Vltava	Řečička	0,14	37,707	150,826
6	Humpolec	10 700	1 526	Vltava	Pstružný potok	0,08	33,401	133,603
7	Příbram	32 121	3 080	Vltava	Příbramský potok	0,18	30,755	123,022
8	Nový Bor	10 928	1 102	Ohře	Šporka	0,08	25,580	102,320
9	Aš	12 972	1 952	Ohře	Ašský potok	0,17	20,548	82,192
10	Praha Újezd n/Lesy	10 387	642	Vltava	Blatovský potok	0,06	19,172	76,688
11	Teplice-Bystřany	74 318	7 491	Ohře	Bystřice	0,77	17,732	70,929
12	Kopřivnice	21 356	1 695	Odra	Kopřivnička	0,18	16,936	67,744
13	Bohumín	17 803	1 001	Odra	Bohumínská Stružka	0,13	14,063	56,253
14	Benešov	14 772	1 363	Vltava	Benešovský potok	0,18	13,758	55,032
15	Svitavy	20 651	1 297	Morava	Vendolský p.	0,18	12,937	51,749
16	Liberec	128 078	16 501	Labe	Lužická Nisa	2,38	12,637	50,549
17	Říčany	11 094	969	Vltava	Říčanský potok	0,15	12,171	48,686
18	Slaný	14 841	749	Vltava	Červený potok	0,11	11,971	47,885
19	Prostějov	50 149	5 485	Morava	Valová	0,97	10,307	41,227
20	Hlučín	10 775	627	Morava	Jasénka	0,13	9,138	36,553
21	Rakovník	18 159	1 583	Vltava	Rakovnický potok	0,32	9,034	36,136
22	Kutná Hora	20 679	2 163	Labe	Vrchlice	0,44	8,920	35,681

Pořadí:	Čistírna:			Recipient:			Ovlivnění recipientu:	
	Lokalita:	Počet napojených obyv.	Objem odp. vod [tis. m ³ /rok]	Povodí:	Vodní tok:	Qprum [m ³ /s]	Vypouštění v % průtoku	
							při Qprum	při 25% Qprum
23	Mar. Lázně	17 680	3 220	Vltava	Kosový potok	0,67	8,823	35,292
24	Domažlice	10 226	1 156	Vltava	Zubřina	0,24	8,696	34,783
25	Chomutov-Údlice	43 566	3 794	Ohře	Chomutovka	0,80	8,645	34,580
26	Klatovy	20 767	2 793	Vltava	Drnový potok	0,61	8,386	33,543
27	Vyškov	22 900	1 921	Morava	Haná	0,45	7,743	30,973
28	Prachatice	10 012	1 164	Vltava	Živný potok	0,28	7,611	30,445
29	Jičín	17 703	1 778	Labe	Cidlina	0,44	7,399	29,597
30	Praha - Uhřetěves	14 617	565	Vltava	Říčanský potok	0,15	7,099	28,395
31	Čáslav	10 695	750	Labe	Brslenka	0,20	6,715	26,860
32	Zlín-Malenovice	82 498	7 783	Morava	Dřevnice	2,16	6,568	26,270
33	Brno-venk.- Tetčice	12 137	712	Morava	Bobrava	0,22	5,773	23,093
34	Frenštát	10 758	2 303	Odra	Lubina	0,77	5,452	21,807
35	Holešov	12 152	1 073	Morava	Rusava	0,36	5,442	21,766
36	Havířov	79 203	4 730	Odra	Lučina	1,61	5,355	21,421
37	Kyjov	11 937	947	Morava	Kyjovka (Stupava)	0,33	5,284	21,135
38	Jirkov	26 212	1 837	Ohře	Bílina	0,68	4,926	19,705
39	Brno-Modřice	424 500	32 657	Morava	Svratka	12,7	4,687	18,748
40	Plzeň Tlučná	13 866	906	Vltava	Vejprnický potok	0,37	4,478	17,913
41	Litvínov	28 311	3 417	Ohře	Bílina	1,45	4,295	17,181
42	Bruntál	16 873	2 018	Odra	Černý potok	0,89	4,128	16,510
43	Varnsdorf	20 581	2 651	Ohře	Mandava - HVT S 14	1,22	3,969	15,875

Pořadí:	Čistírna:			Recipient:			Ovlivnění recipientu:	
	Lokalita:	Počet napojených obyv.	Objem odp. vod [tis. m ³ /rok]	Povodí:	Vodní tok:	Qprum [m ³ /s]	Vypouštění v % průtoku	
							při Qprum	při 25% Qprum
44	Nový Jičín	26 770	2 614	Odra	Jičínka	1,22	3,905	15,619
45	Pelhřimov	15 300	1 689	Vltava	Bělá	0,80	3,825	15,299
46	Boskovice	11 486	810	Morava	Boskovický potok	0,39	3,786	15,145
47	Žďár n/Sáz.	20 435	2 030	Vltava	Sázava	1,03	3,597	14,388
48	Duchcov-Želénky	14 809	1 418	Ohře	LBP Bouřilvice od Zabušan	0,76	3,381	13,525
49	Most Chanov	68 107	3 723	Ohře	Bílina	2,02	3,360	13,439
50	Tachov	11 536	1 512	Vltava	Mže	0,88	3,136	12,544
51	Šternberk	13 702	1 080	Morava	Sitka (Huzovka)	0,63	3,123	12,493
52	Orlová	26 199	1 287	Odra	Orlovská Stružka	0,76	3,090	12,362
53	Č. Třebová	15 032	1 667	Labe	Třebovka	1,00	3,031	12,123
54	Trutnov	30 760	6 458	Labe	Úpa	3,89	3,026	12,104
55	K. Vary - Chodov	14 415	1 093	Ohře	Chodovský potok	0,71	2,820	11,281
56	Jihlava	48 027	4 483	Morava	Jihlava	3,20	2,554	10,215
57	Šumperk	35 230	4 829	Morava	Desná	4,37	2,013	8,052
58	Rokycany	14 525	1 502	Vltava	Rakovský potok	1,50	1,824	7,296
59	Zubří	24 881	2 760	Morava	Rožnovská Bečva	2,80	1,797	7,189
60	Ostrava do Odry nad Ostr.	262 729	24 724	Odra	Odra nad Ostravicí	26,3	1,713	6,854
61	Uherský Brod	21 300	1 847	Morava	Olšava	2,01	1,675	6,699
62	Jeseník	17 887	3 013	Odra	Bělá	3,32	1,655	6,618
63	Frýdek-Místek	62 709	6 557	Odra	Ostravice	7,77	1,538	6,152
64	Náchod	27 907	3 595	Labe	Metuje	4,77	1,374	5,494

Pořadí:	Čistírna:			Recipient:			Ovlivnění recipientu:	
	Lokalita:	Počet napojených obyv.	Objem odp. vod [tis. m ³ /rok]	Povodí:	Vodní tok:	Qprum [m ³ /s]	Vypouštění v % průtoku	
							při Qprum	při 25% Qprum
65	Opava	53 899	4 901	Odra	Opava	6,58	1,358	5,431
66	Plzeň	173 947	15 962	Vltava	Berounka	23,3	1,249	4,995
67	Praha UČOV	1 177 319	99 918	Vltava	Vltava	147	1,239	4,956
68	Ostrov nad Ohří	16 820	1 316	Ohře	Bystřice	2,04	1,175	4,699
69	Ostrava do Odry pod Ostr.	262 729	24 724	Odra	Odra pod Ostravicí	38,8	1,161	4,646
70	Krnov	22 430	2 398	Odra	Opava	4,09	1,068	4,271
71	Česká Lípa	36 374	2 901	Ohře	Ploučnice	5,10	1,037	4,148
72	Vrchlabí	11 205	2 028	Labe	Labe	3,59	1,029	4,114
73	Chrudim	27 174	1 806	Labe	bezejmenný tok	3,23	1,019	4,077
74	Třebíč	36 673	2 734	Morava	Jihlava	5,16	0,966	3,863
75	Velké Meziříčí	11 567	934	Morava	Oslava	1,78	0,956	3,824
76	Třinec	31 919	3 554	Odra	Olše	7,44	0,871	3,483
77	Vlašim	10 327	707	Vltava	Blanice	1,53	0,840	3,359
78	Č. Budějovice	110 984	11 147	Vltava	Vltava	24,4	0,833	3,331
79	Cheb	36 386	2 947	Ohře	Ohře	7,03	0,764	3,057
80	Havlíčkův Brod	22 150	2 160	Vltava	Sázava	5,24	0,751	3,003
81	Šumperk	13 648	1 947	Morava	Moravská Sázava	4,85	0,732	2,927
82	Vsetín	31 750	2 707	Morava	Vsetínská Bečva	6,89	0,716	2,864
83	Olomouc	95 000	9 996	Morava	Morava	26,4	0,690	2,761
84	Vysoké Mýto	13 157	925	Labe	Loučná	2,47	0,683	2,733
85	Ústí nad Orlicí	12 690	1 769	Labe	Tichá Orlice	4,75	0,679	2,716

Pořadí:	Čistírna:			Recipient:			Ovlivnění recipientu:	
	Lokalita:	Počet napojených obyv.	Objem odp. vod [tis. m ³ /rok]	Povodí:	Vodní tok:	Qprum [m ³ /s]	Vypouštění v % průtoku	
							při Qprum	při 25% Qprum
86	Blansko	21 594	1 240	Morava	Svitava	3,48	0,649	2,598
87	Dvůr Králové	14 701	2 849	Labe	Labe	8,15	0,637	2,550
88	Karviná	51 380	3 962	Odra	Železárenský potok	11,7	0,617	2,469
89	Hodonín	28 903	2 108	Morava	Městské rameno	7,50	0,54	2,14
90	Hradec Králové	101 201	12 026	Labe	Labe	41,9	0,523	2,092
91	Znojmo	42 532	2 528	Morava	Dyje	10,1	0,456	1,825
92	Bílina	18 807	925	Ohře	Bílina	3,84	0,438	1,754
93	Karlovy Vary	57 978	6 920	Ohře	Ohře	29,0	0,434	1,738
94	Český Těšín	22 024	2 088	Odra	Olše	9,67	0,394	1,574
95	Přerov	42 373	3 437	Morava	Bečva	17,5	0,358	1,432
96	Pardubice do Labe	102 915	10 542	Labe	Labe	56,4	0,341	1,363
97	Sušice	10 617	1 150	Vltava	Otava	6,29	0,333	1,333
98	Val. Meziříčí	24 551	2 248	Morava	Bečva	12,6	0,325	1,298
99	Strakonice	23 780	2 870	Vltava	Otava	16,6	0,316	1,264
100	Tábor	31 969	3 423	Vltava	Lužnice	19,8	0,315	1,260
101	Č. Krumlov	17 105	2 599	Vltava	Vltava	16,3	0,291	1,162
102	Hranice	17 634	2 354	Morava	Bečva	15,3	0,280	1,122
103	Tišnov (Březina)	11 317	877	Morava	Svratka	7,00	0,228	0,913
104	Ml. Boleslav Neuberk	19 037	2 390	Labe	Jizera	23,6	0,185	0,738
105	Ivančice	13 674	926	Morava	Jihlava	9,56	0,177	0,707
106	Písek	20 139	2 266	Vltava	Otava	24,5	0,169	0,674

Pořadí:	Čistírna:			Recipient:			Ovlivnění recipientu:	
	Lokalita:	Počet napojených obyv.	Objem odp. vod [tis. m ³ /rok]	Povodí:	Vodní tok:	Qprum [m ³ /s]	Vypouštění v % průtoku	
							při Qprum	při 25% Qprum
107	Sokolov	26 360	1 670	Ohře	Ohře	18,9	0,161	0,644
108	Turnov	16 002	1 237	Labe	Jizera	15,6	0,145	0,578
109	Ml. Boleslav Podlázky	26 506	1 649	Labe	Jizera	21,4	0,140	0,562
110	Beroun	30 244	2 118	Vltava	Berounka	35,9	0,108	0,430
111	Jaroměř	12 500	1 277	Labe	Labe	21,8	0,107	0,428
112	Tábor	12 705	1 124	Vltava	Lužnice	19,5	0,105	0,420
113	Uherské Hradiště	39 565	3 020	Morava	Morava	56,2	0,098	0,392
114	Kroměříž	22 200	2 569	Morava	Morava	49,5	0,095	0,378
115	Břeclav	27 725	1 919	Morava	Dyje	37,3	0,094	0,375
116	Louny	23 487	1 719	Ohře	Ohře	35,0	0,090	0,358
117	Žatec	19 437	1 327	Ohře	Ohře	31,5	0,077	0,307
118	Kolín	31 708	2 679	Labe	Labe	65,1	0,075	0,300
119	Klášterec nad Ohří	13 244	1 262	Ohře	Ohře	31,2	0,074	0,295
120	Kadaň	15 925	1 166	Ohře	Ohře	32,3	0,066	0,263
121	Ústí nad Labem	88 606	9 800	Labe	Labe	304	0,059	0,235
122	Nymburk	14 722	1 669	Labe	Labe	70,5	0,043	0,173
123	Kralupy	21 310	3 250	Vltava	Vltava	150	0,039	0,158
124	Poděbrady	15 524	1 515	Labe	Labe	71,6	0,039	0,154
125	Děčín	45 027	4 320	Labe	Labe	305	0,026	0,103
126	Veselí n./Mor.	11 105	773	Morava	Morava	57,5	0,025	0,098
127	Brandýs n. L. - St. Boleslav	12 550	843	Labe	Labe	98,5	0,016	0,062

Pořadí:	Čistírna:			Recipient:			Ovlivnění recipientu:	
	Lokalita:	Počet napojených obyv.	Objem odp. vod [tis. m ³ /rok]	Povodí:	Vodní tok:	Qprum [m ³ /s]	Vypouštění v % průtoku	
							při Qprum	při 25% Qprum
128	Litoměřice	38 015	2 437	Labe	vedlejší rameno Labe	295	0,015	0,060
129	Mělník	21 816	1 019	Labe	Labe	253	0,007	0,029
130	Roudnice	15 161	629	Labe	Labe	255	0,004	0,018

Poznámka:

V tabulce jsou uvedeny tři alternativy pro Ostravu - do Černého příkopu/strouhy a do Odry nad a pod soutokem s Ostravicí.

Dále dvě alternativy pro Pardubice (do Velké strouhy nebo do Labe).

Obdobně mohou být použity další alternativy vypouštění do pobočných ramen a malých toků.

3.3 Řešení dílčího cíle 2.A.3

Analýza využitelných postupů a technologií k předcházení vniku léčivých látek do kalů i do vypouštěných vyčištěných odpadních vod

V průběhu prvního roku řešení dílčího cíle 2.A.3 byla provedena analýza hlavních vstupů (zdrojů) léčivých látek a jejich metabolitů do kanalizace.

Řešení bylo zaměřeno na identifikaci a lokalizaci nejdůležitějších zdrojů farmaceutického znečištění v ČR. Na základě Klasifikace ekonomických činností bylo v Registru ekonomických subjektů (ČSÚ) identifikováno:

- 359 zařízení *Ústavní zdravotní péče,*
- 33 zařízení *Sociální péče ve zdravotnických zařízeních ústavní péče,*
- 165 zařízení *Sociální péče v zařízeních pro osoby s chronickým duševním onemocněním a osoby závislé na návykových látkách,*
- 514 zařízení *Sociální péče v domovech pro seniory a osoby se zdravotním postižením.*

Výběr nejvýznamnějších z těchto „hot-spot“ zařízení byl určen klasifikací dle Kategorie určené počtem pracovníků.

Do výčtu nejdůležitějších zdrojů farmak není zahrnuta ambulantní a stomatologická péče, dále pak veterinární péče a chov hospodářských zvířat. Důvodem nezahrnutí ambulantní, stomatologické a veterinární péče je velké množství těchto zařízení v ČR (téměř 30 000) s malým dopadem na odpadní vody. U chovu hospodářských zvířat se jedná spíše o difuzní znečištění.

Konkrétně jsme se zabývali i způsoby nakládání s odpadními vodami v pražských nemocnicích. V Praze disponují vlastní čistírnou odpadních vod nemocnice, které mají patologická oddělení – jedná se o Fakultní Thomayerovu Nemocnici v Krči, FN na Bulovce a FN v Motole. U těchto zdrojů jsme se zabývali způsoby nakládání s OV se zvýšenou koncentrací léčivých látek. Dle současných informací spočívá běžná praxe nakládání se separovanou močí (sběrné sáčky na moč pro pacienty se zavedeným permanentním močovým katétre) v jejich vylévání do toalety. Ve druhé polovině roku 2021 bylo zahájeno prostřednictvím připraveného Google dotazníku šetření ve vytipovaných zařízeních, za účelem zjištění způsobu nakládání s odpadními vodami. Zpracované výsledky budou k dispozici v roce 2022. Současně byly zjišťovány technologické možnosti likvidace sáčků s močí.

3.4 Řešení dílčího cíle 2.A.4

Výzkum a identifikace mikrobiálního zatížení povrchových vod odpadními vodami z ČOV v ČR

Mikrobiální zatížení povrchových vod je dlouhodobým problémem ve snaze o zlepšení jakosti vod recipientů odpadních vod z pohledu možných zdravotních rizik. Nejvýznamnějším problémem je snížení využitelnosti povrchových vod, šíření patogenů a antibiotické rezistence vodním prostředím. Současné ČOV mají většinou velmi dobrou účinnost odstraňování bakterií, což lze sledovat prostřednictvím fekálních indikátorů v nátocích a odtocích odpadních vod. Přesto zatížení odtoků, zejména velkých ČOV, přináší do recipientů významné množství bakterií.

Studie provedená v roce 2010 na 49 ČOV v povodí Moravy potvrdila potenciál ohrožení jakosti vod mikrobiálním zatížením z čištěných odpadních vod. Provedený screening mikrobiální kontaminace odtoků z ČOV a recipientů ukázal velké rozdíly mezi lokalitami. 33 % ČOV

dosahovalo na odtoku nadlimitních hodnot mikrobiálních indikátorů fekálního znečištění (hodnoceno podle návrhu emisních standardů mikrobiálních ukazatelů v ČOV dle Baudišové, 2003 (nepublikováno), tj. pro kategorii >100 000 EO pro fekální koliformní bakterie 200 KTJ/ml, enterokoky 100 KTJ/ml). Zjištěná masivní mikrobiální kontaminace některých odpadních vod představovala významné hygienické riziko s vysokým potenciálem ohrožení jakosti vody v recipientech, což bylo potvrzeno ve 13 sledovaných recipientech, z nichž v 54 % dosahovalo mikrobiální znečištění 3. - 5. třídy jakosti dle ČSN 75 7221 (znečištěná až velmi silně znečištěná voda).

Informace o kontaminaci povrchových vod mikrobiálním znečištěním z odpadních vod z ČOV nejsou v ČR dostupné. Provozovatelé ČOV nemají povinnost tento typ znečištění sledovat, oficiální údaje provozní a majetkové evidence obsahují vyhodnocení účinnosti čištění pro některé ukazatele zvláště v oblasti základního chemického rozboru a těžkých kovů.

V rámci řešení projektu v roce 2021 byla prověřena účinnost 4 ČOV v kategorii nad 100 000 EO, 3 ČOV v kategorii 10 – 100 000 EO a 1 ČOV v kategorii 2 000 – 10 000 EO. Účinnost odstranění indikátorů fekálního znečištění byla u všech ČOV, s výjimkou jedné, velmi vysoká. Fekální (termotolerantní) koliformní bakterie byly na velkých ČOV odstraňovány z 99,3 %, *Escherichia coli* z 99 % a enterokoky z 97,7 %; u středních ČOV byla účinnost mírně nižší: pro fekální (termotolerantní) koliformní bakterie 98,7 %, *Escherichia coli* z 97,9 % a enterokoky z 95,8 %. Nejvyšší účinnost byla zjištěna u ČOV s <3 000 EO, a to >99,5 % pro všechny ukazatele. Opakované sledování účinnosti ukázalo poměrně dobrou stabilitu, zjištěné odchylky byly maximálně v jednotkách procent. Celkově nejnižší účinnost byla zjištěna u enterokoků.

I přes vysokou účinnost čištění odpadních vod jsou ČOV významným zdrojem mikrobiální kontaminace. Orientační údaje o zatížení recipientů z námi sledovaných ČOV ukázaly, že velké čistírny přináší denně do toků cca 4×10^6 až 3×10^9 KTJ fekálních bakterií, střední ČOV cca 5×10^6 až 9×10^7 a malé ČOV cca $1,2 \times 10^6$ fekálních bakterií. Tyto hodnoty kontinuálně přinášené do toků mohou, i přes dobrou samočisticí schopnost většiny toků, významně ovlivnit mikrobiální jakost recipientů. Získané informace budou po doplnění informací o průtocích v recipientech základem pro další výzkum.

3.5 Řešení dílčího cíle 2.A.5

Výzkum a identifikace množství a druhů používaných léčivých látek a kvalifikovaný odhad míry negativního ovlivnění vodního prostředí vypouštěním odpadních vod s obsahem těchto látek

Pro analýzu trendů spotřeby léčivých přípravků v České republice jsme využili veřejně dostupné údaje Státního ústavu pro kontrolu léčiv (SÚKL). Jedná se o údaje o dodávkách léčivých přípravků do lékáren a jiných zdravotnických zařízení s rozlišením podle ATC (kódy odpovídají indexu ATC podle WHO) a cesty podání. Data o vydaných léčivých přípravcích od provozovatelů oprávněných k výdeji jsou k dispozici pouze do 3. čtvrtletí roku 2018, proto jsme pracovali s daty o dodávkách léčivých přípravků do lékáren a jiných zdravotnických zařízení.

Vyhodnocovali jsme data za poslední 3 roky (2018, 2019, 2020). Data jsou vykazována čtvrtletně, sestavili jsme přehledy za jednotlivé roky a celkový přehled za období 2018-2019. K jednotlivým léčivým přípravkům je vždy uvedena jejich anatomicko-terapeuticko-chemická klasifikace (kód a název ATC), cesta podání, počet distribuovaných balení, finance, počet

doporučených denních dávek celkem (DDD celkem) a počet doporučených denních dávek na 1 000 obyvatel a den (DDD/1000 ob/den).

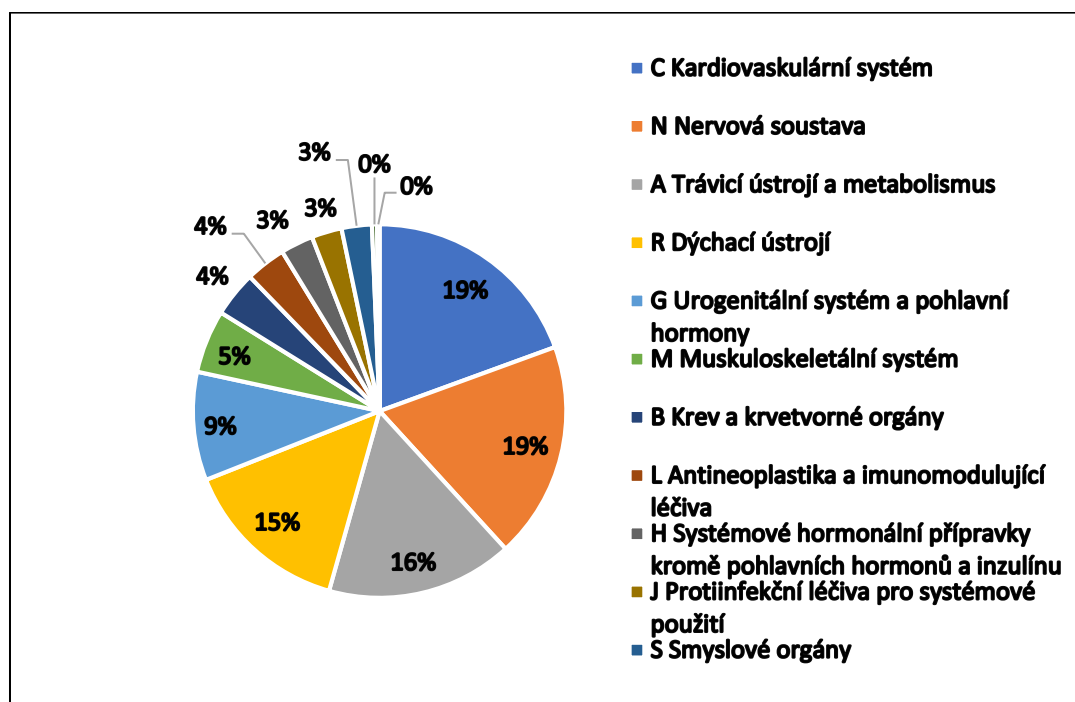
Data seřazena podle celkového počtu distribuovaných denních dávek (DDD celkem). V dalším kroku byly pro jednotlivé léčivé přípravky podle jejich ATC a cesty podání dohledány a přiřazeny údaje o množství DDD (v hmotnostních jednotkách, tam kde jsou uvedeny). Pro vyhledávání byla využita databáze ATC/DDD Index 2021 WHO (https://www.whocc.no/atc_ddd_index/).

Dále pracujeme s výběrem léčiv. Jako kritérium byl zvolen počet distribuovaných denních dávek (DDD celkem) v daném roce pro jednotlivé látky. Jako limitní hodnotu kritéria jsme zvolili 1 milion DDD za rok (v sumárním přehledu tedy 3 miliony DDD za 3 roky). V této kategorii je přibližně 500 látek. Pro většinu z nich byly DDD přepočteny na hmotnostní jednotky. Část léčivých přípravků je kombinací různých farmak a DDD není v těchto případech definována. Pro přepočet přípravků na hmotnostní jednotky musíme jednotlivé položky vyhodnotit a případně provést kvalifikovaný odhad na základě dalších dostupných údajů.

Kompletní přehledy popsané výše jsou uvedeny v příloze.

Podle ATC jsou léčiva tříděna do skupin podle účinků na jednotlivé orgány a jejich soustavy, farmakologického působení a chemické struktury.

Léčiva vybraná podle výše uvedeného postupu (celkový počet 458 položek) jsou podle účinků na jednotlivé orgány distribuována, jak je uvedeno na obrázku 2. Nejvíce jsou zastoupena léčiva ze skupin C Kardiovaskulární systém a N Nervová soustava (19 % pro obě skupiny), A Trávicí ústrojí a metabolismus a R Dýchací ústrojí (16 %, resp. 15 %). Dále následují skupiny G Urogenitální systém a pohlavní hormony (9 %) a M Muskuloskeletální systém (5 %).



Obr. 2 Vybraná léčiva podle ATC - účinku na jednotlivé orgány (n=458, 2018-2020)

Dále lze jednotlivé skupiny dělit podle farmakologického působení, např. pro skupinu *A Trávicí ústrojí a metabolismus* na:

- A01 Stomatologické přípravky
- A02 Antacida, antiulceróza a antiflatulencia
- A03 Antispasmodika, anticholinergika
- A04 Antiemetika, antinauseancia
- A05 Léky žlučových cest a jater
- A06 Laxancia
- A07 Antidiarrhoika, intestinální antiinfektiva
- A08 Přípravky proti obezitě včetně dietetik
- A09 Digestiva včetně enzymů
- A10 Antidiabetika
- A11 Vitaminy
- A12 Náhrady minerálních prvků
- A13 Tonika
- A14 Anabolika pro systémové užití
- A15 Stimulancia chuti
- A16 Jiné přípravky ovlivňující trakt a metabolismus

Z hlediska znečištění vodního prostředí farmaceutickými přípravky ovšem není možné vycházet z této klasifikace. Vybraná léčiva musí být posuzována individuálně podle chemického složení a struktury, mechanismu metabolismu (v těle člověka) a dalšího chování ve vodním prostředí s ohledem na již identifikované látky – nálezy v odpadních, povrchových a podzemních vodách.

Podle přehledu spotřeby farmaceutických látek (Manvendra Patel, Rahul Kumar, Kamal Kishor, Todd Mlsna, Charles U. Pittman, and Dinesh Mohan: *Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods*, Chemical Reviews 2019 119 (6), 3510-3673) jsou trendy ve spotřebě a distribuci farmaceutických přípravků v České republice velmi podobné jako ve světě.

Pro srovnání - z 16 farmak, která jsou v citovaném článku uvedena jako ta s největšími spotřebami (se světovou spotřebou více než 80 t/rok), je 14 z nich ve výběru za roky 2018-2020, který jsme sestavili pro ČR, viz tabulka 4.

Tabulka 4 Spotřeba vybraných farmak v ČR 2018-2020 (v souvislosti s uváděnými daty o spotřebě ve světě).

Kód ATC7	Název ATC7	Cesta podání	DDD celkem	DDD/1000/obyv./den	kg/3 roky
A10BA02	Metformin	Perorální podání	332 308 518	342,2	664 617
M01AE01	Ibuprofen	Perorální podání	339 198 296	349,2	407 038
N02BB02	Sodná sůl Metamizolu	Perorální podání	14 076 035	14,5	42 228
N02BA01	Kyselina acetylsalicylová	Perorální podání	7 469 216	7,7	22 408
C07AB02	Metoprolol	Perorální podání	229 913 418	236,8	34 487
M04AA01	Alopurinol	Perorální podání	149 673 440	154,1	59 869
J01CR02	Amoxicilin a inhibitor Beta-laktamasy	Perorální podání	35 978 003	37,1	53 967
R05CB01	Acetylcystein	Perorální podání	54 983 300	60,0	27 492
A07EC02	Mesalazin	Perorální podání	45 045 825	46,4	68
N03AG01	Kyselina valproová	Perorální podání	23 591 535	24,3	35 387
N03AX14	Levetiracetam	Perorální podání	23 949 386	24,7	35 924
C09CA03	Valsartan	Perorální podání	62 139 650	64,0	4 971
M01AB05	Diklofenak	Perorální podání	87 140 279	89,7	8 714
N03AX12	Gabapentin	Perorální podání	23 599 034	24,3	42 478

Současně v rámci řešení tohoto dílčího cíle byly v první polovině roku 2021 na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy optimalizovány analytické metody pro využití v rámci příslušného balíčku s ohledem na nové typy polutantů a vodní matrice, zvláště pak pro detekci farmak a dalších biologicky aktivních látek ve výpustích čistíren odpadních vod. Pro účely pracovního balíčku byla optimalizována i metoda pro detekci nejběžnějších a nejčastěji se vyskytujících se farmak ve výpustích čistíren odpadních vod za použití metody ultra vysokoúčinné kapalinové chromatografie s hmotnostním detektorem na principu trojitého kvadrupólu, a to včetně extrakce a úpravy vzorku před analýzou vzhledem k matrici vzorku. Celkově metoda zahrnuje 37 farmak (viz. tabulka 5) a 15 endokrinně disruptivních látek (viz tabulka 6) ze skupiny produktů osobní spotřeby. Metoda je robustní a citlivá a umožňuje další rozšíření v případě potřeby.

V druhé polovině roku pokračovaly práce na optimalizaci analytických metod pro využití v rámci příslušného balíčku s ohledem na nové typy polutantů a vodní matrice. Jednak se podařilo nastavit "work-flow" využívající dostupné toxikologické databáze látek pro necílenou identifikaci cizorodých látek (farmaka, mikropolutanty, metabolity) a rovněž metody zohledňující vodní matrice. V této souvislosti byla přijata publikace popisující zatížení ČR perfluorovanými látkami ve vodním toku, kdy výsledky ukazují, že dominantním vstupem jsou aglomerace a s největší pravděpodobností přečištěné odpadní vody, které vstupují do recipientu. Pro tyto účely byly využity ryby, jakožto přirozené pasivní vzorkovače. Článek je přijat do časopisu Science of the Total Environment a vyjde příští rok.

Tabulka 5 Seznam analyzovaných farmak a jejich mez detekce

Název	Mez detekce (µg/l)	Název	Mez detekce (µg/l)
Acesulfam	0,25	lomeprol	0,25
Acetaminophen (Paracetamol)	0,25	Ketoprofen	0,1
Amitriptylin	0,1	Lamotrigin	0,25
Atenolol	0,1	Metoprolol	0,1
Atorvastatin	0,1	Mirtazapin	0,1
Azithromycin	10	Naproxen	0,5
Kofein	0,1	Omeprazol	0,1
Karbamazepin	0,1	Paraxanthin	0,25
Karbamazepin 10,11- epoxid	0,1	Sacharin	5
Cetirizin	0,1	Sulfametazin	0,1
Citalopram	0,1	Sulfamethoxazol	0,1
Clarithromycin	0,1	Sulfanilamid	1
Diclofenac	2,5	Sulfapyridin	0,1
Erythromycin	0,1	Telmisartan	0,1
Flukonazol	0,1	Tramadol	0,1
Furosemid	5	Triclosan	0,25
Gabapentin	0,1	Trimethoprim	0,1
Hydrochlorothiazid	0,1	Venlafaxin	0,1
Ibuprofen	0,1		

Tabulka 6 Seznam analyzovaných endokrinně disruptivních látek a jejich mez detekce

Název	Mez detekce (µg/l)	Název	Mez detekce (µg/l)
17alfa-Estradiol	5	Estriol	5
17beta-Estradiol	5	Estron	1
Bisphenol A (BPA)	2,5	Ethinylestradiol	5
Bisphenol F (BPF)	5	Genistein	0,25
Bisphenol S (BPS)	0,1	Norethindron	0,5
Daidzein	0,1	Norgestrel	0,5
Equilin	0,5	Zearalenol	0,25
Equol	0,25		

4. Závěr

Řešení pracovního balíčku 2.A Kontaminace vodního prostředí probíhá v zásadě podle plánu. V řešení dílčího cíle 2.A.2 je proti předpokladu poměrně pracnější získávání informací o průtocích v místě vypouštění ČOV. Průtoky jsou odvozovány manuálně z dodaných dat, a dále vznikl určitý skluz v řešení dílčího cíle 2.A.3. Nebylo možné provádět obhlídku nemocničních ČOV a taktéž nebylo vhodné příliš zatěžovat nemocnice žádostmi o spolupráci. Lze předpokládat, že předpokládané práce proběhnou ve 2. čtvrtletí 2022 po odeznění největší vlny epidemie. Z tohoto důvodu došlo k přesunu části finančních prostředků do roku 2022.

5. Příloha - Rešerše technologií pro eliminaci PPCP z odpadních vod

SS02030008

CENTRUM ENVIRONMENTÁLNÍHO VÝZKUMU

ODPADOVÉ A OBĚHOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ A ENVIRONMENTÁLNÍ BEZPEČNOST

Možnosti odstranění PPCP z odpadní vody

Příloha výzkumné zprávy

WP2.A Kontaminace vodního prostředí za rok 2021



ÚSTAV CHEMICKÝCH
PROCESŮ AV ČR
INSTITUTE OF CHEMICAL
PROCESS FUNDAMENTALS
OF THE ASCR



Hlavní zpracovatelé za jednotlivé organizace: Ing. Anna Kólová (VÚV TGM)
Pavel Krystyník (ÚCHP)
Ing. Marcel Mikeska, Ph.D. (VŠB-TUO)

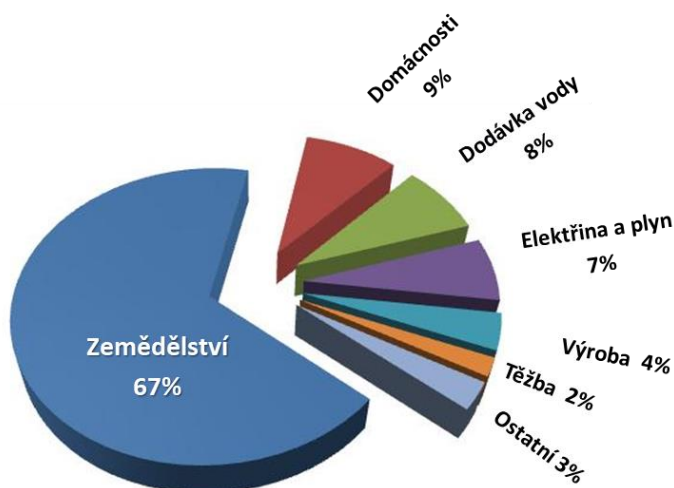
Obsah

1	Úvod	3
2	Pokročilé oxidační procesy	5
2.1	Fentonova oxidace	6
2.2	Ozonizace	7
2.3	Další vybrané procesy	8
3	Adsorpční metody – adsorpce na aktivní uhlí	9
3.1	Charakteristika a výroba AU	10
3.2	Mechanismy adsorpce	12
3.3	Uhlíkové nanotrubičky	14
4	Kombinace metod	15
5	Odstraňování analgetik a antibiotik z vod pomocí AOP a adsorpcí	17
5.1	Analgetika	17
5.2	Antibiotika	18
6	Případové studie	18
6.1	Pokročilé oxidační procesy	18
6.2	Adsorpční procesy (PAU, GAU)	25
6.3	Kombinace metod a nově vznikající metody	27
7	Závěr	33
8	Seznam zkratek	34
9	Literatura	35

1 Úvod

Účelem tohoto dokumentu je sestavit literární rešerši zabývající se možnými technologiemi pro odstraňování zbytkových koncentrací PPCP (farmaka a produkty osobní hygieny) na odtoku z čistíren odpadních vod (ČOV). Mezi nejvýznamnější technologická řešení patří pokročilé oxidační procesy (AOP) a adsorpční procesy.

Voda je základním zdrojem života na Zemi. Ačkoliv má planeta bohaté vodní zdroje, většina z nich není k dispozici nebo je nedostupná k přímému využití. Z celkového množství vody je k dispozici jen 0,65 % jako zdroj pitné vody. Dalších více než 97 % tvoří slaná voda v mořích a oceánech a další více než 2 % tvoří voda „uzamčená“ v ledovcích. Z toho velmi malého množství vody, které je možné využít jako zdroj pitné vody, se jen zlomek objemu skutečně využívá pro pitné účely. Zbytek jejího využití je velice rozmanitý, jak je vidět na Obr. 1.



Obr. 1 Spotřeba zdrojů pitné vody (Droste & Gehr, 2018)

V důsledku změn klimatu a globálního růstu počtu obyvatel se očekávají problémy spojené s nedostatkem vody.

Konvenční mechanicko-biologické čistírny odpadních vod založené na principu aerobní/anaerobní digesce fungují ve velkém měřítku v principu dobře, nicméně nejsou dostatečně účinné pro odstranění specifických organických kontaminantů, tzv. emerging contaminants (EC). Pod tímto pojmem rozumíme látky, které donedávna nebyly/nejsou dostatečně regulovány stávajícími nařízeními, přesto však představují značné riziko pro životní prostředí i lidské zdraví a jsou jedním z důvodů nemožnosti znovuvyužití vyčištěné odpadní vody. Mezi EC patří i léčiva a produkty osobní hygieny (PPCP).

Tyto látky vstupují do životního prostředí různými cestami. V případě léčiv jsou nejčastějším zdrojem znečištění právě čistírny odpadních vod. Eliminace těchto látek z odtoku z ČOV by mohla být vyřešena zařazením vhodného typu terciární úpravy (Coimbra et al., 2018). Jako vhodné se jeví využití pokročilých oxidačních procesů, adsorpce či ideálně jejich kombinace.

2 Pokročilé oxidační procesy

Chemická oxidace vzdušným kyslíkem je v přírodě běžně se vyskytující reakcí, nicméně pro oxidaci specifických mikropolutantů, jako jsou farmaka a jiné látky ze skupiny PCPP, je tato reakce nedostatečně účinná. Pro oxidaci takových látek je nutné aplikovat metody chemické oxidace za pomoci oxidačních činidel, mezi které můžeme zařadit např. vzduch, kyslík, ozon, NaOCl nebo peroxid vodíku. Tyto metody jsou v principu velmi účinné a úspěšně dochází také ke zvětšování měřítka z laboratorního na poloprovozní a provozní.

Pokročilé oxidační procesy (AOP) jsou procesy založené na principu geneze (tvorby) hydroxylových radikálů, které následně atakují organické látky a chemicky je přeměňují až na neškodné anorganické produkty (Glaze et al., 1987). Geneze hydroxylových radikálů může probíhat několika způsoby, mezi které můžeme zahrnout využití slunečního záření osvitom vhodných katalyzátorů, osvitom vhodných chemikálií, UV záření, použití ultrazvuku nebo chemikálií jako jsou peroxid vodíku nebo ozon (Kurian, 2021). Kromě hydroxylových radikálů existuje také celá řada dalších aktivních forem kyslíku, jako je superoxidový radikál, hydroperoxidový radikál, singletní kyslík apod., k jejichž genezi při AOP procesech také dochází, ale jejich reaktivita je v porovnání s hydroxylovým radikálem nižší. Jako AOP procesy můžeme v dnešní době označovat také ty, které jsou založeny na genezi peroxosíranových radikálů. Tabulka 1 shrnuje redoxní potenciály některých oxidačních činidel (seřazeno podle reaktivity).

Tab. 1: Standardní redoxní potenciál oxidačních činidel (Dušek, 2010)

Oxidační činidlo	Reakce	E°[V]
Fluor	$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2 HF (aq)$	3.03
Hydroxylový radikál	$OH\cdot + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2.8
Singletový kyslík	$^1O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	2.42
Ozon	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O + O_2$	2.07
Persulfát sodný	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2 SO_4^{2-}$	2.01
Peroxid vodíku	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O + O_2$	1.78
Hydroperoxidový radikál	$2 HO_2\cdot + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O + O_2$	1.7
Manganistan draselný	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.68
Oxid chloričitý	$ClO_2 + 4H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2H_2O$	1.57
Dichroman draselný	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	1.38
Chlor	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 Cl^-$	1.36
Rozpuštěný kyslík	$O_2 (g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	1.22

Asi nejzásadnější procesní parametr, který má přímý vliv na zvětšování měřítka AOP, je přítomnost a tvorba hydroxylových radikálů. Klíčovým aspektem účinnosti AOP je koncentrační poměr mezi $\bullet\text{OH}$ a látkami, které mají být odstraněny.

AOP generující hydroxylový radikál mohou být rozděleny do několika kategorií, mezi které můžeme zařadit chemické AOP, fotochemické AOP, AOP s využitím ultrazvuku a elektrochemické procesy. Tyto kategorie následně obsahují řadu procesů (viz tabulka 2).

Tab. 2: Kategorie jednotlivých AOP (Kurian, 2021)

Chemické AOP	Fentonova oxidace
	„Fenton-like“ reakce
	Mokrá oxidace
	„Perozonace“
	Katalytická ozonizace
	Katalytická mokrá oxidace ve vzduchu
Fotochemické AOP	Fotolýza peroxidu vodíku
	Fotolýza peroxidu vodíku v kombinaci s ozonem
	Fotokatalytické oxidace
	Foto-Fentonova oxidace
AOP s využitím ultrazvuku	Ultrazvuková oxidace
	Ultrazvuková fotooxidace
	Ultrazvuková Fentonova oxidace
Elektrochemické AOP	Elektrooxidační procesy
	Elektro-Fentonova oxidace

S rostoucím počtem studií zabývajících se optimalizací AOP na různé druhy organického znečištění se ukazuje jejich vhodnost pro široké spektrum mikropolutantů s vysokou účinností jejich odstranění při velmi vysoké rychlosti ($10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). Ozonizace a Fentonova oxidace vykazují asi nejlepší potenciál pro zvětšování měřítka. Asi největšími nedostatky zmíněných AOP jsou především cenová náročnost ozonu nebo peroxidu vodíku, případně tvorba kalu při Fentonově oxidaci (Malik et al., 2020). Riaño et al., 2014 se věnovali srovnání procesních nákladů Fentonovy oxidace a ozonizace, které následovaly po biologickém stupni čištění. Ukázalo se, že Fentonova oxidace má o 58 % nižší procesní náklady, než ozonizace (geneze ozonu je energeticky náročná) a zároveň také bylo dosaženo vyšší účinnosti

2.1 Fentonova oxidace

Při Fentonově reakci mezi sebou reagují ionty Fe^{2+} s peroxidem vodíku za vzniku hydroxylových radikálů. U Fentonovy oxidace je důležitý správný poměr peroxidu vodíku a železnatých solí, jehož správné nastavení je klíčem k účinnému odstranění mikropolutantů.

Zvyšování účinnosti lze samozřejmě provádět změnou poměru mezi peroxidem vodíku a železnatou solí, ale jen do určitého bodu, jelikož vysoké koncentrace železnatých iontů budou poté působit jako lapač radikálů a účinnost procesu se bude značně snižovat. Příliš vysoká koncentrace peroxidu vodíku je také nežádoucí, protože mohou probíhat vzájemné reakce mezi hydroxylovým radikálem a peroxidem vodíku za vzniku vody a kyslíku (Trovó et al., 2013). Důležité je také hlídat teplotu procesu, jelikož nežádoucí nárůst reakční teploty způsobí rozklad peroxidu vodíku na vodu a kyslík.

Asi nejzásadnějším problémem Fentonovy oxidace je použití FeSO_4 jako homogenního katalyzátoru, který se po ukončení reakce vysráží v nerozpustné hydroxidy železa ve formě kalu, který musí být následně zlikvidován – může totiž působit jako zdroj sekundárního zdroje znečištění nedoreagovanými mikropolutanty. Z tohoto důvodu je poměrně těžko proveditelná regenerace katalyzátoru (Cao et al., 2009). V rámci odstranění těchto nedostatků byly provedeny studie vedoucí k minimalizaci produkce kalu dvěma postupy – heterogenním procesem (tento proces však nebyl zaměřen na farmaka), nebo regenerací kalu, která se ukázala jako proveditelná, nicméně je nutný další výzkum ohledně zájmových mikropolutantů – látek ze skupiny PPCP (Bolobajev et al., 2014; Domingues et al., 2019). Při Fentonově reakci je důležité pracovat při kyselém pH, aby mohla probíhat efektivní regenerace katalyzátoru, neboť dochází k oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} , přičemž pouze při kyselém pH dochází k efektivní zpětné redukci. Při neutrálním pH dochází k vzniku ve vodě nerozpustných sloučenin a dochází také ke značně snížené účinnosti geneze $\text{OH}^\bullet$ (Pignatello et al., 2006). Velmi zkoumaná je foto-Fentonova modifikace, která umožňuje snížení produkce železitého kalu, protože díky aplikaci UV záření dochází ke zvýšení účinnosti geneze $\text{OH}^\bullet$ (Giri & Golder, 2014).

2.2 Ozonizace

Ozonizace je stále více používanou metodou k odstranění mikropolutantů z odpadních vod a již se vyskytuje v některých komunálních ČOV. Ozon je vyráběn v generátorech ozonu (tichým elektrickým výbojem) z plynů, které obsahují kyslík. Dávkování ozonu musí probíhat s rozvahou a musí být důkladně optimalizováno, jelikož se jedná o silně dráždivý plyn (Kharel et al., 2020). V případě odstraňování mikropolutantů z vod ozonizací je pro dobrou účinnost běžné dávkování ozonu v rozmezí 5 – 15 mg/l (závisí na hodnotě CHSK odpadní vody) a doba kontaktu se pohybuje v rozmezí 15 – 30 minut (Patel et al., 2019).

U ozonizace bylo dokázáno, že přítomnost anorganických kontaminantů značně snižuje její účinnost. Anorganické látky se v tomto případě mohou chovat podobně jako lapače radikálů a ozon s nimi reaguje přednostně. Jedná se zejména o chloridy, sírany nebo uhličitany. Kromě

snížení účinnosti procesu se následně projeví také zvýšená jednotková cena za zpracování (Cheng et al., 2020; Fernandes et al., 2020). Dále je u ozonizace jedním z největších omezení jeho interakce s organickými mikropolutanty ve složitých vodných matricích, neboť příliš velký obsah organického znečištění může vést k neúplným reakcím. Problém může nastat především v případě, kdy se mezi odstraňovanými látkami nachází významné koncentrace lapačů radikálů (tzv. scavengers), které významně snižují účinnost AOP. Je možná jak jejich přítomnost mezi PPCP, tak mohou být zastoupeny v řadách meziproduktů tvořených při oxidačních procesech složitějších PPCP. Při neúplném rozkladu organických mikropolutantů vznikají nové produkty, které mohou vykazovat výrazněji toxičtější vlastnosti než výchozí látky (Gomes et al., 2019; Rekhate & Srivastava, 2020).

Pokud jde o ekonomické aspekty procesu, hlavní nevýhoda je spotřeba energie podílející se na výrobě nezbytných množství ozonu. Proto musí být konkrétní studie provedena za účelem stanovení celkových nákladů při zpracování a zároveň musí být provedena laboratorní optimalizace dávkování ozonu tak, aby spotřeba energie byla co nejnižší a účinnost reakce co nejvyšší (Henriques et al., 2020; Wu & Masten, 2002).

2.3 Další vybrané procesy

Další možností při výběru AOP jsou pokročilé **elektrochemické procesy**, které lze provozovat při okolní teplotě a tlaku. Tyto procesy nevyžadují specializované procesní aparáty a lze je aplikovat i na více znečištěné vody a to včetně zákalu, který brání využití jinak účinných fotochemických/ fotokatalytických procesů. Často také není nutné externí dávkování chemikálií. Elektrochemické procesy lze přizpůsobit různým aplikacím a lze je snadno kombinovat s jinými technologiemi (Garcia-Segura et al., 2018). Elektrochemické procesy mají nicméně relativně vysoké náklady související s elektrodami a spotřebou energie. Kromě toho existují určité obavy z přítomnosti toxických vedlejších produktů v upravované vodě. V případě složitých substituovaných halogenovaných kontaminantů (chlorované nebo bromované sloučeniny, soli) dochází ke genezi chloru a bromu na anodě, čímž může dojít k produkci toxických meziproduktů. Kromě přítomnosti chloridů v odpadních vodách mohou vznikat toxické sloučeniny chlorečnanu a chloristanu (Bergmann et al., 2014; Palo et al., 2014). Ekonomické aspekty elektrochemických technologií sice nejsou příliš pozitivní, nicméně lze dosáhnout jejich určité optimalizace především zajištěním stabilního elektrochemického zdroje nebo snížením nákladů na produkci elektrod (Martínez-Huitle & Panizza, 2018).

Elektrokoagulace je technologie, kde není vyžadováno složité sofistikované zařízení, ale postačí jednoduchá reakční nádoba se dvěma elektrodami, která se snadno obsluhuje a automatizuje. V podstatě se jedná o alternativu ke standardní chemické koagulaci, přičemž

v tomto případě se koagulant dávkuje postupnou spotřebou elektrody, nikoliv externí chemikálií. Oproti běžným koagulačním metodám produkuje tato metoda snížené množství kalu (Fajardo et al., 2017). Elektrokoagulace však také přináší určité nevýhody, mezi které patří např. nutnost občasné výměny obětní elektrody, může docházet k pasivaci povrchu elektrody a zpracovávaná voda musí vykazovat vysokou měrnou vodivost, jinak je spotřeba energie neúnosně vysoká (Syam Babu et al., 2020).

U fotokatalytických procesů se dá hovořit o slibné technologii s potenciálně levným zdrojem záření, nicméně pouze v případě využití slunečního záření. To má dostatečnou intenzitu a stálost jen v některých částech světa, takže převažuje využití umělých zdrojů záření, jejichž provoz může být finančně velmi náročný. Dále je potřeba, aby zpracovávaná voda nevykazovala příliš velký zákal, neboť v kalných vodách dochází k velkým optickým ztrátám. Záření by v těchto případech vůbec nemuselo dosáhnout povrchu katalyzátoru a proces by tak byl zcela neúčinný. Proto je třeba zpracovávanou vodu ještě předčistit např. filtrací nebo ředěním tak, aby se záření dostalo až ke katalyzátoru a mohlo dojít ke genezi reaktivních částic, díky kterým probíhají oxidační reakce (např. hydroxylový radikál nebo singletový kyslík). Tím by ale mohlo dojít k výraznému nárůstu procesních nákladů a následně k neekonomičnosti procesu.

3 Adsorpční metody – adsorpce na aktivní uhlí

Aktivní uhlí (AU) může z vody adsorbovat široké spektrum organických látek. Látka, která má být z vody odstraněna, se uvede do styku s aktivním uhlím, aby došlo k difundaci do vnitřní sféry pórů. Tento postup, při kterém se molekuly zachytávají z kapalně nebo plynné fáze na pevném povrchu, se nazývá adsorpce. Aktivní uhlí je obzvláště dobrý adsorbent, jelikož má velmi vysoký poměr povrchu ke svému objemu a je schopno z vody účinně odstranit mnoho organických sloučenin, jako jsou PPCP (Sotelo et al., 2012). AU má pórovitou strukturu a velký vnitřní povrch (400 až 1500 m²·g⁻¹).

AU jako nepolární adsorbent sorbuje především nepolární organické sloučeniny a neelektrolyty. Ukázalo se však, že ve styku s vodou nabývá jeho povrch za určitých okolností polárního charakteru. Adsorpce na aktivní uhlí dosahuje poměrně vysoké účinnosti, i nad 90 % (Pitter, 1999; Novák et al., 2001; Kovalova et al., 2013).

Aktivní uhlí se pro adsorpci léčiv a jiných látek ze skupiny PPCP z vody používá ve dvou variantách: práškové AU (PAU/PAC – Powdered Activated Carbon) a granulované AU (GAU/GAC – Granulated Activated Carbon). Některé studie naznačují, že PAU má větší absorpční kapacitu než GAU, což je dáno větším povrchem PAU vzhledem k jeho menším

frakcím (Snyder et al., 2007). Výsledky srovnání účinnosti PAU toho samého typu jako GAU při pilotním projektu ukázaly signifikantně účinnější odstraňování organických mikropolutantů při použití práškového aktivního uhlí, a to již při nižších dávkách (Meinel et al., 2015).

Adsorpce na aktivní uhlí, ať už granulované, nebo práškové, je jednou z nejslibnějších možností s ohledem na efektivitu odstranění PPCP v porovnání s náklady (Ruhl et al., 2015). Parametr, který negativně ovlivňuje účinnost adsorpce PPCP na aktivní uhlí (a také životnost AU) je obsah nerozpuštěných látek ve filtrované vodě. Snížení nerozpuštěných látek je možné docílit například membránovými procesy nebo koagulací (Altman et al., 2015).

3.1 Charakteristika a výroba AU

Aktivované uhlí může pocházet z široké škály surovin, například z černého nebo hnědého uhlí, dřeva, skořápek kokosu nebo z pilin. Typ aktivního uhlí má významný vliv na odstranění PPCP z vody (Freihardt et al., 2017). Vlastnosti povrchu aktivního uhlí určuje druh suroviny, složení aktivační atmosféry, doba a teplota aktivačního procesu (Pitter, 1999). AU vyrobená z černého uhlí jsou mnohem vhodnější pro aplikace k úpravě vody (mají vhodné složení pórů). Základem výroby AU jsou dva, na sebe navazující procesy - karbonizace a aktivace. Vybrané suroviny se zpracovávají při teplotách 200–300 °C (bez přístupu kyslíku), aby se odstranily přirozeně těkavé složky a zbývající vlhkost (sorbents.cz). Při karbonizaci se uvolněné atomy uhlíku uskupí do uspořádané struktury. Následně proběhne aktivace (vytvoření velkého vnitřního povrchu), což je reakce karbonizovaného produktu s aktivační látkou (vodní parou, oxidem uhličitým), při teplotách 900–1000 °C. Takto vyrobený produkt – aktivní uhlí má množství rozdílně velkých pórů a jeho vzhled pod rastrovacím mikroskopem připomíná porézní houbu (sorbents.cz).

Velikost pórů má značný vliv na proces adsorpce PPCP. Póry v aktivním uhlí dělíme podle efektivního poloměru do tří skupin (sorbents.cz):

- mikropóry s poloměrem menším než 1 nm (někdy udáváno 2 nm),
- mezopóry s poloměrem 1–25 nm (někdy udáváno až 50 nm),
- makropóry s poloměrem větším než 25 nm (někdy udáváno nad 50 nm).

Více než 95 % celkové plochy specifického povrchu připadá na mikropóry, asi 5 % na mezopóry a pouze desetiny procenta na makropóry. Pro vlastní adsorpci jsou v důsledku své plochy nejvýznamnější mikropóry. Mezopóry a makropóry slouží jako transportní póry pro difúzi molekul PPCP k mikropórům (Kopecký, 2003).

Po vyčerpání sorpčních vlastností je aktivní uhlí nutno vyměnit za nové nebo jej reaktivovat. Reaktivací (Kopecký, 2003; Pinker, 1997) neboli regenerací se rozumí odběr vyčerpaného AU

z filtrů, jeho transport do reaktivačního závodu, vlastní reaktivace prováděná zahříváním na různé teploty, doplnění úbytku aktivního uhlí při reaktivaci novým aktivním uhlím, zpáteční transport a naplnění do filtrů. Vlastní reaktivace zahrnuje 4 stupně: sušení; desorpci těkavých organických sloučenin při teplotách do 250 °C; pyrolýzu a karbonizaci netěkavých organických sloučenin při teplotách do 750 °C a aktivaci při cca 800 °C. Sorpční vlastnosti reaktivovaného aktivního uhlí jsou prakticky stejné jako u nového. Cena reaktivace je zpravidla výrazně nižší než pořízení nového aktivního uhlí.

V úpravě vody se často používá aglomerované granulované aktivní uhlí (Kopecký – online; Korabík et Kopecký 2008). Aglomerovaná AU se na rozdíl od těch přímo aktivovaných vyrábí speciálním postupem, kdy se k jemně namletým částicím AU přidá pojivo a tím se dodatečně vytvoří transportní póry. Výhodou těchto aglomerovaných typů AU je, že zrna jsou zcela aktivována, nezůstává tvrdé neaktivované jádro. AU se rychleji smáčí a obsahuje výrazně méně plovoucích částic. To v důsledku přináší menší ztráty při praní, vyšší účinnost nového i reaktivovaného aktivního uhlí.

Výrobci aktivního uhlí většinou poskytují tyto údaje (Kopecký, 2003; Duy Le Duc, 2008; sorbents.cz):

- **Velikost částic** (mesh size) – důležitá je garance distribuce velikosti částic aktivního uhlí pro správný návrh provozních průtoků vzhledem k tlakové ztrátě a doby kontaktu upravované vody s aktivním uhlím a pracích rychlostí.
- **Koeficient stejnoměrnosti** (uniformity coefficient) – je indikátorem distribuce velikosti částic aktivního uhlí. Čím je hodnota menší, tím je rozdíl velikosti největších a nejmenších částic menší. Tento parametr má význam pro konverzi pískových filtrů, tj. náhradu filtračních písků aktivním uhlím.
- **Hustota** (density) – používá se: sypná naplněná hmotnost (filling density) – tj. volně nasypané aktivní uhlí do nádoby; setřesená sypná hmotnost (apparent density) – tj. hmotnost aktivního uhlí v nádobě po vibračním setřesením; bed density, která se používá pro přepočet objemu a hmotnosti aktivního uhlí; další typy hustot jsou „particle density“, „bulk density“, „real density“. Rozdíl mezi běžně udávanou sypnou hmotností a hustotou „bed density“ je cca 15 % pro aktivní uhlí vyrobená z černého uhlí.
- **Celkový povrch** (total surface area, BET) – udává se v $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Tento parametr má význam hlavně v plynné fázi, pro úpravu vod má omezenou vypovídající hodnotu, protože nepopisuje obsah mikropórů a transportních pórů v aktivním uhlí.

- **Jódové číslo** (iodine number) – tento parametr indikuje celkovou porozitu, ale zcela nevypovídá o sorpčních vlastnostech aktivního uhlí.
- **Dechlorační půlhodnota** (chlorine half length) – je výška sloupce aktivního uhlí v cm, na kterém se sníží koncentrace chlórů ve vodě na 50 %. Čím nižší je dechlorační půlhodnota, tím je aktivní uhlí účinnější a má delší životnost pro odstraňování oxidačních látek. Vyjadřuje účinnost a životnost aktivního uhlí při odstraňování silných oxidačních látek typu ozón, chlórdioxid nebo chlór. Princip odstraňování oxidačních látek je ale odlišný od odstraňování (adsorpce) organických polutantů.
- **Otěr** (abrasion) – je indikátorem mechanické pevnosti granulovaného aktivního uhlí v kapalně fázi s ohledem na zmenšení průměru. K otěru dochází při plnění do filtrů, praní a reaktivaci.
- **Tvrдост** (hardness) - udává, kolik aktivního uhlí zůstane na příslušném síti po analýze velikosti částic. Tento parametr je vhodný pro aplikace v plynné fázi, nikoliv v kapalně, protože vyjadřuje mechanickou pevnost jednoho rozměru granule aktivního uhlí a ne zmenšení průměru. Parametry „otěr“ a „tvrдост“ nelze zaměňovat, protože v číselných hodnotách je velký rozdíl.
- **Obsah popela** (ash content) – má význam pro speciální aplikace, např. čištění parních kondenzátů, kde je důležitá vodivost. V těchto případech se obsah popela snižuje promytím aktivního uhlí kyselinou nebo louhem.
- **Obsah vody při balení** (moisture as packed) – tento parametr má obchodní význam, protože udává, kolik zákazník platí za vodu a kolik za uhlí.

Tyto parametry, které jsou běžně poskytovány výrobcí, téměř nic nevypovídají o tom, jak se dané aktivní uhlí bude chovat v reálných podmínkách a jak se na něho PPCP budou vázat (Dobiáš et Dolejš, 2018). Jako jediný ukazatel, který vykazoval největší míru korelace s adsorpcí organických mikropolutantů z odpadní vody, je hustota. Všechny ostatní hodnoty dalších charakteristik, jako je jódové číslo a celkový povrch (BET) se nepotvrdily jako vhodná klíčová vodítka pro výběr AU. Aktivní uhlí s nejnižší hustotou vykazovalo nejlepší adsorpci (větší porosita vhodnější pro eliminaci mikropolutantů z odpadních vod, kde dochází k silné konkurenci při adsorpci) (Benstoem et Pinnekamp, 2017).

3.2 Mechanismy adsorpce

Závěry prací, které se zabývaly objasněním mechanismu adsorpce látek na molekulární úrovni, poukazují na to, že adsorpce organických látek z vodných roztoků na aktivní uhlí je komplexní souhrou mezi elektrostatickými a neelektrostatickými molekulovými interakcemi

(Salih et al., 2013; Moreno-Castilla, 2004). Oba typy interakcí závisí na chemických a fyzikálních vlastnostech jednotlivých látek ze skupiny PPCP a aktivního uhlí (Moreno-Castilla, 2004). Při adsorpci se uplatňují různé typy chemických vazeb (Sotelo et al., 2012).

Adsorpce PPCP závisí především na jejich fyzikálně-chemických vlastnostech (Luo et al., 2014). Adsorpci ovlivňuje molekulová hmotnost sloučenin (Karanfil et Dastgheib, 2004) i geometrie molekul (Salih et al., 2013). AU má tendenci adsorbovat především hydrofobní organické sloučeniny; hydrofobicita je často charakterizována jako logaritmus rozdělovacího koeficientu oktanol-voda = K_{ow} (Kim et al., 2007). Jednotlivé PPCP si v adsorpci na aktivní uhlí navzájem konkurují (Zietzschmann, 2014). Znečištění vody různorodou skupinou organických látek může vést k zablokování pórů, které závisí na velikosti částic (především mikropórů) (Redding et Cannon, 2014).

Velikost pórů, jejich rozložení a chemické povrchové vlastnosti AU jsou dalšími důležitými vlastnostmi ovlivňujícími odstraňování PPCP z vody (Meinel et al., 2015). K co nejúčinnější adsorpci PPCP jsou důležité jak mikropóry, tak mezopóry. Vyšší pórovitost již v dřívějších studiích prokázala zlepšení adsorpční schopnosti GAU. Vyváženost pórovitosti granulovaného aktivního uhlí má význam i v prodloužení jeho životnosti (Redding et Cannon, 2014).

Účinek adsorpce dále ovlivňují i pH a přítomnost jiných prvků či látek ve vodné matrici (Westerhoff et Benn, 2008). Přítomnost molekul větších velikostí (některé organické látky) může mít negativní vliv na zablokování pórů aktivního uhlí (Salih et al., 2013). Hodnota pH ovlivňuje účinnost chemických vazeb. Například vodíková vazba je výhodná při pH nižším než 7,6 (bod nulového náboje aktivního uhlí), kdy má povrch aktivního uhlí kladný náboj (Sotelo et al., 2012).

Míru adsorpce látek na AU ovlivňují i jednotlivé provozní parametry, jako například průtok nebo doba kontaktu (EBCT). Pravděpodobná doba průniku a vyplavení látky přes vrstvu aktivního uhlí se snižuje menší výškou filtru AU a s vyšší počáteční koncentrací látky (Sotelo et al., 2012).

Důležitými parametry jsou doba kontaktu a lineární rychlost proudění upravované vody (Kopecký – online). Tyto parametry charakterizují rovnice (1) a (2).

(1) Kontaktní doba [min] = $\text{objem AU [m}^3\text{]} \cdot 60 / \text{průtok [m}^3\text{·h}^{-1}\text{]}$

(2) Lineární rychlost [m·h⁻¹] = $\text{průtok [m}^3\text{·h}^{-1}\text{]} / \text{průřez [m}^2\text{]}$

Z rovnice (1) lze při známém průtoku a odhadu vhodné doby kontaktu spočítat objem aktivního uhlí.

Vlivy ovlivňující adsorpci na AU můžeme shrnout do třech základních skupin, které jsou na sobě závislé a navzájem se ovlivňují (Kólová et al., 2020):

- Vliv PPCP – konkrétní látky, jejich fyzikálně-chemické vlastnosti
- Vliv daného typu AU – především materiál, ze kterého je vyrobeno, velikost pórů
- Vliv návrhu testu a parametrů – jako je množství náplně ve filtru, průtok, doba kontaktu

3.3 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky (CNT) jsou zde uvedeny jako zajímavá alternativa k aktivnímu uhlí. Od svého objevu v roce 1991, prokázaly CNT zajímavé mechanické, elektrické, tepelné a chemické vlastnosti a našly široké uplatnění v technologických i lékařských oborech. Ve studiích je uváděno, že širší uplatnění CNT je zajímavou volbou, kterou ovšem brzdí dosavadní vysoká cena tohoto uhlíkatého materiálu, která je ještě vyšší než u aktivního uhlí (Apul et Karanfil, 2015; Jung et al., 2015).

Uhlíkové nanotrubičky (CNT) jsou uhlíkaté materiály, které se skládají z grafenu. Grafen je tenká, dvourozměrná forma atomů uhlíku, která je uspořádaná v hexagonální mřížce. Jedná se o jednoatomární vrstvu sp^2 vázaných atomů uhlíku. Grafen je také základní stavební jednotkou grafitu (Mogera et Kulkarni, 2020). Souběžně s grafenem mají i uhlíkové nanotrubičky vynikající vlastnosti, díky nimž se stávají kandidátem na aplikace v mnoha vědních oborech. Jejich silná adsorpční afinita k široké škále organických sloučenin spolu s velkým adsorpčním povrchem je předurčuje k využití jako vhodného sorpčního materiálu k odstranění organických mikropolutantů z vody (Valcárcel et al., 2008; Wang et Wang, 2016). Rozdíl mezi AU a CNT je dán především vlastní strukturou materiálu. Aktivní uhlí se skládá z jednotlivých částic, které obsahují velké množství pórů, díky nimž má vysoký poměr povrchu ke svému objemu (Sotelo et al., 2012). Oproti tomu CNT se skládá z 2D vrstvy (nebo vrstev) hexagonálně uspořádaného uhlíku, která je stočena do formy mikroskopických trubic a má odlišné fyzikální vlastnosti.

Posouzení, zda dosahuje vyšší účinnosti odstranění kontaminantů z vody AU nebo CNT je velmi obtížné. V literatuře nejsou jednoznačné závěry, které by mluvily v převládající prospěch AU nebo CNT. Apul a Karanfil (2015) ve své přehledové studii uvádí, že v několika studiích výsledky naznačují, že CNT vykazují vyšší nebo srovnatelnou adsorpční kapacitu než aktivní uhlí (Apul et Karanfil, 2015; Lu et al., 2006), zatímco v některých studiích byla publikována opačná zjištění např. (Lu et al., 2006). Rozdílnost výsledků poukazuje na složitost problému adsorpce a potřebu nadále provádět výzkum v této oblasti.

4 Kombinace metod

Pro dosažení účinnějšího odstranění PPCP či produktů jejich rozkladu z vod je vhodná kombinace dvou či více procesů. Nadějně se jeví kombinace AOP procesů a adsorpce na GAU. Studie zabývající se kombinací těchto procesů pro odstranění léčiv z vod jsou shrnuty v práci Mansouri et al. (2021).

Kromě studií zabývajících se odstraňováním léčiv kombinací AOP procesů a adsorpce v laboratorním měřítku byly publikovány také práce v měřítku pilotním. Mezi ně patří studie Mojiri et al. (2019), která se zabývala odstraněním paracetamolu a amoxicilinu kombinací ozonizace a adsorpce na chitosan/bentonitové lože. Kombinací těchto dvou metod došlo k úplnému odstranění léčiv z vody. Kombinaci adsorpce na GAU, jílové micelární filtrace a solárních AOP procesů pro terciální dočištění vody vytékající z komunální ČOV zkoumali Brienza et al. (2019). Jako oxidační činidlo byl využit peroxymonosulfát. Sledována byla koncentrace 13 léčiv a také bakteriální znečištění. Filtrací přes GAU bylo odstraněno 10-97 % znečištění (liší se podle typu sledované látky), následnou jílovou filtrací došlo k poklesu koncentrací na výsledných 26-100 % a posledním stupněm dočištění přes AOP reaktor bylo dosaženo redukce 100 % u 9 ze 13 sledovaných látek. Další tři látky (sulfamethazin, kofein, diklofenak) byly odstraněny s účinností >88, 93 a 96 %. Pouze u tamoxifenu byla účinnost relativně nízká a nepřesáhla 38 %. Je tedy zřejmé, že celkově došlo k podstatné redukci téměř všech sledovaných mikropolutantů.

Opačné uspořádání oxidačních procesů a adsorpce, kdy byl na výstup z ČOV jako první zařazen oxidační stupeň následovaný filtrací přes aktivní uhlí, zvolili autoři německé pilotní studie (Knopp et al., 2016). Ve studii bylo sledováno 30 mikropolutantů, mezi nimiž bylo také 16 léčiv a jejich metabolitů. Ozonizací byla v tomto případě odstraněna většina sledovaných látek (plně odstraněno bylo 10 léčiv). Zbylé mikropolutanty byly odstraněny filtrací přes GAU, s výjimkou gabapentinu, u kterého byla celková účinnost odstranění po průchodu AOP i GAU 86 %. Výhodou tohoto uspořádání je záchyt rozkladných produktů případně vznikajících při ozonizaci na GAU.

Adsorpce či ozonizace se používá také jako další stupeň po membránovém čištění. Při úpravě odpadních vod ze zdravotnických zařízení byl využit ultrafiltrační membránový bioreaktor (UF-MBR), za kterým byla zařazena adsorpce na granulované aktivní uhlí, ozonizační jednotka, nebo UV/H₂O₂ proces (Mousel et al. 2021). Hodnotilo se odstranění 17 farmaceutických látek a jejich metabolitů (např. analgetika, antibiotika, antikonvulziva). Všechny tři kombinace UF-MBR s následným ošetřením GAU, O₃, nebo UV/H₂O₂ jsou vhodné pro snížení obsahu

organických mikropolutantů (účinnost odstranění přes 80 %), nicméně UV/H₂O₂ proces má významně vyšší energetickou náročnost.

(Ben et al., 2009; Qian et al., 2020). Mir-Tutusaus et al. (2021) se zabývali možnostmi spojení UV/H₂O₂ procesu s biologickou úpravou odpadní vody pomocí aktivovaného kalu nebo prostřednictvím hub *Trametes versicolor*. V odpadní vodě detekovali 22 léčiv, která byla účinně odstraněna (93-95 %) biologickou úpravou (aktivovaný kal nebo houby) a následným UV/H₂O₂ ošetřením. Podobných výsledků (94 %) bylo dosaženo při zařazení UV/H₂O₂ procesu před čištění pomocí hub. Kombinace UV/H₂O₂ procesu následovaná úpravou pomocí aktivovaného kalu odstranila léčiva jen z 83 %, nicméně se jednalo o jediné ošetření, které současně snížilo toxicitu upravené vody.

Alternativou pak může být také kombinace AOP, jako je zařazení zdroje záření pro zvýšení účinnosti ozonizace a Fentonovy oxidace, protože dojde k vyšší účinnosti geneze •OH. Několik studií v pilotním měřítku ukázalo, že začlenění zdroje záření vede k celkovému zvýšení účinnosti procesu. Zde platí přímá úměra – čím levnější je zdroj záření na provoz z hlediska spotřeby energie, tím nižší jsou provozní náklady (ve státech bohatých na sluneční záření je samozřejmě nejlevnější využít sluneční záření) (Michael et al., 2013; Roccamante et al., 2020; Solís et al., 2019).

Solární foto-Fenton a fotolytická ozonizace jsou pak možnostmi, jak snížit celkové náklady, protože různé studie v pilotním a dalším měřítku již ukazují zlepšení degradace několika mikropolutantů a organických látek, snížení potřebného množství reaktantů a použití přirozeného a levnějšího zdroje záření.

UV záření dokáže samo o sobě narušit strukturu některých organických mikropolutantů a tím usnadnit jejich následnou oxidační reakci. Na druhou stranu ale zařazení zdroje UV záření zvýší procesní náklady. Částečným řešením je modifikace zaměřená na využití slunečního záření, nicméně toto lze provádět jen ve vhodných zeměpisných šířkách. Taková modifikace pak vyžaduje konstrukci speciálních reaktorů pro využití slunečního záření.

Další informace o provedených studiích z oblasti AOP, adsorpce nebo jejich kombinace jsou uvedeny v kapitole 7 Případové studie.

5 Odstraňování analgetik a antibiotik z vod pomocí AOP a adsorpcí

Výzkum v oblasti odstraňování PPCP z vod je často cílen na dvě nejpočetnější skupiny léčiv, kterými jsou analgetika a antibiotika. U obou skupin léčiv se studuje jak odstraňování adsorpcí, tak pokročilými oxidačními metodami, či jejich kombinací.

5.1 Analgetika

Analgetika jsou, díky jejich velmi častému využívání, detekována v odpadních vodách poměrně často. Tyto látky se běžně používají na tlumení bolesti, a navíc často nejsou na lékařský předpis (Coimbra et al., 2018). Mezi nejběžněji používaná analgetika patří paracetamol, diklofenak a ibuprofen.

V posledních letech bylo publikováno množství prací zabývajících se různými materiály pro adsorpci analgetik z vod. Dosažené adsorpční kapacity se pohybovaly v rozmezí 0,136-1 108 mg/g pro paracetamol (Iqwegbe et al., 2021), 0,091-1 033 mg/g pro diklofenak (Ighalo a Adeniyi, 2020) a 0,0496-496,1 mg/g pro ibuprofen (Oba et al., 2021). Nejvyšší adsorpční kapacita pro paracetamol byla zaznamenána u kompozitu na bázi ZnAl/biocharu (Moreno-Pérez et al., 2021), pro diklofenak u aktivního uhlí (Moral-Rodríguez et al., 2019) a pro ibuprofen u uhlíkových nanotrubiček (Cho et al., 2011). Jako další kvalitní sorbenty se jeví např. aktivní uhlí nebo oxidovaný/redukovaný oxid grafenu. Co se týče mechanismu adsorpce paracetamolu, prakticky všichni autoři se shodují, že mezi paracetamolem a adsorbentem dochází ke vzniku π - π interakcí. Mezi další mechanismy, uvedené v předešlých publikacích, patří např. hydrofobní interakce, vodíkové můstky, zaplňování pórů nebo elektrostatické interakce (Iqwegbe et al., 2021). U ibuprofenu byly nejčastějšími mechanismy adsorpce elektrostatické interakce, hydrofobní interakce a vodíkové vazby (Oba et al., 2021).

Mezi pokročilými oxidačními procesy byly u paracetamolu nejčastěji studovány kombinace využití UV záření a peroxidu vodíku, ozonizace, fotokatalytická oxidace pomocí UV a TiO_2 nebo Fentonovy reakce. Interakcí paracetamolu s $\text{OH}^\cdot$ radikály dochází k tvorbě dikarboxylových kyselin a karboxylátů. V případě fotokatalýzy byl předložen alternativní mechanismus deacylace za vzniku nitrofenolu. Z hlediska podílu mineralizace byla nejméně efektivní metodou ozonizace, nejlepší alternativou se naopak zdá být kombinace různých procesů, např. $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{UVA}$ systém (Leyva et al., 2018). Při odstraňování ibuprofenu pomocí pokročilých oxidačních procesů dochází k hydroxylačním, demethylačním a

dekarboxylačním reakcím následkem reakce s $\text{OH}\cdot$ radikály. Otevření benzenového jádra vede k tvorbě směsi karboxylových kyselin (Brillas, 2021).

Degradaci klofibrové kyseliny, ibuprofenu a diklofenaku se zabývali Zwiener a Frimmel (2000). Porovnali účinky samotné ozonizace a kombinace ozon/peroxid vodíku. Kombinace $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ zlepšila účinnost degradace všech sledovaných léčiv. Při koncentraci 5,0 mg/l ozonu a 1,8 mg/l peroxidu vodíku bylo dosaženo více než 98 % mineralizace.

5.2 Antibiotika

Antibiotika rovněž patří mezi časté mikropolutanty v odpadních vodách. Tato léčiva se využívají k léčbě bakteriálních infekcí a dělí se do několika skupin.

Rovněž u antibiotik lze nalézt mnoho studií zabývajících se jejich odstraňováním adsorpcí (Ahmed, 2017). Například pro adsorpci na aktivní uhlí připravené z různých prekurzorů byly dosaženy hodnoty 1,98-1340,8 mg/g pro tetracykliny, 125-638,66 mg/g pro chinolony a 2,69-570,4 mg/g pro peniciliny. Perspektivním se jeví i využití vrstvených dvojité hydroxidů - 4319 mg/g pro adsorpci sulfamethoxolu nebo 1118,12 mg/g pro tetracyklin nebo nanomateriálů - 240,91 mg/g pro tetracyklin, 224 mg/g pro ciprofloxacin (Eniola et al., 2019). Primárním adsorpčním mechanismem mezi molekulou antibiotika a aktivním uhlím jsou elektrostatické interakce mezi opačnými náboji. Dále byly pozorovány hydrofobní interakce nebo π - π disperzní síly. U adsorpce uhlíkovými nanotrubičkami hrají významnou roli interakce na molekulární úrovni (Xiang et al., 2019). Taktéž antibiotika lze úspěšně degradovat pomocí pokročilých oxidačních procesů. U Fentonových procesů byla zjištěna účinnost degradace v rozmezí 80-100 %, u ozonizace cca 70-100 %, u fotokatalytické oxidace 68-100 %, u elektrochemické oxidace 96-100 %, osvědčilo se i využití ionizujícího záření (Wang a Zhuan, 2020).

6 Případové studie

Následuje rozsáhlá část, která přibližuje laboratorní či pilotní studie vzniklé v uplynulých letech na téma odstraňování PPCP z vody. Pro lepší přehlednost jsou studie rozděleny do tematických celků, podle použité technologie.

6.1 Pokročilé oxidační procesy

- **Foto-Fentonova oxidace k eliminaci CAP- Trovó et al., 2013**

V této studii byla testována foto-Fentonova oxidace při úpravě vodného roztoku kontaminovaného chloramfenikolem (CAP). Výsledky naznačují, že koncentrace H_2O_2 a

koncentrace Fe^{2+} ovlivňují účinnost degradace tohoto antibiotika. Nejlepší účinnosti v laboratorním měřítku bylo dosaženo, když byla koncentrace H_2O_2 rovna 400 mg/L, zatímco bylo pozorováno pouze malé zlepšení, když se koncentrace H_2O_2 zvýšila ze 400 na 500 mg/L. V pilotním foto-Fentonově procesu bylo potřeba 750 mg/L, pravděpodobně v důsledku tepelného rozkladu H_2O_2 . Koncentrace Fe^{2+} pozitivně ovlivňuje rychlost odstraňování CAP a CHSK. Významné zvýšení bylo pozorováno mezi 5 a 10 mg/L, zůstává konstantní od 10 do 15 mg/L. Na druhou stranu způsob přidavku H_2O_2 (jednorázové nebo vícenásobné přidání) neovlivnil rychlost odstranění CAP. Výsledky naznačují, že degradace CAP foto-Fentonovým procesem lze provádět ve velkém měřítku, přičemž vznikají vedlejší produkty s nižší toxicitou. Využití slunečního záření bylo možné při úpravě vod obsahujících tento druh znečišťujících látek, což je výhodné z hlediska úspory energetických nákladů procesu.

- **Heterogenní Fentonova reakce - Chi et al., 2013**

Voda znečištěná sloučeninami s endokrinní aktivitou (EDC), farmaceutickými residui a produkty osobní péče (PPCPs) byly testovány heterogenním Fentonovým procesem v kontinuálně míchaném tankovém reaktoru obsahující modifikovaný polyakrylonitrilový (PAN) katalyzátor a externě dávkovaný peroxid vodíku. Byla sledována účinnost odstranění v pilotním měřítku, přičemž voda byla nejprve zpracována v konvenční čistírně odpadních vod, kde k odstranění sledovaných látek nedošlo.

Reakční systém pracoval velmi dobře při okolní teplotě a při přirozeném pH odpadní vody. Vysoká hladina přírodních i syntetických hormonů (EDC) a PPCP byla nalezena v odpadních vodách po biologickém čištění odpadních vod. Navazovala technologie na bázi heterogenní Fentonovy reakce s modifikovaným katalyzátorem PAN/ H_2O_2 rozložil >90 % EDC a >40 % PPCP za použití 200 mg/L H_2O_2 při době zdržení 3 hodiny. Estrogenní potence EE2-EQ byla snížena o 82,77 %, 91,36 % a 96,13 % ze tří různých čistíren odpadních vod. BSK byla zcela odstraněna (pod detekčními limity); Bylo dosaženo 30 % – 40 % mineralizace a došlo také ke snížení zákalu o více než 68 %. Došlo k méně než 4% ztrátě obsahu železa na katalyzátoru během doby studie, což naznačuje zanedbatelné vyluhování katalyzátoru.

- **Foto-Fentonova reakce k eliminaci PPCP - Kowalska et al., 2021**

Cílem této studie bylo posoudit účinnost odstraňování vybraných PPCP (acetaminofen, diklofenak, karbamazepin, kofein, sulfamethoxazol, trimethoprim) z vod foto-Fentonovým procesem s využitím slunečního záření. Byly nejprve provedeny laboratorní testy (měřítko 1–4 l). Poté byly vyhodnoceny nejlepší podmínky s použitím přirozeného slunečního záření v pilotním solárním fotoreaktoru (90 l), který pracuje s reálnými komunálními odpadními vodami. V laboratorním měřítku byl nejúčinněji degradován diklofenak a ukázalo se, že délka optické dráhy neovlivnila rychlost degradace v celém ozařovaném objemu, čímž může dojít ke

zvýšení kapacity, aniž by došlo ke snížení fotochemické účinnosti. Při optimalizovaných podmínkách (poměr Fe:EDDS = 1:1, koncentrace Fe 0,054 mM) bylo dosaženo účinnosti odstranění všech sledovaných mikropolutantů až 97 % a to jak v laboratorním, tak v pilotním měřítku. Foto Fentonova reakce tak poskytuje poměrně jednoduchý a účinný reakční systém, který umožňuje předpovídat účinnost i ve zvětšeném měřítku.

- **Fentonova reakce k eliminaci antibiotik - Ben et al., 2009**

Tato práce zkoumala degradaci šesti vybraných antibiotik, včetně pěti sulfonamidů a jednoho makrolidového antibiotika Fentonovou reakcí v odpadní vodě z chovu prasat předčištěné sekvenčním dávkovým reaktorem (SBR). Režim dávkování Fentonova činidla byl optimalizován pro dosažení účinného odstranění antibiotik s ohledem na optimalizaci provozních nákladů. Dále byly optimalizovány procesní parametry jako vliv počátečního pH, chemická spotřeba kyslíku (CHSK) a vliv množství obsažených nerozpuštěných látek (SS). Výsledky naznačují, že optimální podmínky pro Fentonovo činidlo s ohledem na praktickou aplikaci byly následující: molární poměr dávkování 1,5:1 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, počáteční pH 5,0. Za optimálních podmínek Fentonova reakce byla schopna účinně degradovat všechny sledované kontaminanty a v rámci optimalizovaných podmínek byl zajištěn stabilní výkon vůči proměnlivému složení vstupní kontaminace v rozmezí CHSK (0–419 mg/l) a SS (0–250 mg/l). Fentonovo činidlo bylo účinné v odstranění celkového organického uhlíku (TOC), těžkých kovů (As, Cu a Pb) a celkového fosforu (TP). Dále také bylo účinné v inaktivaci bakteriální kontaminace a snížení celkové toxicity testovaných vod. Tato práce ukazuje, že kombinace SBR s následným zařazením Fentonova činidla by mohla poskytnout komplexní čištění odpadních vod obsahující antibiotickou kontaminaci.

- **Použití UV/ H_2O_2 pro eliminaci PPCP - Miklos et al., 2018**

Tato studie zkoumala odstranění 15 stopových koncentrací farmaceutických residuů, které se vyskytují ve výtoku z komunální čistírny odpadních vod pokročilou oxidací pomocí UV/ H_2O_2 v pilotním měřítku. Kinetika reakcí byla porovnávána s laboratorními experimenty a nebyly zjištěny významné rozdíly v rychlosti degradace sledovaných kontaminantů. Reaktor byl provozován kontinuálně při konstantním zářivém toku 800 mJ/cm² a dávce H_2O_2 10 mg/l. Sledovala se stabilita účinnosti odstranění jednotlivých kontaminantů.

Průměrný pozorovaný úbytek pro fotocitlivé kontaminanty ($k_{UV} > 10^{-3}$ cm²/mJ; jako diklofenak, iopromid a sulfamethoxazol), středně citlivé na světlo ($10^{-4} < k_{UV} < 10^{-3}$ cm²/mJ; jako climbazol, tramadol, sotalol, citalopram, benzotriazol, venlafaxin a metoprolol) a nejvíce fotorezistentní ($k_{UV} < 10^{-4}$ cm²/mJ; jako primidon, karbamazepin a gabapentin) byl 90 %, 49 % a 37 %. Špatně reaktivní sloučenina tris(2-chloroethyl) fosfát (TCEP) nebyl během pilotních

experimentů významně eliminován. Největším problémem pilotních experimentů byl proměnlivý obsah dusitanů a dusičnanů ve vodách, což částečně blokovalo využití hydroxylových radikálů k degradačním reakcím – tyto jevy je nutno modelovat pro přesnější představu o průběhu reakcí v reálných vzorcích a tím tak nastavit vhodné reakční podmínky.

- **Použití UV/H₂O₂ a UV/PDS pro eliminaci PPCP - Nihemaiti et al., 2018**

V této studii byla sledována degradace 12 stopových koncentrací farmaceutických residuů během procesů UV/H₂O₂ a UV/peroxydisulfát (PDS). Experimenty byly prováděny v pufované čisté vodě a odpadních vodách se spikovanými kontaminanty. Sloučeniny bohaté na elektrony, jako je diklofenak, venlafaxin a metoprolol, byly eliminovány rychleji v systému UV/PDS, zatímco UV/H₂O₂ byl účinnější při degradaci sloučenin s nižší reaktivitou vůči sulfátovému radikálu. Byl zde sledován také vliv vodní matrice, kdy zvýšený obsah dusitanů a přirozené vodní matrice ve formě fulvinových a huminových fluoroforů snižoval celkovou účinnost procesu. Navíc tato matrice vykazovala vyšší rezistenci vůči UV/H₂O₂ ve srovnání s UV/PDS.

- **Fotochemická oxidace UVC/ H₂O₂; UVC/S₂O₈ - Sánchez-Montes et al. 2020**

Sánchez-Montes et al. (2020) zkoumali v pilotním měřítku odstranění šesti léčiv (paracetamol, kofein, karbamazepin, trimethoprim, sulfamethoxazol a diklofenak) oxidací při aplikaci UVC/H₂O₂ a UVC/S₂O₈. Výsledky experimentů prokázaly možnost odstranění léčiv v modelové odpadní vodě za dobu kratší než 10 minut (účinnost >80 %) se současným baktericidním účinkem.

- **Ozonizace pro eliminaci vybraných hormonů - Pešoutová et al. 2014**

Ozonizaci se věnovala Pešoutová et al. (2014), která publikovala studii zaměřenou na odstraňování hormonů ze skupiny endokrinních disruptorů ve vodě na výstupu z čistírny odpadních vod za využití pokročilých oxidačních procesů v pilotním měřítku. Vybrané hormony (estrone, 17β-estradiol, estriol a 17α-ethinylestradiol) byly dávkovány do vyčištěné odpadní vody v koncentracích v rozmezí 1,65-3,59 µg/l. Pro odstraňování se jako účinná ukázala ozonizace, kdy při dávkování ozónu >1,8 mg/l bylo odstraněno více než 99 % hormonů.

- **Ozonizace pro eliminaci vybraných léčiv - Quero-Pastor et al., 2014**

Cílem této studie bylo posoudit degradaci směsi ibuprofenu a kyseliny klobifrové v poloprovozním měřítku. Sledována byla také celková mineralizace organických sloučenin a toxicita zpracovávané vody ozonizací. Byly porovnávány dvě dávky ozonu (Experiment I, [O₃] = 15 gN/m³; Experiment II, [O₃] = 200 gN/m³), přičemž experiment I byl také kombinován s přidavkem peroxidu vodíku. Pro experiment I byl jako zdroj kyslíku pro genezi ozonu použit vzduch, pro experiment II koncentrovaný kyslík. Za podmínek experimentu II účinnost

degradace přesáhla 99 % a bylo dosaženo až 60% mineralizace během 20 min experimentu. V rámci podmínek v experimentu II došlo také k účinnějšímu snížení toxicity zpracovávané vody v porovnání s experimentem I.

- **Oxidace léčiv ozonizací - Huber et al. 2005**

Oxidací léčiv v přečištěné odpadní vodě v průběhu ozonizace se zabýval také Huber et al. (2005). V pilotní studii byla voda na výstupu z komunální ČOV obohacena o vybraná léčiva v koncentracích 0,5-5 µg/l. Makrolidová a sulfonamidová antibiotika, estrogeny a léčiva diklofenak, naproxen a indomethacin byly oxidovány s účinností 90-99 % při dávkování ozónu v koncentraci 2 mg/l. U některých typů látek (kontrastní látky a léčiva v podobě kyselin) se však projevila pouze částečná oxidace.

- **Využití solárního reaktoru při AOP - Telegang Chekem et al., 2020**

Tato studie se zabývá odstraňováním farmaceutických reziduí z odpadních vod pomocí pokročilých oxidačních reakcí s využitím solárního tepelného pilotního reaktoru. Jako zdroj oxidačního činidla byl použit persulfát. Experimentální podmínky byly nejprve optimalizovány v laboratorním měřítku, kde se ukázalo, že rostoucí teplota vede k rychlejší degradaci kontaminantů. Teplota 65 °C a koncentrace persulfátu 200 µM vykazují optimální reakční podmínky pro degradaci sledovaných kontaminantů. Experimenty na solárním pilotním zařízení byly prováděny podle optimalizovaných podmínek v laboratoři při kapacitě 1 m³. 95% účinnosti odstranění sledovaných kontaminantů bylo dosaženo po 2 h při dosažení cílové teploty 65 °C. Pilotní experimenty byly prováděny opakovaně v průběhu jednoho týdne a za optimalizovaných reakčních podmínek docházelo ke stabilnímu výkonu reaktoru. Rekuperace a uchování tepelné energie pro opětovné použití by navíc přineslo úspory na provozních nákladech.

- **Porovnání metod AOP - J. Rodríguez-Chueca et al., 2018**

Tento článek popisuje použití tří různých AOP založených na přidavku homogenních oxidantů [peroxid vodíku, peroxymonosulfát (PMS) a persulfátové anionty (PS)], v terciárním stupni čištění UV-C stupni na čistírně odpadních vod Estivel (Toledo, Španělsko). AOP založené na fotolytickém rozkladu oxidantů byly prokázány jako účinnější než UV-C samotné záření na odstranění 25 různých mikropolutantů (MP) pomocí nízkých dávek (0,05–0,5 mM) a velmi nízké doby zdržení v ozářené zóně reaktoru (4–18 s). Fotolýza PMS a H₂O₂ dosáhla podobného průměrného odstranění mikropolutantů ve všech dávkách oxidantu, dosažení nejvyšší účinnosti s dobou zdržení v ozářené zóně 18 s (48 a 55 %). Nicméně, PMS/UV-C dosáhl při nízkých dávkách mírně vyššího odstranění než H₂O₂/UV-C. Zdá se tedy, že tyto postupy vykazují určitou selektivitu při degradaci cílových sloučenin, přičemž pro každou

sloučeninu je potřeba optimalizovat reakční podmínky, jako je dávkování oxidačního činidla a doba kontaktu UV-C. Ve všech případech je $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ účinnější než $\text{PMS}/\text{UV-C}$, a to při porovnání poměru cena/výkon. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ je účinnější než samotné UV-C a vychází nejúčinněji z hlediska poměru cena/výkon.

- **Porovnání UV fotolýzy, Fentonovy oxidace a foto-Fentonovy oxidace - De la Cruz et al., 2012**

Tato studie se zaměřuje na odstranění 32 vybraných mikropolutantů (farmaceutika, inhibitory koroze a biocidy/pesticidy) nalezené v odpadních vodách pocházejících z komunálních čistíren odpadních vod (ČOV) na bázi aktivovaného kalu. Celková koncentrace vybraných mikropolutantů činila 29,5 mg/L. Mezi sledované metody patří UV fotolýza při 254 nm, Fentonova oxidace a foto-Fentonova oxidace. Byly využity dva zdroje záření: UV záření při 254 nm a simulované sluneční záření. Testovány byly procesní parametry pro nalezení optimálních podmínek s nejvyšší účinností odstranění kontaminantů, zejména koncentrace peroxidu vodíku, železnatých solí a intenzity záření. Reakce byly prováděny při neutrálním pH. Výsledky ukázaly, že nejvyšších účinností odstranění bylo dosaženo foto-Fentonovou oxidací, kdy bylo dosaženo >98 % kontaminantů po 30 min. S rostoucí koncentrací peroxidu vodíku došlo ke zvyšování účinnosti odstranění.

- **Porovnání různých AOP založené na principu Fentonových reakcí - Roccamante et al., 2020**

Hlavním cílem této práce je porovnat různé pokročilé oxidační procesy založené na principu Fentonových reakcí s využitím slunečního záření (přidáním EDDS jako komplexotvorného činidla železa), jako je solární fotoelektro-Fenton proces a solární ozonizace v kombinaci s procesy podobnými Fentonovi ($\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a $\text{Solar}/\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), pro odstranění čtyř mikropolutantů (MP) (terbutryn, chlorfenvinphos, pentachlorfenol a diklofenak) po 200 $\mu\text{g/l}$ a v různých vodných matricích. Tyto sloučeniny byly vybrány jako prioritní látky uvedené ve směrnici Evropské komise (2013/39/ES a 2008/105/ES směrnice).

Výzkum byl proveden v poloprovozním měřítku v 30 l elektrochemickém systému (anoda byla tvořena tenkým filmem z diamantu dopovaného borem na niobové síti (Nb-BDD) a uhlík-polytetrafluorethylen (PTFE) GDE byl použit jako katoda), 20 l ozonový reaktor a tři různé solární fotoreaktory (39 l, 45 l a 120 l) na bázi složených parabolických kolektorů (CPC) a napojených na nesolární oxidační systémy. Výsledky prokázaly úspěšnou eliminaci alespoň 80 % MP pro všechny testované technologie. Nicméně sluneční foto-Fenton vykazoval lepší výkon než solární foto-elektro-Fenton a dokonce i než čistě elektro-Fentonové procesy. Navíc kombinace ozonu se slunečním zářením vykazovala slibné výsledky a bylo dosaženo téměř

úplné eliminace MP s výrazně nižší spotřebou ozonu než při aplikaci ozon bez slunečního záření (s pomocí Fentonova činidla nebo bez něj).

- **Porovnání účinnosti chlorace, ozonizace a peroxonu - Farzaneh et al. 2021**

Farzaneh et al. (2021) porovnali účinnost chlorace, ozonizace a peroxonu (O_3/H_2O_2) v binárním systému léčiv ibuprofen a gemfibrozil. Významné úbytky obou léčiv byly zaznamenány při použití ozonizace a peroxonu, zatímco účinky chlorace byly zanedbatelné. Nejvyšší účinnost odstraňování ibuprofenu (80 %) byla dosažena při dávkování ozonu 1,5 mg/l a době kontaktu 5 minut (při delší době nebylo pozorováno zvýšení účinnosti). Gemfibrozil byl zcela odstraněn už po 30 s. Přestože náklady na provoz jsou v režimu O_3/H_2O_2 vyšší než při samotné ozonizaci, je ekonomicky výhodnější použít peroxon, protože umožňuje čtyřikrát rychlejší odstranění ibuprofenu.

- **Posouzení procesů k eliminaci nitrosaminů (biodegradace, AOP, AU) - Kang et al., 2021**

V této studii byly porovnávány v pilotním měřítku (až 1 m³/den) různé procesy eliminování nitrosaminů z vody. Byly posuzovány tyto procesy: biodegradace, ozonizace, fotolýza využívající UV-C záření, adsorpce na aktivní uhlí a nanofiltrační membrány.

Proces využívající UV-C záření o vlnové délce 254 nm byl účinnější při odstraňování nitrosaminu než ozonizace; nicméně účinnost UV fotolýzy vyžadovala vysokou dávku zářivého výkonu (>635 mJ/cm²) pro dostatečné (>90%) odstranění kontaminantů. Adsorpce na aktivní uhlí byla také účinná při odstraňování nitrosaminů a malá část (<10 %) nitrosaminů byla odstraněna biodegradací. Nanofiltrační membrány měly pouze omezenou účinnost při odstraňování nitrosaminů, zejména N-nitrosodimethylaminu, který je hydrofilní.

Použití buď UV nebo adsorpce na aktivní uhlí může zaručit vysoký stupeň eliminace nitrosaminů. Jediným nedostatkem je potenciální desorpce nitrosaminů z aktivního uhlí, která by mohla nastat zejména v době maximálního nasycení aktivního uhlí. Kombinace UV procesu a adsorpce na aktivní uhlí nabízí slibnou strategii pro odstraňování nitrosaminů.

- **Posouzení různých AOP pro eliminaci antibiotik - Jorge Rodríguez-Chueca et al., 2019**

Byly testovány a porovnávány různé homogenní pokročilé oxidační procesy (H_2O_2 /UV-C, PMS/UV-C a PMS/Fe(II)/UV-C) pro odstranění antibiotik (ATB) a antibioticky rezistentních genů (ARG) z odpadních vod z čistírny odpadních vod Estiviel (Toledo, Španělsko). AOP založené na H_2O_2 /UV-C a PMS/UV-C (peroxymonosulfát) byly testovány v oblasti nízkých dávek oxidačních činidel (0,05–0,5 mM) a s velmi nízkou dobou kontaktu vody v ozářené oblasti reaktoru UV-C (4–18 s).

Ukázalo se, že nejúčinnější metodou je použití PMS (0,5 mM) v kombinaci s UV-C (doba kontaktu 7 s). 7 z 10 antibiotik zjištěných v odpadní vodě bylo odstraněno s vyšší účinností než při použití jiných oxidačních činidel. Pokud jde o účinnost odstraňování ARG, samotné UV-C se zdálo jako nejúčinnější, přestože při použití H_2O_2 /UV-C, PMS/UV-C a PMS/Fe(II)/UV-C dochází ke genezi vyšších koncentrací volných radikálů. Výsledky tedy ukazují, že procesy vedoucí k nejúčinnějšímu odstranění ATB a ARG jsou vzájemně protichůdné, což lze přičíst konkurenci mezi DNA a oxidanty při absorpci UV fotonů, čímž dochází ke snížení přímého rozkladu DNA fotolýzou. Zatímco fotolytické odstraňování ATB se zlepšuje genezí hydroxylových a sulfátových radikálů, dochází v případě ARG k opačnému chování. Tyto výsledky naznačují, že je třeba dosáhnout kompromisních optimálních podmínek mezi odstraněním ATB a ARG v případě, že sledované kontaminace se vzájemně doprovází.

6.2 Adsorpční procesy (PAU, GAU)

- **Využití GAU a PAU pro adsorpci léčiv - Kårelid et al. 2017b**

Odstraňování léčiv bylo sledováno ve 3 pilotních reaktorech využívajících práškové nebo granulované aktivní uhlí (Kårelid et al., 2017b). Švédská studie uvádí konkrétní výsledky pro 22 sledovaných látek z řad léčiv. Celková účinnost odstranění léčiv dosáhla v pilotních experimentech s práškovým AU hodnot 94-99 %, v experimentech s granulovaným AU 83-99 %. Pro jednotlivé látky se účinnost lišila podle konkrétního zvoleného sorbentu, autoři proto doporučují volit vždy konkrétní AU s ohledem na látky, které z vody musí být odstraněny.

- **Adsorpce na GAU a PAU - Kårelid et al., 2017b**

V této studii byla testována adsorpce na granulované aktivní uhlí (GAC) a práškové aktivní uhlí (PAC) v paralelním provozu na třech švédských čistírnách odpadních vod s cílem dosáhnout 95% odstranění farmaceutických residuí (např. karbamazepin, klarithromycin a diklofenak). Několik komerčně dostupných produktů s aktivním uhlím bylo zpočátku testováno v laboratoři na reálné vodě a na základě výsledků byly vybrány zástupci pro studii v pilotním měřítku. Laboratorní experimenty ukázaly, že většina z komerčně dostupných produktů skutečně dokáže odstranit farmaceutická residua s dostatečnou účinností. V režimu využívající vnitřní recirkulaci, systém PAC dosáhl 95% odstranění použitím čerstvé dávky 15-20 mg/l. Použití GAC vyžadovalo mnohem větší rozsah navážky v závislosti na testovaném typu a pohybovaly se v rozmezí 28-230 mg/l. Obecně lze tedy říci, že práškové aktivní uhlí poskytuje lepší výsledky, než granulované. Všechny využitě produkty na bázi aktivního uhlí vykazovaly specifickou adsorpci pro konkrétní farmaceutická residua, což znamená, že monitoring kontaminace je nutný před samotnou aplikací konkrétního produktu tak, aby jeho výsledky byly co nejlepší.

- **Eliminace léčiv adsorpcí na GAU - Baresel et al., 2019**

Filtr z granulovaného aktivního uhlí (GAU) byl využit také v pilotním reaktoru švédského institutu IVL Swedish Environmental Research Institute. Reaktor vznikl spojením membránového bioreaktoru s biofiltrem z granulovaného aktivního uhlí, a byl plněn vodou z čistírny odpadních vod ve Stockholmu. Dlouhodobý experiment trval 2 roky. Pozornost byla zaměřena na účinnost odstraňování léčiv z odpadní vody. Analýzy byly prováděny také na vstupu a výstupu samotného GAU biofiltru. Bylo zjištěno, že spojení procesu adsorpce a biologické degradace v GAU biofiltru dosahuje velmi dobrých výsledků v odstranění reziduí léčiv v rozsahu 90-98 %.

- **Využití GAU k dočištění odpadní vody - ELAbadsa et al., 2019**

Granulované aktivní uhlí bylo využito k dočištění vody z výtoku z čistírny odpadních vod v maďarském městě Érd. Sledována byla tři léčiva – diklofenak, naproxan a karbamazepin. V závislosti na experimentálních podmínkách a koncentraci léčiv byla dosažena účinnost větší než 80 %.

- **Testování třech typů GAU k dočištění odpadní vody o PPCP – Kubíčková et al. 2019**

Kubíčková et al. (2019) publikovala závěry testování poloprovozního zařízení pro testování adsorpce na GAU (ČOV Tuchoměřice). Pro testování byly vybrány tři typy GAU (extrudované aktivní uhlí vyrobené z černého uhlí GAU WG12, uhlí vyrobené jako aglomerované z černého uhlí Norit 830 W a reaktivované uhlí NRS GA 0,5 – 2,5). Sledování účinnosti sorpce na jednotlivé typy uhlí bylo zaměřeno na léčiva ze skupin antibiotik, antihypertenziv, antiepileptik, antidepresiv, analgetik a ostatních farmak (metabolity jiných účinných látek nebo specifická léčiva nespádající do výše uvedených skupin). Ve studii bylo zjištěno, že GAU je účinné pro snížení koncentrace léčiv, adsorpce látek je přitom závislá na nastavených provozních podmínkách, typu GAU a fyzikálně-chemických vlastnostech samotných odstraňovaných sloučenin.

- **Odstraňování léčiv z moči adsorpcí na GAU - Köpping et al. 2020**

Odstraňování léčiv z moči pomocí GAU studovali Köpping et al. (2020). K výzkumu použili pilotní jednotku složenou z kolon naplněných GAU rozdílné zrnitosti. Pokus trval 74 dní, během kterých bylo přefiltrováno cca 1000 l předfiltrované a nitrifikované moči s přidanými léčivy (celkem 11 látek). Druhy přidávaných léčiv byly vybrány po rozboru městské odpadní vody. Všech 11 studovaných léčiv bylo z moči úspěšně odstraněno adsorpcí na GAU.

- **Eliminace léčiv adsorpcí na PAU - Mailler et al., 2015**

Odstraňování léčiv z odpadních vod bylo testováno ve Francii na pilotní jednotce využívající fluidizované práškové AU (CarboPlus®). Ve studii bylo sledováno 54 léčiv a hormonů.

Zjišťován byl vliv nastavení procesu čištění odpadní vody i fyzikálně- chemických vlastností léčiv na účinnost jejich odstranění. Bylo zjištěno, že pilotní jednotka redukovala 53 % celkového množství léčiv při dávkování PAU 5 mg/l, 76 % při dávkování 10 mg/l a více než 83 % při dávkování 20 mg/l. Vysoká dávka PAU umožňovala odstranit i více než 90 % léčiv, ale za vysokou cenu. Největší vliv na účinnost odstraňování jednotlivých léčiv měl náboj molekuly a také její velikost, kdy pro odstraňování větších molekul muselo být dávkováno více PAU. U neutrálních či negativně nabitých sloučenin hrála roli hydrofobicita a struktura molekuly (zejména přítomnost funkčních skupin).

- **Čištění nemocničních vod pomocí adsorpce na PAU - Alvarino et al., 2018**

Pro čištění nemocničních odpadních vod byla testována pilotní jednotka SeMPAC® využívající adsorpce na PAU. PAU bylo v tomto případě dávkováno přímo do biologické části reaktoru. Analyzovanými léčivy byly ibuprofen, trimethoprim, karbamazepin, ethinylestradiol a diklofenak. U všech léčiv došlo ke zvýšení účinnosti odstranění aplikací PAU.

- **Adsorpce léčiv na GAU - Dolejš et al. 2008**

Poloprovozní testování adsorpce léčiv na GAU provedli již dříve Dolejš et al. (2008). Zatímco v surové vodě byla nalezena řada léčiv (především antibiotika), po průchodu modelovými kolonami plněnými GAU (typ GAU NORIT 1240 nebo Chemviron 830 T) nebyla ve vzorcích nalezena téměř žádná zbytková léčiva. Autoři zkoumali také vliv ozonizace, která také snižovala koncentrace léčiv ve vodě, nicméně nebyly k dispozici žádné údaje o vznikajících produktech oxidace.

Aktivním uhlím a jeho vysokou účinností při odstraňování farmaceutických residuů v pilotním měřítku se dále zabývala celá řada dalších studií (např. Benstoem et al., 2017; Kárelid et al., 2017a; Mailler et al., 2015; Pivokonsky et al., 2021).

6.3 Kombinace metod a nově vznikající metody

- **Odstranění PPCP v ČOV + UV fotolýza – Salgado et al., 2012**

Cílem této studie bylo prozkoumat mechanismy odstraňování farmaceutických účinných látek v čistírně odpadních vod (ČOV). Byly sledovány účinnosti jednotlivých kroků čištění - biologické procesy, adsorpce v nádrži s aktivovaným kalem a vliv UV záření, které je používáno k dezinfekčním účelům. Byly provedeny hmotnostní bilance na ČOV po dobu 2-týdenní vzorkovací kampaně. Zbytkové koncentrace byly sledovány pomocí extrakce na pevné fázi (SPE) a LC-MS.

Vliv adsorpce na sekundární kal byl zanedbatelný, s výjimkami diklofenaku, etofenamátu, hydroxyzinu a indapamidu. UV záření mělo důležitou roli při snižování koncentrace některých

sledovaných sloučenin (např. diklofenak, ibuprofen, klorazepát, indapamid, enalapril a atenolol), které nebyly odstraněny v nádrži s aktivovaným kalem. Hlavní mechanismus odstraňování zbytkových koncentrací farmak studovaný v ČOV byl ale nejčastěji biologické procesy (45 %), následovala adsorpce na kal (33 %) a UV záření (22 %). Ve většině případů ČOV dosáhla >75% odstranění nejvíce detekovaných farmaceutických residuí.

- **Zhodnocení kombinací různých AOP - Sgroi, Snyder et al., 2021**

Tato práce hodnotila různé pokročilé oxidační procesy (AOPs) provozované v pilotním měřítku jako terciární stupeň čištění komunálních odpadních vod z hlediska energetické účinnosti, tvorby vedlejších produktů dezinfekce a inaktivace patogenů. Testované AOP zahrnovaly UV/H₂O₂, UV/Cl₂, O₃, O₃/UV, H₂O₂/O₃/UV, Cl₂/O₃/UV. AOP byly provozovány s použitím různých dávek ozonu (1,5-9 mg/L) a zářivém toku (191-981 mJ/cm²).

Náklady na elektrickou energii nezbytné pro oxidaci kontaminantů vzbuzujících obavy (Contaminants of emerging concern; tj. karbamazepin, fluoxetin, gemfibrozil, primidon, sulfamethoxazol, trimethoprim) byla posuzována pomocí parametru spotřeby elektrické energie (EEO). Ozonizace byla energeticky zdaleka nejvýhodnější proces, zatímco UV/H₂O₂ a UV/Cl₂ vykazovaly nejvyšší náklady na energii. Náklady na energii pro AOP založené na kombinaci UV a ozonu byly v pořadí O₃/UV > Cl₂/O₃/UV > H₂O₂/O₃/UV a byly výrazně nižší než energetické náklady procesů UV/H₂O₂ a UV/Cl₂.

Cl₂/O₃/UV vykazovalo zvýšenou tvorbu bromičnanů, O₃/UV a O₃ měly stejné úrovně tvorby bromičnanu, zatímco při použití H₂O₂/O₃/UV se bromičnany netvořily. UV fotolýza vedla k účinnému odstranění NDMA, a to i v kombinaci s ozonem a chlorem v technologiích AOP.

Při inaktivaci somatických kolifágů, celkových koliformních bakterií, escherichia coli a enterokoků byla nejméně účinná ozonizace (dávky 1,5-6 mg/L. UV záření bylo schopno zcela inaktivovat somatické kolifágy, celkové koliformní, escherichia coli při nízkém zářivém toku (191 mJ/cm²), zatímco enterokoky byly vůči UV záření odolné. AOP, které využívaly UV záření, byly nejúčinnějšími procesy pro dezinfekci odpadních vod vedoucí k úplné inaktivaci vybraných indikátorových organismů s nízkou dávkou ozonu (1,5 mg/L) a nízkým zářivým tokem (191-465 mJ/cm²).

- **Ozonizace, fotokatalytická oxidace a jejich kombinace - Quiñones et al., 2015**

Ozonizace, solární fotokatalytická oxidace a kombinace obou systémů byly studovány pro čištění sekundárních odpadních vod z komunální čistírny odpadních vod obsahující výběr šesti farmaceutických kontaminantů (acetaminofen, antipyrin, bisfenol A, kofein, metoprolol a testosteron). Fe(III), Fentonovo činidlo a TiO₂ byly použity ve fotokatalytických experimentech, které byly provedeny v poloprovozním kolektorovém fotoreaktoru využívajícím sluneční záření jako zdroj energie.

Sledované kontaminanty (shodné koncentrace 0,2 mg/L), při pH 3, byly zcela odstraněny foto-Fentonovou reakcí a ozonizací za 90 a 25 min. Kombinace obou metod dokázala zcela odstranit sledované kontaminanty za cca 20 min s energetickou hodnotou UV záření 2–6 kJ/L. Nicméně dosažená úroveň mineralizace organické hmoty byla velmi nízká (<35% odstranění TOC) i po aplikaci kombinovaného procesu (i přes to, že v kombinovaném procesu dochází ke zvýšené genezi hydroxylových radikálů). Byla také sledována toxicita při zpracování jednotlivými oxidačními systémy na organismech *Daphnia magna*. Ukázalo se, že voda zpracovaná kombinovaným procesem vykazovala nižší toxicitu (% inhibice <15 %), než voda před zpracováním (inhibice asi 25 %). Na závěr byl proveden zjednodušený odhad provozních nákladů, který ukázal, že kombinovaný proces vede k nižším provozním nákladům, než samostatné procesy při dosažení stejné účinnosti.

- **Kombinace GAU, ozonizace, UV při úpravě surové pitné vody - Vieno et al., 2007**

Výskyt čtyř betablokátorů, jednoho antiepileptika, jednoho regulátoru lipidů, čtyř protizánětlivých léčiv a tři fluorochinolony byly sledovány v řece, do níž přitéká odpadní voda z oblasti severního Finska. Všechny sloučeniny kromě dvou fluorochinolonů byly pozorovány ve vodě v koncentracích nad mezí stanovitelnosti. Nejvyšší koncentrace (až 107 ng/L) sloučenin byly měřeny během zimních měsíců. Voda z řeky byla čerpána do úpravní pitné vody pracující v pilotním měřítku a byla sledována účinnost jejich odstranění. Aplikovány byly následující postupy v sériovém zapojení: koagulace železitými solemi, rychlá písková filtrace, ozonizace, dvoustupňová granulární filtrace aktivním uhlím (GAC) a UV dezinfekce.

Efektivního odstranění sledovaných látek bylo dosaženo během ozonizace při dávce ozonu asi 1 mg/L (tj. 0,2-0,4 mg O₃/mg TOC), neboť s výjimkou ciprofloxacinu došlo ke snížení koncentrací sledovaných léčiv pod mez detekce. Také byla testována filtrace přes aktivní uhlí s vynecháním ozonizačního kroku a ukázalo se, že samotná filtrace je také velmi účinná, nicméně výsledky nebyly tak dobré, jako se zahrnutím ozonizace (atenolol, sotalol, a ciprofloxacin - nejhydrofilnější ze studovaných léčiv, nebyly během GAC zcela odstraněny). Studie ukázala, že kombinace několika metod zapojených v sérii účinně eliminuje sledovaná léčiva z vody s výjimkou ciprofloxacinu, který nebyl eliminován ani dodatečným UV ozářením.

- **Porovnání eliminace PPCP pomocí ozonizace a ozonizace + GAU - Östman et al., 2019**

V této studii byla zkoumána účinnost odstranění farmaceutických residuí na švédské ozonizační čistírně odpadních vod. Hodnocení účinnosti proběhlo jednak samostatně a jednak s dodatečnou adsorpcí na granulované aktivní uhlí. Ozonizace s přídatkem ozonu 0,55 g O₃/g TOC o velikosti 13 000 EO byla schopna odstranit většinu sledovaných sloučenin s účinností kolem 90 % s výjimkou benzotriazolů a flukonazolu (50 %). Adsorpce na GAC v

poloprovozním měřítku vykazovaly vyšší účinnost odstraňování než ozonizace (> 80 % pro všechny studované sloučeniny). Byly hodnoceny tři komerčně dostupné typy GAC a ukázalo se, že mají různé účinnosti odstraňování, která je závislá na velikosti částic GAC s nepřímou úměrou (čím menší částice, tím vyšší účinnost). Výsledky ukazují, že je důležité vybrat vhodný typ aktivního uhlí pro dosažení cíle odstranění pro konkrétní sloučeniny.

- **Kombinace ozonizace a GAU - Östman et al. 2019**

Kombinací ozonizace a aplikace granulovaného aktivního uhlí pro odstraňování léčiv z odpadních vod se zabývala švédská pilotní studie. Do výzkumu bylo zahrnuto několik druhů biocidů, antimykotik a antibiotik. Odpadní voda po konvenčním čištění na městské ČOV procházela plnou ozonizací, a dále k dočištění filtrem s GAU v pilotním měřítku. Další variantou bylo přímo využití pilotní ozonizace nebo pilotního GAU filtru na výstupu z ČOV. Účinnost odstranění všech sledovaných látek byla po plné ozonizaci >90 %, s výjimkou benzotriazolu a fluconazolu, u kterých byla účinnost nižší (<75 %). V případě terciálního dočištění pilotními jednotkami bylo účinnější použití GAU než ozonizace. Pro efektivní dočištění však bylo zásadní použití vhodného GAU s malými částicemi.

- **Kombinace biologického čištění, ozonizace, biofiltrů nebo GAU - Knopp et al., 2016**

Byla testována eliminace 30 vybraných mikropolutantů (farmaka, rentgenové kontrastní látky, průmyslové chemikálie a reakční meziprodukty) kombinací biologického čištění, ozonizací a následně paralelně se dvěma biologickými filtry (BF) nebo filtry s granulovaným aktivním uhlím (GAC). Vybrané mikropolutanty byly během konvenčního biologického zpracování odstraňovány ve velmi různém rozsahu, přičemž stupeň jejich odstranění byl nedostatečný. Ozonizace eliminovala celkem 19 z 30 zkoumaných mikropolutantů. Zbylé kontaminanty pak byly odstraněny za pomoci filtrace přes granulované aktivní uhlí. Naproti tomu žádné dodatečné odstranění mikropolutantů nebylo dosaženo za pomoci biologických filtrů. Ozonizace analgetika tramadolu vedla ke vzniku tramadol-N-oxidu, který je účinně eliminován GAC filtry, ale ne BF. Pro antivirotikum acyklovir byla pozorována tvorba karboxy-acikloviru již v aktivovaném kalu o koncentraci $3,4 \pm 1,4$ mg/L. Následná ozonizace měla za následek jeho úplnou eliminaci, přičemž vedla ke vzniku N-(4-karbamoyl-2-imino-5-oxoimidazolidin)-formamido-N-methoxyoctová kyselina (COFA; průměrná koncentrace: $2,6 \pm 1,0$ mg L⁻¹). S ní si už neporadily ani biologické filtry, ani granulované aktivní uhlí. Tyto výsledky zdůrazňují důležitost sledování transformačních meziproduktů při hodnocení účinnosti pokročilých procesů čištění odpadních vod, neboť odstranění výchozího kontaminantu nutně neznamená odstranění problému. Výsledky dále ukazují, že dočištění ozonizovaných odpadních vod pomocí GAC filtrace se zdá být vhodnější než BF.

- **Zhodnocení kombinací různých AOP + nová metoda - Sgroi, Anumol et al., 2021**

Porovnání pokročilých oxidačních procesů (UV/H₂O₂, UV/Cl₂, O₃, O₃/UV, H₂O₂/O₃/UV a nový proces Cl₂/O₃/UV) při odstraňování vybraných léčiv (karbamazepin, fluoxetin, gemfibrozil, primidon, sulfamethoxazol, trimethoprim) v pilotním měřítku. Srovnání bylo provedeno za podmínek 0-9 mg/l O₃, 191-981 mJ/cm² UV záření, 0,04 mM Cl₂ a 0,29 mM H₂O₂. Nový Cl₂/O₃/UV proces byl nejefektivnější pro odstranění všech mikropolutantů s výjimkou primidonu. Účinnost dalších procesů klesala následovně: H₂O₂/O₃/UV > O₃/UV > O₃.

- **Nová metoda – pulzní oxidace korónovým výbojem v plynné fázi - Ajo et al., 2018**

Tento článek popisuje pilotní odstraňování široké škály léčiv ze skutečných odpadních vod prostřednictvím pulzní oxidace korónovým výbojem v plynné fázi. Proces byl studován pro surovou odpadní vodu z veřejné nemocnice a pro biologicky vyčištěnou odpadní vodu pocházející ze zdravotnického ústavu. Neselektivní oxidace sledovaných léčiv (32 sloučenin) byla účinná při příznivých nákladech na energii: 87% snížení zbytkových léčiv (kromě biologicky odbouratelného kofeinu) ze surové odpadní vody bylo dosaženo při spotřebách energie 1 kWh/m³ ze surové odpadní vody a 100% odstranění bylo dosaženo u biologicky čištěné odpadní vody při spotřebě pouze 0,5 kWh/m³. Tato nová metoda oxidačního zpracování tak může poskytovat zajímavou alternativu k pokročilým oxidačním procesům.

- **Nová metoda - Vysoce energetické fotony VUV a geneze O₃ - Krakkó et al., 2021**

Tato studie se zabývá prvním využitím vysoce energetických fotonů VUV a geneze O₃ pomocí (V)UV lamp pro odstranění farmaceutických residuí z biologicky čištěné odpadní vody. Jádrem pilotní kontejnerové jednotky byla sestava fotoreaktorů sestávající ze šesti jednotek obsahující nízkotlaké germicidní výbojky. Experimenty byly prováděny v lokalitách dvou čistíren odpadních vod. Ze sedmi cílových farmaceutických residuí (karbamazepin, ciprofloxacin, klarithromycin, diklofenak, metoprolol, sitagliptin a sulfamethoxazol) bylo dosaženo 80–100% odstranění u pěti a 40–80% u dvou sloučenin. Byly detekovány dva degradační produkty karbamazepinu. Produkty degradace jiných sledovaných kontaminantů nebyly nalezeny. Voda byla také spolehlivě zbavena mikrobiální kontaminace *E. coli* a *Enterococcus faecalis*. Zpracovaná voda nevykazovala ani akutní toxicitu, ani genotoxicitu a nebyla pozorována geneze dusičnanů, dusitanů nebo amonných kationtů. Průměrná spotřeba elektrické energie činila 1,5 kWh/m³. Tuto technologii lze navrhnout jako dočišťovací stupeň na malých čistírnách odpadních vod, nicméně další studie v pilotním měřítku jsou nezbytné vzhledem k novosti použité techniky pokročilých oxidačních procesů.

- **UV aktivovaný PDS a UV aktivovaný PMS k eliminaci farmaceutik - Sbardella et al., 2020**

UV-aktivovaný peroxydisulfát (PDS) a peroxymonosulfát (PMS) jsou zajímavé technologické alternativy vůči standardním oxidačním činidlům pro čištění odpadních vod obsahujících farmaceutická rezidua. V této studii byla testována proveditelnost aplikace UV/PDS a UV/PMS technologií v pilotním měřítku, posouzení jejich energetických a nákladových požadavků. Kromě toho, bylo provedeno vyhodnocení životního cyklu (LCA) spojené s úpravou 1 m³ odpadní vody.

Samotné UV ozáření nebylo schopné efektivně degradovat farmaceutická rezidua v uspokojivých účinnostech. Přídavek 0,4 mmol PDS nebo PMS a použití zářivého toku 416 mJ/cm² vedly k průměrnému odstranění 84 % a 85 % pro UV/PDS a UV/PMS. Elektrická energie (kWh) potřebná k degradaci směsi farmaceutických residuí o jeden řád v 1 m³ kontaminované vody byla vypočtena jako 0,9 kWh/m³ a 0,8 kWh/m³ pro UV/PDS a UV/PMS. Celkové náklady, včetně provozu, materiálů a údržby, na aplikaci UV/PDS a UV/PMS, na základě průměrného odstranění farmaceutických residuí o 80 %, bylo 0,088 EUR/m³, respektive 0,280 EUR/m³. Z hlediska dopadů na životní prostředí, normalizovaná analýza ukázala, že UV/PDS bylo spojeno s třikrát nižší ekologickou stopou než UV/PMS. Celkové hodnocení odhalilo že UV/PDS je vhodnější než UV/PMS k odstranění farmaceutických residuí z městských ČOV s nižším ekonomickým a ekologickým dopadem.

7 Závěr

Z dostupné literatury je zřejmé, že výzkumu odstraňování léčiv a jejich metabolitů, přípravků osobní hygieny či dezinfekčních prostředků je v současnosti věnována velká pozornost. Zkoumány jsou metody adsorpční, a to jak na úrovni materiálové, tak technologické. Experimenty jsou prováděny v laboratorním i provozním měřítku. Adsorpce na aktivní uhlí se jeví jako velmi účinná pro odstraňování léčiv z komunálních i nemocničních odpadních vod. Nevýhodou filtrace přes AU je však pokles účinnosti v čase díky postupnému zanášení filtru, a s tím spojená nutnost periodické výměny či regenerace AU. Tuto nevýhodu nemají metody využívající pokročilých oxidačních procesů, u kterých však dochází ke tvorbě produktů oxidace, které v případě směsi léčiv a dalších polutantů nacházejících se v odpadních vodách mohou zvyšovat toxicitu čištěné odpadní vody. Zanedbatelné nejsou ani pořizovací (podle metody např. generátor ozonu, UV lampy) a provozní náklady (elektrická energie). Na základě informací z této rešerše je patrné, že u AOP je snaha snížit ekonomické náklady za energie a kde je to možné, využívat obnovitelné zdroje energie (sluneční záření).

S výhodou se využívá kombinace obou výše zmíněných postupů, přičemž jako nejefektivnější a energeticky i cenově únosné se pro terciární dočištění vody jeví zařazení AOP procesu následovaného adsorpcí na AU, při které dojde k záchytu případných rozkladných produktů.

8 Seznam zkratk

AU – aktivní uhlí

AOP – pokročilé oxidační metody (Advanced Oxidation Process)

CNT – uhlíkové nanotrubičky

ČOV – čistírna odpadních vod

EBCT – doba zdržení v prázdném loži (Empty Bed Contact Time)

EC – novodobé kontaminanty (Emerging Contaminants)

GAU – granulované aktivní uhlí (Granular Activated Carbon)

CHSK – chemická spotřeba kyslíku

PAU – práškové aktivní uhlí (Powdered Activated Carbon)

PPCP – farmaka a produkty osobní hygieny (Pharmaceuticals and Personal Care Products)

9 Literatura

- Ahmed, M. J. (2017). Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicilline antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 50, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.01.004>
- Ajo, P., Preis, S., Vornamo, T., Mänttari, M., Kallioinen, M., Louhi-Kultanen, M. (2018). Hospital wastewater treatment with pilot-scale pulsed corona discharge for removal of pharmaceutical residues. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1569–1577. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.007>
- Altmann, J., Zietzschmann, F., Geiling, E. L., Ruhl, A. S., Sperlich, A., Jekel, M. (2015). Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater. *Chemosphere*, 125, 198-204.
- Alvarino, T., García-Sandá, E., Gutiérrez-Prada, I., Lema, J., Omil, F., Suárez, S. (2020). A new decentralized biological treatment process based on activated carbon targeting organic micropollutant removal from hospital wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(2), 1214-1223.
- Apul, O. G., Karanfil, T. (2015). Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon nanotubes: a critical review. *Water research*, 68, 34-55. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.032>
- Baresel, C., Harding, M., Fång, J. (2019). Ultrafiltration/granulated active carbon-biofilter: efficient removal of a broad range of micropollutants. *Applied Sciences*, 9(4), 710. <https://doi.org/10.3390/app9040710>
- Ben, W., Qiang, Z., Pan, X., Chen, M. (2009). Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent. *Water Research*, 43(17), 4392–4402. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.057>
- Benstoem, F., Nahrstedt, A., Boehler, M., Knopp, G., Montag, D., Siegrist, H., Pinnekamp, J. (2017). Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater—A meta-analysis of pilot- and large-scale studies. *Chemosphere*, 185, 105–118. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.118>
- Benstoem, F., Pinnekamp, J. (2017). Characteristic numbers of granular activated carbon for the elimination of micropollutants from effluents of municipal wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, 76(2), 279-285. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.199>
- Bergmann, M. E. H., Koparal, A. S., Iourtchouk, T. (2014). Electrochemical Advanced Oxidation Processes, Formation of Halogenate and Perhalogenate Species: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(4), 348–390. <https://doi.org/10.1080/10643389.2012.718948>
- Bolobajev, J., Kattel, E., Viisimaa, M., Goi, A., Trapido, M., Tenno, T., Dulova, N. (2014). Reuse of ferric sludge as an iron source for the Fenton-based process in wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 255, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.018>
- Brienza, M., Nir, S., Plantard, G., Goetz, V., Chiron, S., 2019. Combining micelle-clay sorption to solar photo-Fenton processes for domestic wastewater treatment *Environmental Science and Pollution Research*. 26, 18971-18978.

- Brillas, E. (2022). A critical review on ibuprofen removal from synthetic waters, natural waters, and real wastewaters by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 286, 131849. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131849>
- Cao, G. M., Sheng, M., Niu, W. F., Fei, Y. L., Li, D. (2009). Regeneration and reuse of iron catalyst for Fenton-like reactions. *Journal of hazardous materials*, 172(2-3), 1446-1449. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.010>
- Coimbra, R. N., Escapa, C., Otero, M. (2018). Adsorption separation of analgesic pharmaceuticals from ultrapure and waste water: Batch studies using a polymeric resin and an activated carbon. *Polymers*, 10(9), 958. <https://doi.org/10.3390/polym10090958>
- Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., Fernández-González, C. (2020). Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water*, 12(1), 102. <https://doi.org/10.3390/w12010102>
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., De Alencastro, L. F., Pulgarín, C. (2012). Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research*, 46(6), 1947–1957. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.014>
- Dobiáš, P., Dolejš, P. (2018) Nezbytnost poloprovozního testování pro návrh a použití granulovaného aktivního uhlí při úpravě pitné vody. *Pitná voda 2018 - sborník konference (České Budějovice)*. 73–8.
- Dolejš, P., Dobiáš, P., Kočí, V., Ocelka, T., Grabic, R. (2008). Koncentrace léčiv podél technologické linky úpravní s ozonizací a filtrací aktivním uhlím. *Pitná voda 2008*. 95-100.
- Domingues, E., Assunção, N., Gomes, J., Lopes, D. V., Frade, J. R., Quina, M. J., Quinta-Ferreira, R. M., Martins, R. C. (2019). Catalytic efficiency of red mud for the degradation of Olive mill wastewater through heterogeneous Fenton's process. *Water (Switzerland)*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/w11061183>
- Droste, R. L., Gehr, R. L. (2018). *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*. Wiley. <https://books.google.cz/books?id=gmV-DwAAQBAJ>
- Dušek, L. (2010). Čištění Odpadních Vod Chemickou Oxidací Hydroxylovými Radikály. *Chemicke Listy*, 104(9), 846–854.
- Duy Le Duc. (2008). Studium adsorpce přirozených organických látek na aktivním uhlí při úpravě pitné vody, Diplomová práce 2008.
- ELAbadsa, M., Varga, M., Mihucz, V.G. (2019). Removal of selected pharmaceuticals from aqueous matrices with activated carbon under flow conditions. *Microchemical Journal*. 150, 104079.
- Eniola, J. O., Kumar, R., Barakat, M. A. (2019). Adsorptive removal of antibiotics from water over natural and modified adsorbents. *Environmental Science and Pollution Research*. 26(34), 34775-34788.
- Fajardo, A. S., Martins, R. C., Silva, D. R., Martínez-Huitle, C. A., Quinta-Ferreira, R. M. (2017). Dye wastewaters treatment using batch and recirculation flow electrocoagulation systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801(March), 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.015>
- Farzaneh, H., Loganathan, K., Saththasivam, J., McKay, G. (2021). Selectivity and competition in the chemical oxidation processes for a binary pharmaceutical system in treated sewage

- effluent. Science of The Total Environment, 765, 142704. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142704>
- Fernandes, E., Martins, R. C., Gomes, J. (2020). Photocatalytic ozonation of parabens mixture using 10% N-TiO₂ and the effect of water matrix. Science of the Total Environment, 718, 137321. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137321>
- Freihardt, J., Jekel, M., Ruhl, A. S. (2017). Comparing test methods for granular activated carbon for organic micropollutant elimination. Journal of environmental chemical engineering, 5(3), 2542-2551. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.002>
- Garcia-Segura, S., Ocon, J. D., Chong, M. N. (2018). Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. Process Safety and Environmental Protection, 113, 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>
- Giri, A. S., Golder, A. K. (2014). Chloramphenicol Degradation in Fenton and Photo-Fenton: Formation of Fe²⁺-Chloramphenicol Chelate and Reaction Pathways. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(42), 16196–16203. <https://doi.org/10.1021/ie501508d>
- Glaze, W. H., Kang, J.-W., Chapin, D. H. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. Ozone: Science & Engineering, 9(4), 335–352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>
- Gomes, J. F., Frasson, D., Pereira, J. L., Gonçalves, F. J. M., Castro, L. M., Quinta-Ferreira, R. M., Martins, R. C. (2019). Ecotoxicity variation through parabens degradation by single and catalytic ozonation using volcanic rock. Chemical Engineering Journal, 360(September 2018), 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.194>
- Henriques, A. A., Fontes, M., Camanho, A., Silva, J. G., Amorim, P. (2020). Leveraging logistics flows to improve the sludge management process of wastewater treatment plants. Journal of Cleaner Production, 276, 122720. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122720>
- Huber, M. M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C. S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T. A., Von Gunten, U. (2005). Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. Environmental Science and Technology. 39, 4290-4299. <https://doi.org/10.1021/es048396s>
- Cheng, D., Ngo, H. H., Guo, W., Chang, S. W., Nguyen, D. D., Liu, Y., Wei, Q., Wei, D. (2020). A critical review on antibiotics and hormones in swine wastewater: Water pollution problems and control approaches. Journal of Hazardous Materials, 387(August 2019), 121682. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121682>
- Chi, G. T., Churchley, J., Huddersman, K. D. (2013). Pilot-scale removal of trace steroid hormones and pharmaceuticals and personal care products from municipal wastewater using a heterogeneous fenton's catalytic process. International Journal of Chemical Engineering, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/760915>
- Cho, H. H., Huang, H., Schwab, K. (2011). Effect of Solution Chemistry on the Adsorption of Ibuprofen and Triclosan onto Carbon Nanotubes. Langmuir. 27(11), 12960-12967. <https://doi.org/10.1021/la202459g>
- Ighalo, J. O., Adeniyi, A. G. (2020). Mitigation of Diclofenac pollution in aqueous media by adsorption. ChemBioEng Reviews, 7(2), 50-64. <https://doi.org/10.1002/cben.201900020>
- Igwegbe, C. A., Aniagor, C. O., Oba, S. N., Yap, P. S., Iwuchukwu, S. U., Liu, T. Q., de Souza, E. C., Ighalo, J. O. (2021). Environmental protection by the adsorptive elimination of

- acetaminophen from water: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 104, 117-135. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.08.015>
- Jung, C., Son, A., Her, N., Zoh, K. D., Cho, J., Yoon, Y. (2015). Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.035>
- Kang, H. J., Ahn, J., Park, H., Choo, K. H. (2021). Nitrosamine removal: Pilot-scale comparison of advanced oxidation, nanofiltration, and biological activated carbon processes. *Chemosphere*, 277, 130249. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130249>
- Karanfil, T., Dastgheib, S. A. (2004). Trichloroethylene adsorption by fibrous and granular activated carbons: aqueous phase, gas phase, and water vapor adsorption studies. *Environmental science & technology*, 38(22), 5834-5841. <https://doi.org/10.1021/es0497936>
- Kårelid, V., Larsson, G., & Björleinius, B. (2017a). Effects of recirculation in a three-tank pilot-scale system for pharmaceutical removal with powdered activated carbon. *Journal of Environmental Management*, 193, 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.078>
- Kårelid, V., Larsson, G., Björleinius, B. (2017b). Pilot-scale removal of pharmaceuticals in municipal wastewater: Comparison of granular and powdered activated carbon treatment at three wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Management*, 193, 491-502. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.042>
- Kharel, S., Stapf, M., Miehe, U., Ekblad, M., Cimbritz, M., Falås, P., Nilsson, J., Sehlén, R., Bester, K. (2020). Ozone dose dependent formation and removal of ozonation products of pharmaceuticals in pilot and full-scale municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 731. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139064>
- Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderfords, B., J., Snyder, S. A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and waste water, *Water Research* 41, s. 1013-1021. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.034>
- Knopp, G., Prasse, C., Ternes, T. A., Cornel, P. (2016). Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters. *Water Research*, 100, 580-592. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.069>
- Kólová A, Váňa, M., Dobiáš, P., Kubíčková S. (2020). Možné vlivy a aspekty ovlivňující adsorpci vybraných PPCPs na GAU. *Sborník přednášek a posterů 11. bienální konference s mezinárodní účastí Odpadové vody 2020*. Str. 110 – 115. ISBN 978-80-973196-2-5
- Kopecký, J. (2003). Aktivní uhlí – technologie pro úpravu pitných a bazénových vod. *Vodní hospodářství* (7), 185-187.
- [online] – Kopecký, J.: Návrh vhodného aktivního uhlí ve vodárenství <http://www.smv.cz/res/archive/014/001680.pdf> [citováno 26. 01. 2022].
- Köpping, I., McArdell, C. S., Borowska, E., Böhrer, M. A., Udert, K. M. (2020). Removal of pharmaceuticals from nitrified urine by adsorption on granular activated carbon. *Water Research X*. 9, 100057. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2020.100057>

- Korabík, M., Kopecký, J. (2008). Aktivní uhlí – nezbytná bezpečnostní pojistka při výrobě pitné vody ve společnosti Vodovody a kanalizace Vsetín, a. s., Sborník konference Pitná voda 2008, s. 129–134. ISBN 978-80-254-2034-8
- Kovalova, L., Knappe, D. R. U., Lehnberg, K., Kazner, Ch., Hollender, J. (2013). Removal of Highly Polar Micropollutants from Wastewater by Powdered Activated Carbon. *Environ. Science Pollution Research* 20:3607–3615
- Kowalska, K., Roccamante, M., Reina, A. C., Plaza-Bolaños, P., Oller, I., Malato, S. (2021). Pilot-scale removal of microcontaminants by solar-driven photo-Fenton in treated municipal effluents: Selection of operating variables based on lab-scale experiments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104788>
- Krakkó, D., Illés, Á., Licul-Kucera, V., Dávid, B., Dobosy, P., Pogonyi, A., Demeter, A., Mihucz, V. G., Dóbe, S., Záray, G. (2021). Application of (V)UV/O₃ technology for post-treatment of biologically treated wastewater: A pilot-scale study. *Chemosphere*, 275. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130080>
- Kubíčková, S., Vilim, D., Maršík, M. (2019). Aplikace moderních technologií pro čištění a znovuvyužití odpadních vod.
- Kurian, M. (2021). Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review. *Cleaner Engineering and Technology*, 2(February), 100090. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100090>
- Leyva, E., Moctezuma, E., Baines, K. M., Noriega, S., Zarazua, E. (2018). A Review on Chemical Advanced Oxidation Processes for Pharmaceuticals with Paracetamol as a Model Compound. Reaction Conditions, Intermediates and Total Mechanism. *Current Organic Chemistry*. 22(1), 2-17.
- Lu, C., Chung, Y. L., Chang, K. F. (2006). Adsorption thermodynamic and kinetic studies of trihalomethanes on multiwalled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*, 138(2), 304-310. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.076>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the total environment*, 473, 619-641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V. (2015). Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 72, 315–330. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.047>
- Malik, S. N., Ghosh, P. C., Vaidya, A. N., & Mudliar, S. N. (2020). Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 35(February). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101193>
- Mansouri, F., Chouchene, K., Roche, N., Ksibi, M. (2021). Removal of pharmaceuticals from water by adsorption and advanced oxidation processes: State of the art and trends. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(14). <https://doi.org/10.3390/app11146659>
- Martínez-Huitle, C. A., Panizza, M. (2018). Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. *Current Opinion in Electrochemistry*, 11(1), 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.07.010>

- Meinel, F., Ruhl, A. S., Sperlich, A., Zietzschmann, F., Jekel, M. (2015). Pilot-Scale Investigation of Micropollutant Removal with Granular and Powdered Activated Carbon. *Water Air Soil Pollution*. 226: 2260
- Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C. S., Manaia, C. M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Fatta-Kassinos, D. (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research*, 47(3), 957–995. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.027>
- Miklos, D. B., Hartl, R., Michel, P., Linden, K. G., Drewes, J. E., Hübner, U. (2018). UV/H₂O₂ process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 136, 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.044>
- Mir-Tutusaus, J. A., Jaén-Gil, A., Barceló, D., Buttiglieri, G., Gonzalez-Olmos, R., Rodriguez-Mozaz, S., Caminal, G., Sarrà, M. (2021). Prospects on coupling UV/H₂O₂ with activated sludge or a fungal treatment for the removal of pharmaceutically active compounds in real hospital wastewater. *Science of The Total Environment*, 773, 145374.
- Mogera, U., Kulkarni, G. U. (2020). A new twist in graphene research: Twisted graphene. *Carbon*, 156, 470–487. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.053>
- Mojiri, A., Vakili, M., Farraji, H., & Aziz, S. Q. (2019). Combined ozone oxidation process and adsorption methods for the removal of acetaminophen and amoxicillin from aqueous solution; kinetic and optimisation. *Environmental Technology & Innovation*, 15, 100404. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100404>
- Moral-Rodriguez, A. I., Leyva-Ramos, R., Ania, C. O., Ocampo-Perez, R., Isaacs-Paez, E. D., Carrales-Alvarado, D. H., Parra, J. B. (2019). Tailoring the textural properties of an activated carbon for enhancing its adsorption capacity towards diclofenac from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*. 26(6), 6141–6152.
- Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42(1), 83–94. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>
- Moreno-Pérez, J., Pauletto, P. S., Cunha, A. M., Bonilla-Petriciolet, Á., Salau, N. P., & Dotto, G. L. (2021). Three-dimensional mass transport modeling of pharmaceuticals adsorption inside ZnAl/biochar composite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 614, 126170. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126170>
- Mousel, D., Bastian, D., Firk, J., Palmowski, L., & Pinnekamp, J. (2021). Removal of pharmaceuticals from wastewater of health care facilities. *Science of The Total Environment*, 751, 141310. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141310>
- Nihemaiti, M., Miklos, D. B., Hübner, U., Linden, K. G., Drewes, J. E., Croué, J. P. (2018). Removal of trace organic chemicals in wastewater effluent by UV/H₂O₂ and UV/PDS. *Water Research*, 145, 487–497. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.052>
- Novák, P. J. a kol. (2001). *Fyzikální chemie II. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze – Fakulta chemicko-inženýrská*. Praha 2001.
- Oba, S. N., Ighalo, J. O., Aniagor, C. O., Igwegbe, C. A. (2021). Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: A comprehensive review. *Science of the Total Environment*, 146608. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146608>
- Östman, M., Björlenius, B., Fick, J., Tysklind, M. (2019). Effect of full-scale ozonation and pilot-scale granular activated carbon on the removal of biocides, antimycotics and antibiotics in

- a sewage treatment plant. *Science of the Total Environment*, 649, 1117–1123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.382>
- Palo, P., Domínguez, J. R., González, T., Sánchez-Martin, J., Cuerda-Correa, E. M. (2014). Feasibility of electrochemical degradation of pharmaceutical pollutants in different aqueous matrices: Optimization through design of experiments. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 49(7), 843–850. <https://doi.org/10.1080/10934529.2014.882652>
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman Jr, C. U., Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chemical reviews*, 119(6), 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
- Pešoutová, R., Střiteský, L., Hlavínek, P. (2014). A pilot scale comparison of advanced oxidation processes for estrogenic hormone removal from municipal wastewater effluent. *Water science and technology*, 70(1), 70–75. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.196>
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1–84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- Pinker, B. (1997). WD: Význam reaktivace granulovaného aktivního uhlí používaného pro úpravu pitné vody. *Vodní hospodářství*, 47(5), 166–168.
- Pitter, P. (1999): *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999.
- Pivokonsky, M., Kopecka, I., Cermakova, L., Fialova, K., Novotna, K., Cajthaml, T., Henderson, R. K., Pivokonska, L. (2021). Current knowledge in the field of algal organic matter adsorption onto activated carbon in drinking water treatment. *Science of the Total Environment*, 799, 149455. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149455>
- Qian, M., Yang, L., Chen, X., Li, K., Xue, W., Li, Y., Zhao, H., Cao, G., Guan, X., Shen, G. (2020). The treatment of veterinary antibiotics in swine wastewater by biodegradation and Fenton-like oxidation. *Science of the Total Environment*, 710, 136299. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136299>
- Quero-Pastor, M., Valenzuela, A., Quiroga, J. M., Acevedo, A. (2014). Degradation of drugs in water with advanced oxidation processes and ozone. *Journal of Environmental Management*, 137, 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.02.011>
- Quiñones, D. H., Álvarez, P. M., Rey, A., Beltrán, F. J. (2015). Removal of emerging contaminants from municipal WWTP secondary effluents by solar photocatalytic ozonation. A pilot-scale study. *Separation and Purification Technology*, 149, 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.033>
- Redding, A. M., Cannon, F. S. (2014). The role of mesopores in MTBE removal with granular activated carbon. *Water research*, 56, 214–224. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.054>
- Rekhate, C. V., Srivastava, J. K. (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 3(September), 100031. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100031>
- Riaño, B., Coca, M., García-González, M. C. (2014). Evaluation of Fenton method and ozone-based processes for colour and organic matter removal from biologically pre-treated swine

- p>manure. Chemosphere, 117(1), 193–199.
-
- <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.047>
- Roccamante, M., Salmerón, I., Ruiz, A., Oller, I., Malato, S. (2020). New approaches to solar Advanced Oxidation Processes for elimination of priority substances based on electrooxidation and ozonation at pilot plant scale. *Catalysis Today*, 355(December 2018), 844–850. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.014>
- Rodríguez-Chueca, J., Laski, E., García-Cañibano, C., Martín de Vidales, M. J., Encinas, Kuch, B., Marugán, J. (2018). Micropollutants removal by full-scale UV-C/sulfate radical based Advanced Oxidation Processes. *Science of the Total Environment*, 630, 1216–1225. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.279>
- Rodríguez-Chueca, Jorge, Varella della Giustina, S., Rocha, J., Fernandes, T., Pablos, C., Encinas, Á., Barceló, D., Rodríguez-Mozaz, S., Manaia, C. M., Marugán, J. (2019). Assessment of full-scale tertiary wastewater treatment by UV-C based-AOPs: Removal or persistence of antibiotics and antibiotic resistance genes? *Science of the Total Environment*, 652, 1051–1061. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.223>
- Ruhl, A. S., Zietzschmann, F., Altmann, J., Meinel, F., Sperlich, A., Jekel, M. (2015). Stratification of granular activated carbon filters for advanced wastewater treatment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(11), 1-10.
- Salgado, R., Marques, R., Noronha, J. P., Carvalho, G., Oehmen, A., Reis, M. A. M. (2012). Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(5), 1818–1827. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0693-z>
- Salih, H. H., Patterson, C. L., Sorial, G. A. (2013). Comparative Study on the Implication of Three Nanoparticles on the Removal of Trichloroethylene by Adsorption–Pilot and Rapid Small-Scale Column Tests. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(2), 1-11.
- Sánchez-Montes, I., García, I. S., Ibañez, G. R., Aquino, J. M., Polo-López, M. I., Malato, S., Oller, I. (2020). UVC-based advanced oxidation processes for simultaneous removal of microcontaminants and pathogens from simulated municipal wastewater at pilot plant scale. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(9), 2553-2566.
- Sbardella, L., Gala, I. V., Comas, J., Carbonell, S. M., Rodríguez-Roda, I., Gernjak, W. (2020). Integrated assessment of sulfate-based AOPs for pharmaceutical active compound removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 260, 121014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121014>
- Sgroi, M., Anumol, T., Vagliasindi, F. G., Snyder, S. A., Roccaro, P. (2021). Comparison of the new Cl₂/O₃/UV process with different ozone-and UV-based AOPs for wastewater treatment at pilot scale: Removal of pharmaceuticals and changes in fluorescing organic matter. *Science of The Total Environment*, 765, 142720. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142720>
- Sgroi, M., Snyder, S. A., Roccaro, P. (2021). Comparison of AOPs at pilot scale: Energy costs for micro-pollutants oxidation, disinfection by-products formation and pathogens inactivation. *Chemosphere*, 273, 128527. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128527>
- Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E. C., Yoon Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination* 202, s. 156–181. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.052>

- Solís, R. R., Gimeno, O., Rivas, F. J., Beltrán, F. J. (2019). Simulated solar driven photolytic ozonation for the oxidation of aqueous recalcitrant-to-ozone tritosulfuron. Transformation products and toxicity. *Journal of Environmental Management*, 233(December 2018), 513–522. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.068>
- Sotelo, J. L., Rodríguez, A., Álvarez, S., García, J. (2012). Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(7), 967-974. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.012>
- [online] SORBENTS – charakteristika aktivního uhlí. Dostupné na: <https://www.sorbents.cz/charakteristika> [citováno 26. 01. 2022]
- Syam Babu, D., Anantha Singh, T. S., Nidheesh, P. V, Suresh Kumar, M. (2020). Industrial wastewater treatment by electrocoagulation process. *Separation Science and Technology*, 55(17), 3195–3227. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1671866>
- Telegang Chekem, C., Chiron, S., Mancaux, J. M., Plantard, G., Goetz, V. (2020). Thermal activation of persulfates for wastewater depollution on pilot scale solar equipment. *Solar Energy*, 205(May), 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.04.075>
- Trovó, A. G., de Paiva, V. A. B., Machado, A. E. H., de Oliveira, C. A., Santos, R. O. (2013). Degradation of the antibiotic chloramphenicol by photo-Fenton process at lab-scale and solar pilot plant: Kinetic, toxicity and inactivation assessment. *Solar Energy*, 97, 596–604. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.09.017>
- Valcárcel, M., Cárdenas, S., Simonet, B. M., Moliner-Martínez, Y., Lucena, R. (2008). Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(1), 34-43. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.10.012>
- Vieno, N. M., Härkki, H., Tuhkanen, T., Kronberg, L. (2007). Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environmental Science and Technology*, 41(14), 5077–5084. <https://doi.org/10.1021/es062720x>
- Wang, J., Wang, S. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. *Journal of environmental management*, 182, 620-640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>
- Wang, J., Zhuan, R. (2020). Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *Science of the Total Environment*, 701, 135023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>
- Westerhoff, P., Benn, T., Chen, A. S., Wang, L., Cumming, L., Sorg, T. J., Supply, W. (2008). Assessing arsenic removal by metal (hydr) oxide adsorptive media using rapid small scale column tests. Report of the US Environmental Protection Agency, No. EPA/600/R-08/051.
- Wu, J. J., Masten, S. J. (2002). Oxidation kinetics of phenolic and indolic compounds by ozone: Applications to synthetic and real swine manure slurry. *Water Research*, 36(6), 1513–1526. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00352-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00352-9)
- Xiang, Y. J., Xu, Z. Y., Wei, Y. Y., Zhou, Y. Y., Yang, X., Yang, Y., Yang, J., Zhang, J. C., Luo, L., Zhou, Z. (2019). Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: Mechanisms and influencing factors. *Journal of Environmental Management*. 237, 128-138.
- Zietzschmann, F., Müller, J., Sperlich, A., Ruhl, A. S., Meinel, F., Altmann, J., Jekel, M. (2014). Rapid small-scale column testing of granular activated carbon for organic micro-pollutant

removal in treated domestic wastewater. Water science and technology, 70(7), 1271-1278.
<https://doi.org/10.2166/wst.2014.357>

Zwiener, C. F. F. H., Frimmel, F. H. (2000). Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. Water Research, 34(6), 1881-1885. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00338-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00338-3)