

V súčasnosti rastie záujem odbornej aj laickej verejnosti o novovznikajúce organické látky ako sú liečivá a výrobky osobnej starostlivosti, veterinárne prípravky atď. (Richardson, Ternes, 2011). Záujem o ne vzniká hlavne preto, že sa vo veľkej miere používajú v humánnej a veterinárnej medicíne na liečbu alebo prevenciu ochorení a ako chovateľské rastové stimulatory v poľnohospodárstve (Halling-Sorensen et al., 1998). Antibiotiká sa napríklad aplikujú na ochranu rastlín, do čistiach prostriedkov, do potravín (syry a údené výrobky – E 235 natamycín, E 234 nisín) a pod. V súčasnosti sa využíva viac ako 1 500 druhov liekov a ročne sa ich vyprodukuje viac ako 18 000 ton. Celosvetovo sa ročná konzumácia liečiv odhaduje na 15 g na osobu, v rozvinutých krajinách 3 až 10-krát viac (Zhang et al., 2008). Výskumy potvrdzujú, že mnohé z bežných liečiv sú neúplne odstraňované v životnom prostredí alebo sú odolné voči degradácii. Cez odpadové vody, resp. cez odpady sa môžu dostávať do vôd i do pôdy.

Charakteristika skúmaných liečiv

Lieky patria medzi farmaceutické prípravky pozostávajúce z účinnej látky – liečiva a pomocných látok, ktoré liečivo upravujú do liekovej formy vhodnej pre bezproblémové užívanie (tableta, sirup, masť). Používanie liekov rastie v dôsledku objavov nových liečiv, rastu populácie, zlepšovania kvality života, starnutia a meniacej sa vekovej štruktúry obyvateľov (Petrovic et al., 2014; Verlicchi et al., 2012). Z dôvodu frekvencie výskytu bolestí a chorôb mikrobiálneho pôvodu medzi celosvetovo najpoužívanejšie liečivá v ľudskej populácii zaraďujeme analgeticko-antipyretické liečivá a antibiotiká. Navyše niektoré analgetiká sú voľnopredajné lieky, čo výrazne zvyšuje ich spotrebu a teda aj ich vstup do životného prostredia.

Diklofenak – patrí medzi najpredpisovanejšie nesteroidné antiflogistikum a antireumatikum znižujúce v tele tvorbu chemických prenášačov,

Vplyv liečiv na produkciu bioplynu

ktoré hrajú významnú úlohu pri vzniku bolesti a rozvoji zápalu. Taktiež obmedzuje vznik krvných zrazenín. Účinná látka diklofenak sa používa v celom rade liečiv a masť (napr. Voltaren gél). Ako jednej z najviac obsiahnutých zlúčenín v odpadovej vode sa jej venuje pozornosť vo viacerých odborných prácach. V čistiarni sa odstraňuje len veľmi obmedzene, čím sa následne dostáva aj do povrchových vôd. Jeho prítomnosť bola potvrdená aj vo viacerých riekach Európy (Mackuľak a kol., 2013).

Ibuprofen – radíme medzi nesteroidné protizápalové analgetikum. Celosvetovo je spolu s Diklofenakom liečivom s najvyššou spotrebou (Heberer, 2002). Na Slovensku patria liečivá s účinnými látkami ibuprofenu (Ibalgin, Nurofen) alebo paracetamolu (Panadol, Paralen) k najpredávanejším liekom. Ibuprofen je jedným z najčastejšie identifikovaných zlúčenín na prítoku do čistiarnie odpadových vôd (ČOV) a jeho hodnoty dosahujú najvyššie koncentrácie (Očenašková, 2014).

Tramadol – zaraďujeme medzi opoidné analgetikum, ktoré sa používa na liečbu strednej až silnej bolesti. Na Slovensku sa predáva pod komerčným názvom Tramal alebo Tramabene. V odpadových vodách patrí medzi najkoncentrovanejšie psychoaktívne liečivá.

Karbamazepín – je jeden z najznámejších predstaviteľov antiepileptik, používa sa na liečbu niektorých druhov epileptických záchvatov, niektorých neurologických ochorení (napr. bolestivého ochorenia tváre), ako aj niektorých duševných chorôb. Karbamazepín je jedným z najčastejšie zistených antiepileptik v odpadových vodách (Zhang et al., 2008), do ktorých sa dostáva z exkrementov (hlavne v moči a stolici). Tento liek sa v ČOV odstraňuje len obmedzene, značne odoláva biologickým aj fyzikálno-chemickým procesom. Jeho neúplné medziprodukty dokázali, že

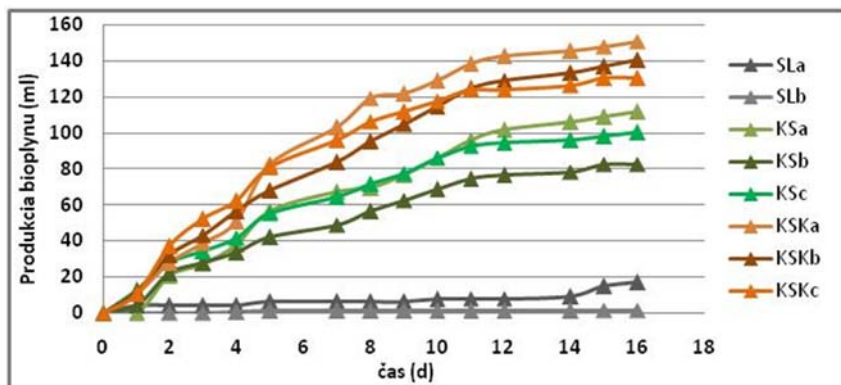
prechod z pôdy a kontaminácia podzemných vôd predstavujú vysoké riziko (Mackuľak a kol., 2013).

Amoxicilín – zaraďujeme medzi najpoužívanejšie B-laktámové antibiotiká na liečbu ľudí. Používa sa na infekčné ochorenia spôsobené mikroorganizmami. Všetky lieky s jeho obsahom sú dostupné iba na lekárske predpis (Amoksiklav, Amoxihexal, Augmentin, Duomox, Medoclav, Megamox, Ospamox, Tevaklav).

Degradácia liečiv anaeróbnym rozkladom

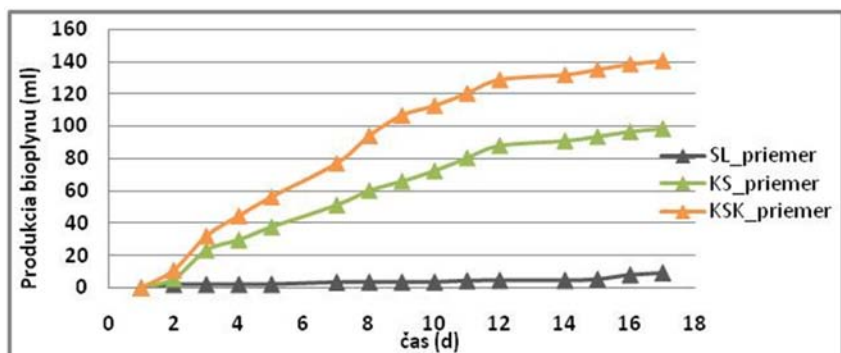
Liečivá sa v ČOV môžu odstraňovať z odpadových vôd použitím rôznych technologických postupov ako je napríklad oxidácia, resp. anoxická degradácia, sorpcia na čistiarenský kal, anaeróbna fermentácia a pod. Odstraňovanie mnohých liečiv z odpadových vôd často nie je výsledkom ich degradácie v procese čistenia, ale významnú úlohu tu zohráva sorpcia (hlavne lipofilných) liečiv na primárny, resp. prebytočný kal v aktivácii. Takto nasorbované lieky sú spolu s kalom odkláňané z vodnej do kalovej linky, kde sa obvykle (na väčších ČOV) podrobujú procesu anaeróbnej fermentácie.

Anaeróbna fermentácia je proces rozkladu biologicky rozložiteľných organických zlúčenín bez prítomnosti kyslíka viacerými kultúrami mikroorganizmov. Vo vyhnivacích nádržkách v ČOV dochádza v procese anaeróbnej fermentácie k hygienizácii surového kalu, teda k zníženiu zápachu a prítomnosti patogénnych organizmov. Čistiarenský kal môže obsahovať mnoho xenobiotík organickej povahy, medzi nimi aj farmaceutiká, ktoré majú potenciál byť prijaté rastlinami a živočíchmi a akumulovať sa v potravinovom reťazci, ako aj sa vylúhovať do podzemných vôd (Carballa et al., 2007). Biologicky degradovateľné mikropolutanty, ktoré sa adsorbovali na primárny a prebytočný aktivo-



Obr. 1. Závislosť celkovej produkcie bioplynu od času pre test s Karbamazepínom $500 \mu\text{g.l}^{-1}$

Vysvetlivky: SLa – test s kalom bez substrátu pre vzorku a, SLb – test s kalom bez substrátu pre vzorku b, KSa – test s kalom a substrátom pre vzorku a, KSb – test s kalom a substrátom pre vzorku b, KSc – test s kalom a substrátom pre vzorku c, KSKa – test s kalom, substrátom a liečivom pre vzorku a, KSKb – test s kalom, substrátom a liečivom pre vzorku b, KSKc – test s kalom, substrátom a liečivom pre vzorku c; čas (d) – deň



Obr. 2. Priemerná celková produkcia bioplynu od času pre test s Karbamazepínom $500 \mu\text{g.l}^{-1}$

Vysvetlivky: SL_priemer – priemerná hodnota vzoriek pre test s kalom bez substrátu, KS_priemer – priemerná hodnota vzoriek pre test s kalom substrátom, KSK_priemer – priemerná hodnota vzoriek pre test s kalom, substrátom a liečivom

vany kal tak môžu byť potenciálne rozložené vo vyhniavacích nádržiach počas stabilizácie surového kalu. Po anaeróbnej stabilizácii koncentračné hodnoty väčšiny týchto zlúčenín v kale poklesnú (Martín et al., 2012). Hlavnými prínosmi procesu anaeróbnej fermentácie sú zníženie množstva disponovaného kalu, zvýšenie jeho kvality, rozklad organických zlúčenín prítomných v kale a produkcia bioplynu, resp. jeho energetické využitie.

Cieľom tohto príspevku je overiť vplyv vybraných liečiv na produkciu bioplynu v procese anaeróbnej fermentácie. V súčasnosti je bioplyn

pomerne zaujímavou energetickou komoditou. Na Slovensku máme 52 komunálnych ČOV so sumárnou dennou produkciou bioplynu asi $60\,000 \text{ m}^3$ (inštalovaný výkon $5,4 \text{ MW}_e$) a 107 poľnohospodárskych (bioodpadových) bioplynových staníc s odhadovanou produkciou bioplynu vyše $950\,000 \text{ m}^3$ (inštalovaný výkon asi 101 MW_e). Kým do ČOV sa dostávajú liečivá z ľudskej medicíny, do poľnohospodárskych bioplynových staníc sa dostávajú veterinárne liečivá, ktoré sú však svojím zložením veľmi podobné ľudským liekom.

Výsledky a diskusia

Sledovanie vplyvu liečiv na produkciu bioplynu sa realizovalo sériou metanogénnych testov. Pre každé liečivo a jeho testovanú koncentráciu sa merania realizovali v troch sériách: slepý pokus s kalom bez substrátu – endogénna produkcia bioplynu (SL), 3 paralelné pokusy s kalom a substrátom (KS) a 3 paralelné pokusy s kalom, substrátom a liečivom vo zvolenej koncentrácii (KSL). Obr. 1 znázorňuje závislosť celkovej produkcie bioplynu od času pre test s Karbamazepínom v koncentrácii $500 \mu\text{g.l}^{-1}$. Z jednotlivých produkcií bioplynu sme si pre každé liečivo vypočítali ich priemerné hodnoty, pre prípad Karbamazepínu (500 mg.l^{-1}) výsledné hodnoty zobrazuje obr. 2.

Z priebehu obr. 1 a 2 je zrejmé, že produkcia bioplynu mala v závislosti od času stúpajúci trend. Prídavok $500 \mu\text{g.l}^{-1}$ Karbamazepínu k zmesi kalu a substrátu spôsobil pomerne významný nárast produkcie bioplynu (140 ml) oproti referencii, ktorej maximálna priemerná hodnota bola 98 ml . Týmto spôsobom sme realizovali sadu testov s použitím testovaných liečiv s ich rôznou koncentráciou.

Najnižšiu produkciu bioplynu po prvom dni vykazoval Amoxicilín vo vysokej koncentrácii $500 \mu\text{g.l}^{-1}$, kde produkcia bioplynu bola prakticky zastavená. Naopak najvyššiu produkciu bioplynu po prvom dni mali Diklofenak $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ a Tramadol $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Ostatné liečivá vo svojich testoch vyprodukovali okolo 15 ml bioplynu za deň a teda ich produkcia bola nižšia oproti referenčným vzorkám bez pridania liečiv, ktoré dosiahli hodnotu produkcie bioplynu 20 ml .

Po 7 dňoch bola najnižšia produkcia bioplynu opäť u Amoxicilínu v oboch koncentráciách, ale aj v zmesi všetkých liečiv. Podobne ako v prvom dni najvyššiu produkciu vykazoval Diklofenak $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ (nad 110 ml), nasledovaný Tramadolom $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ (takmer 90 ml). Ostatné liečivá zaznamenali produkciu bioplynu po 7 dňoch na úrovni okolo 70 ml , porovnateľne so vzorkami bez pridania liečiv.

Najvyššiu produkciu bioplynu (takmer 180 ml) vykazoval po 16 dňoch Ibuprofen 500 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Ostatné zlúčeniny približne kopírujú svoje produkcie bioplynu po 7 dňoch. Priemerná hodnota produkcie bioplynu pri referenčnej vzorke bola 110 ml, pričom výraznejšie vyššiu produkciu dosiahli len Diklofenak 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$, Karbamazepín v oboch koncentráciách a Ibuprofen 500 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

* * *

V štúdiu sme sa zaoberali sledovaním vplyvu vybraných farmaceutických zlúčenín na produkciu bioplynu v podmienkach mezofilnej anaeróbnej fermentácie. Po 16 dňoch trvania procesu možno konštatovať, že výraznejšie vyššiu hodnotu produkcie bioplynu oproti hodnotám bez pridania liečiva dosiahli len Diklofenak 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$, Karbamazepín v oboch koncentráciách a Ibuprofen 500 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Počas testu mali vzorky antibiotík vo väčšine prípadov inhibičný vplyv a testy vykazovali nižšie produkcie bioplynu. Ostatné vzorky liečiv buď neovplyvňovali alebo mierne zvyšovali produkciu bioplynu. Z doterajších výsledkov môžeme konštatovať, že vo všeobecnosti liečivá v malej miere môžu ovplyvňovať produkciu bioplynu v bioplynových staniciach, resp. vo vyhnívacích nádržiach, pričom aj veľmi nízke koncentrácie liečiv v kaloch môžu mierne ovplyvňovať tieto produkcie.

Aj z tejto štúdie je zjavné, že výskyt farmaceutických zlúčenín je potrebné brať ako nevyhnutné zlo a daň moderného života našej spoločnosti. Postupný prechod týchto látok z odpadových vôd a čistiarenských kalov do povrchových a podzemných vôd, resp. aj do pitných vôd je len otázkou času. Je nevyhnutné sa začať zaoberať aj opatreniami na zabránenie alebo aspoň na obmedzenie vstupu týchto látok do ďalších zložiek životného prostredia.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0122-12.

Literatúra

- Carballa, M., Omil, F., Ternes, T., Lema, J. M.: Fate of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) during Anaerobic Digestion of Sewage Sludge. *Water Research*, 2007, 41, p. 2139 – 2150.
- Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Holten Lützhof, H. C., Jorgensen, S. E.: Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment – A Review. *Chemosphere*, 1998, 36, p. 357 – 393.
- Heberer, T.: Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceuticals Residues in the Aquatic Environment: a Review of Recent Research Data. *Toxicology Letters* 2002, 131, p. 5 – 17.
- Mackuľak, T., Birošová, L., Bodík, I.: Výskyt antibiotík v odpadových vodách na Slovensku a ich možný dopad na životné prostredie. In: Zb. konferencie Rekonštrukcie stokových sietí a ČOV, Podbanské, 14. – 16. 10. 2013. Bratislava: VÚVH, 2013, s. 281 – 285.
- Martín, J., Camacho-Munoz, D., Santos, J. L., Aparicio, I., Alonso, E.: Occurrence of

Pharmaceutical Compounds in Wastewater and Sludge from Wastewater Treatment Plants. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 468, p. 40 – 47.

Očenášková, K.: Vplyv vybraných liečiv na produkciu bioplynu v podmienkach mezofilnej fermentácie. Diplomová práca. Bratislava: FCHPT STU, 2014, 97 s.

Petrovic, M., Škrbič, B., Živančev, J., Ferrando-Climent, L., Barcelo, D.: Determination of 81 Pharmaceutical Drugs by High Performance Liquid Chromatography Coupled to Mass Spectrometry with Hybrid Triple Quadrupole-Linear Ion Trap in Different Types of Water in Serbia. *Science of the Total Environment*, 2014, 468, p. 415 – 428.

Richardson, S. D., Ternes, T. A.: Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*, 2011, 83, p. 4614 – 4648.

Verlicchi, P., Aukidy, M. Al, Zambello, E.: Occurrence of Pharmaceutical Compounds in Urban Wastewater: Removal, Mass Load and Environmental Risk after a Secondary Treatment – A Review. *Science of the Total Environment*, 2012, 429, p. 123 – 155.

Zhang, Y., Geisen, S.-U., Gal, C.: Carbamazepine and Diclofenac: Removal in Wastewater Treatment Plants and Occurrence in Water Bodies. *Chemosphere*, 2008, 73, p. 1151 – 1161.

Ing. Mílota Fáberová,

milota.faberova@stuba.sk

Ing. Kristína Očenášková,

kristina.ocenaskova@gmail.com

Ing. Tomáš Mackuľak, PhD.,

tomas.mackulak@stuba.sk

Doc. Ing. Igor Bodík, PhD.,

igor.bodik@stuba.sk

Oddelenie environmentálneho inžinierstva Fakulty chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Oxaláty vo forme kryštálov sú v prírode hojne zastúpené v horninách, pôde, ale taktiež tvoria dôležitú súčasť živej prírody. Ich prítomnosť bola dokázaná medzi zástupcami baktérií, húb, rastlín a živočíchov. Kryštály oxalátov vápnika (Ca oxaláty) patria vôbec medzi prvé objekty, ktoré boli pozorované pod svetelným mikroskopom. Tento objav potvrdil prítomnosť týchto častíc pri väčšine rastlinných druhov.

Oxaláty ako dôležité biominerály v rastlinách a ich význam pri sekvestracii uhlíka

V rastlinách sa vyskytujú vo forme solí vápnika, horčíka, draslíka, sodíka a ďalších prvkov. Predovšetkým Ca oxaláty patria medzi najrozšírenejšiu formu nachádzajúcu sa v pletivách rast-

lín, zahŕňajúc až 215 rastlinných čeladi. Rastliny môžu akumulovať oxaláty v rozsahu 3 – 80 % celkovej suchej hmoty. Udáva sa, že až 90 % totálneho obsahu vápnika v rastline môže byť súčasťou