

Monitoring farmaceutík na slovenských ČOV

Petra Szabová, Tomáš Mackulák, Andrea Vojs-Staňová, Kateřina Grabicová, Dóra Varjúová, Igor Bodík

Abstrakt

Táto štúdia sa zaoberá analýzou niektorých vybraných farmaceutických látok v odpadových vodách Slovenska. Sledované boli rôzne antibiotiká, kardiovaskulárne látky, analgetiká, psychoaktívne látky, drogy a ďalšie iné. V tomto článku sa spracovali údaje z vykonaných analýz na 15 čistiarnach odpadových vôd na Slovensku z rokov 2016–2019. Nami vybrané látky (v počte 165) pritekali na ČOV v celkovom množstve 11 277 kg ročne. Najväčší podiel na látkovom množstve na vstupe tvorili legálne drogy ako kofeín a kotinín a zo skupiny kardiovaskulárnych látok to bol valsartan. Prítomnosť jednotlivých látok na výstupe bola analyzovaná len na 8 ČOV Slovenska. Odtokové množstvo nami sledovaných látok na výstupe z 8 ČOV bolo približne 870 kg/rok. Účinnosť odstraňovania nami vybraných farmaceutík na 8 ČOV bola asi 88,7 %.

Kľúčové slová

farmaceutika – monitoring – odpadové vody – slovenské ČOV – odstraňovanie liečiv

1. Úvod

Až do minulého storočia si príroda vedela poradiť s narastajúcim množstvom odpadových vôd a prakticky úplne odstraňovala znečistenie, ktoré človek produkoval a vypúšťal do riek. Koncom 20. storočia však už ani najmodernejšie čistiarenské technológie si nedokázali poradiť s novým druhom znečistenia – mikropolutantmi. Tieto látky sa dnes používajú vo veľkých množstvách v bežnom dennom živote a patrí sem široké spektrum organických látok ako napr. produkty osobnej hygieny, liečivá, drogy, farbivá, stabilizátory, hormóny, retardéry horenia, priemyselné aditíva, siloxany a množstvo iných látok. Ide o stovky až tisícky rôznych organických látok, ktoré sa dlhodobo postupne dostávajú v malých koncentráciách do odpadových vôd, nie sú efektívne odstraňované na ČOV, prechádzajú do povrchových a podzemných vôd, pričom niektoré z nich sú už prítomné aj v pitných vodách. Jednou z najpočetnejších skupín mikropolutantov v splaškových odpadových vodách sú farmaceutické látky (liečivá).

Aktuálne štatistiky uvádzajú, že v roku 2019 bolo na Slovensku vydaných asi 157 mil. balení liekov, čo predstavuje asi 29 balení na osobu a rok. Predajná cena vydaných liekov dosiahla sumu 1,903 mld. €, čo predstavuje náklad na jedného občana SR asi 352 €, pričom asi 76 % z tejto sumy bolo hrađených zdravotnými poisťovňami, zvyšok si pacienti hradili sami. V roku 2019 sa najviac predpisovali lieky na kardiovaskulárny systém (26,7 mil. balení), nervový systém (14,3 mil. balení), tráviaci trakt a metabolizmus (9,0 mil. balení). Z konkrétnych liekov vydaných na recept a hrađených z verejného zdravotného poistenia bolo najčastejšie predpisované analgetikum Novalgin 500 mg tbl flm 20x500 mg (1,2 mil. balení) a Agen 5 tbl flm 30x5 mg (870 tisíc balení) zo skupiny na liečbu kardiovaskulárneho systému. Najčastejšie kupovaným liekom bez receptu bol Paralen 500 tbl 24x500 mg (2,3 mil. balení) a Muconasal Plus sol 1x10 ml (1,1 mil. balení) [1].

2. Farmaceutika v odpadových vodách

Z uvedených údajov je zrejme, že obrovské množstva liečiv (presnejšie aktívnych chemických látok v danom lieku) sú ročne konzumované obyvateľstvom. Len paracetamolu, ktorý je obsiahnutý v lieku Paralen 500 (iba pre 24 tbl balenie) sa ročne skonzumuje asi 27,6 ton ročne, aktívnej látky z Novalginu (sodná soľ metamizolu) sa ročne spotrebuje asi 12 ton a tak by sme to mohli počítať pre ďalšie a ďalšie lieky a vyšli by nám šialené čísla – stovky ton liečiv konzumujeme ročne na Slovensku, vo svete sú to tisíce ton konzumovaných liečiv...a to ešte neberieme do úvahy liečivá pre veterinárne použitie, ktoré sa nedostávajú priamo do kanalizačných systémov v mestách.

V minulosti sa často mylne predpokladalo, že použitý liek sa v tele človeka úplne rozloží, spotrebuje a v minimálnom množstve sa z tela vylučuje. To čiastočne platí pre niektoré prírodné liečivá, pre súčasné syntetické liečivá to obvykle neplatí a často sa vylučujú z tela človeka v nezmenenej alebo iba čiastočne metabolizovanej forme močom, fekáliami alebo aj kožou. V súčasnosti je ešte stále nedostatok jednoznačných informácií o vplyve liečiv na vodné organizmy, o ich potenciálnom riziku na čistiarenské procesy v ČOV, na biocenózu v povrchových a podzemných vodách, na zvieratá, na človeka. V rámci tzv. predbežnej opatrnosti sa však snažíme na tieto látky pozeráť ako na potenciálne nebezpečné, čo sa premietlo už aj do aktuálnej EU legislatívy [2, 3].

Údaje o liečivách v odpadových vodách sú vo svete už pomerne dostupné a známe, hlavne za posledných 20 rokov. Ide o jednu z najrýchlejšie sa rozvíjajúcich výskumných tém za posledné roky. Kým v roku 2000 je v databáze Web of Science pre kľúčové slová „pharmaceuticals + wastewater“ iba 9 publikácií, v roku 2019 to bolo už 1057 prác.

Na prítomnosť liečiv a drog v odpadových vodách sa môžeme dívať z dvoch hľadísk:

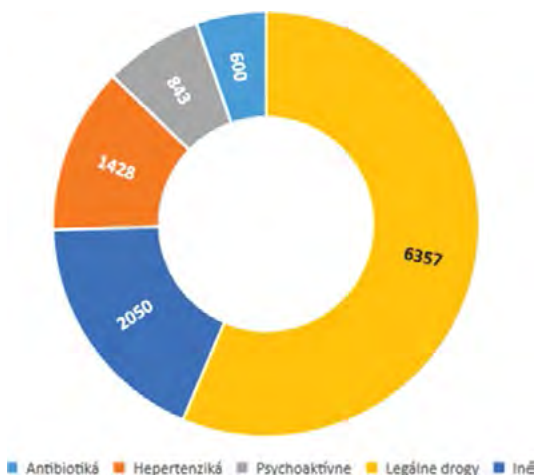
- **z hľadiska ich spotreby obyvateľstvom.** Tento pohľad možno charakterizovať ako sociálno-zdravotný a je zaujímavý pre potreby sociológov, lekárov a polície, lebo sa zameriava na spotrebované množstvo liečiv a drog v spoločnosti, trendy v spotrebe, porovnania medzi mestami a pod. Tento pohľad dal podnet na vznik tzv. wastewater-based epidemiology (WBE), ako užitočného prostriedku na definovanie správania sa obyvateľov vo vzťahu ku konzumácii liekov, drog a pod. [4, 5]. V tejto oblasti sme publikovali viaceré práce, ktoré definujú spotreby liečiv a drog nielen na Slovensku, ale aj vo svete [6, 7].
- **z hľadiska ich koncentrácií vo vodách.** Tento pohľad nám pomáha identifikovať ich reálnu prítomnosť vo vodách, látkové množstvá, v závislosti od koncentrácie prípadné vplyvy na vodné organizmy, na čistiace procesy a pod., teda environmentálny pohľad. Koncentrácie liekov a drog vo vodách sú však ovplyvnené typom kanalizácie, balastnými a dažďovými vodami, prítomnosťou priemyslu a pod. Cieľom tohto príspevku je podať informáciu o koncentráciách, resp. látkových množstvách vybraných liečiv a drog v odpadových vodách na Slovensku, o ich účinnosti odstraňovania na komunálnych čistiarniach, ako aj o množstvách, ktoré vstupujú do povrchových tokov Slovenska.

2.1 Monitoring liečiv a drog v odpadových vodách na Slovensku

Monitoring liečiv v odpadových vodách sa realizuje už v mnohých krajinách sveta, na Slovensku sme tento trend zachytili pomerne zavčasu a od roku 2013 spracovávame množstvo údajov k tejto problematike [7, 8]. S analytickou podporou Jihočeskej univerzity České Budějovice (FROV Vodňany) sa analyzovali a vyhodnocovali stovky vzoriek odpadových vôd v 25 mestách na Slovensku, čo poskytlo pomerne presnú predstavu o prítomnosti týchto látok v odpadových vodách, o účinnosti ich odstraňovania na čistiarniach, o množstvách naviazaných v kaloch a o ich množstvách, ktoré vstupujú do povrchových vôd na Slovensku.

Pre účely tohto príspevku sme štatisticky spracovali výsledky z ČOV v Bratislave (ÚČOV, Petržalka a Devínska N.V.), vo všetkých krajských mestách (Košice, Prešov, Banská Bystrica, Žilina, Trenčín, Nitra, Trnava) a vybrané okresné mestá, ktoré sme dlhodobo sledovali (Poprad, Piešťany, Dunajská Streda, Komárno a Sereď). Počet pripojených obyvateľov na uvedených čistiarniach predstavoval spolu asi 1,5 mil. obyvateľov, s celkovým prietokom odpadových vôd asi 460 000 m³/deň, pričom sa reálne spolu odobralo takmer 300 vzoriek odpadových vôd na vstupoch do čistiarní a vyše 70 vzoriek na výstupoch. Technológia čistenia odpadových vôd na sledovaných čistiarniach bola prakticky rovnaká: hrubé predčistenie, mechanický stupeň (usadzovacia nádrž), aktivácia s nitrifikáciou a denitrifikáciou a chemickým zrážaním fosforu, pričom na všetkých linkách sú vytvorené aj podmienky na zvýšené (anaeróbne) biologické odstraňovanie fosforu. Primárny aj prebytočný kal (po spoločnom alebo separátnom zhuštení) sa podrobuje anaeróbnej stabilizácii kalu s produkciou bioplynu.

Na jednotlivých ČOV boli odobierané 24-hodinové zlievané vzorky odpadových vôd na vstupe do sledovaných ČOV. Vzorky boli odobierané automatickými odberovými zariadeniami v 15–60-minútovom



Obrázok 1. Celkové látkové množstvá všetkých jednotlivých skupín liečiv v kg/rok na vstupe do ČOV

intervale (ČOV > 100 000 EO s prietokovo-proporcionálnym režimom) obvykle v časovom rozsahu 07:00 – 07:00 hod, pričom vzorky boli odobierané iba za bezdaždivého obdobia. Vzorky boli následne zmrazené (-20 °C) a uschované na odvoz do špecializovaného laboratória Jihočeskej univerzity v Českých Budějoviach (pracovisko Vodňany). Transportované vzorky boli v laboratóriu rozmrazené pri bežnej teplote. Následne boli k 10 ml homogenizovanej a filtrovanej (filter GFC, 0,45 μm) vzorky pridané izotopovo značené interné štandardy. Takto pripravené vzorky boli analyzované v systéme SPE-LC-MS/MS.

Vo vzorkách odpadových vôd sme analyzovali počas celého obdobia vyše 160 farmaceuticky aktívnych látok z mnohých terapeutických skupín ako napr. antibiotiká (31 druhov), psychoaktívne látky a drogy (30), antihistaminiká (11), hypertenziká (15), lieky proti rakovine (4), proti hubám a plesniam (9), na Parkinsonovu chorobu (3), antidiabetické (3) lieky a pod. Okrem toho boli predmetom sledovania aj mnohé metabolity, ktoré vznikajú rozkladom uvedených liečiv v ľudskom tele, resp. kanalizačnom systéme. Do celkového štatistického hodnotenia sme vybrali iba tie farmaceutika, ktoré boli prítomné aspoň v troch odobratých vzorkách odpadových vôd v sledovanom meste a aspoň v troch mestách.

2.1.1. Liečiva a drogy na prítoku do komunálnych ČOV

Na základe nameraných koncentrácií jednotlivých látok v odpadových vodách a nameraného prietoku odpadovej vody v daný deň bolo možné zistiť denné látkové množstvo liečiv a drog na vstupe do sledovaných čistiarní. Tieto údaje sme následne sumarizovali a štatisticky spracovali podľa jednotlivých liečiv a čistiarní.

Sumárne denné látkové množstvo všetkých liečiv, ktoré boli analyzované na sledovaných čistiarniach predstavovalo hodnotu 30,9 kg/deň (11 277 kg/rok). Pre jednotlivé skupiny liečiv sú hodnoty ich látkových množstiev znázornené graficky – **obrázok 1**. Ako je zrejmé, na vstupe do ČOV dominujú legálne drogy (kofeín a metabolit nikoínu – kotinín), ktoré tvorili asi 56 % látkového množstva všetkých sledovaných látok. V skutočnosti sú však tieto hodnoty oveľa vyššie (ďalšie stovky iných liečiv v odpadových vodách, iné mestá a obce a pod.). Zjednodušenou extrapoláciou uvedeného sumárneho látkového množstva na celkový počet obyvateľov Slovenskej republiky je táto hodnota až 41 148 kg/rok nami sledovaných liečiv a drog prítomných v splaškových odpadových vodách.

Antibiotiká

Antibiotiká sú liečivá, ktoré sú obvykle užívané v časovo obmedzenom rozsahu, napriek tomu boli niektoré látky prítomné v odpadových vodách vo veľmi vysokých koncentráciách vo všetkých sledovaných vzorkách. Svedčí to o pomerne častom (v mnohých prípadoch zbytočnom) predpisovaní týchto liekov, čo môže viesť k zvyšovaniu rezistencie baktérií na tento typ látok [9].

Zo skupiny antibiotík bolo v odpadových vodách štatisticky zhodnotených spolu 17 liečiv a 3 metabolity s dostatočným množstvom vzoriek a koncentračných rozsahov. Celkové látkové množstvo antibiotík, ktoré pritekalo na nami sledované čistiarne predstavovalo takmer 600 kg/rok. Z tohto množstva najviac antibiotík (až 111 kg/rok) bolo na prítoku na Ústrednú čistiareň odpadových vôd (ÚČOV) v Bratislave. Na nitriansku ČOV ročne pritekalo 92,5 kg antibiotík, v Trnave bolo celkové látkové množstvo antibiotík 85,0 kg/rok. Z hľadiska množstva antibiotík prítomných v splaškových odpadových vodách veľmi vysoké hodnoty vykazoval klaritromycín (117 kg/rok) a azitromycín (47,0 kg/rok).

Zo sledovaných antibiotík boli najvyššie sumárne koncentrácie zaznamenané v Trenčíne (12 359 ng/l) a v Nitre (10 470 ng/l), najnižšie v Žiline (1447 ng/l) a Poprade (1655 ng/l). Najvyššie koncentrácie boli pozorované pri látkach klaritromycín a azitromycín, ktoré sa vo väčšine vzoriek pohybovali v stovkách až tisícoch ng/l – **tabuľka 1**. Zaujímavou je aj pomerne vysoká koncentrácia N4-acetylsulfametoaxolu (celoslovenský priemer – 639 ng/l), ktorý je metabolitom sulfametoaxolu a je v odpadových vodách vo výrazne vyšších koncentráciách ako jeho materská látka. Najvyššiu koncentráciu medzi antibiotikami vykazoval ciprofloxacín (priemer 2200 ng/l), avšak jeho početnosť výskytu bola pomerne nízka (v niektorých mestách iba v 1–2 vzorkách – celkový výskyt iba v 30-tich vzorkách).

Kardiovaskulárne látky

Druhou terapeutickou skupinou liečiv, ktoré boli sledované v odpadových vodách sú kardiovaskulárne lieky. Sú to liečivá, ktoré sa užívajú dlhodobo a to pomerne početnou skupinou obyvateľstva. Celkovo

bolo analyzovaných 16 liečiv z tejto skupiny a jeden metabolit.

Celkové látkové množstvo farmaceutík používaných na liečenie kardiovaskulárnych chorôb vykazoval v sledovaných splaškových vodách hodnotu 1428 kg/rok. Najväčšie množstvo týchto látok bolo analyzovaných na vstupe na ÚČOV v Bratislave (392 kg/rok). Veľmi vysoké množstvá týchto liečiv pritekali aj na ČOV v Košiciach (celkovo 249 kg/rok), v Nitre (177 kg/rok) a v Trnave (130 kg/rok).

Spolu na sledovaných čistiarniach bolo zo všetkých analyzovaných liečiv patriacich do skupiny kardiovaskulárnych látok najvyššie sumárne množstvo definované pre liečivo valsartan – 595 kg/rok. Obzvlášť vysokú hodnotu vykazoval aj metabolit metoprololu, kyselina metoprololová (208 kg/rok). Vysoké množstvá boli analyzované aj pre telmisartan (174 kg/rok) a eprosartan (172 kg/rok), pričom eprosartan bol prítomný v odpadových vodách iba v 11 z 15 sledovaných miest.

Sumárne najvyššie koncentrácie kardiovaskulárnych liekov boli zaznamenané v Nitre (20 488 ng/l) a v Trnave (12 552 ng/l), na druhej strane najnižšie koncentrácie boli v Poprade (3 249 ng/l) a v Dunajskej Strede (3 820 ng/l). Najvyššie koncentrácie v jednotlivých vzorkách vykazoval valsartan a telmisartan, ktorých celoslovenské priemery presahovali 1000 ng/l, pričom napr. v Nitre sa valsartan pohyboval bežne aj v desaťtisícových koncentráciách. Vysoké koncentrácie (priemer 1191 ng/l) dosahoval aj eprosartan, ale vyskytoval sa iba v niektorých mestách. Výrazne vyššiu koncentráciu ako materská látka metoprolol vykazoval jeho metabolit kyselina metoprololová (celoslovenský priemer 1363 ng/l), pričom jeho maximálna koncentrácia bola 6800 ng/l v Nitre. Tieto údaje potvrdzujú informácie o tom, že kardio-lieky sú najviac predpisované lieky na Slovensku a teda aj vo vodách sa nachádzajú v najvyšších koncentráciách [1].

Analgetiká, drogy a psychoaktívne látky

Najpočetnejšou skupinou liečiv boli analgetiká, drogy a psychoaktívne látky, kde sme sledovali spolu až 43 liečiv, resp. ich metabolitov. Priemerne ročné látkové množstvo týchto liečiv na 15 čistiarniach bolo až 843 kg/rok. Najviac z tohto množstva však tvorí látka karbamazepín a jej metabolity (celkovo 277 kg/rok). Druhou najviac prítomnou látkou je nelegálna droga metamfetamín (pervitín), ktorej prítomnosť v sledovaných odpadových vodách bola asi 115 kg/rok. Zo všetkých sledovaných miest boli najvyššie množstvá látok z tejto skupiny stanovené na ÚČOV v Bratislave (235 kg/rok), na ČOV v Košiciach (109 kg/rok) a na ČOV v Trnave (80,9 kg/rok).

V najvyšších koncentráciách bol prítomný karbamazepín spolu s jeho metabolitmi, pričom ich priemerná sumárna koncentrácia bola až 1800 ng/l. Už tradične vysoké koncentrácie aj z celosvetového hľadiska vykazujú na Slovensku nelegálne drogy a hlavne metamfetamín (pervitín), pričom jeho priemerné koncentrácie v Bratislave (1333 ng/l) patria medzi najvyššie na svete [4].

Ostatné látky

Celkové látkové množstvo všetkých ostatných látok (napr. antihistaminiká, antidiabetiká, kontrastné látky, legálne drogy a iné), ktoré boli analyzované na sledovaných slovenských ČOV je 8407 kg/rok. Z tohto mimoriadne vysokého čísla len látka kofeín predstavuje 4351 kg/rok a kotinín 2007 kg/rok. Vysokú hodnotu látkového množstva vykazovala aj kontrastná látka jopromid (870 kg/rok) aj napriek tomu, že bola analyzovaná len na ČOV v 11 mestách.

Z hľadiska koncentračných hodnôt ostatných analyzovaných liečiv dominovalo predovšetkým antiastmatikum teofylín (celoslovenský priemer 3067 ng/l) a jeho metabolit teofylín neg. (1253 ng/l), ďalej nesteroidny protizápalový diklofenak (celoslovenský priemer 1210 ng/l), resp. antihistaminikum fexofenadín (841 ng/l). Z analyzovaných látok, ktoré nie sú charakterizované ako liečivá vykazovala

Tab. 1. Prehľad vybraných liečiv s najvyššou koncentráciou v odpadových vodách

| | Celkový počet analýz | Počet miest s výskytom | Celoslovenský priemer | Mesto s najvyššou priemernou koncentráciou | Mesto s najvyššou bodovou koncentráciou |
|--|----------------------|------------------------|-----------------------|--|---|
| | - | - | ng/l | ng/l | ng/l |
| Antibiotiká | | | | | |
| klaritromycín | 290 | 15 | 699 | 1190 (Nitra) | 4942 (Trenčín) |
| azitromycín | 290 | 15 | 311 | 497 (Prešov) | 2816 (Nitra) |
| sulfapyridín | 290 | 15 | 234 | 542 (Trenčín) | 1986 (Trenčín) |
| sulfametoxazol | 290 | 15 | 190 | 398 (BA DNV) | 1318 (Trenčín) |
| trimetoprim | 290 | 15 | 148 | 560 (Nitra) | 2400 (Nitra) |
| Kardiovaskulárne liečivá | | | | | |
| valsartan | 290 | 15 | 3 480 | 11 390 (Nitra) | 45 000 (Nitra) |
| telmisartan | 264 | 15 | 1 043 | 2 422 (Nitra) | 8 400 (Nitra) |
| irbesartan | 265 | 14 | 552 | 1 060 (Nitra) | 3100 (Prešov) |
| metoprolol | 290 | 15 | 454 | 1 180 (Trenčín) | 5 200 (Trenčín) |
| bisoprolol | 290 | 15 | 287 | 603 (Prešov) | 2000 (Košice) |
| Analgetiká, drogy a psychoaktívne látky | | | | | |
| karbamazepín + mtb. | 290 | 15 | 1800 | 3260 (Trnava) | 4600 (Trenčín) |
| tramadol | 298 | 15 | 644 | 1365 (Prešov) | 5500 (Prešov) |
| metamfetamín | 271 | 15 | 645 | 1333 (Bratislava) | 3300 (Sereď) |
| THC-COOH | 270 | 15 | 387 | 1230 (BA DNV) | 6700 (Bratislava) |
| venlafaxín | 298 | 15 | 327 | 1267 (Trenčín) | 5948 (Trenčín) |
| Ostatné látky | | | | | |
| jopromid | 106 | 11 | 7560 | 45 960 (Nitra) | 190 000 (Nitra) |
| teofylín | 146 | 13 | 3067 | 6022 (Nitra) | 22 000 (D.Streda) |
| diklofenak | 290 | 15 | 1210 | 2375 (Trenčín) | 7400 (Nitra) |
| fexofenadín | 290 | 15 | 841 | 2076 (Nitra) | 15 000 (D.Streda) |
| cetirizín | 239 | 14 | 458 | 1406 (Trenčín) | 17 000 (Trenčín) |

Tab. 2. Základné údaje o dominantných liečivách na výstupoch z ôsmich sledovaných ČOV

| | Celkový počet analýz | Počet miest s výskytom | Priemer koncentrácií na odtok z 8 ČOV | Látkové množstvo na odtok z 8 ČOV | Priemerná účinnosť a rozsah odstránenia na ČOV |
|--|----------------------|------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--|
| | - | - | ng/l | kg/rok | % |
| Antibiotiká | | | | | |
| klaritromycín | 66 | 8 | 148 | 11,9 | 79 (70 – 93) |
| azitromycín | 23 | 8 | 94 | 8,67 | 69 (22 – 93) |
| sulfapyridín | 66 | 8 | 67 | 6,57 | 71 (50 – 86) |
| sulfametoxazol | 66 | 8 | 60 | 5,90 | 61 (15 – 84) |
| trimetoprim | 66 | 8 | 79 | 6,54 | 57 (32 – 71) |
| Kardiovaskulárne liečivá | | | | | |
| valsartan | 66 | 8 | 377 | 31,3 | 89 (76 – 98) |
| telmisartan | 65 | 8 | 550 | 43,0 | 43 (0 – 84) |
| irbesartan | 66 | 8 | 333 | 29,7 | 40 (13 – 65) |
| metoprolol | 66 | 8 | 217 | 17,6 | 47 (13 – 68) |
| bisoprolol | 66 | 8 | 126 | 12,9 | 52 (16 – 70) |
| Analgetiká, drogy a psychoaktívne látky | | | | | |
| karbamazepín | 66 | 8 | 327 | 28,0 | 23 (0 – 62) |
| tramadol | 72 | 8 | 383 | 37,0 | 34 (0 – 67) |
| metamfetamín | 72 | 8 | 125 | 12,7 | 84 (74 – 91) |
| THC-COOH | 72 | 8 | 7,3 | 0,84 | 95 (80 – 99) |
| venlafaxín | 72 | 8 | 143 | 13,5 | 40 (7 – 65) |
| Ostatné látky | | | | | |
| jopromid | 14 | 3 | 3301 | 140 | 29 (0 – 93) |
| teofylín | 43 | 8 | 677 | 42,2 | 79 (55 – 99) |
| diklofenak | 66 | 8 | 454 | 36,3 | 63 (36 – 88) |
| fexofenadín | 66 | 8 | 399 | 31,1 | 58 (26 – 88) |
| cetirizín | 65 | 8 | 173 | 13,5 | 54 (21 – 93) |

mimoriadne vysoké koncentrácie látky jopromid (7560 ng/l), kotinín (10 325 ng/l) a úplne najvyššie hodnoty boli zaznamenané u kofeínu (priemer 26 720 ng/l).

2.1.2 Liečiva a drogy na odtoku z ČOV

Prítomnosť liečiv na výstupe z jednotlivých čistiarní nebola tak často sledovaná ako v surovej odpadovej vode. V rokoch 2016 – 2019 sme monitorovali odtoky iba z 8 komunálnych ČOV s celkovým počtom 912 600 pripojených obyvateľov a so sumárnym prietokom asi 268 500 m³/deň (boli to čistiarne ÚČOV Bratislava, Petržalka, Piešťany, Dunajská Streda, Trnava, Sereď, Nitra a Žilina). Spolu bolo odobratých a analyzovaných 72 vzoriek odpadových vôd na výstupe z týchto ČOV. Celkové látkové množstvo všetkých sledovaných látok na odtoku bolo 2,38 kg/deň čo predstavuje asi 870 kg ročne.

Sumárne možno ďalej konštatovať, že celková účinnosť odstraňovania nami sledovaných liečiv na horeuvedených ôsmich čistiarniach predstavovala hodnotu asi 89 % (pokles z prítoku 7 666 kg/rok na odtok 870 kg/rok). Najvyššiu účinnosť na odstraňovanie nami analyzovaných liečiv vykazovala ÚČOV Bratislava (93 %), nasledovala ČOV Žilina (92 %) a ČOV Petržalka (91 %). Ostatné čistiarne dosahovali účinnosti medzi 70 – 87 %. V **tabuľke 2** sú uvedené základné údaje o dominantných liečivách, ktoré sa vyskytovali na výstupoch zo sledovaných ČOV.

Antibiotiká

Na výstupe zo sledovaných čistiarní dominovali prakticky tie isté antibiotiká ako v surovej vode, samozrejme v oveľa nižších látkových množstvách a koncentráciách. Suma koncentrácií jednotlivých antibiotík na sledovaných ČOV bola v priemere 758 ng/l, čo predstavovalo látkové množstvo antibiotík na výstupe 67,2 kg/rok (účinnosť odstraňovania – 82 %).

Dominantným, podobne ako na vstupoch do ČOV, bol klaritromycín, ktorého priemerná koncentrácia predstavovala hodnotu 148 ng/l, látkové množstvo na ôsmich sledovaných bolo 11,9 kg/rok a priemerná účinnosť jeho odstraňovania bola asi 79 %. V skupine antibiotík vykazoval ešte vysoké odtokové koncentrácie N4-acetylsulfametoxazol (metabolit sulfametoxazolu), ktorý mal priemernú koncentráciu 68,1 ng/l, čo predstavovalo 7,05 kg/rok. Účinnosti odstraňovania jednotlivých antibiotík sa pohybovali od 22 % (sulfametazín) až po 88 % (N4-acetylsulfametoxazol). Anomáliu vykazovalo antibiotikum klindamycín, ktoré takmer na všetkých sledovaných ČOV vykazovalo vyššiu koncentráciu na výstupe ako na vstupe. Ide o jav, ktorý pre túto látku už bol pozorovaný vo svete viackrát a vysvetľuje sa dekonjugáciou t.j. spätnou syntézou pôvodnej materskej látky v podmienkach ČOV z metabolitov, ktoré podliehali rozkladu v kanalizačnej sieti [10].

Kardiovaskulárne látky

Podobne ako to bolo pri antibiotikách, aj v tejto skupine liečiv dominovali látky, ktoré sa na vstupe do ČOV vyskytovali v najvyšších koncentráciách (**tabuľka 1 a 2**). Celkové látkové množstvo týchto látok na výstupe zo sledovaných ČOV predstavovalo hodnotu 188 kg/rok, čo vzhľadom na prítok na ČOV (896 kg/rok na 8 ČOV) znamenalo účinnosť odstraňovania 79 %.

Najvyššiu výstupnú koncentráciu dosahoval telmisartan – priemerne 550 ng/l (v Nitre však na výstupe bežne nad 1000 ng/l). Jeho vysoké koncentrácie na odtoku boli spôsobené pomerne nízkou účinnosťou odstraňovania – v priemere 43 %. Podobne nízke účinnosti vykazovali aj irbesartan (40 %), metoprolol (47 %) aj bisoprolol (52 %). Navyše aj metabolit kyselina metoprololová vykazoval vysoké odtokové koncentrácie – v priemere až 481 ng/l (pričom na odtoku ČOV Trnava to bolo v priemere 1123 ng/l). Kardiovaskulárne liečivá sú teda látky, ktoré vďaka najvyššej koncentrácii na vstupoch do ČOV a pomerne nízkej účinnosti odstraňovania na ČOV patria medzi skupinu liečiv, ktorá najviac prispieva k znečisteniu povrchových tokov Slovenska liečivami.

Analgetiká, drogy a psychoaktívne látky

Zo skupiny analgetík, resp. psychoaktívnych liečiv dominovali na odtoku tramadol (383 ng/l a 37 kg/rok) a karbamazepín (327 ng/l a 28 kg/l), pričom karbamazepín sprevádzalo na odtoku aj jeho šesť metabolitov vo vysokých koncentráciách (spolu 767 ng/l). Obidve tieto liečivá vykazovali veľmi nízke účinnosti odstraňovania na ČOV, tramadol – 34 %, karbamazepín – 23 %, čo korešponduje aj s údajmi zo zahraničných zdrojov [11, 12]. Týmto látkam ešte konkuroval na odtokoch venlafaxín (143 ng/l a 13,5 kg/rok), prípadne v menšej miere aj citalopram (72 ng/l) a oxazepam (43 ng/l). Ostatné látky neprekročili na odtoku koncentráciu 10 ng/l.

Najčastejšie používané drogy boli na odtokoch zo sledovaných ČOV v pomerne nízkych koncentráciách. Najvyššie hodnoty dosahoval metamfetamín (priemerne 125 ng/l – 12,7 kg/rok – 85 % účinnosť) a MDMA (25 ng/l – 2,06 kg/rok – 68 %), metabolit kokaínu benzoylcgonín (17 ng/l – 1,26 kg/l – 89 %) a THC-COOH (7,3 ng/l – 0,83 kg/rok – 95 %), ostatné drogy boli obvykle na odtoku pod limitom detekcie.

Ostatné látky

Zo všetkých sledovaných látok dosahoval na odtoku najvyššie hodnoty jopromid (3301 ng/l – 140 kg/rok – 29 %). Táto kontrastná látka však bola identifikovaná iba na troch odtokoch z ČOV, napriek tomu, že na vstupoch bola na 10 ČOV. Obe legálne drogy boli na sledovaných ČOV odstraňované s vysokou účinnosťou, napriek tomu ich odtokové koncentrácie boli ešte stále vysoké: kofeín (2164 ng/l – 98,5 kg/rok – 92 %); kotinín (311 ng/l – 45,4 kg/rok – 71 %).

Z ostatných liečiv vykazovali najvyššie koncentrácie antiastmatikum teofylín (677 ng/l – 42,2 kg/rok – 79 %), nesteroidný protizápalový diklofenak (454 ng/l – 36,3 kg/rok – 63 %) a obe často predpisované antihistaminiká fexofenadín (399 ng/l – 31,1 kg/rok – 58 %) a cetirizín (173 ng/l – 13,5 kg/rok – 55 %). Ostatné látky dosahovali na odtoku priemernú koncentráciu pod 25 ng/l.

Záver

Článok podáva informácie o vstupných koncentráciách (ng/l) a množstvách (kg/rok) jednotlivých látok a taktiež aj informácie o ich odtokových koncentráciách, látkových množstvách a o účinnostiach odstraňovania farmaceutík a drog z odpadových vôd. Z celkového množstva všetkých liečiv a drog analyzovaných na pätnástich ČOV na Slovensku (11 277 kg/rok) najväčší podiel tvorili legálne drogy (kofeín a kotinín). Sumárne látkové množstvo všetkých sledovaných látok na odtoku z ôsmich ČOV na Slovensku (ÚČOV Bratislava, Petržalka, Piešťany, Dunajská Streda, Trnava, Sereď, Nitra a Žilina) predstavovalo hodnotu asi 870 kg/rok, čo zodpovedá priemernej účinnosti na týchto 8 čistiarniach asi 89 %. Aj keď by sa zdalo, že táto hodnota je pomerne vysoká (vyššia ako bežné odstraňovanie dusíka a fosforu), každá sledovaná zlúčenina bola odstraňovaná s rôznou účinnosťou na rôznych čistiarniach (napr. karbamazepín 0–62%). Takto široký rozsah účinnosti odstraňovania je pozorovaný aj vo svetovej literatúre a nie sú jasné príčiny týchto rozdielov (teplota, pH, koncentrácie kyseliny a pod.). Je zrejme, že v tejto oblasti ešte bude potrebné venovať veľa energie na vyriešenie mnohých nejasností v oblasti odstraňovania liečiv z odpadových vôd.

Podakovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja, na základe zmluvy číslo APVV-17-0119.

Literatúra/References

- [1] Spotreba humánnych liekov a zdravotníckych pomôcok v SR. Link: <http://www.nczisk.sk/Aktuality/Pages/Spotreba-humannych-liekov-a-zdravotnickych-pomocok-v-SR-2019.aspx>
- [2] Commission Implementing Decision (EU) 2018/840 of 5 June 2018 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council and repealing Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 (notified under document C(2018) 3362) Link: https://eur-lex.europa.eu/eli/dec_impl/2018/840/oj
- [3] Commission Implementing Decision (EU) 2020/1161 of 4 August 2020 Establishing a watch list of substances for union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the council. Off J Eur Union L 257 (2020):32–35. Link: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L._2020.257.01.0032.01.ENG&toc=O-J.L.:2020:257:TOC
- [4] Ort, C.; Nuijs, A. L.; Berset, J.-D.; Bijlsma, L.; Castiglioni, S. et al. (2014). Spatial differences and temporal changes in illicit drug use in Europe quantified by wastewater analysis. *Addiction* 109, pp. 1338–1352.
- [5] Thomas, K. V.; Bijlsma, L.; Castiglioni, S.; Covaci, A.; Emke, E. et al. (2012). Comparing illicit drug use in 19 European cities through sewage analysis. *Science of the Total Environment* 432, pp. 432–439.
- [6] Bodík, I.; Mackulák, T.; Fáberová, M.; Ivanová, L. (2016). Occurrence of illicit drugs and selected pharmaceuticals in Slovak municipal wastewater. *Environmental Science and Pollution Research* 23 (20), pp. 21098–21105.
- [7] Bodík, I.; Mackulák, T.; Škubák, J.; Grabic, R. (2014). Skúsenosti s monitoringom nelegálnych drog v odpadových vodách Slovenska. Zborník 8. Konferencie Odpadové vody 2014, pp. 341–346.

- [8] Mackulak, T.; Škubák, J.; Grabic, R.; Drtil, M.; Bodík, I. (2015). Comparison of illicit drug use in three selected towns in Slovakia by wastewater analysis. *Urban Water Journal* vol. 12, iss. 7, pp. 519–524.
- [9] Bírošová, L., Mackulak, T., Bodík, I., Ryba, J., Škubák, J., Grabic, R. (2014). Pilot study of seasonal occurrence and distribution of antibiotics and illicit drug resistant bacteria in waste water treatment plants in Slovakia. *Science of Total Environment* 490, pp. 440–444.
- [10] Blair, B. Nikolaus, A., Hedman, C., Klaper, R., Grundl, T. (2015). Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. *Chemosphere* 134, pp. 395–401.
- [11] Luo, Y.; Guo, W.; Ngo, H. H.; Nghiem, L. D.; Hai, F. I. et al. (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* 473–474, pp. 619–641.
- [12] Evgenidou, E. N.; Konstantinou, I. K.; Lambropoulou, D. A. (2015). Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. *Science of Total Environment* 505, pp. 905–926.

Ing. Petra Szabová¹⁾
doc. Ing. Tomáš Mackulak, Ph.D.¹⁾
RNDr. Andrea Vojs-Staňová, Ph.D.^{2, 3)}
Ing., Bc. Kateřina Grabicová, Ph.D.²⁾
Ing. Dóra Varjúová¹⁾
prof. Ing. Igor Bodík, Ph.D. (autor pre korešpondenciu)¹⁾

¹⁾Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Slovenská technická univerzita
Radlinského 9
812 37 Bratislava 1
Slovenská republika
igor.bodik@stuba.sk

²⁾Fakulta rybářství a ochrany vod Jihočeské univerzity
Jihočeské výzkumné centrum akvakultury
a biodiverzity hydrocenóz
Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Zátiší 728/II
389 25 Vodňany

³⁾Katedra analytickej chémie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského
Ilkovičova 6
842 18 Bratislava
Slovenská republika

Monitoring of pharmaceuticals at Slovak WWTPs (Szabova, P.; Mackulak, T.; Vojs-Stanova, A.; Grabicova, K.; Varjuova, D.; Bodik, I.)

Abstract

This study is focused on the analysis of some selected pharmaceutical substances in wastewater in Slovakia. Various antibiotics, cardiovascular substances, analgesics, psychoactive substances, drugs and others were monitored. This article processed data from analyses performed at 15 wastewater treatment plants in Slovakia between 2016–2019. The total amount of analysed substances (165) that flowed to the WWTPs was 11,277 kg per year. Legal drugs such as caffeine and cotinine accounted for the largest share of the input substances, and valsartan was one of the cardiovascular substances. The presence of individual substances at the outlet was analyzed only at 8 Slovak WWTPs. The outflow amount of the substances monitored by us at the outlet of those 8 WWTPs was approximately 870 kg/year. The total removal efficiency of our selected pharmaceuticals at the 8 WWTPs was about 88.6%.

Key words

pharmaceuticals – monitoring – wastewater – Slovak WWTPs – medication removal

Tento článok bol recenzovaný a je otvorený k diskusi do 30. júna 2021. Rozsah diskusného príspevku je omezený na 2 normostrany A4, a to vrátane tabuliek a obrázkov. Príspevky pošlite na e-mail stransky@vodnihospodarstvi.cz.