



ČOV - zdroj znečistenia povrchových vôd farmaceutikami

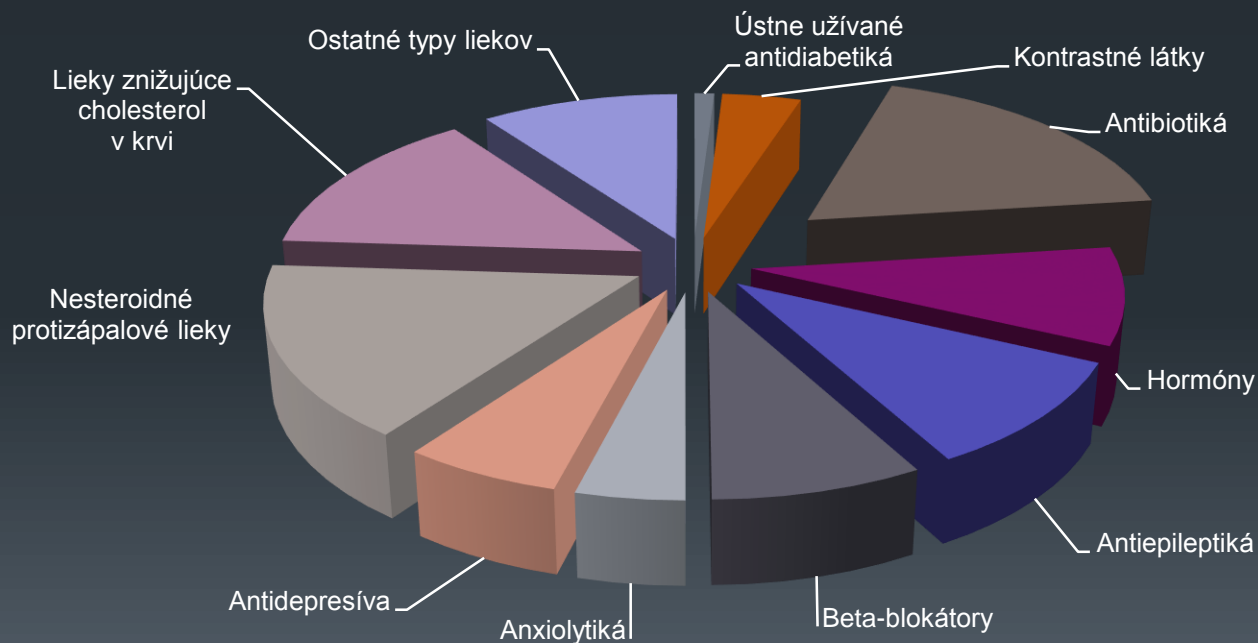
Mackuľak Tomáš – Bodík Igor

- *Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37, Bratislava -mackulakt@azet.sk*



Úvod

- Častá spotreba liečiv vedie k prieniku týchto látok do životného prostredia, čím sa stávajú potenciálnou hrozbou pre celú biosféru (štatisticky - priemerný obyvateľ Slovenska skonzumuje približne 17 balení rôznych liečiv za rok)
- Prvé vedecké štúdie venujúce pozornosť liečivám v životnom prostredí sa začali objavovať v 70. rokoch 20. storočia v USA - výskyt kyseliny klofibrovej a jej metabolitov



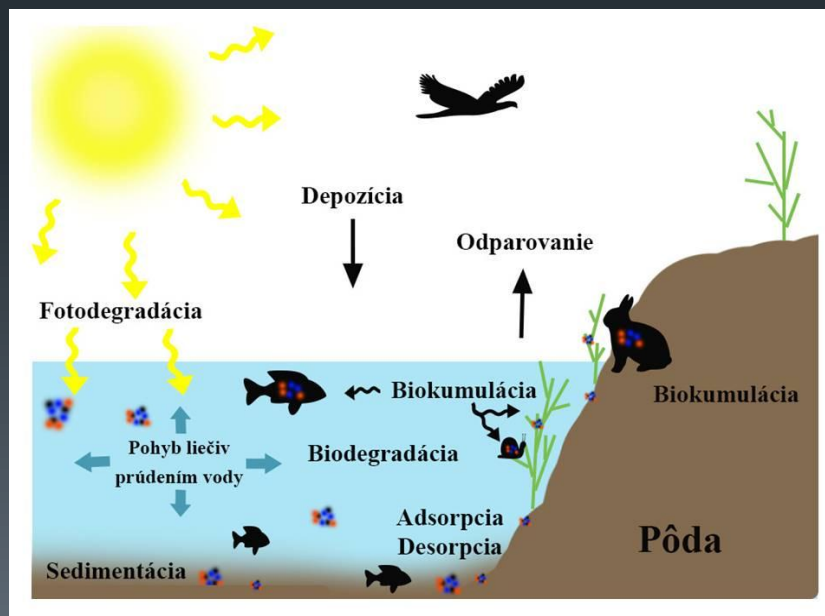
Zastúpenie jednotlivých skupín liečiv v odborných štúdiách zaoberajúcich sa ekotoxikológiou na základe 183 odborných štúdií realizovaných v rokoch 1996 – 2009

- Všeobecne však možno *odtok z čistiarní* považovať za *kontinuálny zdroj znečistenia* povrchových vôd liečivami, drogami a ich metabolitmi
- Odhaduje sa, že až 70 % z celkového množstva účinnej látky sa z organizmu vylúči v nezmenenej forme do splaškových odpadových vôd
- Ďalším významným zdrojom liečiv, na ktorý treba upriamiť pozornosť, sú veterinárne prípravky využívané v poľnohospodárstve
- Liečivá, ktoré nie sú schopné zvieratá úplne zmetabolizovať sa cez hnojovicu dostávajú do pôdy, kde je ich ďalší osud často neznámy
- Liečivá, ktoré nie sú schopné zvieratá úplne zmetabolizovať sa cez hnojovicu dostávajú do pôdy, kde je ich ďalší osud často neznámy
- Okrem povrchových vôd sa liečivá postupne objavujú aj v podzemných vodách

- Kontaminácia povrchových vôd liečivami a drogami závisí od množstva rôznych faktorov:
 - dôležitá je najmä technológia čistenia komunálnych odpadových vôd na príslušnej ČOV
 - objem vody vytekajúci priamo z čistiarne
 - ročné obdobie
 - teplota vody
 - intenzita slnečného žiarenia
 - typ koryta recipientu a jeho prietok
 - v neposlednom rade tiež druh sedimentu



- V riekach sa prevažná väčšina liečiv a drog vyskytuje rádovo v nižších koncentráciách ako na odtokoch z ČOV
- Hlavnou príčinou tohto javu je nariadenie povrchovou vodou
- Degradácia týchto zlúčenín môže prebiehať pomocou mikroorganizmov a ich spoločenstiev vo vode, resp. riečnom sedimente, abiotickými cestami, resp. ich rôznou kombináciou
- V povrchových vodách môže prebiehať aj účinná priama či nepriama fotodegradácia

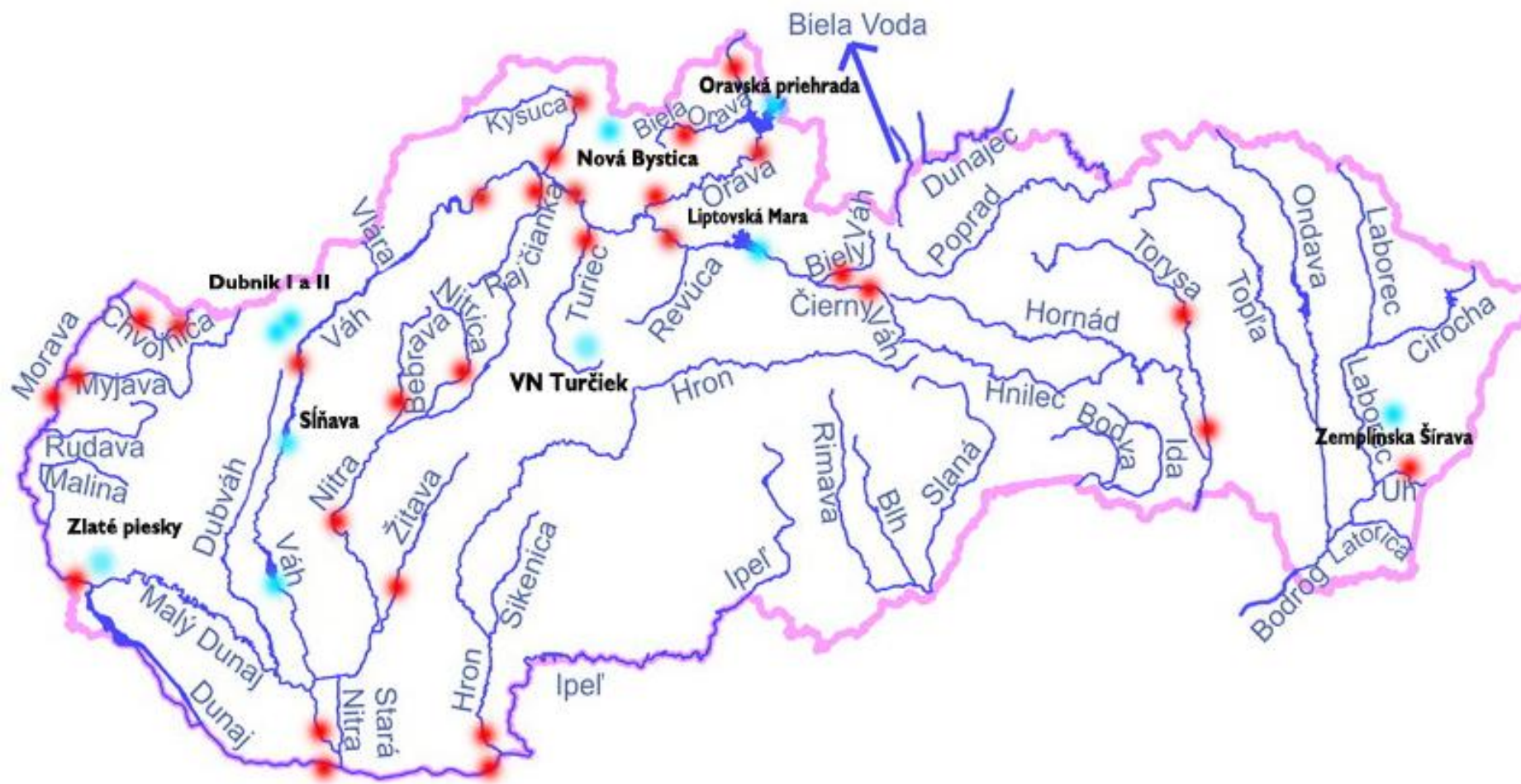


- V našej štúdií sme sa zamerali na monitoring výskytu vybraných liečiv, drog a ich metabolitov (98 mikropolutantov) v povrchových vodách Slovenska (rieky, vodné nádrže a plesá).
- Za pomoci Slovenského vodohospodárskeho podniku bolo odobratých na vybraných miestach vyše 100 vzoriek. Analyzované boli najmä rieky Dunaj, Váh, Morava, Orava, Kysuca, Myjava, Chvojnica, Uh, Torysa, Hron, Žitava, Turiec, Nitra, Oščadničanka, Bebrava a ich prítoky.
- Bolo zistené, že najčastejšie sa v povrchových vodách vyskytujú liečivá ako valsartan, venlafaxín, telmisartan, metoprolol, tramadol, klindamycín, erytromycín, karbamazepín či diklofenak.
- S pomedzi drog to bol najmä kofeín a v menšej miere metamfetamín. Medzi metabolitmi dominujú najmä zlúčeniny ako kyselina metoprololová, metabolity nikotínu, karbamazepínu, venlafaxínu, metoprololu a atenololu.



Experimentálna časť

- Monitoring prebiehal za pomoci Slovenského vodohospodárskeho podniku v časovom období jún - august 2017. Z analyzovaných mikropolutantov bolo v povrchových vodách aspoň raz s koncentráciou nad 10 ng.l^{-1} analyzovaných viac ako 30 liečiv, drog a ich metabolitov
- V príspevku je prezentovaný taktiež monitoring výskytu mikropolutantov vo vodných nádržiach Slovenska (Zemplínská Šírava, VN Turčiek, Zlaté piesky, Liptovská Mara, Oravská priehrada, Sĺňava či Nová Bystrica a Dubník I, II – v každej priehrade boli odoberané na rôznych miestach tri vzorky - výsledky prezentujú ich priemer), v tatranských plesách a potokoch (vodopád Skok, Batizovské, Starolesnianske, Štrbské, Nové Štrbské, Skalnaté, Popradské a Dlhé pleso) a tiež v rieke Chvojnica, ktorá preteká cez obce Radošovce, Dubovce, Popudinské Močidlany a obec Trnovec (okolo 4500 obyvateľov).
- Monitoring bol realizovaný bodovo (pred obcou Radošovce 6.6.2017 o 18:00 a podľa rýchlosti toku následne aj za obcou Trnovec - 6.6.2017 o 18:40 hod.).




Ilustratívna mapa niektorých vybraných odberových miest (jún - august 2017)

- Vzorky vôd boli realizované bodovo, miesta odberov boli definované pomocou GPS, ďalej boli odobraté vzorky zmrazené a transportované do laboratória
- Tu boli k rozmrazeným vzorkám s objemom 10 ml (každá vzorka bola homogénna a filtrovaná - filter GFC; 0,45 μm) pridané izotopovo značené interné štandardy
- Takto predupravené vzorky boli analyzované metódou SPE HPLC v tandeme s hybridným quadrupolovaným vysoko citlivým hmotnostným spektrometrom (Orbitrap)
- Takto nastavená vysoko citlivá analýza je schopná kvantitatívne analyzovať drogy, liečivá či ich metabolity z vôd vo veľmi nízkych koncentráciách – ng.l^{-1}
- Každá vzorka bola analyzovaná trikrát. Výsledná hodnota bola získaná z priemeru vzoriek
- **Analýzy boli realizované v spolupráci s Jihočeskou univerzitou v Českých Budejovicích**
(doc. Mgr. Roman Grabic, Ph.D, RNDr. Andrea Vojs-Staňová, PhD.,)



Výsledky a diskusia

- 
- V súčasnosti je registrovaných viac ako 3000 jednotlivých farmaceutických zlúčenín
 - Z toho je zrejmé, že nie je možné získať potrebné údaje o ich eventuálnej ekologickej záťaži s dostatočnou presnosťou
 - Koncentrácie liečiv sa v povrchových vodách pohybujú v rozsahu až do niekoľkých desiatok či tisíc nanogramov na liter (ng.l^{-1})
 - Tieto koncentračné hodnoty boli v minulosti považované za hodnoty, ktoré nemajú žiadny dopad na životné prostredie
 - V súčasnosti je však už známe, že niektoré liečivá sú schopné už v koncentráciách nad 100 ng.l^{-1} nepriaznivo vplývať na vodné organizmy

- Vplyv benzodiazepínov na správanie sa sladkovodných rýb (Ostriež riečny)
- Bolo zistené, že pri istej koncentrácii (nad 300 ng/l) dokáže liečivo oxazepam výrazne ovplyvniť pud sebazáchovy tohto druhu rýb
- Ryby strácali zábrany a vystavovali sa nadmernému riziku
- Takéto správanie však nie je pre tento druh typické

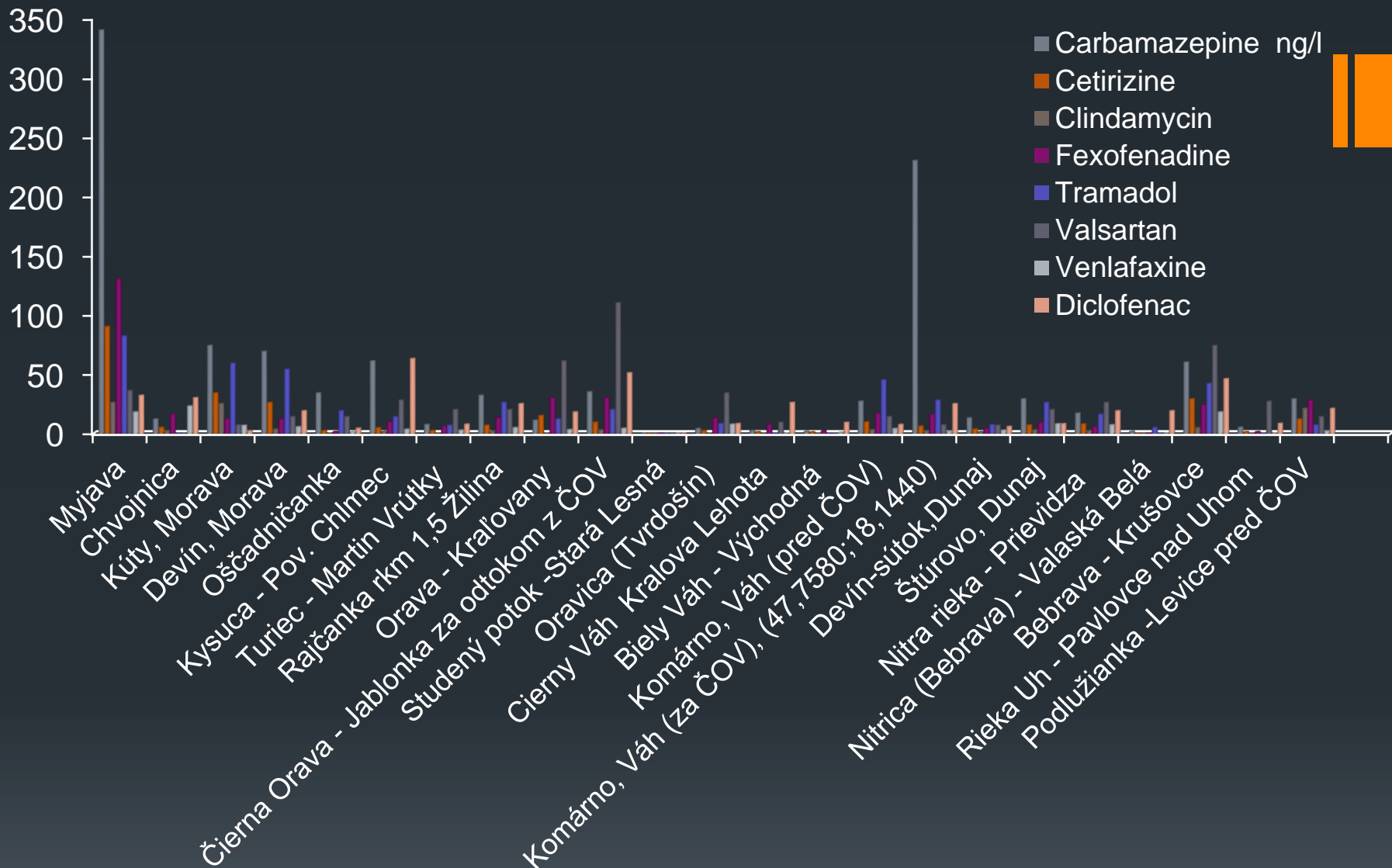


- Výsledky dosiahnuté v našej práci poukazujú na koncentráciu niektorých liečiv v riekach s hodnotou aj nad 100 ng.l^{-1}
- Vo vybraných slovenských riekach dominuje spomedzi analyzovaných mikropolutantov najmä kofeín
- Ten je prítomný aj v tatranských plesách, no jeho koncentrácia je stopová
- Z hľadiska výskytu ilegálnych drog a metabolitov je najčastejšie nachádzanou látkou v riekach metamfetamín - koncentrácia je stopová
- Prítomnosť kokaínu či iných drog ako MDMA (extáza) je raritou a teda výskyt drog kopíruje drogovú scénu na Slovensku

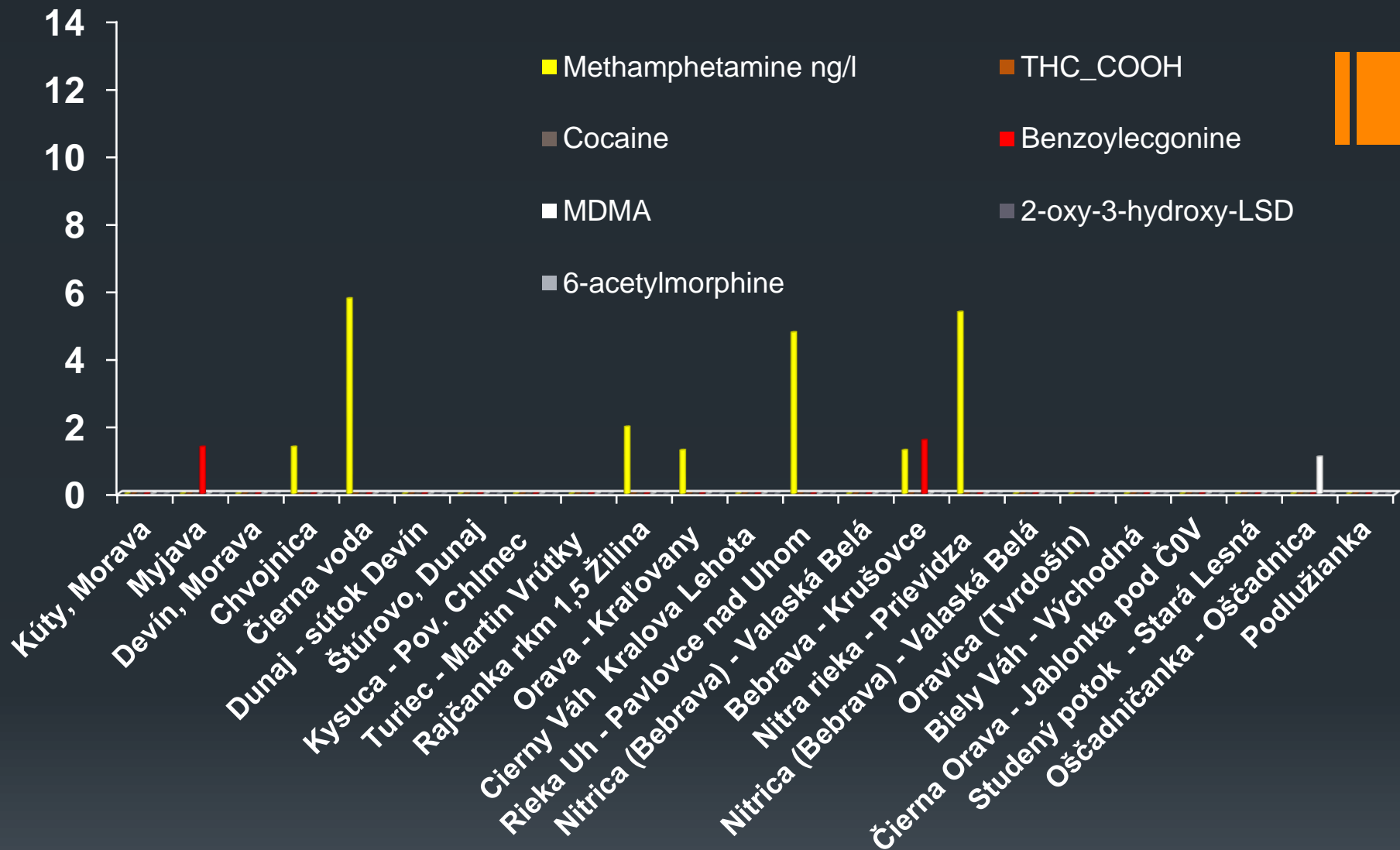




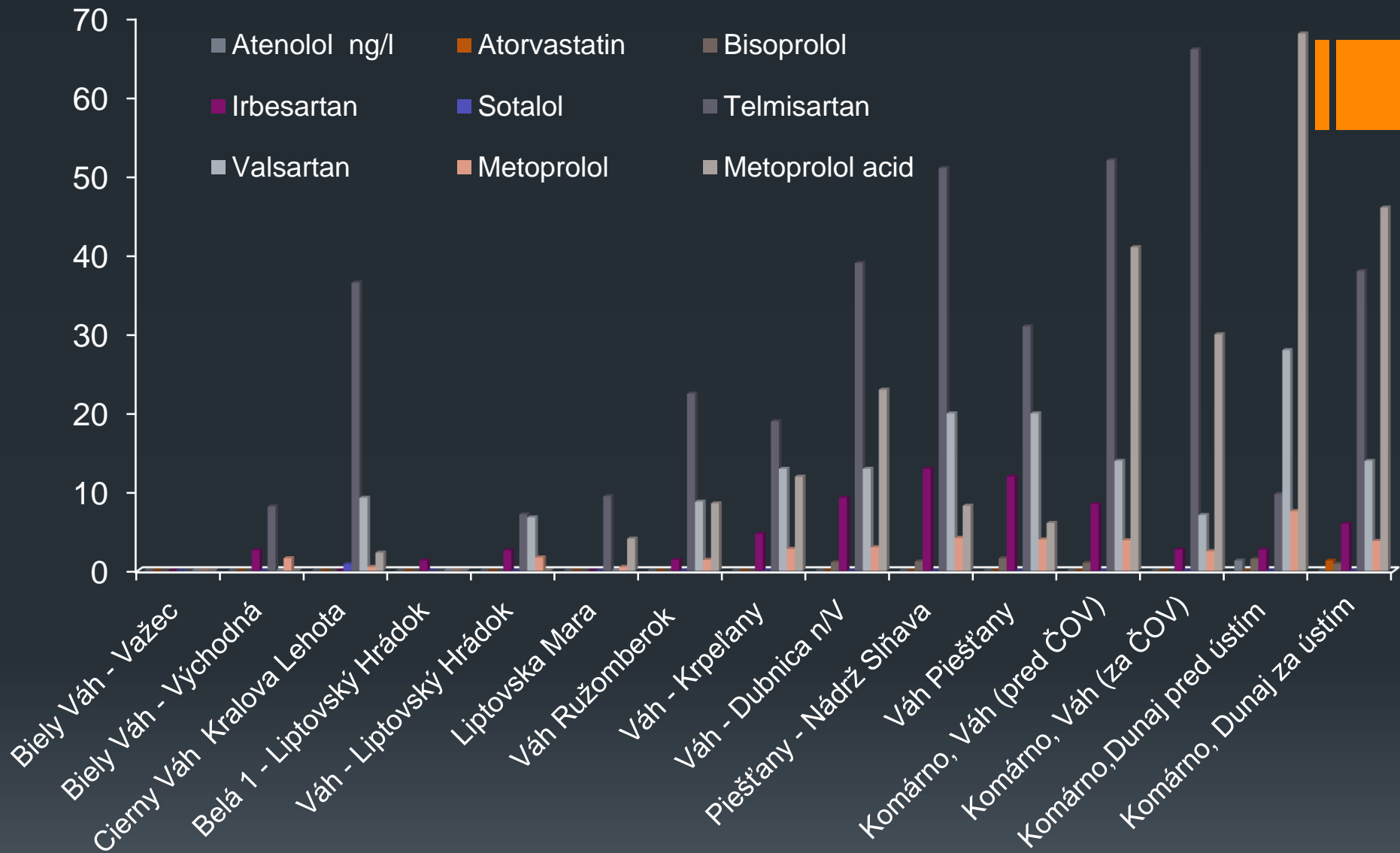
Výskyt liečiv a drog v riekach



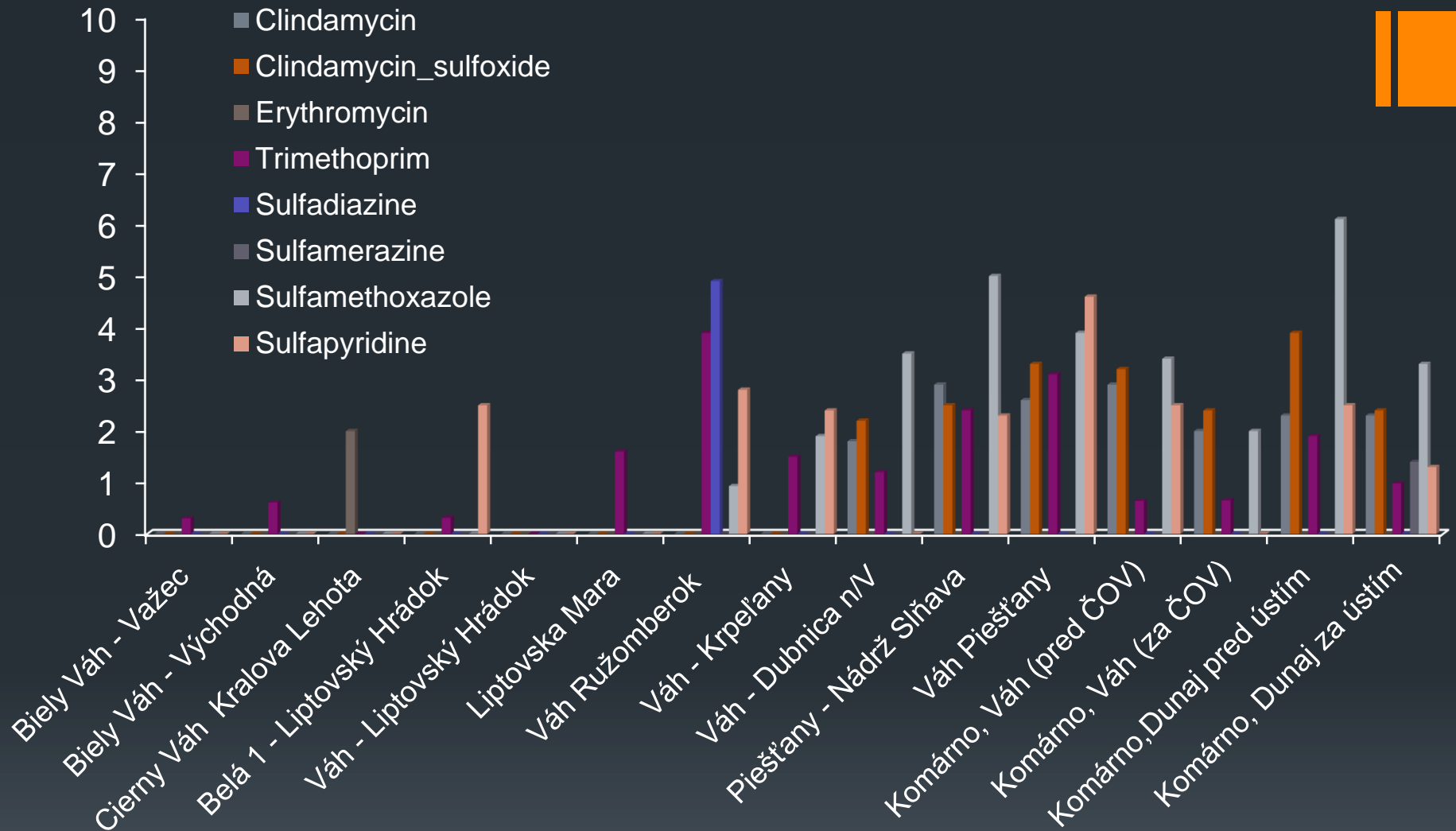
Výskyt najčastejšie analyzovaných liečiv vo vybraných riekach na Slovensku



Výskyt najčastejšie analyzovaných ilegálnych drog a ich metabolitov vo vybraných riekach na Slovensku



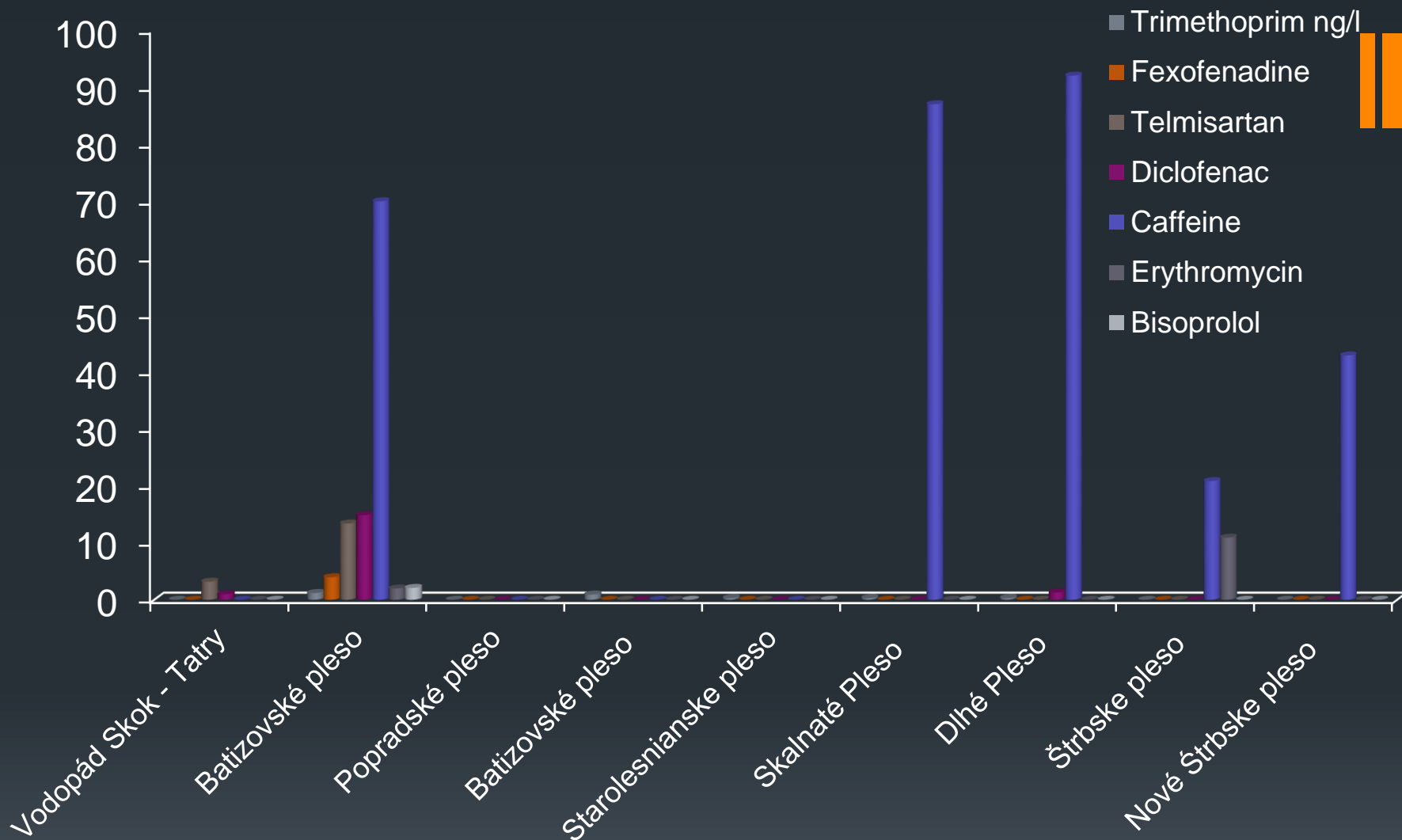
Výskyt najčastejšie analyzovaných liečiv užívaných na kardiovaskulárne ochorenia v rieke Váh a Dunaj



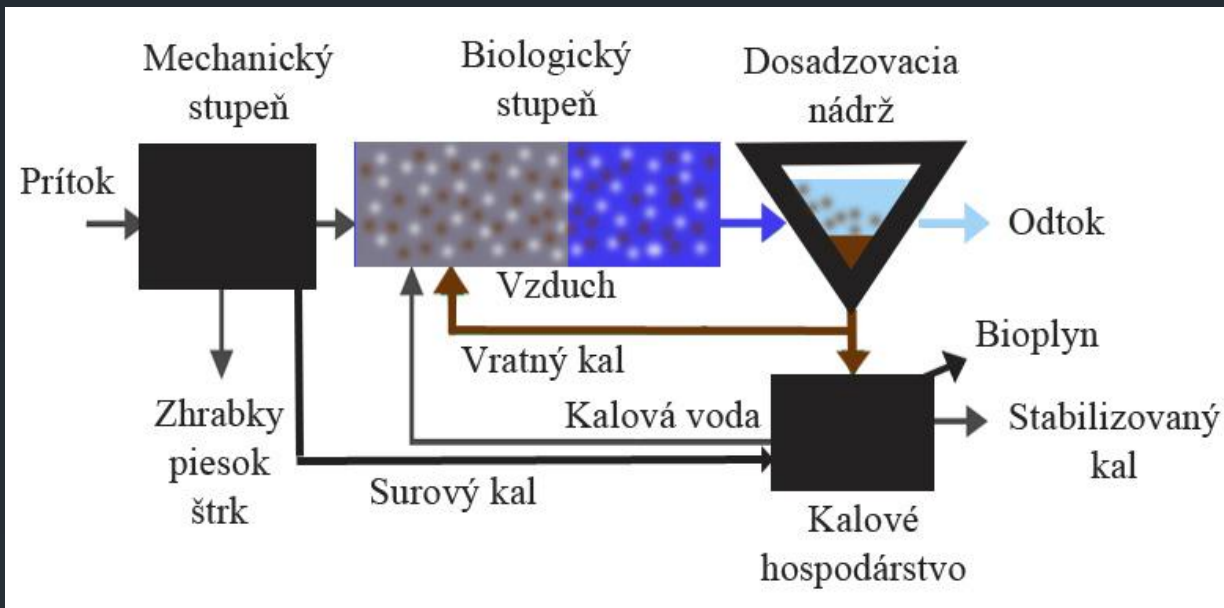
Výskyt často predpisovaných antibiotík v rieke Váh a Dunaj (ng/l)



Výskyt liečiv a drog v tatranských plesách



Výskyt liečiv a drog vo vybraných plesách SR a vodopáde Skok

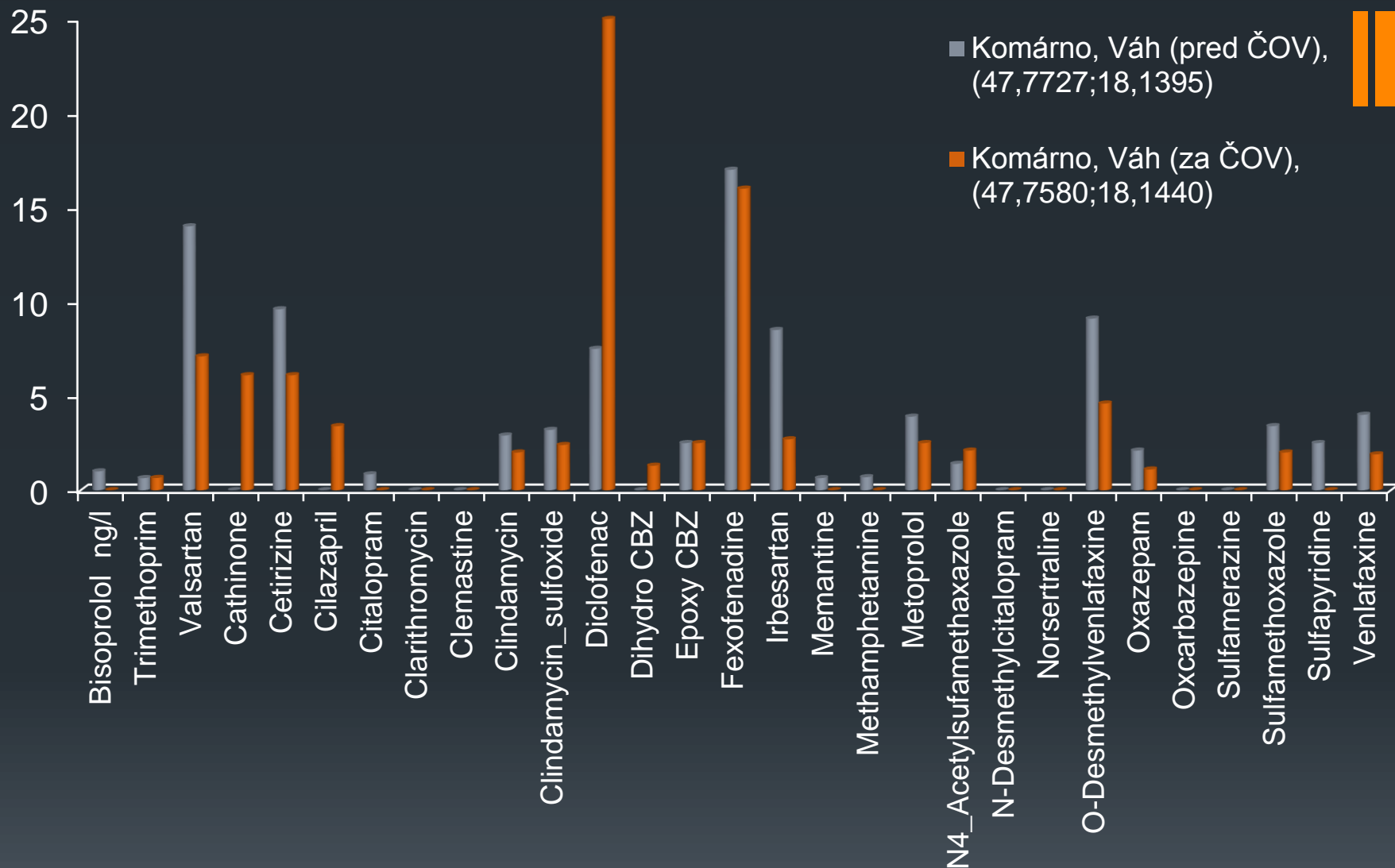


Vplyv čistiarní na rieky

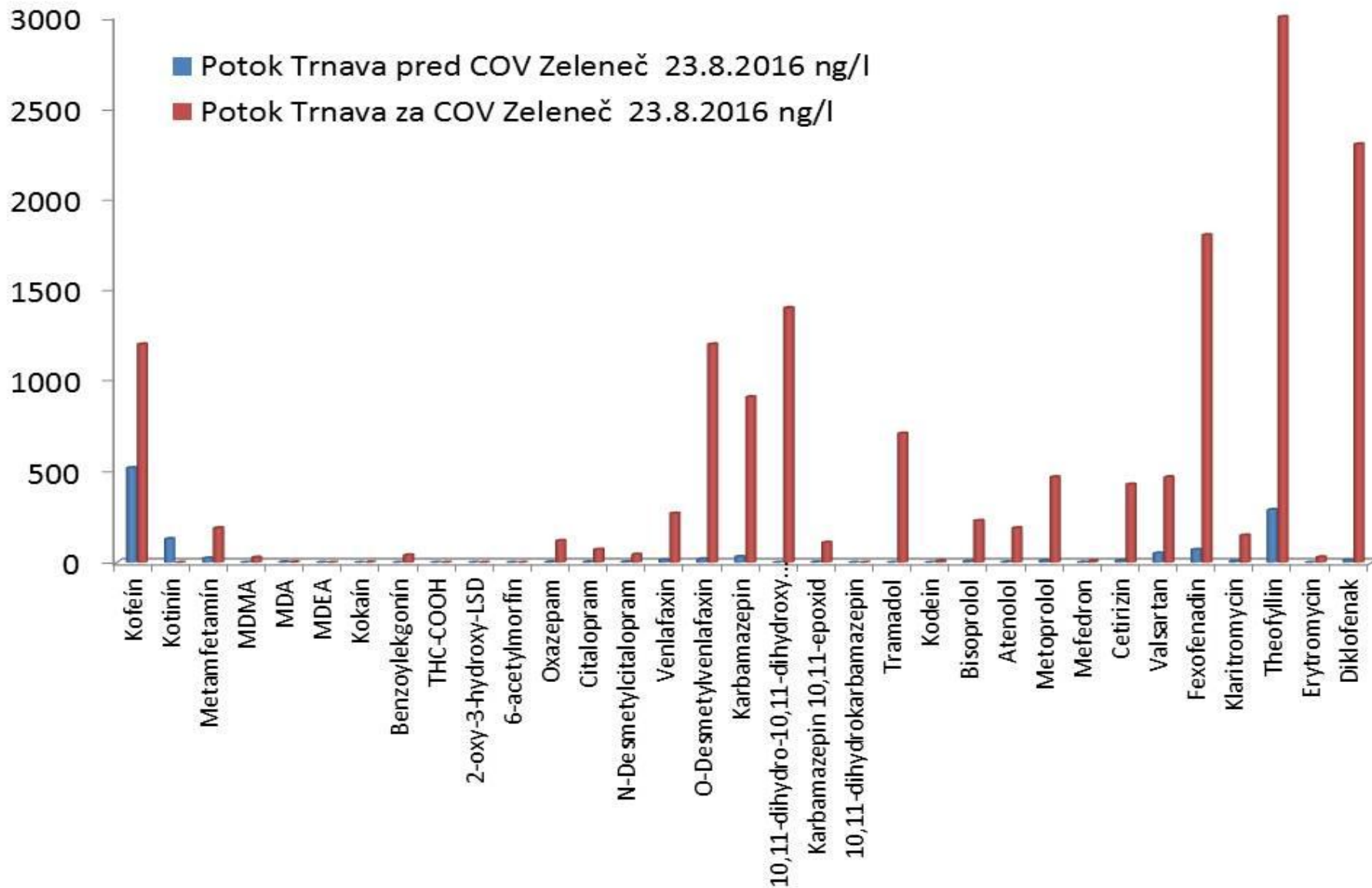
- Dôležitým faktorom, ktorý vplýva na prítomnosť liečiv a drog, je prítok danej rieky
- Niektoré liečivá či drogy sa v rieke môžu postupne zakonzentrovávať, iné sa bio či fotochemicky degradovať a pokiaľ nemajú kontinuálne zdroje dochádza k ich poklesu koncentrácie
- Jedným z hlavných zdrojov liečiv a drog pre rieky sú čistiarne, ktoré sú schopné len obmedzene odstraňovať najmä antibiotiká, psychoaktívne liečivá či lieky na kardiovaskulárne ochorenia
- Pre rieku môžu byť zdroje liečiv však aj priemyselné a komunálne skládky či zdravotnícke zariadenia

Letecký pohľad na ČOV Komárno pri rieke Váh

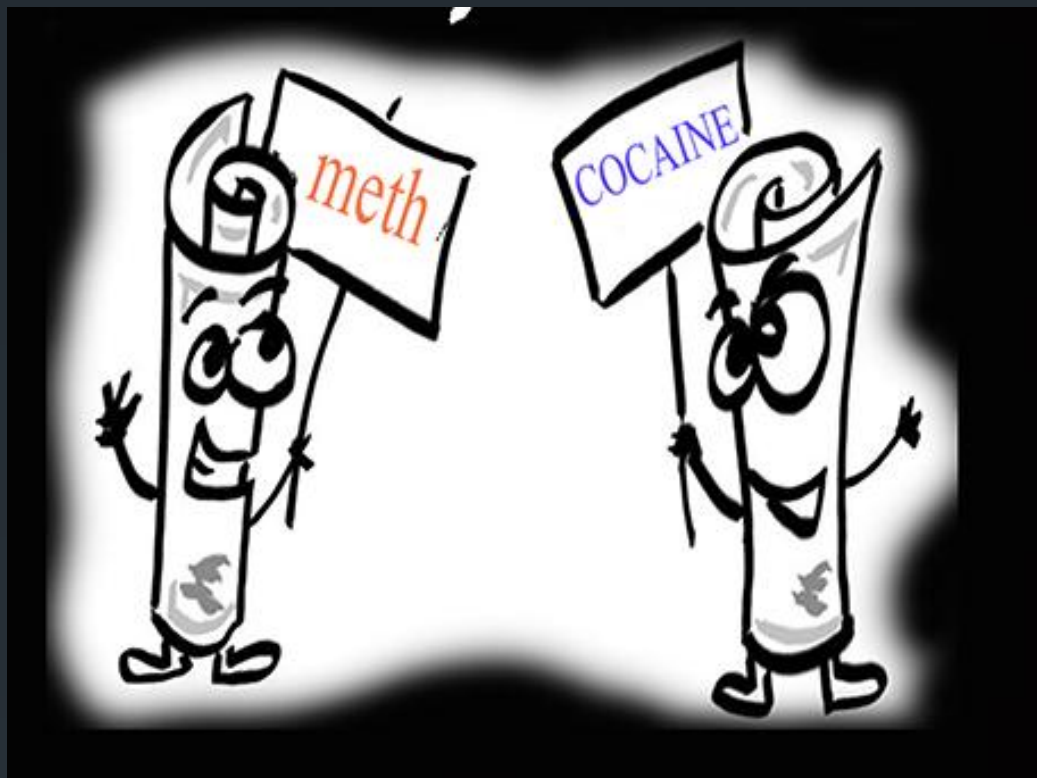




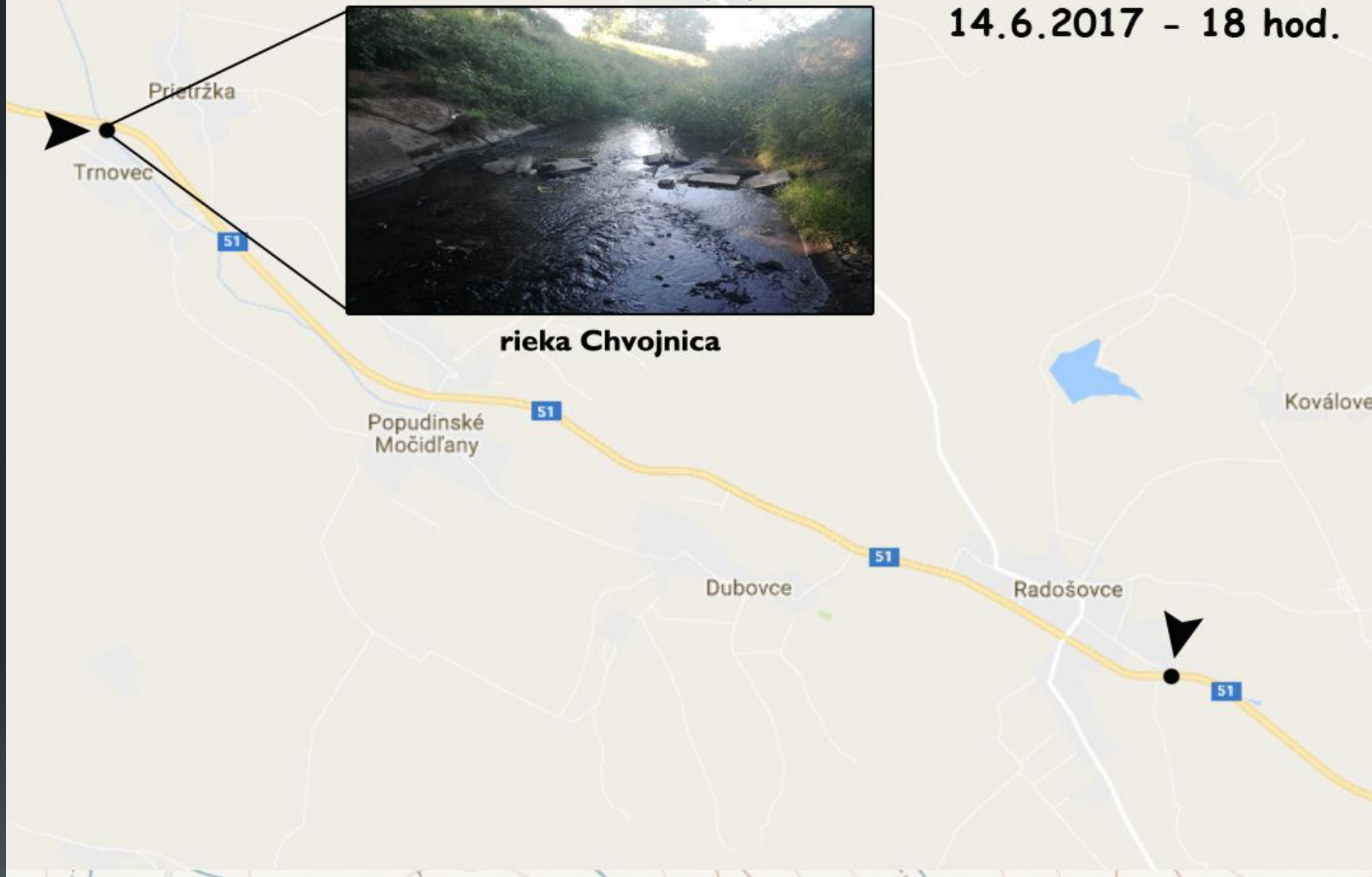
Minimálny vplyv menšej čistiarne Komárno na riekou Váh z hľadiska výskytu liečiv (ng/l)



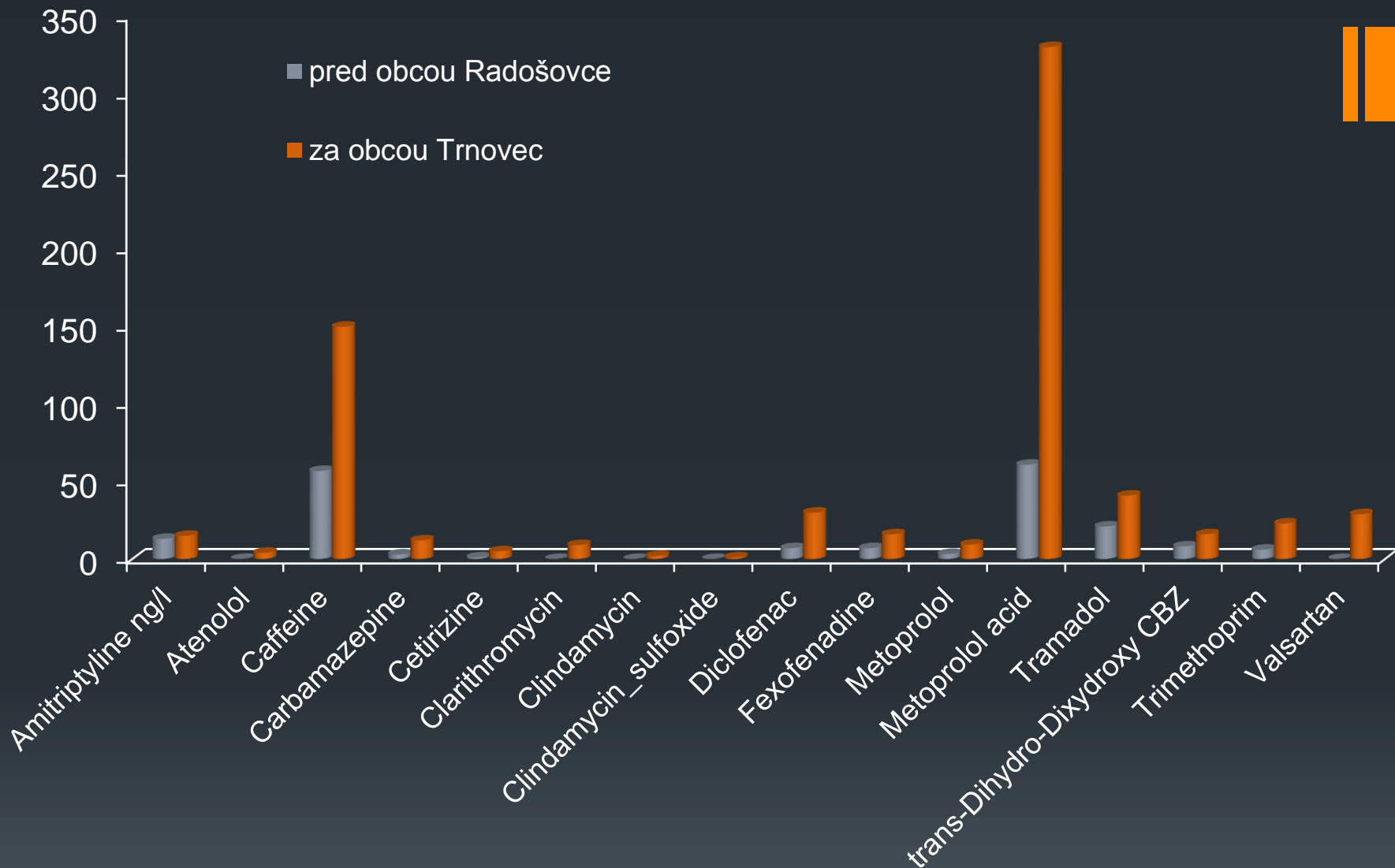
Značný vplyv väčšej čistiarne Trnava - Zeleneč na riečku Trnávku z hľadiska výskytu liečiv



Vplyv obcí bez čistiarní na rieky



Vplyv viacerých obcí (Radošovce, Dubovce, Popudinské Močidlany a Trnovec – okolo 4500 obyvateľov) na riekou Chvojnicu z hľadiska výskytu vybraných liečiv a ich metabolitov - **mapa monitorovaného úseku**



Vplyv viacerých obcí (Radošovce, Dubovce, Popudinské Močidlany a Trnovec – okolo 4500 obyvateľov) na riekou Chvojnicu z hľadiska výskytu vybraných liečiv a ich metabolitov (ng/l)

Výskyt zlúčeniny kofeín v rieke Chvojnica medzi obcou Radošovce a Trnovec

Trnovec

Koválovecký potok

Priehrada

Koválovec

Kofeín

do 100 ng/l

100 - 300 ng/l

300 - 600 ng/l

nad 600 ng/l

Dubovce

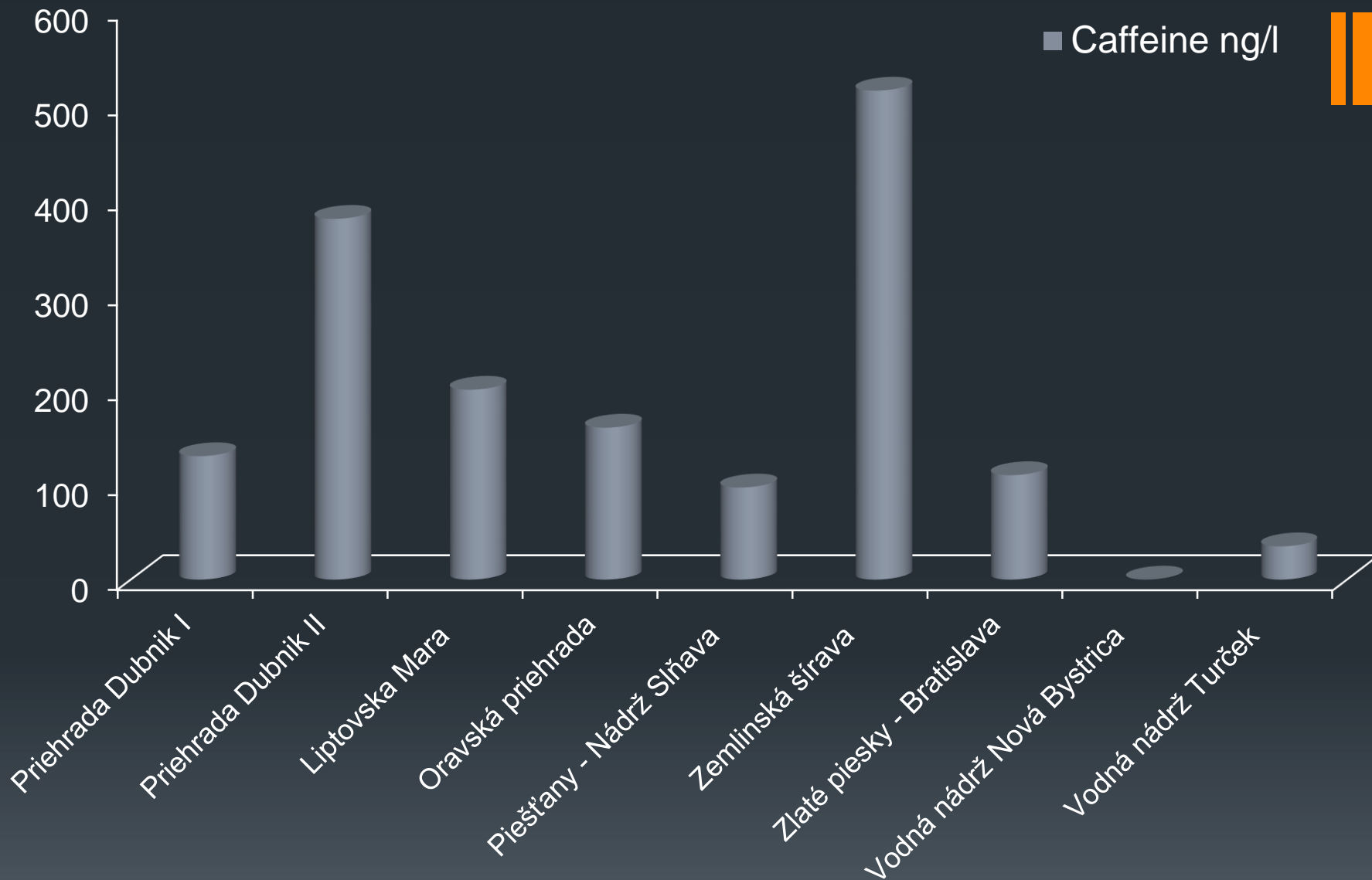
Radošovce

rieka -Chvojnica

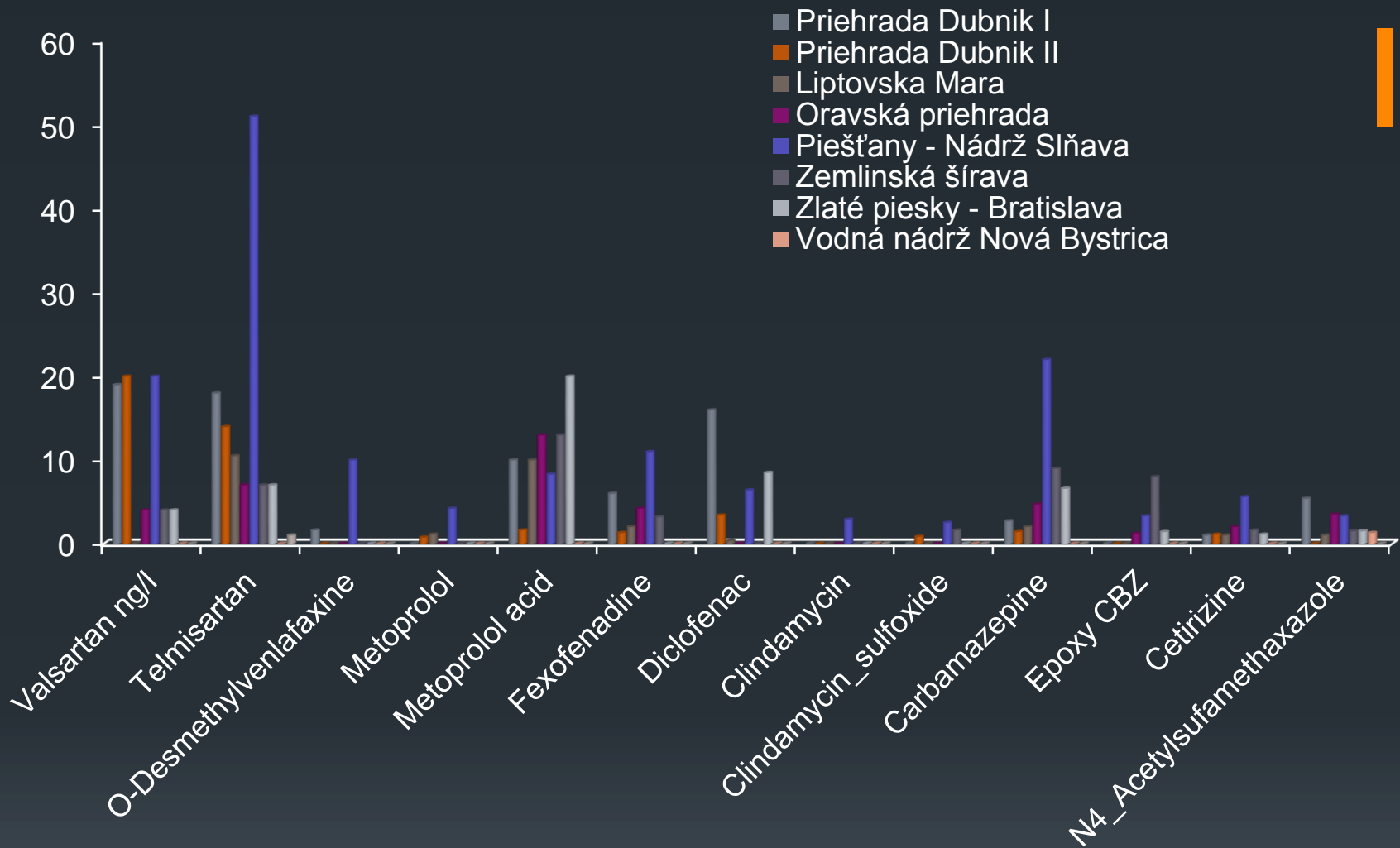
Vplyv viacerých obcí (Radošovce, Dubovce, Popudinské Močidlany a Trnovec – okolo 4500 obyvateľov) na riekou Chvojnica z hľadiska výskytu drogy kofeín



Výskyt liečiv a drog vo vodných nádržiach



Výskyt legálnej drogy kofeín vo vybraných vodných nádržiach SR



Výskyt liečiv a metabolitov vo vybraných vodných nádržiach SR (ng/l)



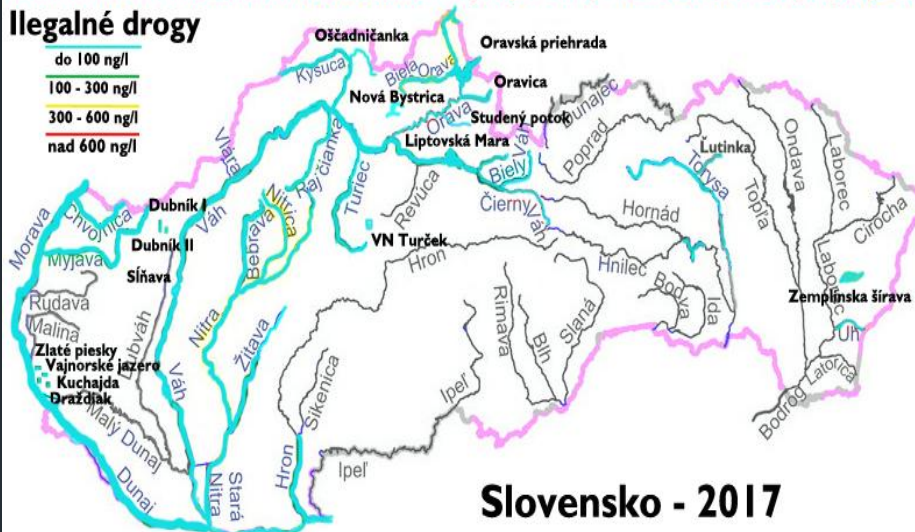
Záver

- V súčasnosti sa viaceré odborné práce zameriavajú na výskyt mikropolutantov v životnom prostredí
- V našej práci sme sa preto zamerali na výskyt vybraných liečiv, ich metabolitov a drog v slovenských povrchových vodách (najčastejšie boli identifikované liečivá ako diklofenak, karbamazepín, klindamycín, atenolol, fexofenadin, metaprolol či valsartan, drogy hlavne kofeín a metamfetamín)
- Okrem monitoringu mikropolutantov bol skúmaný vplyv odtoku z čistiarne na ich výskyt v recipiente či vplyv viacerých obcí bez vybudovaných čistiarní na pretekajúcu rieku
- Aj keď sa realizovali len bodové odbery, bolo zistené, že na výskyt liečiv či drog značne vplýva veľkosť prietoku v rieke a odtoku zo zdroja znečistenia.
- Dôležitá je aj skutočnosť, že obce bez čistiarní môžu byť pre povrchové vody značným zdrojom liečiv
- Taktiež bolo zistené, že v slovenských plesách z hľadiska výskytu skúmaných mikropolutantov dominuje kofeín, vo vodných nádržiach je to tiež kofeín a liečivá na kardiovaskulárne ochorenia, depresiu a úzkosť či epilepsiu
- Na prítomnosť liečiv značne vplýva aj ročné obdobie (nárast či pokles možnosti biodegradácie či fotodegradácie) a tiež užívanie sezónnych liečiv akými sú lieky na rôzne alergie či v zimnom období užívanie antibiotík

metamfetamin - amfetamin - heroin - MDMA - LSD - kokaín - benzoylkegognin - 6-acetylmorfin - MDA - MDEB - 2-oxy-3-hydroxy-LSD

Illegalné drogy

- do 100 ng/l
- 100 - 300 ng/l
- 300 - 600 ng/l
- nad 600 ng/l



Slovensko - 2017

Kofeín

- do 100 ng/l
- 100 - 300 ng/l
- 300 - 600 ng/l
- nad 600 ng/l



Slovensko - 2017

karbamazepin - citalopram - tramadol - venlafaxín - kodeín - dihydro CBZ - epoxy CBZ - ketamin - N-Desmethylcitalopram - O-Desmethylvenlafaxin - trans-Dihydro-Dixydroxy CBZ - oxcarbazepin - oxazepam - norketamin - methadon - fexofenadin

Psychoaktívne liečivá

- do 100 ng/l
- 100 - 300 ng/l
- 300 - 600 ng/l
- nad 600 ng/l



Slovensko - 2017

atenolol - metoprolol - metoprolol acid - atorvastatin - bisoprolol - irbesartan - propranolol - rosuvastatin - sotalol - telmisartan valsartan

Lieky na kardiovaskulárne ochorenia

- do 100 ng/l
- 100 - 300 ng/l
- 300 - 600 ng/l
- nad 600 ng/l



Slovensko - 2017

Mapy vybraných riek ktoré boli analyzované na jednotlivé druhy liečiv a drogu kofeín (farba naznačuje rozsah koncentrácie skupiny liečiv a kofeínu)



Pod'akovanie



- **Pod'akovanie:** APVV-0122-12, APVV-16-0124, APVV-16-0171, VEGA 1/0543/15 a podporené grantovou schémou na podporu mladých výskumníkov STU v Bratislave: „Mikroplasty a ich účinné odstránenie pomocou progresívnych postupov.“
- **Pod'akovanie za spoluprácu** patrí aj Slovenskému vodohospodárskemu podniku, ktorý zabezpečil väčšinu vzoriek na analýzu
- **Analýzy boli realizované v spolupráci s Jihočeskou univerzitou v Českých Budejoviciach**
(Idoc. Mgr. Roman Grabic, Ph.D, RNDr. Andrea Vojs-Staňová, PhD.,