

PROGRESÍVNE DEGRADAČNÉ POSTUPY VS LIEČIVÁ, VÍRUSY A PATOGÉNNE MIKROORGANIZMY V ODPADOVÝCH VODÁCH

**TOMÁŠ MACKULAK^a, LUCIA BÍROŠOVÁ^b,
ANDREA ŠKULCOVÁ^a, IVANA HORÁKOVÁ^a,
DUŠAN ŽABKA^a a JOZEF KUČERA^a**

^a Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^b Oddelenie výživy a hodnotenia potravín, Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
tmackulak@gmail.com

Došlo 29.8.19, prepracované 9.4.20, prijaté 11.4.20.

Kľúčové slová: liečivá a drogy, vírusy, covid-19, degradácia, dezinfekcia

Obsah

1. Úvod
2. Odpadové vody ako zdroj patogénnych mikroorganizmov
 - 2.1. SARS-CoV-2 a odpadové vody
3. Membránové technológie a ich potenciál pri odstraňovaní mikropolutantov a vírusov
4. Pokročilé oxidačné procesy
 - 4.1. Fotokatalýza
 - 4.2. Ozonizácia
 - 4.3. Fentonova reakcia
5. Železany a ich potenciál v oblasti čistenia vôd
6. Komunálne odpadové vody a vody zo zdravotníckych zariadení
7. Záver

1. Úvod

V súčasnosti je vo viacerých oblastiach chémie, environmentalistiky a environmentálneho inžinierstva možné pozorovať značný záujem o výsledky získavané monitorin- gom rôznych skupín mikropolutantov vyskytujúcich sa v životnom prostredí¹⁻³. Mnohé z mikropolutantov, akými sú pesticídy, liečivá, hormóny, drogy či ich metabolity a rozkladné produkty, sú biologicky inertné, čo má za následok ich prítomnosť v potravinovom a potravinovom reťazci^{1,2}.

Dominantným zdrojom popísaných mikropolutantov, ktoré je možné často detegovať v povrchových vodách, sú

odtoky z čistiarní odpadových vôd (ČOV). Do kanalizácie sa mikropolutanty a patogény dostávajú najmä z domácností, rôznych zdravotníckych zariadení a domovov dôchodcov^{1,3-5}. ČOV sú teda schopné len obmedzene odstraňovať z odpadových vôd rôzne liečivá, drogy a ich metabolity, baktérie rezistentné voči antibiotikám (ARB) či samotné gény rezistencie (ARG)⁶⁻⁹. Samostatným zdrojom liečiv a ich metabolitov pre životné prostredie je veterinárna sféra (dominantne produkcia exkrétov)^{2,7}. Touto cestou sa môžu liečivá ale aj ARB a ARG postupne dostávať až na pôdu a prenikať tak opäť do povrchových a podzemných vôd^{2,7}. Jedným z novoskúmaných zdrojov ARB a ARG pre životné prostredie môžu byť aj kompostárne¹⁰, a to hlavne v dôsledku vzniku tzv. bioaerosólov pri spracovaní čistiarenských kalov^{7,10}. Výskyt mikropolutantov vo vodnom prostredí je v súčasnosti spájaný s radom negatívnych sekundárnych vplyvov, vrátane krátkodobej a dlhodobej toxicity a so vznikom rezistencie mikroorganizmov^{6,8,11}.

Čistiame, či už malé alebo veľké, častokrát prejdú počas svojho dlhodobého fungovania rôznou modernizáciou či rekonštrukciou (je potrebné povedať, že technológia biologického čistenia dominantne využívaná na ČOV je staršia vyše 100 rokov). Niektoré ČOV majú na svojom odtoku zavedené aj terciárne dočistenie, napr. membránové technológie, pieskové filtre, UV žiariče, chloráciu, ozonizáciu, aktívne uhlie a iné sorbenty, či ich kombinácie, čo môže mať za následok rozdielne účinnosti v odstraňovaní špecifických mikropolutantov^{1,7,12}. Terciárne dočistenie sa však vyskytuje na ČOV len obmedzene, a to najmä tam, kde sú napríklad na odtoku problémy s nerozpuštenými látkami¹². V takom prípade sa využívajú pieskové filtre a membránové technológie. Napríklad chlorácia sa dominantne využíva pri dezinfekcii odpadových vôd, avšak v niektorých prípadoch môže mať negatívny dopad na kvalitu vody na odtoku. Môže totiž dochádzať k naviazaniu použitého chlóru na chemickú štruktúru mikropolutantov, čo môže mať za následok zvýšenie toxicity novovzniknutých zlúčenín. Na väčších ČOV, prevažne v západnej Európe, sa stretávame na odtoku s aplikáciou germicídnych UV žiaričov. Dôvodom je potreba dezinfekcie už vyčistenej odpadovej vody, napríklad počas zvýšeného výskytu sezónnych ochorení^{7,8,12}. Terciárne dočistenie tak môže mať značný vplyv na účinnosť čistiare pri odstraňovaní mikropolutantov, patogénnych mikroorganizmov vrátane vírusov (napr. norovírusov, rotavírusov či koronavírusov, medzi ktoré patrí aj SARS-CoV-2) z odpadových vôd. Keďže niektoré typy mikropolutantov podliehajú procesu fotodegradácie, je aplikácia germicídnych UV žiaričov na odtoku z ČOV skúmaná ako možný inovátny spôsob ich odstraňovania^{13,14}.

V súčasnosti je možné pozorovať aj nárast odborných publikácií, ktoré podrobne popisujú možnosti využitia

rôzne adaptovaného aktivovaného a granulovaného anaeróbného či anoxického kalu, biofilmov či membránových bioreaktorov pri odstraňovaní najmä liečiv a drog. Pozornosť sa tiež venuje aj ich prebiehajúcim biochemickým mechanizmom metabolizácie^{1,7,15–18}. Na druhej strane je však treba zdôrazniť, že len obmedzené množstvo odborných štúdií venuje pozornosť výskytu a odstraňovaniu vírusov v produkovaných kaloch a vo vyčistenej odpadovej vode. Dôvodom sú hlavne relatívne zložité a cenovo náročné analytické postupy identifikácie vírusov. Taktiež sú značné nedostatky v štúdiách, ktoré popisujú účinnosti už zabehnutých terciárnych postupov. Dôvodom, prečo nie sú definované limity pre vírusy v smerniciach vzťahujúcich sa na kvalitu vyčistených odpadových vôd, je aj fakt, že podľa WHO neboli doposiaľ hlásené žiadne prípady nákazy pracovníkov ČOV vírusovým ochorením, napr. ochorením SARS (cit.¹⁹).

2. Odpadové vody ako zdroj patogénnych mikroorganizmov

Komunálne odpadové vody sú známym rezervoárom rôznych patogénnych mikroorganizmov, najčastejšie baktérií ale aj vírusov^{20–24}. V poslednej dobe je pozornosť zameraná najmä na ARB, a to jednak z dôvodu vyššej frekvencie horizontálneho transferu génov rezistencie medzi baktériami, ale aj vzniku nových mutácií vedúcich k rezistencii v dôsledku prítomného selekčného tlaku¹¹. Patogénne vírusy podobne ako ARB či liečivá prítomné v odpadových vodách, pochádzajú najmä zo zdravotníckych zariadení a našich domácností^{7,8}. Postupne bolo v odpadových vodách identifikovaných niekoľko stoviek rôznych vírusov, z ktorých viaceré sú patogénne pre človeka (napr. filovírusy, koronavírusy, norovírusy, enterovírusy, rotavírusy)^{22–24}. Niektoré vírusy (norovírusy, enterovírusy) sú sezónne, avšak sú schopné sa zachytávať do kanalizačného biofilmu počas celého roka²⁴. Biofilm tak môže prispievať k ich výskytu a šíreniu v odpadových vodách²⁴. Na prítomnosť rôznych vírusov v odpadových vodách vplyva viacero faktorov ako napríklad prítomná mikrobiota, chemické zloženie vôd, teplota, hodnota pH či výskyt tuhých častíc^{20–22,24}. V odpadových vodách dominujú najmä bakteriofágy a vírusy^{22,24–26}, ktoré sú schopné parazitovať na baktériách a rastlinných bunkách. Do odpadových vôd sa dostávajú vírusy vylučované v stolici alebo v moči, pričom ich aktivitu resp. infekčnosť ovplyvňuje aj schopnosť odolávať nepriaznivým podmienkam prostredia. Vírusy sa do kanalizácie však môžu dostávať aj pri oplachovaní rôznych infikovaných povrchov, na ktorých môžu byť určitý čas aktívne. Pre príklad, vírus SARS-CoV-2 je možné identifikovať na plastoch a oceli aj po 72 hodinách, na papieri po 24 hodinách, na medi po 4 hodinách a v aerosólových časticách po 3 hodinách. Štúdiá však popisuje aj polčas inaktívácie vírusu v rôznych podmienkach. Tento parameter je veľmi dôležitý a napríklad pre plast bol stanovený len na približne 16 hodín. Okrem polčasu inaktívácie vplyva na infekčnosť vírusu na danom povrchu viacero rôznych parametrov – napr. pôro-

vitost', vlhkosť, teplota, slnečné žiarenie a pod.²⁷.

Koncom roka 2019 bolo prvý raz organizáciou WHO hlásené upozornenie na zvýšený výskyt pneumónie v čínskom meste Wu-chan. Následne bolo potvrdené, že pôvodcom ochorenia je nový typ betakoronavírusu, najprv označený ako 2019-nCoV, neskôr pomenovaný SARS-CoV-2 (Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2)^{19,28}. Na základe sekvenovania genómu tohto vírusu sa predpokladá, že k jeho vzniku mohlo dôjsť rekombináciou dvoch rôznych vírusov pochádzajúcich z netopiera a zo šupinavca (rod. *Manis*)^{28–30}.

2.1. SARS-CoV-2 a odpadové vody

Nakoľko najnovšie štúdie poukazujú na možný orofekálny prenos SARS-CoV-2 (cit.³¹), tak tento vírus sa môže vyskytovať v odpadových vodách, a to najmä v odpadových vodách zdravotníckych zariadení s potenciálne vyšším výskytom pacientov s ochorením COVID-19. V súčasnosti však chýbajú informácie o možnej infekčnosti a správaní sa vírusu SARS-CoV-2 ako aj to, či môžu byť takéto odpadové vody pre človeka infekčné. Štúdie realizované na príbuznom koronavírusu SARS-CoV naznačujú, že tieto vírusy môžu byť v odpadovej vode určitý čas infekčné³². Vírus SARS-CoV si za určitých podmienok v odpadovej vode zachovával infekčnosť až 14 dní pri teplote 4 °C, avšak pri teplote 20 °C to bolo až 48 hodín (cit.³³). Nakoľko prítomnosť SARS-CoV-2 bola potvrdená v stolici pozitívnych jedincov²⁹, je možné, že aj tento vírus sa šíri kanalizačným systémom. WHO však v súčasnosti neviduje u žiadnych pracovníkov na ČOV výskyt ochorenia SARS (cit.¹⁹).

Vírus SARS-CoV-2, vyvolávajúci ochorenie COVID-19, má na svojom povrchu vytvorený obal, ktorý je v podstate časťou bunkovej membrány pozostávajúcej z fosfolipidovej dvojvrstvy. Mechanizmus inaktívácie koronavírusov z hľadiska použitia alkoholových prípravkov na báze etanolu alebo izopropanolu a tenzidu (klasického mydla) je rozdielny v porovnaní s oxidačnými činidlami a prípravkami na báze chlóru. Alkoholové prípravky a mydlo rozpúšťajú tukový obal koronavírusu a tým ho inaktivujú. Podobne môžu na inaktíváciu koronavírusov v odpadovej vode pôsobiť aj pracie prášky obsahujúce detergenty prítomné v odpadovej vode po praní. Pokročilé oxidačné postupy (AOP) alebo železany sú schopné vírusy účinne inaktivovať na základe produkcie reaktívnych foriem kyslíku, hydroxylových radikálov alebo pomocou vysokoúčinnnej oxidácie³⁴.

3. Membránové technológie a ich potenciál pri odstraňovaní mikropolutantov a vírusov

Aplikácie membránových bioreaktorov (MBR) sú intenzívne skúmané ako jedna z technológií schopných odstraňovať širokú škálu rôznych skupín mikropolutantov^{7,18,35}. Pri aplikácii MBR technológie môže dochádzať k zníženiu pomeru organického substrátu ku koncentrácii prítomných mikroorganizmov, čo však môže kladne vply-

vať na metabolizovanie mikropolutantov. Prítomná membrána v procese čistenia vôd je schopná zachytiť rôzne typy mikropolutantov či patogénnych mikroorganizmov a často funguje v tomto systéme ako účinný nosič biomasy^{18,34–36}. Výskyt najmä menších tuhých častíc v odpadových vodách však vplýva na rýchlosť zanášania MBR, preto je nutná ich regenerácia, a keďže tieto procesy využívajú biomasu s vysokou koncentráciou, v čistiacom procese je tak často nedostatok kyslíka³⁶. V porovnaní s aktiváciou sú MBR schopné sa ľahšie vyrovnáť s biologicky perzistentnými zlúčeninami a patogénmi^{18,34,35}. MBR pri čistení odpadových vôd zo zdravotníckych zariadení vykazuje značnú schopnosť odstraňovať rôzne skupiny liečiv vďaka zdržnej dobe, koncentracii biomasy a vyššiemu veku kalu. Pomocou reverznej osmózy je možné zase dosahovať všeobecne dobré účinnosti odstránenia napr. diklofenaku či ketoprofenu, až do 65 %. Reverzná osmóza je schopná s vysokou účinnosťou (nad 90 %) odstraňovať najmä syntetické steroidy a chlórované organické zlúčeniny^{34–36}. Potreba odstránenia rôznych skupín biologicky ťažko degradovateľných liečiv, ich metabolitov a patogénov z odpadových vôd, podnecuje v súčasnosti potrebu vývoja rôznych modifikácií a kombinácií MBR s pokročilými oxidačnými procesmi, ako je napr. ozonizácia alebo Fentonova reakcia. Týmto kombináciami je možné dosiahnuť vysoké účinnosti odstránenia aj liečiv ako karbamazepín či diklofenak^{34,37–39}.

V prípade membránových technológií v procese ultrafiltrácie (membrána s veľkosťou pórov 10–100 nm) sa odstráni nielen baktérie, ale aj vírusy. Vo väčšine prípadov udávajú výrobcovia ultrafiltračných membrán účinnosť odstránenia vírusov na úrovni 99,99 % (cit.⁴⁰). Ultrafiltrácia je v praxi osvedčenou technológiou schopnou čistiť aj väčšie množstvá kontaminovaných vôd a teda je možné ju do budúcnosti využiť napr. pri zamedzovaní šíreniu vírusov z odpadových vôd zdravotníckych zariadení.

4. Pokročilé oxidačné procesy

Pokročilé oxidačné procesy (Advanced Oxidation Processes – AOP) sú technologické postupy a aplikácie, ktoré vykazujú vysokú účinnosť pri odstraňovaní patogénnych baktérií, vírusov a širokej škály mikropolutantov z odpadových vôd^{1,7,41–46}. Všeobecným obmedzením AOP technológií môže však byť finančná náročnosť najmä tam, kde je potreba čistiť väčšie množstvá vôd, teda jedná sa najmä o komunálne čistiarne s prítokom odpadovej vody nad 10 000 m³ za deň. Technológie AOP je však možné využívať pri dočisťovaní bodových zakoncentrovaných zdrojov mikropolutantov, akými sú zdravotnícke zariadenia či domovy dôchodcov s maximálnym prítokom vody do 500 m³ za deň (cit.^{1,7,42–45}).

4.1. Fotokatalýza

Fotokatalýza patrí k intenzívne skúmaným AOP procesom. K najčastejšie používaným fotokatalyzátorom patrí napr. oxid titaničitý, ktorý vykazuje chemickú stabilitu

v rozsahu pH od 2 do 12, pričom vykazuje vysokú účinnosť už pri nízkych koncentráciách a fotokatalýza je tak oproti iným AOP aj cenovo dostupnejšia^{46–48}. Fotokatalýzu je možné pre zvýšenie účinnosti rôzne modifikovať či kombinovať aj s inými degradačnými a dezinfekčnými postupmi^{1,7,49}. Príkladom aplikácie fotokatalýzy pri odstraňovaní mikropolutantov je degradácia hormónov, 17 β -estradiol (E2), ktoré majú negatívny dopad najmä na vodné živočíchy už vo veľmi nízkych koncentráciách, pod 10 ng l⁻¹ (cit.⁵⁰). Celý proces degradácie preto musí byť vysoko účinný a bez medziproduktov, ktoré by mohli opätovne vykazovať estrogénnu aktivitu. Podstatou poklesu alebo odstránenia estrogénnej aktivity je degradácia fenolovej skupiny v chemickej štruktúre molekuly^{1,34}. Napríklad prírodné hormóny ako estrón a estriol, či syntetické ako etinylestradiol majú chemicky podobnú steroidnú štruktúru ako E2 s fenolovou skupinou. Fotokatalýza podobne ako jej rôzne modifikácie sú schopné s účinnosťou nad 90 % odstraňovať tieto typy mikropolutantov z odpadových vôd^{1,34}. Degradácia niektorých typov často užívaných antiepileptík pomocou fotokatalýzy je zložitá. Dôvodom je vznik rôznych medziproduktov, akými sú kyselina salicylová, catechol ale aj akridín-9-karboxaldehyd. Niektoré z nich môžu vykazovať mutagénnu a karcinogénnu aktivitu na rôzne organizmy už pri veľmi nízkych koncentráciách^{1,7}. Preto je často snahou realizovanou modifikáciou fotokatalýzy daný proces intenzifikovať resp. predĺžiť dobu degradácie s cieľom úplného rozkladu aj medziproduktov. Štúdie, ktoré sa podrobne zaoberajú rozkladom psychoaktívnych liečiv procesom fotokatalýzy a ďalších fotodegradačných AOP, nám napomáhajú lepšie pochopiť možné správanie týchto skupín liečiv v životnom prostredí^{1,7,13,49,51}. Systém UV s využitím monochromatického alebo polychromatického žiarenia a peroxidu vodíka je schopný odstraňovať mnohé liečivá⁵². Ako zdroj žiarenia sa v súčasnosti skúma aj možnosť využitia rôznych LED žiarivcov najmä v oblasti UV-A (cit.⁵¹), za účelom zníženia finančných nákladov technológie. Fotokatalýza a jej modifikácie taktiež vykazujú zaujímavé účinnosti aj pri odstraňovaní rôznych vírusov, ako to bolo preukázané pri fotokatalýze s použitím TiO₂ (Degussa P25) kedy došlo k eliminácii rôznych bakteriofágov prítomných vo vode⁵³. Taktiež modifikácia fotokatalýzy založenej na aplikácii nanolátkien Cu-TiO₂ a viditeľného svetla účinne devitalizovala nielen bakteriofág f2 ale aj *E. coli* ako jeho hostiteľa. Štúdia zdôrazňuje, že inaktivácia modelového vírusu je spôsobená prevažne reaktívnymi formami kyslíku (ROS)⁵⁴.

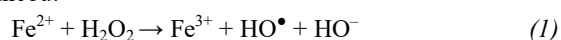
4.2. Ozonizácia

Viacere odborné štúdie realizované za posledné štvrtstoročie zdôrazňujú, že proces ozonizácie je schopný s vysokou účinnosťou degradovať rôzne biologicky perzistentné mikropolutanty^{34,41,55–58}. Ozonizácia môže prebiehať buď priamo cez využitie produkujúceho sa ozónu alebo nepriamo za pomoci hydroxylových radikálov^{52,55}. Na to, aby sa uprednostnila jedna z týchto degradačných ciest, má vplyv viacero rôznych faktorov, najmä však hodnota pH a koncentrácia degradovanej zlúčeniny. Ozón je selektívne

oxidačné činidlo, degradujúce len určité funkčné skupiny. Naopak, generované hydroxylové radikály sú schopné rýchlo degradovať širokú škálu mikropolutantov^{41,42}. Využitelnosť ozonizácie na rozklad liečiv a drog vo vodách je predmetom viacerých štúdií^{1,34,55–61}. Množstvo ozónu v rozsahu 5 až 15 mg l⁻¹ je schopné degradovať mnohé liečivá v odpadovej vode⁵⁶. Je však otázne, či je toto množstvo ozónu a čas degradácie dostatočný aj na rozklad vznikajúcich produktov, ktoré by mohli stále vykazovať nežiaducu biologickú aktivitu. Autori predmetnej štúdie taktiež zdôrazňujú, že napr. pri dávke ozónu vyššej ako 2 mg l⁻¹ bola účinnosť odstránenia liečiv diklofenaku a naproxénu nad 90 %. Rôzne modifikácie môžu zvýšiť efektívnosť technológie. Napríklad kombinácia ozonizácie s UV žiarením a peroxidom vodíka vedie k zvýšeniu efektivity procesu^{1,34,52}. Hlavným obmedzením tohto AOP procesu je však rozpustnosť generovaného ozónu vo vodnej fáze. Snaha zabezpečiť potrebné množstvo ozónu vo vodnej fáze preto značne predražuje danú technológiu. Pre správne fungovanie ozonizácie je tiež potrebná kvalifikovaná obsluha. Tieto dva hlavné faktory často bránia výraznému rozšíreniu tohto AOP procesu pri čistení rôznych typov odpadových vôd¹. Správne zafinované množstvo ozónu má značný vplyv na cenu procesu a tiež na proces samotný z hľadiska jeho účinnosti. Samotná ozonizácia či jej rôzne modifikácie sa ako proces často využíva aj pri dezinfekcii rôznych typov vôd. Skúmaná je najmä možnosť dočisťovania odpadových vôd zo zdravotníckych zariadení, kde býva ozonizácia zaradená za biologický stupeň^{1,7,34,57,58}.

4.3. Fentonova reakcia

Fentonova reakcia (FR) je jedným z najčastejšie skúmaných AOP pri degradácii liečiv^{1,34,41,42,62–64}. Dôvodom je schopnosť tohto procesu generovať hydroxylové radikály, ktoré patria k najsilnejším známym oxidačným činidlám^{1,34,41,42,44}. Zjednodušene je možné klasickú FR popísať rovnicou:



Fentonova reakcia je v súčasnosti skúmaná ako silný oxidačný proces pri čistení rôznych typov odpadových vôd, no často sa stretávame s aplikáciou pri čistení bodových zdrojov mikropolutantov, patogénnych mikroorganizmov, akými sú odtoky zo zdravotníckych zariadení^{7,34,62}. Fentonova reakcia a jej početné modifikácie či kombinácie sú pri týchto typoch vôd často predmetom záujmu odborných štúdií, keďže sú schopné okrem degradácie aj mineralizovať vznikajúce medziprodukty^{1,7,34}. Foto-Fentonova reakcia (FFR) je schopná dostatočne dočistiť odpadovú vodu aj z hľadiska skúmanej toxicity⁶². Tá bola v tejto štúdii pozorovaná na morskej baktérii *Vibrio fischeri*. Následné dočistenie pomocou aktivovaného kalu výrazne znížilo hodnotu CHSK odpadovej vody z odtoku z nemocnice. Produkované OH radikály majú schopnosť účinne deštruovať aj bunkovú stenu grampozitívnych a negatívnych baktérií, ktoré v týchto typoch vôd môžu byť nositeľmi rezistencie voči antibiotikám⁶³. FFR je

okrem degradácie antibiotík možné použiť aj na elimináciu rôznych ARB (cit.⁶³). Je však otázne, či je pokles množstva ARB spôsobený generujúcimi hydroxylovými radikálmi alebo hodnotou pH, ktorá je pri tomto procese 4. Pri FFR sa využíva tiež peroxid vodíka, ktorý je schopný sám o sebe do určitej miery dezinfikovať odpadovú vodu. FR a jej rôzne modifikácie je možné účinne kombinovať aj biologickými postupmi či membránovou technológiou a tým zvyšovať aj dezinfekčnú účinnosť celej technológie^{1,7,34}. Pri použití kombinácie nanofiltrácie a FFR sa dosiahla účinnosť odstránenia liečiv ako karbamazepín, flumequin, ibuprofén, ofloxacin a sulfametoxazol nad 88 %, aj keď pH kontaminovanej vody pri degradácii týmto AOP procesom bolo na hodnote 5, čo je výrazne vzdialené optimálnej hodnote klasickej Fentonovej reakcie⁶⁴. FR a jej modifikácie, keďže sú schopné produkovať OH radikály, vykazujú značný potenciál v oblasti dezinfekčných metód. Obzvlášť pri odstraňovaní rôznych vírusov z odpadových vôd je Fentonova reakcia vysoko účinným AOP procesom. Napríklad v štúdiu Nieto-Juarez a Kohn⁶⁵ sa skúmala možnosť využitia heterogénnej FR pri inaktivácii vírusu MS2 kolifag. Okrem inaktívácie vírusu bolo zámerom štúdie pozorovať aj možnú adsorpciu na povrch vybraných komerčných oxidov železa ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Vírus sa sorboval na všetky druhy častíc približne rovnako. Zaujímavé však je, že rýchlosť sorpcie sa riadila postupnosťou $\alpha\text{-FeOOH} > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 \approx \text{Fe}(\text{OH})_3$. Autori štúdie predpokladajú vplyv van der Waalsových síl alebo hydrofóbných interakcií. Samotná sorpcia spôsobovala napríklad u Fe_3O_4 inaktíváciu až 22 % vírusu. Po vystavení vírusu sorbovaného na povrchu oxidov železa slnečnému žiareniu a peroxidu vodíka dochádzalo ešte k ďalšej inaktívácii.

5. Železany a ich potenciál v oblasti čistenia vôd

Na čistenie rôznych typov vôd sa v súčasnosti skúmajú aj postupy, ktoré využívajú silné oxidačné činidlá, akými sú najmä železany^{34,43}. Tie, aj keď majú svoje nevýhody (napr. finančne náročná výroba a reakčná nestabilita), vykazujú silné oxidačné vlastnosti, čoho dôkazom sú hodnoty oxidačno-redukčného potenciálu. V kyslom prostredí majú železany oxidačno-redukčný potenciál až 2,20 V, v porovnaní s ozónom (2,08 V), a peroxidom vodíka (1,78 V). V zásaditom prostredí je to značne nižšia hodnota –0,72 V, no aj v týchto podmienkach je možné železany využívať na dezinfekciu vôd⁶⁶. Železany majú schopnosť účinne degradovať anorganické a organické znečistenie, rôzne skupiny mikroorganizmov či dokonca spóry a vírusy⁶⁷. Železany tak predstavujú účinnejší dezinfekčný postup ako pri aplikácii zlúčenín na báze chlóru a peroxidu vodíka³⁴. Účinná dezinfekcia rôznych typov vôd je podmienená primárne pH hodnotou a množstvom aplikovaných železanov. Proces usmrtenia mikroorganizmov pri dezinfekcii železanmi prebieha cez oxidáciu DNA-polymerázy I (cit.^{34,43,44}). Na dezinfekčnú silu železanov pri čistení odpadových vôd však môže vplývať viacero rôznych faktorov, napr. už spomenutá hodnota pH, teplota,

koncentrácia prítomných iónov kovov či tuhých častíc, kalu a mikrobiologických biofilmov^{34,43}. Intenzívne sa skúma aj možnosť účinnej kapsulácie železanov do vode-rozpustných polymérov (napr. PVA), čo má za následok zvýšenie stability železanov a ich postupné uvoľňovanie do odpadových vôd⁴³.

6. Komunálne odpadové vody a vody zo zdravotníckych zariadení

Opadové vody zo zdravotníckych zariadení sú často čistené kombináciou biologických a fyzikálno-chemických procesov, doplnených o proces dezinfekcie. Ide prevažne o konvenčné biologické čistiarene, v niektorých prípadoch kombinované s membránovou technológiou alebo sorbenty (napr. aktívne uhlie) či dezinfekcia pomocou germicídnych UV žiaričov, alebo pomocou zlúčenín na báze chlóru³⁴. Na dezinfekciu a odstraňovanie mikropolutantov z týchto typov vôd sa môžu používať aj rôzne AOP procesy, napr. ozonizácia v kombinácii so sorpciou^{1,34}.

Keďže výskyt najmä infekčných vírusov v odpadových vodách je všeobecne opomínaný, sú popisované technológie skúmané najmä ako postupy schopné odstraňovať patogénne mikroorganizmy s dôrazom na ARB (cit.⁷). Neprehľadnosť údajov popisujúcich výskyt a zastúpenie rôznych skupín patogénnych vírusov v komunálnych a odpadových vodách zo zdravotníckych zariadení spôsobuje, že je pre technológa a samotnú legislatívu značne zložitá posúdiť mieru ich infekčnosti⁶⁸.

Všeobecne aplikované technológie na ČOV nie sú schopné s vysokou účinnosťou odstraňovať niektoré typy mikropolutantov či patogénnych mikroorganizmov. Aby boli dosiahnuté podmienky na kvalitu vyčistenej odpadovej vody, sú technológie na ČOV dopĺňané o rôzne procesy. Je však potrebné zdôrazniť, že niektoré z popísaných postupov (napr. chlorácia či ozonizácia) môžu pri rozklade mikropolutantov v odpadových vodách produkovať nežiaduce toxické medziprodukty. Túto značnú nevýhodu najmä u chlorácie môžeme čiastočne eliminovať aplikáciou oxidu chlórčitého či využitím procesu sorpcie⁶⁸. Taktiež je známe, že chlorácia či UV žiarenie u niektorých vírusov nedosahuje dostatočnú účinnosť⁶⁹. Rôzne vírusy obsiahnuté v odpadových vodách sú aj rôzne citlivé na UV žiarenie. Najväčšiu odolnosť voči UV žiareniu vykazujú napr. adenovírusy a noravírusy. Menej odolné sú rotavírusy, či vírusy hepatitídy^{68,70–72}.

Jednotlivé dezinfekčné postupy teda majú svoje klady aj zápory (účinnosť, cenová dostupnosť, technická obťažnosť, potreba obsluhy atď.), čo je často dôvodom ich sporadickej aplikácie na ČOV. Je potrebné venovať zvýšenú pozornosť modifikáciám dezinfekčných technológií či vývoju nových typov postupov.

7. Záver

Prítomnosť mikropolutantov, patogénnych mikroorganizmov v odpadových vodách je čoraz väčším environmentálnym problémom pre rôzne zložky životného prostredia. Viaceré vedecké štúdie sa preto sústreďujú na výskum a vývoj nových typov environmentálnych technológií schopných odpadovú vodu nielen dočistiť od mikropolutantov, ale ju aj účinne dezinfikovať. Medzi najčastejšie študované postupy patria najmä membránové technológie, AOP a ich rôzne modifikácie, či alternatívne železany. Tento referát sumarizuje možné výhody a nevýhody najnovších štúdií v oblasti odstraňovania mikropolutantov a dezinfekcie odpadových vôd pomocou klasických, ale aj inovátnych postupov a technológií.

Článok taktiež špecificky cieli svoju pozornosť na problematiku vírusov, ktoré sa často vyskytujú v odpadových vodách, a popisuje možnosti ich odstránenia. Je treba konštatovať, že v súčasnosti máme minimum poznatkov napr. o výskyte a správaní vírusu SARS-CoV-2 v odpadových vodách. V tejto oblasti je však potrebný dôkladný výskum. Vedecká komunita v súčasnosti aj kvôli prebiehajúcej pandémie, intenzívne skúma vírus SARS-CoV-2, čo vedie k hromadeniu nových informácií vo viacerých oblastiach výskumu. Je však potrebné povedať, že problematike výskytu vírusov v odpadových vodách nebola doteraz venovaná taká pozornosť ako napr. baktériám rezistentným voči antibiotikám.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č. APVV-16-0171 a APVV-19-0250. Autori ďakujú STU za finančnú podporu v rámci Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov: Zdravotnícke zariadenia a hudobné festivaly ako bodové zdroje mikropolutantov v povrchových vodách a možnosti ich účinného odstraňovania, Mikroplasty vo vodách Slovenska monitoring a možnosti použitia inovátnych postupov na ich odstránenie, Monitoring a odstraňovanie fragmentov RNA vírusu SARS-CoV-2 v odpadových vodách pomocou železanov, a tiež v rámci Grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov: Domácnosti ako potenciálny zdroj mikrovlákien pre životné prostredie“.

Zoznam skratiek

ARB	baktérie rezistentné voči antibiotikám
ARG	gény rezistencie voči antibiotikám
AOP	pokročilé oxidačné postupy (advanced oxidation processes)
CHSK	chemická spotreba kyslíka
ČOV	čistiareň odpadových vôd
E2	17β-estradiol
FFR	foto-Fentonova reakcia
FR	Fentonova reakcia
MBR	membránový bioreaktor
UV	ultrafialové žiarenie
ROS	reaktívna forma kyslíka

LITERATÚRA

1. Petrović M., Barceló D. (ed): *Analysis, Fate and Removal of Pharmaceuticals in The Water Cycle*. Wilson & Wilson's, Elsevier, Amsterdam 2007.
2. Lindim C., de Zwart D., Cousins T. I., Kutsarova S., Kühne R., Schüürmann G.: *Chemosphere* 220, 344 (2019).
3. K'oreje O. K., Kandie F. J., Vergeynst L., Abira M. A., van Langenhove H., Okoth M., Memeestere K.: *Sci. Total Environ.* 637–638, 336 (2018).
4. Björlenius B., Ripszám M., Haglund P., Lindberg R. H., Tysklind M., Fick J.: *Sci. Total Environ.* 633, 1496 (2018).
5. Čelič M., Gros M., Farré M., Barceló D., Petrovic M.: *Sci. Total Environ.* 652, 952 (2019).
6. Birošová L., Mackuľak T., Bodík I., Ryba J., Škubák J., Grabic R.: *Sci. Total Environ.* 490, 440 (2014).
7. Mackuľak T., Bodík I., Birošová L. (ed): *Drogy a liečivá ako mikropolutanty*. FCHPT STU, Bratislava 2016.
8. Mackuľak T., Nagyová K., Faberová M., Grabic R., Koba O., Gál M., Birošová L.: *Environ. Toxicol. Pharm.* 40, 492 (2015).
9. Gros M., Mas-Pla J., Boy-Roura M., Geli I., Domingo F., Petrović M.: *Sci. Total Environ.* 654, 1337 (2019).
10. Zhang J., Hui L., Ma J., Sun W., Yang Y., Zhang X.: *Sci. Total Environ.* 649, 396 (2019).
11. Birošová L., Lépesová K., Grabic R., Mackuľak T.: *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* (2020), v tlači. doi: 10.1007/s11356-020-07950-x.
12. Drtil M., Hutňan M.: *Technologický projekt – Procesy a technologie čistenia odpadových vôd*. NOI 2007.
13. Golovko O., Kumar V., Fedorova G., Randák T., Grabic R.: *Environ. Sci. Poll. Res.* 21, 7578 (2014).
14. Liang R. a 11 spoluautorov: *Chem. Eng. J.* 361, 439 (2019).
15. Redeker M., Wick A., Meermann B., Ternes A. T.: *Environ. Sci. Technol.* 52, 8309 (2018).
16. El-Taliawy H., Casas M., Bester K.: *J. Hazard. Mater.* 347, 288 (2018).
17. Stadler B. L., Love G. N.: *Environ. Sci. Technol.* 53, 1918 (2019).
18. Liu Q., Zhou Y., Chen L., Zheng X.: *Desalination* 250, 605 (2010).
19. <https://www.who.int/publications-detail/water-sanitation-hygiene-and-waste-management-for-covid-19>, stiahnuté 23. 3. 2020.
20. Cammack R., Attwood T. K., Campbell P. N., Howard Parish J., Smith A. D., Stirling J. L., Vella F. (ed): *Oxford Dictionary of Biochemistry and Molecular Biology*, 2. vyd. Oxford University Press, New York 2006.
21. Cann A. J. (ed): *Principles of Molecular Virology*, 5. vyd. Elsevier, Canada 2012.
22. Xagorarakis I., O'Brien E., v knihe: *Women in Water Quality, Women in Engineering and Science* (O'Banon D. J., ed), *Wastewater-Based Epidemiology for Early Detection of Viral Outbreaks*. Springer Nature, Switzerland AG 2020.
23. https://talk.ictvonline.org/taxonomy/p/taxonomy_releases, stiahnuté 8. 4. 2020.
24. Skraber S., Ogorzaly L., Helmi K., Maul A., Hoffmann L., Cauchie H. M., Gantzer C.: *Water Res.* 43, 4780 (2009).
25. Fauquet C. M., v knihe: *Encyclopedia of Virology* (Mahy B. W. J., Regenmortel M. H. V., ed), *Taxonomy, Classification and Nomenclature of Viruses*. 3. vyd. Elsevier, San Diego 2008.
26. Tamaki S., Sato T., Matsushashi M.: *J. Bacteriol.* 105, 968 (1971).
27. van Doremalen N. a 12 spoluautorov: *N. Engl. J. Med.*, v tlači, doi:10.1056/NEJMc2004973.
28. Xiao K. a 25 spoluautorov: bioRxiv, v revízii, doi:10.1101/2020.02.17.951335.
29. Xiao E., Tang M., Zheng X., Liu Y., Li X., Shan H.: medRxiv, v revízii, doi:10.1101/2020.02.17.20023721.
30. Xiaolu T. a 11 spoluautorov: *Natl. Sci. Rev.*, v revízii, doi:10.1093/nsr/nwaa036.
31. Yeo Ch., Kaushal S., Yeo D.: *Lancet. Gastroenterol.* 5, 335 (2020).
32. Wang W. X. a 24 spoluautorov: *J. Virol. Methods* 128, 156 (2005).
33. Wang W. X. a 24 spoluautorov: *Water Sci. Technol.* 52, 213 (2005).
34. Mackuľak T. a 12 spoluautorov: *Environmentálne vedy – výskyt a možnosti degradácie polutantov*. FCHPT STU Bratislava, Bratislava 2016.
35. Mosný M., Mackuľak T., Bodík I., Pavúk J.: *Proceedings of the 40th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, May 27-31, 2013, Tatranské Matliare – Slovakia. (Slovak Society of Chemical Engineering, ed.), str. 515, Bratislava 2013.
36. Bodík I., Hlavačka V., Mackuľak T.: *Procesy a technológia čistenia priemyselných odpadových vôd*. FCHPT STU Bratislava, Bratislava 2013.
37. Michael I., Rizzo L., Mc Ardell C. S., Manaia C. M., Merlin C., Schwartz T., Dagot C., Fatta-Kassinos D.: *Water Res.* 47, 957 (2013).
38. Martínez F. a 11 spoluautorov: *Water Res.* 47, 5647 (2013).
39. Gurung K., Ncibi C. M., Thangaraj K. S., Jänis J., Seyedsalehi M., Sillanpää M.: *Sep. Purif. Technol.* 215, 317 (2019).
40. Li N. N., Fane A. G., Ho W. W. S., Matsuura T.: *Advanced Membrane Technology and Applications*, J. Wiley, Hoboken 2008.
41. Ribeiro R. A., Moreira F. F. N., Puma L. G., Silva M. T. A.: *Chem. Eng. J.* 363, 155 (2019).
42. Mackuľak T., Birošová L., Bodík I., Grabic R., Takáčová A., Smolinská M., Hanusová A., Hivěš J., Gál M.: *Sci. Total Environ.* 539, 420 (2016).
43. Czölderová M. a 12 spoluautorov: *Chem. Eng. J.* 349, 269 (2018).
44. Ioannou-Ttofa L., Raj S., Prakash H., Fatta-Kassinos D.: *Chem. Eng. J.* 355, 91 (2019).
45. Rosales E., Diaz S., Pazos M., Sanromán A. M.: *Sep.*

- Purif. Technol. 208, 130 (2019).
46. Kim S., Park M. C., Jang A., Jang M., Hernández-Maldonado J. A., Yu M., Heo J., Yoon Y.: *J. Membrane Sci.* 570-571, 77 (2019).
 47. Qian F., He M., Wu J., Yu H., Duan L.: *J. Environ. Sci.* 76, 329 (2019).
 48. Daghrir R., Drogui P., Dimboukou-Mpira A., Khakani E. A. M.: *Chemosphere* 93, 2756 (2013).
 49. Wilkinson L. J., Hooda S. P., Swinden J., Barker J., Barton S.: *Environ. Pollut.* 234, 864 (2018).
 50. Lagesson A., Saaristo M., Brodin T., Fick J., Klamin-der J., Martin M. J., Wong B. B. M.: *Environ. Pollut.* 245, 243 (2019).
 51. Jallouli N., Pastrana-Martinez L. M., Ribeiro A. R., Moreira N. F. F., Faria J. L., Hentati O., Silva A. M. T., Ksibi M.: *Chem. Eng. J.* 334, 976 (2018).
 52. Wols A. B., Hofman-Caris C. H. M., Harmsen H. J. D., Beerendonk F. E.: *Water Res.* 47, 5876 (2013).
 53. Gerrity D., Ryu H., Crittenden J., Abbaszadegan M.: *J. Environ. Sci. Heal., Part A* 43, 1261 (2008).
 54. Zheng X., Shen Z., Cheng C., Shi L., Chen R., Yuan D.: *Environ. Pollut.* 237, 452 (2018).
 55. Hörsing M., Kosjek T., Andersen R. H., Heath E., Ledin A.: *Chemosphere* 89, 129 (2012).
 56. Huber M. M., Göbel A., Joss A., Hermann N., Löffler D., McArdell C. S., Ried A., Siegrist H., Ternes T. A., von Gunten U.: *Environ. Sci. Technol.* 39, 4290 (2005).
 57. Chuang H. Y., Szczuka A., Shabani F., Munoz J., Aflaki R., Hammond D. S., Mitch A. W.: *Water. Res.* 152, 215 (2019).
 58. Liu T., Wang D., Liu H., Zhao W., Wang W., Shao L.: *Chemosphere* 214, 695 (2019).
 59. Yang Y., Ok S. Y., Kim H. K., Know E. E., Tsang F. Y.: *Sci. Total Environ.* 596-597, 303 (2017).
 60. Andreozzi R., Canterino M., Marotta R., Paxeus N. J.: *J. Hazard. Mater* 122, 243 (2005).
 61. Rodayan A., Segura A. P., Yargeau V.: *Sci. Total Environ.* 487, 763 (2014).
 62. Kajitvichyanukul P., Suntronvipart N.: *J. Hazard. Mater.* 138, 384 (2006).
 63. Karaolia P., Michael I., García-Fernández I., Agüera A., Malato S., Fernández-Ibáñez P., Fatta-Kassinos D.: *Sci. Total Environ.* 468-469, 19 (2014).
 64. Miralles-Cuevas S., Oller I., Ruiz Aguirre A., Sánchez Pérez A. J., Malato Rodríguez S.: *Chem. Eng. J.* 239, 68 (2014).
 65. Nieto-Juarez J. I., Kohn T.: *Photochem. Photobiol. Sci.* 12, 1596 (2013).
 66. Zhang H., Zheng L., Li Z., Pi K., Deng Y.: *Chemosphere* 242, 125134 (2019).
 67. Manoli K., Maffettone R., Sharma V. K., Santoro D., Ray A. K., Passalacqua K. D., Carnahan K. E., Wobus Ch. E., Sarathy S.: *Environ. Sci. Technol.* 54, 1878 (2020).
 68. Koubová J., Srb M., Sýkora P.: *9. konferencia s mezinárodní účastí o Odpadové vody*, 19. – 21. október 2016, Štrbské Pleso, Slovensko (AČE), str. 327, Bratislava 2016.
 69. Francy D. S., Stelzer E. A., Bushon R. N., Brady A. M. G., Williston A. G., Riddell K. R., Borchardt M. A., Spencer S. K., Gellner T. M.: *Water Res.* 46, 4164 (2012).
 70. Zhang C. M., Xu L. M., Xu P. C., Wang X. C.: *World J. Microbiol. Biotechnol.* 32, 1 (2016).
 71. Pouillot, R a 17 spoluaautorov: *Appl. Environ. Microbiol.* 81, 4669 (2015).
 72. Campos C. J. A., Avant J., Lowther J., Till D., Lees D. N.: *Water Res.* 103, 224 (2016).
- T. Mackuľak^a, L. Bírošová^b, A. Škulcová^a, I. Horáková^a, D. Žabka^a, and J. Kučera^a** (^a*Department of Environmental Engineering, Institute of Chemical and Environmental Engineering;* ^b*Department of Nutrition and Food Quality Assessment, Institute of Food and Nutrition, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovakia*): **Progressive Degradation Procedures vs Pharmaceuticals, Viruses and Pathogenic Microorganisms in Waste Waters**
- The main source of pharmaceuticals and their metabolites, but also drugs, viruses and pathogens are usually waste waters. Waste water treatment plants (WWTP) have a limited ability to remove these substances, which consequently leads to their appearance in the environment. This review describes the reasons of WWTP's limited effectiveness, behaviour of pharmaceuticals and drugs in WWTP and also summarizes alternative biological, chemical and physico-chemical procedures and their modifications, able to effectively clean and disinfect waste waters. The paper also focuses on the virus issues which often occur in waste water, and describes how to eliminate them. Within the scientific community, the SARS-CoV-2 virus is currently being intensively studied due to the ongoing pandemic but the behaviour of the viruses and their inactivation in waste waters is still examined inadequately.
- Keywords: pharmaceuticals, drugs, viruses, covid-19, degradation, disinfection
- Acknowledgements*
This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-16-0171 and APVV-19-0250. The authors would like to thank for financial contribution from the STU Grant scheme for Support of excellent teams of young researchers: Hospitals and music festivals as point sources of micro pollutants in surface water and effective options for their removal, Microplastics in waters of Slovakia - monitoring and possibilities of use innovative processes for their removal, Monitoring and removal fragments of RNA in virus SARS-CoV-2 in waste water by ferrates, and also from the STU Grant scheme for Support of young researchers: Households as a potential source of microfibers for the environment.