

Bakalářská práce

Univerzita Karlova v Praze - Přírodovědecká fakulta
Ústav pro životní prostředí
Ekologie a ochrana životního prostředí, Ochrana životního prostředí

Odstraňování farmak v kořenových čistírnách odpadních vod

Removal of pharmaceutical products from water in wastewater treatment plants



Vypracovala: Sabina Hamanová

Školitel: RNDr. Josef Fuksa, CSc.

Interní konzultant: Prof. RNDr. Martin Braniš, CSc.

Praha, srpen 2011

Souhrn

Tato literární rešerše se zabývá odstraňováním farmak v kořenových čistírnách odpadních vod a porovnáním účinností odstraňování mezi kořenovými čistírnami a mechanicko-biologickými čistírnami. V první části je popsán průběh klasické čistírny odpadních vod, následován detailním popisem o kořenových čistírnách. Pozornost je věnována rozdělení kořenových čistíren, jejím základním funkčním principům, fyzikálně-chemickým parametrům a vegetaci. V rešerši je dále uveden popis konkrétních sledovaných léčiv s možnými riziky. Vše je zakončeno srovnávacími studii z různých států, které se zaměřují na odstraňování organických látek, zejména farmak, v odpadních vodách pomocí různých mechanismů včetně využití kořenových čistíren.

Klíčová slova: PPCPs, kořenová čistírna, ČOV, odpadní voda

Abstract

This thesis deals with removal of pharmaceuticals and personal care products by constructed wetlands (CWs) and compares its efficiency with removal efficiency of mechanical-biological conventional wastewater treatment plants (WWTP). In the first part the structure of WWTP is described, followed by the structure of CW. Special attention is also paid to the types of CWs, basic principles of function, physical-chemical parameters and vegetation. Below in literature review based on recent works is introduced characterization of selected pharmaceuticals with possible risks. The final section is focused on comparison of case studies from different countries in the world, oriented to the removal of organic pollutants, especially PPCPs, from wastewater using various mechanisms including the use of constructed wetlands.

Key words: PPCPs, constructed wetland, wastewater treatment plant, wastewater

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval/a samostatně a že jsem uvedl/a všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Předložená tištěná verze BP je totožná s elektronickou verzí vloženou do SIS.

V Praze, dne 10. srpna 2011

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému školiteli RNDr. Josefu Fuksovi, CSc., který mi ochotně v průběhu celé práce poskytoval konzultace, cenné rady a připomínky. Dále mé poděkování patří internímu konzultantovi Prof. RNDr. Martinu Branišovi, CSc. za pomoc při výběru tématu a vstřícnému poskytování informací při tvorbě této práce.

Obsah

1	Úvod	5
2	Klasické čistírny odpadních vod	5
2.1	Mechanická fáze	6
2.1.1	Lapáky šterku	6
2.1.2	Česle	7
2.1.3	Lapáky písku	7
2.1.4	Lapáky tuků	7
2.1.5	Usazovací nádrže	7
2.2	Biologická fáze	8
2.2.1	Aerobní degradace	8
2.2.2	Anaerobní degradace	9
2.3	Výhody klasických čistíren odpadních vod	9
2.4	Nevýhody klasických čistíren odpadních vod	9
3	Kořenové čistírny odpadních vod	10
3.1	Historie kořenových čistíren	10
3.1.1	Vývoj ve světě	10
3.1.2	Vývoj v České republice	11
3.2	Rozdělení kořenových čistíren dle průtoku	11
3.2.1	Kořenové čistírny s povrchovým tokem	11
3.2.2	Kořenové čistírny s podpovrchovým tokem	12
3.2.2.1	Systémy s podpovrchovým vertikálním tokem	12
3.2.2.2	Systémy s podpovrchovým horizontálním tokem	13
3.2.3	Hybridní kombinované systémy	13
3.3	Výhody kořenových čistíren	14
3.4	Nevýhody kořenových čistíren	14
4	Mokřady	14
4.1	Umělé mokřady s emerzními (vynořenými) rostlinami	15
4.2	Umělé mokřady se submerzními (ponořenými) rostlinami	15
4.3	Umělé mokřady s volně plovoucími rostlinami	15
4.4	Umělé mokřady s rostlinami s volně plovoucími listy	16
5	Vegetace	16
5.1	Nejpoužívanější mokřadní makrofyta	17
6	Základní principy KČOV	18
6.1	Předčištění	18
6.2	Dimenzování filtračních polí	18
6.3	Kolmatace	19
6.4	Nakládání se vznikajícími odpady	20
7	Degradační procesy v kořenových čistírnách	21
7.1	Nedestruktivní procesy	21
7.1.1	Volatilizace	21
7.1.2	Absorpce rostlinami a fytoakumulace	22
7.1.3	Sorpce a sedimentace	23
7.2	Destruktivní procesy	23
7.2.1	Fytodegradace	23
7.2.2	Mikrobiální degradace	23
8	PPCPs – farmaka a produkty osobní péče	24
8.1	Zdroje farmak:	25

8.1.1	Biologická aktivita léčiv	26
8.1.2	Cesta léčiv ve vodním cyklu	27
9	Fyzikálně – chemické parametry	27
9.1	Teplota	28
9.2	Vliv kyslíku	28
9.3	Redoxní potenciál	29
9.3.1	Vliv hydraulického designu na redoxní podmínky	29
9.3.1.1	Kořenové čistírny s vertikálním tokem	29
9.3.1.2	Kořenové čistírny s podpovrchovým tokem	30
9.3.1.3	Kořenové čistírny s povrchovým tokem	30
9.3.2	Vliv způsobu provozu na redoxní podmínky	30
9.3.3	Vliv vegetace na redoxní podmínky	31
9.3.4	9.3.4. Vliv sezonality na redoxní podmínky	31
10	Sledované látky v kořenových čistírnách	32
10.1	NSAIDs	33
10.1.1	Ibuprofen	33
10.1.2	Ketoprofen	34
10.2	Antiepileptikum - Karbamazepin	34
10.3	Lipofilní vonné látky	35
11	Vybrané studie	35
11.1	Španělsko – region León	35
11.2	Španělsko – Granollers, Barcelona	37
11.3	Portugalsko	38
11.4	Dánsko - Århus	39
11.5	USA – Mandeville, Louisiana	41
11.6	Singapur	42
12	Závěr	44
13	Seznam zkratk	44
14	Seznam literatury	46

1 Úvod

Výstavba čistíren odpadních vod podstatně snižuje znečišťování vodních toků, do kterých se čištěné odpadní vody vypouštějí. Zejména za posledních třicet let došlo k podstatnému zlepšení jakosti vody ve významnějších tocích. Čistírny odpadních vod dnes úspěšně odstraňují většinu organického uhlíku, a postupně se zvyšuje jejich účinnost v odstraňování minerálních živin – dusíku a fosforu. Současně s tím se objevují nové problémy, především roste význam složek znečištění dříve označovaných za minoritní. Mezi takové složky patří i farmaka. Kvůli nízkým koncentracím v odpadních vodách začala být s větší přesností farmaka detekována až v posledních letech s rozvojem analytických metod. Jedná se o biologicky aktivní látky i v neléčivých koncentracích. Navíc se chovají jinak než klasické složky organického znečištění, na jejichž odstraňování byly klasické čistírny konstruovány. Jsou syntetické čili těžko odbouratelné, nesorbují se na kal, a patří k významným metabolitům. Jejich spotřebu nelze regulovat z pouhého důvodu zatěžování komunálních odpadních vod, tudíž možným řešením zůstává čištění.

Čištění odpadních vod se sice nejčastěji provádí v mechanicko-biologických čistírnách, avšak v dnešní době, která klade důraz na myšlenku udržitelného rozvoje, je hledání alternativních metod běžnou záležitostí. Proto se již řadu let staví také kořenové čistírny odpadních vod, které jsou považovány za ekologičtější, ekonomičtější, ale také i estetičtější alternativu čištění odpadních vod.

Literární rešerše se zabývá srovnáním účinností odstraňování farmak v klasických čistírnách a tzv. kořenových čistírnách, používaných především v menších obcích.

2 Klasické čistírny odpadních vod

Klasické čistírny, nebo též mechanicko-biologické čistírny odpadních vod patří v současnosti k nejpoužívanějším způsobům na čištění odpadních vod.

Jedná se o intenzivní způsob čištění vod, který je závislý na trvalé dodávce energie a kvalitní obsluze. Podle množství čištěné vody se čistírny odpadních vod rozdělují na malé (do 5000 ekvivalentních obyvatel), střední (do 20 000 EO) a velké (nad 20 000 EO). Ekvivalentní obyvatel (P.E., Population Equivalent) je uměle zavedená jednotka, která představuje produkci 150 litrů osoba/den či produkci BSK₅ (biologická spotřeba kyslíku za 5 dní) 60 g osoba/den. Pro sídla s počtem EO pod 5000 jsou již obecně výhodné kořenové čistírny.

Složení odpadních vod je variabilní, proto se liší i použité technologie čištění. Odpadní voda prochází třemi stupni čištění. Jedná se o mechanický stupeň, biologický stupeň a třetí stupeň čištění (chemický, odstraňování dusíku a fosforu).

2.1 Mechanická fáze

Při mechanickém stupni čištění se odstraňují složky znečištění, které se dají usadit či vzplývají na hladině. Jedná se o tzv. hrubé předčištění. Mechanickou část tvoří lapáky štěrku, česle, lapáky písku, lapáky tuků a usazovací nádrže.

2.1.1 Lapáky štěrku

Lapáky štěrku se používají za účelem odstranit větší předměty (hadry, větve kameny, cihly), které by mohly poškodit strojové zařízení a tím narušit celý proces čištění. Jsou umístěny na přívaděči odpadních vod těsně před čistírnou.

2.1.2 Česle

Další technickou součástí hrubého předčištění jsou česle, které spolu s velkými předměty zadržují i nerozpuštěné částice (zbytky ovoce a zeleniny, papíry aj.). Podle velikosti rozteče se dělí na hrubé, střední a jemné. Česle mohou být ručně nebo mechanicky stírané. Odpad z česlí (shrabky) je hygienicky závadný a likviduje se spalováním či uložením na skládky po předešlé hygienizaci.

2.1.3 Lapáky písku

Lapák písku je zařízení na odstranění suspendovaných těžkých anorganických látek, jako jsou úlomky skla, písek. Tyto nečistoty se dostanou do odpadních vod především s dešťovými vodami. Existují provzdušňované lapáky na zadržování jemného písku a lapáky hrubého písku. Oba dva typy produkují infekční odpad.

2.1.4 Lapáky tuků

Lapáky tuků se v čistírnách odpadních vod používají zejména v případech, kdy je na čistírnu napojen průmyslový závod, vývařovna či jiné zařízení produkující velké množství tuků. Tuky mohou obalovat kal (nedochází k jeho odvodňování) či zanášet filtr v aktivační nádrži. V současnosti se nejvíce používají provzdušňované lapáky.

2.1.5 Usazovací nádrže

Tyto nádrže slouží na odstranění jemných nečistot (nerozpuštěné, sedimentující, vznášející se ve vodě). Na dně se usazuje primární kal, který je následně odčerpáván, smíšen s biologickým a čerpán do vyhnívacích nádrží.

Při čištění odpadních vod v čistírnách se používají dva, technologicky a konstrukčně stejné, druhy usazovacích nádrží. Primární je zařazen před biologické čištění a sekundární (též dosazovací nádrž) následuje po biologickém čištění (Dohányos, 1994).

2.2 Biologická fáze

Po mechanickém čištění následuje biologický stupeň čištění. Podstatou biologických čistírenských procesů jsou biochemické oxidačně-redukční reakce. V biologické části je důležitá biologická rozložitelnost organických látek, ta je posuzována z hodnot biochemické spotřeby kyslíku (BSK_5) a jejich poměru k teoretické spotřebě kyslíku.

Biologické čištění odpadních vod se dělí do dvou skupin. Prvním je mikrobiální rozklad na sloučeniny s menší molekulovou hmotností. Konečnou fází rozkladu je úplná mineralizace na oxid uhličitý (CO_2) a vodu (H_2O). Druhým mechanismem je sorpce na filtrovatelné pevné látky, které jsou pak odstraněny s kalem (Daughton and Ternes, 1999). Rozeznávají se dva základní biologické procesy: aerobní a anaerobní (Dohányos, 1994).

2.2.1 Aerobní degradace

Při aerobním rozkladu dochází k oxidaci pomocí mikroorganismů. Výsledným produktem je oxid uhličitý a voda. Organické látky jsou rozkládány za přítomnosti kyslíku. Mezi aerobní způsoby patří čištění směsnou kulturou ve vzosu, tzv. aktivační proces. Princip aktivace spočívá ve vytvoření směsné kultury mikroorganismů (volně rozptýlených ve vodě), které jsou ve větších počtech vázány ve vločkách, čímž vytvářejí aktivovaný kal. Pro vznik aktivovaného kalu je podstatné intenzivní provzdušňování a promíchávání. Aktivovaný kal se s čištěnou odpadní vodou vede do dosazovací nádrže, zde kal sedimentuje a tím se dosahuje nezakaleného odtoku z čistírny. Část kalu se vrací do aktivační nádrže a přebytečný kal se zpracovává vyhníváním. Vyčištěná odpadní voda (oddělená od kalu) je poté vypuštěna do recipientu. Mezi základní technologické parametry aktivace patří doba zdržení, objemové zatížení, zatížení kalu, stáří kalu a účinnost aktivační nádrže.

2.2.2 Anaerobní degradace

Anaerobní procesy se využívají především pro zpracování sedimentovaného kalu. Rozklad organických látek za anaerobních podmínek (bez přístupu vzduchu) je soubor několika dílčích, na sebe navazujících procesů, na kterých se podílí několik základních skupin anaerobních organismů. Produkty metabolismu jedné skupiny organismů jsou substrátem pro skupinu navazující. Celý proces se souhrnně nazývá methanizace a má čtyři fáze. První fází je hydrogeneze, při níž dochází k rozkladu složitých organických sloučenin na jednodušší pomocí enzymů. V druhé fázi, acidogenezi, vznikají fermentací mastné kyseliny (s maximálním počtem uhlíkových atomů do pěti, např. kyselina octová). V následujícím procesu, acetogenezi, se rozkládají produkty acidogeneze a v poslední fázi – methanogeneze, dochází k rozkladu substrátu methanogenními mikroorganismy.

V anaerobních procesech se dá nalézt řada výhod, např. nízká spotřeba energie, nižší spotřeba biomasy, nízké nároky na živiny, ale na druhou stranu se zde setkáme i s nevýhodami v podobě vysokých koncentrací organických látek na odtoku či dlouhé doby na zpracování (Dohányos, 1994).

2.3 Výhody klasických čistíren odpadních vod

- Nenáročnost na plochu
- Kvalifikovaná obsluha
- Použitelné pro městské aglomerace s velkým počtem ekvivalentních obyvatel

2.4 Nevýhody klasických čistíren odpadních vod

- Vysoká spotřeba elektrické energie
- Vyšší provozní náklady
- Malá účinnost čištění při nízkých vstupních koncentracích organických látek
- Potřeba stálé a kvalifikované obsluhy

3 Kořenové čistírny odpadních vod

Kořenové čistírny jsou nízko-nákladové systémy pro čištění odpadních vod, obecně výhodné pro zdroje znečištění s méně než 2000 EO. V rámci odstraňování komunálního znečištění se od nich očekává také odstraňování farmak (Matamoros et al., 2005), pesticidů, tenzidů, polycyklických aromatických uhlovodíků a dalších organických látek (Hijosa Valsero, et al., 2010a). Velkou nevýhodou těchto čistíren je obrovská rozloha potřebná pro obyvatele, ale na druhou stranu se jednoduše udržují s nízkými finančními náklady a dobře využívají, což je činí velmi atraktivními pro malé komunity. Čištění odpadní vody pomocí kořenových čistíren řadíme mezi extenzivní způsoby čištění odpadní vody.

3.1 Historie kořenových čistíren

3.1.1 Vývoj ve světě

Vymazal (2004, 2008), který se zabývá historií kořenových čistíren, uvádí, že první pokusy s mokřadními rostlinami a jejich využitím byly prováděny již v 50. letech 20. století, ale provoz první z nich začal až v roce 1974 v německém Othfresenu. Poté došlo k obrovskému rozšíření po celém světě. Růst ovšem zůstával pomalý, protože téměř veškeré vodohospodářské instituce (vyjma USA, Dánska či Velké Británie) nepovolovaly tuto jednoduchou alternativu čištění. Nevěřily, že by systém fungující bez elektrické energie dosahoval stejných účinností při odstraňování polutantů jako klasické čistírny odpadních vod řízené elektronicky. Až poté, kdy byl prolomen odpor „betonové lobby“ (vodohospodářské orgány, projektovací firmy), došlo k prudkému nárůstu (např. zvýšení počtu kořenových čistíren v Rakousku po roce 1995).

3.1.2 Vývoj v České republice

První zmínky o používání kořenových čistíren na našem území se objevují až ke konci 80. let. V roce 1989 začala fungovat naše první plně-provozní kořenová čistírna v Petrově u Jílového (okres Praha-Západ). Původně měla čistit dešťové splachy z hnojného plata a odpadní vody byly přiváděny nárazově. I tak u ní byla prokázána vysoká účinnost čištění (Mach, 2003). Kvůli odporu legislativy a vodohospodářských orgánů se v následujících dvou letech budovaly kořenové čistírny obtížně. Po skončení platnosti seznamu doporučených způsobů čištění odpadních vod pro malé zdroje znečištění (neobsahoval kořenové čistírny) v roce 1991 a poté, co v roce 1994 získaly KČOV (= kořenové čistírny odpadních vod) hygienický atest, jejich počet výrazně vzrostl (Vymazal, 2004 a 2009).

3.2 Rozdělení kořenových čistíren dle průtoku

Kořenové čistírny mohou být klasifikovány na čistírny s povrchovým a podpovrchovým odtokem (vertikální či horizontální). Zatímco horizontální a vertikální podpovrchové čistírny jsou používány jako sekundární úprava s vysokou koncentrací organického materiálu, povrchové kořenové čistírny se používají jako úprava terciární (Kadlec and Knight, 1996). Dále se dělí na kontinuální, v případě, že je průtok plynulý a na diskontinuální při přerušovaném průtoku. Obecně jsou výhody a nevýhody kořenových čistíren, zpracované podle Vymazala (2004), shrnuty v kapitolách 3.3 a 3.4.

3.2.1 Kořenové čistírny s povrchovým tokem

U KČOV tohoto typu se vodní hladina nachází nad úrovní zemského povrchu. Vegetace bývá zakořeněná, přičemž rostliny se vynořují nad hladinu. Odpadní voda protéká po povrchu málo propustného substrátu, v němž je mokřadní vegetace vysázena. Kořenové čistírny s povrchovým tokem se velmi podobají svou funkční a estetickou stránkou mokřadům přírodním.

Vrstva blízká hladině je aerobní, zatímco hlubší vody a substrát jsou obvykle anaerobní. Někdy bývají tyto systémy nazývány jako mokřady s volnou vodní hladinou, nebo pokud jejich funkce spočívá v odvodňování dolů, nesou označení aerobní mokřady. Tyto mokřady s povrchovým tokem vykazují velmi dobrou účinnost odstraňování nerozpuštěných a organických látek.

Výhodou mokřadů s povrchovým odtokem jsou jejich nízké náklady na obsluhu a jejich konstrukce, provoz a udržování jsou zřetelné. Hlavní nevýhodou jsou vyšší nároky na plochu, než vyžadují ostatní systémy.

Tyto čistírny se používají nejvíce v Severní Americe (především pro odstranění splachů ze silnic, parkovišť či letišť a pro čištění průsakových vod ze skládek pevného odpadu). V Evropě se nachází nejvíce těchto systémů v Nizozemí a Polsku (Vymazal, 2008).

3.2.2 Kořenové čistírny s podpovrchovým tokem

V současné době jsou tyto čistírny nejpoužívanější. Skládají se z uzavřené nádrže s porézním substrátem kamenitého či štěrkovitého charakteru. Lože je navrhována tak, aby zůstala pod svrchní vrstvou substrátu. U většiny systémů ve Spojených státech amerických je odtoková cesta horizontální, ovšem některé evropské systémy používají vertikální odtok. Kořenové čistírny s podpovrchovým odtokem jsou často používány na čištění odpadních vod jako například městský kal, odpad z jídelních procesů, jatka, produkce papíru, textilnictví, zemědělství či výluhy ze skládek (Kadlec and Knight, 1996; Vymazal and Kröpfelová, 2008).

3.2.2.1 Systémy s podpovrchovým vertikálním tokem

Hlavní rozdíl vertikálního systému od horizontálního je v kontinuálnosti proudění. Voda je sem dodávána přerušovaně na povrch filtrační lože, které je osázeno mokřadní vegetací. Voda se následně prosakuje štěrkem, je sbírána na dně drenážními trubkami a odváděna pryč ze systému. Obdobný princip platí i pro zemní filtraci. Tím, že se do tohoto systému voda přivádí přerušovaně, se zvyšuje prokysličenost filtračního lože a vznikají příčné podmínky pro nitrifikaci (transformace amoniakálního dusíku na dusičnanový). Systém

s podpovrchovým vertikálním tokem nepracuje na gravitačním principu jako systém horizontální. Zde jsou navíc k fungování nutná čerpadla a rozvodné zařízení, aby se voda dobře distribuovala. (Vymazal, 2008; Vymazal a Kröpfelová, 2008).

3.2.2.2 Systémy s podpovrchovým horizontálním tokem

Zde voda protéká propustným substrátem v horizontálním směru. Substrát je osázen mokřadní vegetací. Přivádění odpadní vody probíhá rovnoměrně, aby poté voda mohla protékat skrz kořeny. Na konci odvádí vyčištěnou vodu sběrný drén. Při průtoku vody mezi kořeny dochází k biologickým, fyzikálním i chemickým procesům, které se ve velké míře podílejí na odstraňování jejího znečištění. V horizontálním loži se vyskytuje častěji prostředí anaerobní.

Kvůli hydraulickým rozdílům v substrátu, jsou čistírny s podpovrchovým tokem nejlépe vhodné pro odpadní vody s relativně nízkou koncentrací pevných složek. Nejčastěji bývá tento systém využíván na redukcii (BSK_5) z odpadních vod domácností. Výhodou pro takové čistírny představuje jejich vysoká tolerance proti zímám, dále minimální problémy se škůdci, převážně s hmyzem, pachy, a nižší nároky na areál na rozdíl od čistíren s povrchovým tokem. Plocha povrchu částic je větší, proto dochází k rychlejším úpravám a změnám ve složení vod, než je tomu u povrchových systémů.

Systémy s podpovrchovým tokem jsou, oproti mokřadům s povrchovým tokem, finančně náročné na konstrukci. Hůře se regulují a udržují, a též výdaje na opravy jsou podstatně vyšší. Další nevýhoda systému spočívá v častém ucpávání.

3.2.3 Hybridní kombinované systémy

U jednostupňového systému je nutné, aby odbourávací procesy probíhaly na stejném místě. V hybridních víceetapových systémech jsou budovány rozdílné systémy pro průběh rozdílných typů reakcí. Kombinují se vertikální s horizontálními systémy, případně s dalšími typy umělých mokřadů (Vymazal, 2000). Například efektivní úprava vod z dolů může vyžadovat sekvenci odlišných částí mokřadu kvůli aerobním a anaerobním reakcím.

3.3 Výhody kořenových čistíren

- Nevyžadují elektrickou energii
- Čistění odpadních vod s nízkými koncentracemi polutantů
- Čištění téměř všech druhů odpadních vod
- Minimální údržba
- Estetická funkce – snadnější zapojení do okolní krajiny
- Odolnost vůči povodním
- Možnost přerušovaného provozu

3.4 Nevýhody kořenových čistíren

- Náročnost na plochu
- Nutnost chránit čistírnu před náletovými rostlinami, které by mohly svými kořeny poškodit izolační vrstvu
- Hůře odstraňují amoniak a fosfor

4 Mokřady

Mokřady jsou přechodné areály mezi vodou a souší. Stanovit hranice mezi nimi je dost obtížné. Obecně termín mokřad zahrnuje systémy do hloubky 6 metrů – rybníky, příbřežní mokřady v moři, mokřiny, slatiny, bažiny, močály, vlhké louky, pásy kolem zaplavených kanálů. Zvláště stojí jezera a řeky tekoucí v korytě. Velikostním rozsahem se mokřad pohybuje od několika čtverečních metrů až po plochy počítané v hektarech. Zamokření bývá způsobeno přírodními vlivy (hodně srážek, nízký odpar, nepropustné geologické podloží či kotlinový reliéf) i antropogenními (hornická činnost, umístování staveb) (Vymazal, 2004).

Umělé mokřady se dělí zejména podle způsobu průtoku odpadní vody a podle druhu vegetace (Vymazal, 2004).

Dle vegetace:

1. Umělé mokřady s emerzními (vynořenými) rostlinami
2. Umělé mokřady se submerzními (ponořenými) rostlinami
3. Umělé mokřady s volně plovoucími rostlinami
4. Umělé mokřady s rostlinami s volně plovoucími listy

4.1 Umělé mokřady s emerzními (vynořenými) rostlinami

Tento typ tvoří jednoznačně největší skupinu umělých mokřadů. Podle přítomnosti volné vodní hladiny se dělí na mokřady s povrchovým či podpovrchovým tokem. Téměř všechny kořenové čistírny v České republice jsou navrhovány jako čistírny s horizontálním podpovrchovým průtokem a vhodným mechanickým předčištěním.

4.2 Umělé mokřady se submerzními (ponořenými) rostlinami

U submerzních rostlin jsou fotosyntetické orgány zcela ponořené. Pro správné fungování rostlin, vzhledem k jejich fyziologické povaze, je nutné, aby voda obsahovala více rozpuštěného kyslíku, aby nebyla fotosyntéza rostlin limitována nedostatkem světla, a též, aby nebyla ve vodě vyšší koncentrace nerozpuštěných látek. Tyto systémy se používají na dočišťování odpadních vod (Vymazal, 2004).

4.3 Umělé mokřady s volně plovoucími rostlinami

Hlavní rostlinou zde využívanou je vodní hyacint (*Eichhornia Crassipes*) nebo rostliny z čeledi *Lemnaceae*.

Rostliny vytvářejí souvislý pokryv na hladině, který zabraňuje průniku světla a difúzi kyslíku z atmosféry. Důsledkem toho je minimální růst řas a udržování pH kolem neutrálních hodnot. Dále je rostlinami omezena turbulence, stratifikace vod větrem a nedochází ke kolísání teplot. V celém vodním sloupci se kvůli těmto jevům vyskytuje anaerobní prostředí. Organické látky jsou odstraňovány hlavně bakteriálním rozkladem a nerozpuštěné látky sedimentací (Vymazal, 2004). Výhodou systému je velká schopnost přijímat a kumulovat živiny (na odstranění živin se musí dodržovat optimální hustota rostlin v systému). Účinnost je vysoká kvůli vysokému množství bakterií žijících na kořenech rostlin. Nevýhodou je neekonomický provoz (sklizení a využívání biomasy, provzdušňování) a omezování růstu rostlin klimatickými podmínkami.

4.4 Umělé mokřady s rostlinami s volně plovoucími listy

Pro čištění odpadních vod je tento systém používán ojediněle. Z rostlin se k osázení nádrže používá lotos, případně i stulíky či lekníny. Účinnost je velmi nízká. Odstraněním živin, které se hromadí v oddencích rostlin, by se zničil celý systém. Přisedání řas brání látky vylučované řapíky těchto rostlin. Velké listy na hladině navíc brání průniku světla. Všechny tyto důvody eliminují růst řas, které mají společně s rostlinami, zejména kvůli fotosyntetické aktivitě, hlavní podíl na odstraňování znečišťujících látek z odpadních vod. S tímto systémem nelze v budoucnosti kvůli jeho problematickému využití v praxi počítat (Vymazal, 2004).

5 Vegetace

Přestože přítomnost vegetace ve filtračním poli zřejmě není pro zvýšení čistícího účinku rozhodující, rostlinstvo uplatňující řadu důležitých funkcí hraje významnou roli v systému kořenových čistíren:

- Ochrana substrátu
- Vhodné prostředí pro mikroorganismy žijící v substrátu
- Částečná ochrana před kolmatací substrátu
- Dodávání kyslíku do míst kolem kořenů rostlin, v okolí vzniká aerobní a anaerobní pásma

- Estetický účinek a začlenění do krajiny
- Zajištění lepších vlastností mikroklimatu zvýšením transpirace
- Odčerpávání živin

Mokřadní rostliny mají schopnost přijímat a akumulovat velkou část makro- i mikroelementů (např. nutrienty). Mezi další klíčové vlastnosti patří schopnost vázat minerální živiny do organické hmoty. Prvky jsou přednostně vázány do podzemních orgánů rostlin (Mlejnská et al., 2009). Vliv na akumulaci živin má i postavení rostlin vůči přítoku odpadní vody. Mezi další funkce makrofyt patří stabilizace a tepelná izolace filtrační náplně v zimním období, vytváření míst na kořenech pro mikroorganismy, které se podílejí na procesech čištění, poskytování organického uhlíku na denitrifikaci a vylučování alkaloidů (Mlejnská et al., 2009).

Pro udržení správné funkce je velmi důležité, aby porost rostlin v kořenové čistírně nebyl ohrožován okolní vegetací, tj. plevelnými rostlinami nebo náletovými rostlinami, které by mohly svými kořeny protrhnout izolační vrstvu.

5.1 Nejpoužívanější mokřadní makrofyta

Mezi nejužívanější mokřadní rostliny v kořenových čistírnách odpadních vod ČR jsou považovány rákos obecný (*Phragmites australis*) a chrastice rákosovitá (*Phalaris arundinacea*), dále pak orobince (*Typha latifolia* a *Typha angustifolia*). K zlepšení estetického vzhledu se na okraje vysazují trsy bažinných rostlin (např. kosatec žlutý, zblochan vodní). Rostliny slouží jako podklad pro přisedlé mikroorganismy nebo zateplování povrchu filtračních polí v průběhu zimního období.

Ve světě se používají i skřípiny (*Scirpus*), sítiny (*Juncus*) či šáchor (*Cyperus*). Všeobecně se musí jednat o persistentní rostliny schopné tolerovat kontinuální zaplavování a musí být schopné vystavovat se vodám znečištěným různými polutanty. Měly by disponovat vysokou produkcí biomasy a vysoké akumulaci živin ve svých tělech. Při výsadbě je vhodné využívat semena či oddenky z rostlin pocházejících ze stejných klimatických podmínek, ve které leží kořenová čistírna.

6 Základní principy KČOV

Pro kořenové čistírny českého typu je příznačný horizontální průtok odpadní vody propustným substrátem, v němž se nachází mokřadní vegetace. Při samotném průtoku odpadní vody se kombinací čistících procesů odstraňují kontaminanty.

6.1 Předčištění

Před biologickým stupněm čištění je nutné zařadit mechanické předčištění, aby se zabránilo vstupu látek (vlákna, obaly, kusy dřeva, zbytky ovoce a zeleniny), které jsou součástí surové odpadní vody, do kořenových čistíren. Mechanický stupeň zajišťuje ochranu porézních vrstev před poškozením hrubým materiálem, pískem či tukem a slouží k zachycení jemnějších kalových částic.

U extenzivních technologií (KČOV) se klade důraz na jednoduchost obsluhy, proto se u kořenových čistíren používají především septiky a usazovací nádrže (pro nejmenší zdroje jako jsou domácnosti), a ručně stíraná česle, lapáky písku a štěrbinové nádrže (pro malé obce). Kvalitní mechanické předčištění je u kořenových čistíren důležité, protože výrazně ovlivňuje kolmataci filtračního lože, bez tohoto stupně by byla čistírna ucpáním vyřazena z provozu.

6.2 Dimenzování filtračních polí

Při stavbě filtračního pole u kořenových čistíren je nutné správně zvolit návrhové parametry (konfigurace, plocha, volba substrátu, hloubka).

Výstavba jedné plochy filtračního pole patří k nejlevnějším řešením, ale dnes se doporučuje pouze u malých čistíren, kde je průtok menší než 4 m³ za den. U většiny čistíren se používá několik čistících polí. Při paralelním zapojení kořenových polí nejsou nátokové zóny zakolmatované a průtok je rovnoměrně rozdělován do jednotlivých ploch. U další varianty - sériově zapojených kořenových polí může vlivem špatného konstrukčního řešení

docházet k nerovnoměrnému rozdělení průtoku odpadních vod a ucpávání (Mlejnská et al., 2009).

Optimální velikost plochy je předmětem rozsáhlých diskuzí. Hodnoty se v různých pramenech liší. Průměrná návrhová plocha KČOV je v České republice 5,7m²/EO (Mlejnská et al., 2009). Z tabulky je vidět, že i v jiných státech se počítá s hodnotou plochy kořenových polí obdobně jako v České republice.

Tab.1 Příklady návrhu plochy kořenové čistírny v některých zemích (kritéria USA a Španělska jsou založena na zatížení a přepočítána na EO) (Mlejnská et al., 2009).

Stát	Plocha (m ² /EO)	Komentář
Německo	>3	minimální plocha 20m ²
Dánsko	5	minimální plocha 25m ²
Španělsko	>10	-
Velká Británie	5	sekundární čištění
USA	10	-

Použitý substrát rozhoduje o čistícím účinku. Musí být správně zvolen, aby byl dobře propustný a nedocházelo k jeho ucpávání. Musí vytvářet vhodné podmínky pro výsadbu rostlin a pro život mikroorganismů, které rozkládají organické znečištění a sorbují část mineralizovaných látek (Vymazal, 2002).

Hloubka filtračních loží se stanoví dle rostliny osázené v loži, pro rákos obecný (nejčastěji používán v České republice), který se prorůstá hluboko svým oddenkem a kořeny, je navržena hloubka 60cm.

6.3 Kolmatace

Kolmatace porézního filtračního prostředí nerozpuštěnými látkami a vyplavovaným kalem patří k závažným provozním problémům kořenových čistíren. Rozsah ucpávání závisí na množství látek přitékající do nádrže, zrnitostním složení porézního prostředí, vegetačním krytu, době provozu apod. Ovšem určité množství kalu musí být v kořenové čistírně zachováno, protože vytváří tenký film na povrchu částic filtru, jenž je nezbytně důležitý pro život mikroorganismů zajišťujících rozkladný proces.

Ke kolmataci filtračního prostředí dochází buď nárazovým uvolněním kalů, nebo postupným pozvolným ucpáváním (Mlejnská et al., 2009). První případ nastává

při přívalových deštích, proto musí být vhodně řešen dešťový oddělovač, který propouští vysoké průtoky odpadních vod na mechanický stupeň čištění.

K druhému případu dochází při nevhodné konstrukci usazovací nádrže nebo při jejím špatném provozování, nahromaděný kal vyhnívá a vzplývá až do filtračního lože.

Kolmatace výrazně snižuje hydraulickou vodivost filtračního materiálu, což vede k ucpání pórů a následnému toku čištěných odpadních vod po povrchu filtračního pole. Dochází k zápachu, odumírání rostlin a zejména k snížení čistícího účinku KČOV.

6.4 Nakládání se vznikajícími odpady

Odpady vznikající při činnosti kořenových čistíren jsou následující: shrabky z česlí, nečistoty z lapáku písku a tuku, kal z usazovacích nádrží, pokosený porost kořenových polí či zakolmatovaná filtrační náplň.

Pokud se zakolmatuje filtrační pole, musí se poté vytěžit a skládkovat či regenerovat. Regenerace filtračních náplní je zatím v experimentálním stadiu.

Kaly, které pocházejí z lapáku písku či usazovací nádrže, patří kvůli svému vysokému obsahu živin mezi potenciálně vhodná hnojiva, ale před jejich použitím je nutné provést důkladnou analýzu kvůli možnému výskytu polutantů (Mlejnská et al., 2009).

Předčištěná odpadní voda se rozvádí přímo do rozvodné zóny, vyplněné hrubým kamením. Pro předcházení kolmatace se používají plastové trubky s velkými otvory. Uložení sběrného potrubí se provádí na dně filtračního lože, které je spojeno v odtokové šachtě s výpustním mechanismem. Hladina vodního sloupce odpadní vody se udržuje při běžném provozu 5-10 cm pod povrchem filtračního lože. S hladinou se může manipulovat, což je obzvláště důležité v zimních měsících, kdy se krátkodobě hladina může zvýšit a po zamrznutí opět snížit (vzduch pod ledovou vrstvou společně s rostlinami pomáhá čistírnu chránit před mrazy) (Vymazal, 2004). Avšak ukazuje se, že vegetace samotná poskytuje dostatečnou izolaci před zamrznutím, i bez změn vodní hladiny. (Vymazal, 2004).

Další kategorií odpadních materiálů tvoří biomasa makrofytní vegetace a biomasa plovoucích makrofyt. Biomasu je nutné sklízet v průběhu vegetačního období. U větších nádrží je obtížné plovoucí vegetaci odstranit. V mnoha zemích se vegetace vůbec nesklízí, a proto jsou filtrační lože uložena pod úroveň okolního terénu a časem je výškový rozdíl snížen rozkládající se biomasou. V České republice je nejběžnějším postupem kosení

vegetace na konci zimního období. Hlavním důvodem v našich klimatických podmínkách je zateplení povrchu filtračních polí rostlinami.

Všeobecně je otázka sklizení nadzemní biomasy nejasná, v mnoha státech se neřeší. Z analýz probíhajících v České republice vyplývá, že odpadní materiály z kořenových čistíren nepředstavují žádné riziko, ale naopak mohou být využity v zemědělství (hnojiva) či výrobě energie z biomasy (bioplyn).

7 Degradční procesy v kořenových čistírnách

V kořenových čistírnách může probíhat několik vypouštěcích drah. Těkání, fotochemická oxidace, sedimentace, sorpce a biologická degradace patří mezi dominantní procesy ovlivňující míru organického zatížení v čistírnách. Dodatkem, procesy jako absorpce rostlinami a fytovolatilizace, či nahromadění kontaminantů a metabolické transformace se mohou jevit jako podstatné pro nějaké druhy rostlin a organické látky (Susarla et al., 2002). Důležitost jednotlivých dějů se odvíjí od konkrétní znečišťující látky, jež má být upravována, od typu kořenové čistírny a od volby designu. Dále děje závisí na druhu vegetace a v neposlední řadě na zvoleném půdním podkladu.

7.1 Nedestruktivní procesy

Tyto procesy, mezi něž patří těkání a adsorpce, snižují koncentraci kontaminantu ve vodní fázi pouhým přesunutím znečištění do dalších sfér (např. atmosféra, půda). Musí se tudíž počítat s možným environmentálním hazardem v daleko širším měřítku.

7.1.1 Volatilizace

Volatilizace je proces, při kterém je látka z kapalně nebo pevně fáze uvolňována do fáze plynné, podílí se na něm sublimace a odpařování látky. Volatilizace je závislá na teplotě, (v teplejších oblastech roste).

Fytovolatilizací se popisuje děj, v němž rostliny absorbují polutanty skrz svůj kořenový systém a transportují ho do nadzemní části, v některých případech ještě následuje biotransformace kontaminantu (Soudek et al., 2008). Poté proběhne transpirace těkavého kontaminantu, těkavého produktu metabolismu nebo těkavé formy původně netěkavé látky do atmosféry (Imfeld et al., 2009).

Tento děj může hrát významnou roli u podpovrchového systému, kde je přímá volatilizace (vypařování) potlačena kvůli pomalé difúzi kontaminantů v nenasycené zóně. Přímé vypařování se dá více očekávat u povrchového systému, protože zde voda zůstává v bezprostředním kontaktu s atmosférou (Imfeld et al., 2009).

7.1.2 Absorpce rostlinami a fytoakumulace

Absorpce organických látek rostlinami je přednostně ovlivněna lipofilními vlastnostmi organických polutantů, které jsou charakterizovány rozdělovacím koeficientem (K_{ow}) (Imfeld et al., 2009). Hydrofóbní organické sloučeniny s $\log K_{ow} > 4$ většinou neprojdou buněčnými membrány rostlin, kvůli významnému zadržení v epidermu kořenů.

Fytoakumulace je založená na absorpci kontaminantu kořeny rostliny s následnou akumulací v nadzemní části rostliny. Po této fázi následuje sklizeň rostlin, se kterými je nutno zacházet jako s odpadem a je tedy nutné před samotnou aplikací rostlin dobře uvážit, jakým způsobem bude s takto vzniklým odpadem dále nakládáno. Mnohé studie se nakládáním vzniklých odpadů nezabývají (Mlejnská et al., 2009).

Pro fungování tohoto procesu je nutné, aby rostlinný druh měl akumulační vlastnosti vůči sanovanému polutantu. Tato metoda se používá při sanaci těžkých kovů, ale není vhodná pro organické látky, které mohou být rostlinou metabolizovány na ještě toxičtější sloučeninu nebo mohou být rostlinou respirovány do atmosféry (Soudek et al., 2008).

K fytoakumulaci tedy dochází v případech, kdy zablokované polutanty nejsou degradovány ani emitovány z rostlin do ovzduší, ale nahromadí se uvnitř rostlinných pletiv (Susarla et al., 2002; Imfeld et al., 2009).

7.1.3 Sorpce a sedimentace

Sorpce různých látek do půdy či sedimentů je výsledkem fyzikální a chemické adheze molekul na povrch pevných partikulí nebo oddělení od rozptýlených molekul mezi vodní fází a půdní hmotou. Pro ohodnocení sorpčních vlastností se používá uhlíkový koeficient (K_{oc}), který je definován jako poměr množství adsorbovaných kontaminantů za jednotku hmotnosti organického uhlíku v půdě a koncentrace v roztoku.

Je prokázáno, že v nasycených půdách jsou vhodná místa jílových materiálů pro absorpci organických látek blokována vodními molekulami (Imfeld et al., 2009).

Většina organických sloučenin je silně ovlivněna sorpcí a proto se akumuluje v sedimentech kořenových čistíren. Příkladem mohou být farmaka jako je karbamazepin, který by mohl být tímto mechanismem z vodní fáze odstraňován (Matamoros et al., 2005).

7.2 *Destruktivní procesy*

7.2.1 Fytodegradace

Termín fytodegradace je definován jako metabolické odbourávání organických polutantů rostlinnými enzymy a enzymovými kofaktory (Susarla et al., 2002). Metabolické transformace různých organických látek byly potvrzeny u různých druhů rostlin (Imfeld et al., 2009), včetně té nejvhodnějších pro KČOV (*Phragmites australis* a *Typha latifolia*).

7.2.2 Mikrobiální degradace

Podstata mikrobiální degradace organických látek v kořenových čistírnách silně závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech kontaminantu. Reddy and D'Angelo (1997) poukázali na to, že odstraňování toxických látek je mikrobiálně řízený proces a může být rozdělen na aerobní a anaerobní degradaci.

Mnoho mikroorganismů disponuje schopností rozkladu některých polutantů. Některé mikroorganismy umí rozložit polutanty kompletně, jiné provádějí jen částečné přeměny. Metabolismus polutantu může organismu přinášet užitek (zdroj uhlíku a energie), být bez užitku nebo dokonce škodit (vznik toxických meziproductů). Metabolismus různých polutantů může být jak aerobní, tak anaerobní, přičemž anaerobně může probíhat jak fermentace, tak i respirace. Fakultativně aerobní organismy umí přepínat metabolismus z aerobního na anaerobní a využívat tak běžný růstový substrát (zejména sacharidy) několika různými způsoby. U polutantů toto obvykle neplatí, většina organismů umí odbourat polutant jen jedním způsobem. Při metabolismu polutantů se významně uplatňuje tzv. kometabolismus. Jedná se o pochod, při kterém jsou rozkládány polutanty s podobnou strukturou některému přirozenému substrátu nebo metabolitu. Mikroorganismy tedy mohou degradovat farmaka, pokud mají dostatek běžných nespecifických substrátů.

8 PPCPs – farmaka a produkty osobní péče

V roce 1999 poprvé uvedli pojem PPCP, pro část specifických polutantů vypouštěných do toků: Christian G. Daughton a Thomas A. Ternes (Daughton and Ternes, 1999). Název PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) je do češtiny volně překládán jako "farmaka a produkty osobní péče".

Jedná se o široké spektrum látek, které mají společné, že jsou použity člověkem a následně putují do odpadních vod z domácností. Existuje několik cest, kterými se farmaka do odpadních vod dostávají, mohou být vyloučena používáním spotřebičů, jako jsou myčky na nádobí a pračky, smýváním společně s vodou z koupelny, močí nebo stolicí. Většinou se jedná o syntetické látky, které se v přírodě nenacházejí, a proto je jejich biologická degradace ve vodě (včetně degradace v technologii čistíren odpadních vod, dále jen ČOV) velice problematická. Pokud se jedná o látky biologicky aktivní, působí dál. Jejich efekt na životní prostředí je dnes hlavní oblastí výzkumu.

Mezi farmaka a produkty osobní péče patří :

- Humánní léky a veterinární léky (na předpis či volně prodejné), drogy
- Vůně, kosmetika, krémy, šampony, detergenty - „produkty osobní péče“
- Aditiva – ochucovadla, barviva, konzervanty, emulgátory aj.

V minulosti neexistovalo tolik syntetických látek, jako dnes. Ovšem s rozvojem techniky, která umožňuje vznik a rychlou výrobu nových látek, se jejich množství značně zvýšilo. Nesmí se také opomenout rozvoj analytických metod, kterými se dají tyto látky rozpoznat s velkou přesností. To je pro určení PPCPs velmi zásadní, protože se ve vodě vyskytují pouze v malých koncentracích (v $\mu\text{g} - \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) (Mompelat et al., 2009).

V České republice dodnes neexistují systematická data o obsahu léčiv ve vodách. Navzdory přístupným datům ze zahraničí se informace nemohou sumarizovat a využít pro posouzení stavu v České republice. Hlavním důvodem je, že oblíbenost jednotlivých léčiv se v čase (zavádění nových léčiv) i prostoru (legalizace v jednotlivých zemích) rychle mění (Fuksa et al., 2010).

Avšak data spotřeby léčiv v České republice se dají odvodit z databáze Státního ústavu pro kontrolu léčiv (SÚKL), jejímž posláním je v zájmu ochrany zdraví občanů zajistit používání pouze farmaceuticky jakostních, účinných a bezpečných léčiv. Tyto data se mohou dále využít při různých studiích, které monitorují obsah léčiv v našich vodách.

8.1 Zdroje farmak:

- Lidská činnost
- Residua z farmaceutické výroby
- Residua z nemocnic
- Drogy
- Používání veterinárních léčiv, obzvláště antibiotika a steroidy
- Zemědělství

I tak jednoduché činnosti jako používání prostředků k omývání (např. pleťová voda), holení nebo užívání léků může ovlivnit prostředí, v němž žijeme. Cesty jsou různorodé. Lidé přispívají už jen svou osobní hygienou, kdy je velká část látek z kůže smyta ve své původní podobě do kanalizace, což bývá především při dermální aplikaci (gely, krémy), při níž dochází k vstřebání látky a následné metabolizaci uživatelem jen minimálně (Fuksa et al., 2010).

Dále může být účinná látka aplikována perorálně (tablety, kapsle). Při vnitřním užívání je pak v těle částečně nebo zcela metabolizována a vychází z těla ven pouze z části ve formě původní látky, ale především ve formě jejích metabolitů.

Zdrojem může být i vyhození nepoužívaných léků do odpadu (často s uplynulou lhůtou užívání), voda z výroby nelegálních drog nebo veterinární léčiva, jež jsou součástí hnojiv pocházejících z exkrementů užitkových zvířat (Kotyza et al., 2009). Všechny tyto zdroje patří sice k méně viditelným, ale o to více rizikovým pro životní podmínky.

8.1.1 Biologická aktivita léčiv

Léčiva jsou již z podstaty látky s vysokou biologickou aktivitou, takže lze jejich efekt v prostředí považovat za významný i v koncentracích významně nižších než jsou aktivní koncentrace v těle pacienta během léčby.

Po vnitřním podání podléhají farmaka metabolismu příjemce (člověk). Z lidského těla jsou poté ve formě polárních konjugátů vylučovány (ledvinami, močí a játry, stolicí) vedle farmak také metabolity. Tyto konjugáty mají jiné vlastnosti (jiná úroveň sorpce na systémy používané při úpravě vzorků - analytické hledisko) než látky původní. Konjugáty se rozkládají a ve vodních systémech se postupně objevují vyšší koncentrace původní látky. Farmaka podaná dermatologicky pronikají přes kůži do těla, podstatná část se jich však při mytí vrací do odpadních vod nezměněná (Fuksa et al., 2010).

Z původního přípravku se tedy v odpadních vodách (přicházejících na čistírnu odpadních vod) objevují směsi látek, které jsou významně různorodé jak chemicky, tak fyzikálně. Původní látka „vymizí“ pod mez citlivosti, čímž ji nelze stanovit. Nedojde k její degradaci na meziprodukty a mineralizaci na CO₂, ale vzniknou další sloučeniny, jež mohou mít významné biologické či toxické účinky (Váňa et al., 2010). Spousta farmak a jejich metabolity jsou všudypřítomné a vykazují vysokou perzistenci a biokoncentraci v povrchových vodách. Velkou neznámou zůstává, zda kombinace nízkých koncentrací jednotlivých léčiv a jejich transformace v jiné produkty může mít vliv na funkci ekosystémů (Daughton and Termes, 1999).

8.1.2 Cesta léčiv ve vodním cyklu

Jak je již zmíněno výše, většina léčivých látek je z lidských organismů vylučována do odpadních vod v hydrofilní polární formě (= konjugáty) (Svoboda et al., 2009).

Účinnost odstranění u jednotlivých léčiv je velmi rozdílná. Fyzické, chemické a biologické parametry, které ovlivňují degradaci farmak, jsou sorpce a resorpce, redoxní potenciál, teplota, pH, fotolýza a mikrobiální aktivita (Conkle et al., 2008). Po vypuštění vyčištěné odpadní vody do řek se léčiva dostávají do vod povrchových. Během transportu řekami se koncentrace značně mění v závislosti na počtu výpustí čistíren odpadních vod, době transportu (biodegradace, sorpce), obsahu organických látek, přítocích okolních vod a aktuálním průtoku. Léčiva se pak z řek dostávají až do moří.

Většina léčiv je z čistíren odpadních vod odbourávána s vysokou účinností, ale i malé koncentrace těchto látek mohou být pro organismy ve vodních ekosystémech závažné. Efektivní odstraňování farmak z ČOV kolísá dle typu látky a dle technických možností čistíren na úpravu splaškových vod. Rizika pro vodní organismy a pro osoby jsou zatím kvůli nízkým koncentracím těchto látek, standardními metodami hodnocení rizik, neprokazatelná.

Zde je důležité připomenout skutečnost, že kořenové čistírny lze výhodně použít v případě velmi nízkých vstupních koncentrací organických látek, tedy v situaci, kdy klasické čistírny jsou jen velmi obtížně použitelné (Vymazal, 2008).

9 Fyzikálně – chemické parametry

Mezi fyzikálně-chemické faktory patří teplota, insolace, pH, redoxní potenciál či rozpuštěný kyslík. Mají velký vliv na abiotické procesy (příkladem může být sorpce některých organických komponent na pevném podkladu uvnitř kořenových čistíren). (Matamoros and Bayona, 2006; Matamoros et al., 2008a). Navíc tyto parametry determinují dominantní mikrobiologické populace přítomné v KČOV a metabolické cesty samotných farmak.

9.1 Teplota

Mikrobiální metabolismus je závislý na teplotě. Mikroorganismy žijící v KČOV dosahují své optimální aktivity při vyšších teplotách (nejlépe v intervalu 15-25°C), zejména nitrifikační a proteolytické bakterie (Hijosa-Valsero et al., 2010b).

Statistické analýzy teplotních dat jsou silně ovlivněny sezonalitou. Podmínky v letním období (teplo, aktivita rostlin, sluneční svit) zlepšují odstraňování léčiv. Vysoké teploty měly pozitivní vliv na odstraňování kofeinu, naproxenu, kyseliny salicylové či tonalidu.

Většina studií zabývajících se odbouráváním PPCPs v kořenových čistírnách nezahrnuje data z období zimy (Matamoros et al., 2005, 2008b, 2009; Matamoros and Bayona, 2006; Conkle et al., 2008; Hijosa Valsero et al., 2010b) nebo zahrnuje pouze krátkou periodu vzorkování, ale pouze v KČOV používaných pro terciární úpravu (Matamoros et al., 2008a). Avšak, Dordio et al. (2010) porovnával odstraňování určitých farmak v zimní i letní sezóně a mohl potvrdit, že účinnost odstraňování byla vyšší v létě (ibuprofen „IB“ 96%, karbamazepin „CB“ 97%, kyselina klofibrová „CA“ 75%) než v zimě (IB 82%, CB 88% a CA 48%).

9.2 Vliv kyslíku

Mikroorganismy využívají organickou látku (polutant) jako substrát a pro její degradaci potřebují akceptor elektronu (kyslík, NO_3^-). Vysoká koncentrace kyslíku může významně ovlivňovat degradaci některých farmak (např. diklofenak, ibuprofen).

Oxická a anoxická rozhraní se v mokřadech dynamicky utváří zejména v důsledku fluktuace vodní hladiny, difúze kyslíku ve vodním sloupci a půdě a také transportem kyslíku prostřednictvím kořenů rostlin (Imfeld et al., 2009). Utvářením gradientu rozpuštěného kyslíku vznikají přiléhající aerobní a anaerobní zóny (Wiessner et al., 2005b). Zóny jsou mechanicky a chemicky udržovány a hranice se mění biogeochemickými aktivitami (Imfeld et al., 2009). Koncentrace rozpuštěného kyslíku pozitivně ovlivňuje odbourávání ketoprofenu, ibuprofenu, kyseliny acetylsalicylové i karbamazepinu, přičemž rozpuštěný kyslík je blízce spjat s dalším parametrem: redoxním potenciálem.

9.3 Redoxní potenciál

Respirace a fermentace jsou dva majoritní mechanismy, kterými mikroorganismy degradují, až mineralizují organické polutanty na neškodné látky jako je oxid uhličitý (CO₂), dusík (N₂) či voda (H₂O). Při respiraci mikrobi indukují transfer elektronů, při němž se donor přesouvá z energeticky vyššího stavu do stavu nižšího k elektronovému akceptoru. Vysoký redoxní potenciál je spjat s oxidačním prostředím a iniciuje aerobní procesy (např. nitrifikace). Naopak nízký redoxní potenciál je spojen s anaerobním prostředím (kde probíhá např. methanogeneze) (Faulwetter et al., 2009).

Změny redoxního potenciálu v čistírnách odpadních vod mohou být ovlivněny aerací, mírou organického zatížení, hydraulickým designem, způsobem provozu, výběrem rostlinné vegetace a sezonalitou (Nivala et al., 2007).

9.3.1 Vliv hydraulického designu na redoxní podmínky

Každý typ kořenové čistírny odpadních vod může utvářet specifické redoxní podmínky uvnitř systému. Rozdílné podmínky umožňují formovat ekologické niky vhodné pro rozvoj mikrobiálního biofilmu s různými funkčními respiračními procesy a kapacitou pro odbourávání polutantů (Wiessner et al., 2005b).

9.3.1.1 Kořenové čistírny s vertikálním tokem

Kořenové čistírny s vertikálním tokem pracují ve vysoce aerobní systému. Mezi procesy, které probíhají v systému s vertikálním tokem rychleji, patří nitrifikace (na rozdíl od kořenové čistírny s podpovrchovým tokem = SSCW), naopak denitrifikace probíhá pomaleji (Vymazal, 2007).

Mikrobiální hustota a aktivita byla maximální v horní vrstvě (5-10 cm) filtru vertikálního toku (Ragusa et al., 2004; Tietz et al., 2007b), což je způsobeno vysokým obsahem živin a bohatým zásobením kyslíku v této vrstvě (Tietz et al., 2007b).

9.3.1.2 Kořenové čistírny s podpovrchovým tokem

Tento typ čistíren má oxidační i redukční zóny, ale celkově je považován za anoxický systém. Redoxní podmínky jsou ovlivněny hloubkou a délkou mokřadu a redoxní potenciál stoupá se vzdáleností od vtoku odpadních vod jako výsledek biodegradace (Garcia et al., 2003) a mechanické filtrace suspendovaných pevných látek.

Redoxní potenciál obvykle klesá s hloubkou, přičemž nejvyšších hodnot dosahuje v hloubce 5-20 cm od hladiny, což je způsobeno uvolňováním kyslíku rostlinami a jeho difúzí od kořenů (Garcia et al., 2003).

9.3.1.3 Kořenové čistírny s povrchovým tokem

I tento typ čistíren je považován za anoxický s úzkou aerobní vrstvou na povrchu kvůli pasivní aeraci vody. Studie prokázaly, že nejnižšího redoxního potenciálu bylo dosaženo ve vrstvě nacházející se 5 cm ode dna (Faulwetter et al., 2009), kde ještě bývá kontakt pevného podkladu s vodou ($Eh = -200\text{mV}$). Nízký redoxní potenciál je zapříčiněn sedimentací organického materiálu a následným vytvořením zóny, která vyžaduje velké množství kyslíku z důvodu intenzivní mikrobiální aktivity.

Vyšší hodnota redoxního potenciálu v hlubších oblastech může být vysvětlena pomalou difúzí znečišťujících látek skrz půdní matrix a okysličením prostředí v okolí kořenů rostlinami (Brix, 1997; Faulwetter et al., 2009).

9.3.2 Vliv způsobu provozu na redoxní podmínky

Výběrem vhodného způsobu provozování mohou být upravovány redoxní podmínky obzvlášť u systémů s podpovrchovým tokem. Nejdůležitějšími faktory jsou přítokový režim, míra hydraulického zatížení a doba zdržení.

Přítokový režim se dle strategie managementu dělí na tři odlišné kategorie. Na dávkový přítok, přerušovaný (periodický) přítok a kontinuální (nepřetržitý) přítok. U dávkového přívodu je čistírna naplněna odpadní vodou na určitou dobu a poté je zcela vypuštěna, následně bývá opět doplněna další dávkou (Caselles-Osorio and Garcia, 2007).

Periodický přítok se od dávkového odlišuje tím, že odpadní voda není před dalším přítokem kompletně odčerpána. Caselles-Osorio and Garcia (2007) prokázali, že přerušovaným přítokem vzniká vysoký redoxní potenciál a zvyšuje se odstraňování amoniaku. Vertikálním mícháním po celé délce i hloubce čistírny se spodní anaerobní zóna mixuje s aerobní a anoxickou vrstvou, nacházející se poblíž rhizosféry, což vysvětluje vysoký redoxní potenciál (Caselles-Osorio and Garcia, 2007).

Nejčastěji užívaným mechanismem je provoz čistírny s kontinuálním přítokem, u něhož bývá obvykle nižší redoxní potenciál než u předcházejících dvou přítokových režimů a tudíž je považován za nejméně efektivní (Caselles-Osorio and Garcia, 2007).

Bez ohledu na volbu přítokového režimu, odstraňování polutantů v KČOV je závislé na hydraulické době zdržení (HRT) a míře hydraulického zatížení (HLR). Tyto faktory ovlivňují dobu, při které je znečišťující látka v kontaktu s mikrobiální populací v čistírně. Ze studií vyplývá, že delší HRT generuje vyšší redoxní potenciál a větší odbourávání polutantů (Faulwetter et al., 2009).

9.3.3 Vliv vegetace na redoxní podmínky

Studie ukázaly, že mikrobiální densita, aktivita a diverzita je vyšší u kořenů rostlin v kořenových čistírnách s podpovrchovým tokem (Gagnon et al., 2007) než při absenci rostlin. Rostliny transferují kyslík do svého kořenového systému a vypouštějí část tohoto kyslíku do rhizosféry (Brix, 1997), v této oblasti se vytváří kyslíková vrstva a zvyšuje se redoxní potenciál. Množství vypouštěného kyslíku z kořenů se liší dle druhu rostlin. U *Typha latifolia* a *Phragmites australis* byly naměřeny nejvyšší hodnoty.

9.3.4 Vliv sezonality na redoxní podmínky

Vegetativní klid rostlin a chladné podnebí s teplotami pod nulou mohou významně ovlivnit procesy probíhající v kořenové čistírně.

V zimním období klesá dle některých studií účinnost odstraňování léčiv (Dordio et al., 2010). Ovšem jiné zdroje (Faulwetter et al., 2009) poukázaly na to, že určité druhy rostlin mohou naopak za nízkých teplot zvyšovat redoxní potenciál (např. *Carex utriculata*, *Juncus*, *Schoenoplectus spp.*). Což se v žádné studii nepotvrdilo u nejvíce používaného druhu rostlin

v KČOV - *Typha latifolia*. Biologické a fyzikální procesy, které u některých rostlin vytvářejí podmínky pro vyšší redoxní potenciál za nízkých teplot, nejsou zatím známy.

Redoxní potenciál je důležitým indikátorem diverzity a aktivity mikroorganismů. Jeho zvyšováním se dosahuje většího efektu odstraňování různých znečišťujících látek, ovšem je nutné provádět další výzkumy, díky kterým by se mohly optimalizovat podmínky nejen pro nejpřesnější manipulaci s hodnotami redoxního potenciálu, ale i pro provoz konkrétního zařízení na úpravu odpadních vod (Faulwetter et al., 2009).

10 Sledované látky v kořenových čistírnách

Většina států, včetně České republiky, má i dnes přes obrovský vědecko-technický pokrok nedostatek informací ohledně obsahu léčiv v odpadních vodách. Shromážděním dat ze zahraničí společně s navazujícími výzkumy, které u nás nyní probíhají, bude možné vytvořit celistvější systém pro sledování veškerých vybraných látek. Několik států ze svých výzkumů v posledních letech poukazuje na farmaka, která jsou obyvateli běžně používaná, v prostředí resistantní a mají negativní vliv na organismy (Váňa et al., 2010). Seznam farmak významných z hlediska přísunu do odpadních vod je rozsáhlý a je určen množstvím spotřebovaného léčiva, přísunem do odpadních vod, degradabilitou v čistírnách odpadních vod a výskytem v povrchových vodách (Váňa et al., 2010). Ve své práci jsem se zabývala především těmito farmaky a produkty osobní péče:

- NSAIDs (Nonsteroidal anti-inflammatory drugs)
 - Diklofenak
 - Ibuprofen
 - Ketoprofen
 - Kyselina acetylsalicylová (univerzální lék Aspirin)
 - Naproxen

- Regulátor hladiny lipoproteinů v krvi
 - Kyselina klofibrová

- Antiepileptika
 - Karbamazepin

- Lipofilní vonné látky
 - Galaxolid
 - Tonalid

10.1 NSAIDs

Nesteroidní protizánětlivé léky mají široké využití. Používají se zejména proti bolestem a horečkám, a při zánětlivých a degenerativních onemocnění. Stále častěji se používají jako léky volně prodejné. Spotřeba NSAIDs je v ČR poměrně vysoká. K nejvíce prodávaným v České republice patří Aspirin (komerční název kyseliny acetylsalicylové), ibuprofen a diklofenak.

Významné projevy některých farmak při odbourávacích procesech uvedu níže.

10.1.1 Ibuprofen

Ibuprofen patří k nejužívanějším lékům po celém světě, data dokládají, že je dobře detekovatelný v odpadních vodách (Matamoros and Bayona, 2006). Je účinnou složkou řady léků volně prodejných pod různými obchodními názvy, prakticky univerzální lék proti bolesti. Roční spotřeba v ČR činí cca 200 tun (Váňa et al., 2010). Mezi neopomenutelný zdroj léčiv pro vodní ekosystémy patří odpad z výroby nelegálních drog (např. pervitin). Dle odhadů se v České republice dostane do odpadu z ilegálních varen přes 10 tun/rok ibuprofenu v čisté aktivní (nemetabolizované) formě (Svoboda et al., 2009).

10.1.2 Ketoprofen

Další z nesteroidních antirevmatik ketoprofen se dobře odbourává při vysokém redoxním potenciálu, tedy při větších koncentracích rozpuštěného kyslíku.

Koexistence aerobního a anaerobního podmínek v přírodním systému umožňuje degradaci rozdílných léčiv. Matamoros et al. (2009c) naznačují, že určitá farmaka se odstraní i fotodegradací. Tento jev byl demonstrován právě u ketoprofenu. Společně s kyselinou klofibrovou a karbamazepinem se zdají být rezistentními v různých čistírnách, nicméně ketoprofen byl úspěšně odbourán v kořenových čistírnách s povrchovým tokem, což je spojováno s jeho rychlou fotodegradační kinetikou (Hijosa-Valseo et al., 2010a).

10.2 Antiepileptikum - Karbamazepin

Karbamazepin je anti-epileptický lék, který bývá často detekován ve vzorcích říční vody. Kvůli svému specifickému složení a resistenci se řadí k nejhůře odbourávatelným farmakám jak v ČOV tak v KČOV.

Schopnost karbamazepinu odolávat degradačním procesům potvrzují různé výsledky studií. Ternes (1998) poukazuje pouze na 7% účinnost odstranění karbamazepinu z čistírny odpadních vod, zbytek byl vypuštěn do vodních toků. Avšak při přidání práškového aktivního uhlí do procesu čištění odpadních vod bylo zaznamenáno větší odstranění karbamazepinu, který je jinak velice rezistentní (Váňa et al., 2010).

Vysoký redoxní potenciál, aerobní metabolické cesty a přítomnost rostlin v kořenových čistírnách se dle některých studií mohou podílet na odstraňování karbamazepinu (Dordio et al., 2010). Avšak z výsledků vyplývá, že k zvýšení účinnosti odstraňování karbamazepinu pomocí těchto faktorů dochází jen v malé míře.

Karbamazepin se v odpadních vodách a tocích chová rozdílně od ostatních farmak. Je rezistentní vůči rozkladu v čistírnách i v tocích a jeho konjugáty se štěpí pomaleji, což je příčinou jeho přírůstku při průchodu čistírnou. Navíc je důležité zmínit, že léčiva (ibuprofen, diklofenak) se většinou užívají v domácnostech. Lze však předpokládat, že významná část uživatelů anti-epileptika karbamazepinu je soustředována v různých zařízeních s ubytováním

(např. senioři). Tato zařízení jsou lokalizována v menších sídlech a mohou tudíž výrazně ovlivnit složení místních odpadních vod (další vysvětlení přírůstku karbamazepinu v ČOV).

Obecně ovšem platí, že látky, které jsou užívány menším počtem obyvatel, mají vyšší rozptyl výskytu v prostoru a čase (Fuksa et al., 2010).

10.3 Lipofilní vonné látky

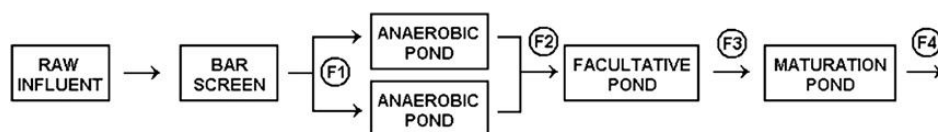
Vonné látky jsou rezistentní, lipofilní, biologicky se kumulující polutanty, které mohou vykazovat výrazné toxické vlastnosti. Nepodléhají biodegradaci, a proto jsou detekovány ve vodních ekosystémech po celém světě. Obsahují řadu strukturně podobných chemických látek, což vytváří příjemnou vůni. Mají významné uplatnění v kosmetickém průmyslu jako základ dále konstruovaných specifických vůní a parfémů. Dále se používají jako aditiva do jídel a do návnad na lov ryb či v cigaretách. Mezi nejznámější syntetické polycyklické vůně patří galaxolid a tonalid (Daughton and Ternes, 1999).

11 Vybrané studie

11.1 Španělsko – region León

Studie se zabývala účinnostmi odstranění léčiv z odpadních vod u tří smíšených přírodních systémů (soustava rybníčkových nádrží u prvního systému a povrchový odtok následován podpovrchovým horizontálním odtokem u druhého a třetího systému) na úpravu vod v různých lokalitách španělského regionu León. Každý měl odlišné uspořádání rybníčků a nádrží, jinou rozlohu, dobu zdržení v jednotlivých fázích, obsah rostlinných druhů, rychlost průtoku a každý byl napájen odpadní vodou z oblasti o různém počtu obyvatel. Výsledky se dále porovnávaly s blízkou čistírnou odpadních vod, která disponovala nejvyšším počtem obyvatel. Koncentrace vybraných léčiv byly měřeny v období červenec až srpen, vždy jednou týdně v přesně stanovenou dobu. U přírodních systémů se vybraly příslušné měřicí úseky, avšak u čistírny odpadních vod se měřily koncentrace po první sedimentační nádrži a pak až konečný odtok.

Fresno de la Vega



Cubillas de los Oteros



Bustillo de Cea



Obr. 1 Diagram kořenových čistíren v severovýchodním Španělsku. Místa odběru vzorků jsou vyznačena v kroužku (Hijosa-Valsero et al., 2010a).

Ve všech třech přírodních systémech docházelo k odstraňování v nejvyšší míře v první fázi čištění (Conkle et al., 2008). Ovšem i zde se nacházely výjimky - ibuprofen a naproxen byly zřetelně odstraňovány i v sekundární části (v čistírně Bustillo de Cea). Biodegradace a fotodegradace jsou považovány za dva nejhlavnější odstraňovací mechanismy.

Diklofenak se téměř vůbec neodstranil v čistírně odpadních vod v Leónu. Nízká koncentrace u vstupu i výstupu neumožnila bližší stanovení odstraňovacích hodnot. U třech přírodních systémů se prokázala vysoká vtoková koncentrace a mírná odstraňovací schopnost (65-87%).

Přítomnost chlóru v této látce může zapříčinit odolnost při biodegradaci. Bylo prokázáno, že koagulační procesy jsou schopné významně odstraňovat diklofenak z vody kvůli sorpční přitažlivosti (Carballa et al., 2005). Avšak diklofenak se neudrží v šterkové hmotě kořenových čistíren (Matamoras and Bayona, 2006). Karbamazepin byl detekován pouze u klasické čistírny odpadních vod León, kde je odstraňován s nízkou účinností (15%).

V jednom úpravném systému může existovat několik biodegradačních cest najednou. Přestože se prostředí bude jevit anaerobně, aerobní bude okolí kořenů a rozkvétajících řas a prostředí pod hladinou. Což usnadňuje kořenovým čistírnám degradaci organických látek (Hijosa-Valsero et al., 2010a).

Tab. 2 Celková účinnost odstraňování (%) farmak v systémech na čištění vod v severozápadním Španělsku (Hijosa-Valsero et al., 2010a).

	Odstranění (%)			
	Fresno de la Vega	Cubillas de los Oteros	Bustillo de Cea	León WWTP
Ketoprofen	n.d.	81	77	n.d.
Naproxen	85	82	73	89
Ibuprofen	99	42	89	90
Diklofenak	65	78	87	0
Kys.Salicylová	93	94	97	80
Karbamazepin	n.d.	n.d.	n.d.	15

n.d. – not detected (nedetekováno)

11.2 Španělsko – Granollers, Barcelona

Horizontální a vertikální kořenové čistírny s podpovrchovým tokem jsou používány jako sekundární úprava vod s vysokou mírou znečištění organickým materiálem, povrchové kořenové čistírny se používají jako úprava terciární (Kadlec and Knight, 1996). Tato studie byla prováděna za účelem snížení vypouštění organických látek do povrchových vod, konkrétně do řeky Congost, Granollers (Barcelona). Hodnotilo se chování více organických polutantů v SFCW (= kořenová čistírna s povrchovým tokem) napájené sekundárním výtokem z klasické čistírny odpadních vod.

Měření výtoků PPCPs z čistírny odpadních vod do řeky Congost bylo prováděno ve dvou odlišných etapách v letech 2005 a 2006. Vzorky se vždy odebíraly denně po celý týden. Koncentrace PPCPs byly při výtoku z ČOV měřeny v ng L^{-1} .

Vysoká schopnost odbourávání u léčiv (např. HFCW = horizontální kořenová čistírna s podpovrchovým tokem) se přisuzuje vysoké době zdržení (1 měsíc) v porovnání s dalšími systémy jako ČOV (několik dní nebo hodin). Navíc převaha aerobních podmínek v čistírnách iniciuje biochemické cesty (dýchání), které jsou efektivnější pro odstraňování než cesty anaerobní.

Fotodegradační procesy se nevyskytují u běžných čistíren odpadních vod či u horizontálních kořenových čistíren s podpovrchovým odtokem, avšak u čistíren s povrchovým odtokem ano. Zatímco ketoprofen, kyselina klofibrová a karbamazepin jsou

v různých čistírnách rezistentní, ketoprofen byl úspěšně odbourán v SFCW, což je spojováno s jeho rychlou fotodegradační kinetikou (Lin and Reinhard, 2005).

Nízké teploty zpomalují biodegradační kinetiku a méně slunečního záření snižuje fotodegradaci. Látky, které vyžadují delší dobu pro biodegradaci/fotodegradaci byly ovlivněny sezonalitou (naproxen, diklofenak). Látky, které jsou eliminovány interakcí se sedimenty (galaxolid a tonalid) a rezistentní látky (karbamazepin, kyselina klofibrová) nebyly sezónním obdobím ovlivněny (Matamoros et al., 2008a).

Tab. 3 Celková míra odstraňování (v %) vybraných mikropolutantů v zimní a letní sezóně v severovýchodním Španělsku (Matamoros et al., 2008a).

	Odstranění (%)			
	červen 05	únor 06	HFCW	WWTP
Ibuprofen	96	95	71	60-70 ⁽²⁾
Naproxen	92	52	85	40-55 ⁽²⁾
Diklofenak	96	73	n.r.	17 ⁽⁴⁾
Ketoprofen	99	97	n.r.	48-69 ⁽²⁾
Kys.Klofibrová	36	32	n.r. ⁽¹⁾	n.r. ⁽⁴⁾
Karbamazepin	30	47	16 ⁽¹⁾	7 ⁽²⁾
Galaxolid	85	88	86	70-85 ⁽³⁾
Tonalid	88	90	88	75-90 ⁽³⁾
HRT (hours)	720	720	114	12.24

HFCW – horizontal subsurface flow constructed wetland (kořenové čistírny s podpovrchovým horizontálním tokem)

HRT – hydraulic retention time (doba zdržení)

WWTP – wastewater treatment plant (čistírna odpadních vod)

n.r. – no removal observed (odstranění neobjeveno)

(1) Matamoros et al., (2005); (2) Daughton and Ternes (1999); (3) Carballa et al., (2004); (4) Heberer (2002b).

11.3 Portugalsko

Jílové materiály v podpovrchovém toku kořenových čistíren hrají důležitou roli v růstu a rozvoji rostlin a mikroorganismů. Materiály mohou též interagovat s polutanty při sorpčních procesech. Proto se studie zabývaly hledáním finančně dostupných materiálů, které vznikají z přírodních zdrojů a mají velký povrch a také vysokou sorpční kapacitu na odstranění organických polutantů z kontaminovaných vod (Dordio et al., 2009).

Cílem této práce bylo laboratorní vyhodnocení sorpční kapacity LECA na odstranění ibuprofenu (IB), karbamazepinu (CB) a kyseliny klofibrové (CA). Další dva jílové materiály, vermikulit a sépiolit, byly testovány na odstranění CA (nejvíce rezistentní ze tří farmak). Fyzikální, chemické a minerální vlastnosti těchto tří jílových materiálů byly dále zkoumány,

aby se zjistily odlišnosti v jejich sorpčních kapacitách. Výsledky této studie usnadňují volbu materiálu (či kombinaci materiálů) sloužícího jako podpůrné médium v kořenových čistírnách s podpovrchovým tokem na odstraňování farmak z odpadních vod.

Jíly jsou půdní komponenty, mezi něž patří vermikulit, sepiolit a LECA (=light expanded clay aggregates), které patří v současnosti mezi alternativní levné absorbenty polutantů.

Sepiolit – hydratovaný hořečnatý silikát s vláknitou texturou, používán jako katalyzátor při úpravách odpadních vod a pevných odpadů a na redukci těžkých kovů a pesticidů.

Vermikulit – skupina hydratovaných minerálů (hliník, železo, silikáty podobné vzhledem žule) na zemědělské a izolační účely.

LECA – uměle upraven přírodní materiál s vysokou propustností a obsahující lehké částičky (Dordio et al., 2009).

Tab. 4 Účinnost odstraňování farmak v kořenových čistírnách za přítomnosti rostlin, při absenci rostlin a porovnání s klasickými čistírnami odpadních vod v Portugalsku (Dordio et al., 2010).

Typ systému	Období	Odstraňování farmak (%)		
		Karbamazepin	Kys.Klofibrová	Ibuprofen
Osázené lože (Typha)	Léto	96.7	74.5	96.2
	Zima	88.2	48.3	81.9
Neosázené LECA lože	Léto	85.8	43.0	90.6
	Zima	86.7	40.7	73.5
WWTP		8 ⁽¹⁾	<0 ⁽¹⁾	60-70 ⁽²⁾

LECA – jílové agregáty

WWTP – wastewater treatment plant (čistírna odpadních vod)

(1) Heberer (2002a); (2) Carballa et al., (2004).

11.4 Dánsko - Århus

Kolem 10% dánské populace žije na venkovech, které jsou řídce osídlené bez připojení na veřejnou stokovou síť, a proto jsou jejich kanalizační splašky málo nebo nejsou vůbec upravovány. Běžné centralizované čistírny odpadních vod mají vysokou účinnost odstraňování, ale nejsou ekonomicky výhodné pro vytvoření kanalizační sítě v takto málo obydlených oblastech. Decentralizované či individuální úpravy vod v jednotlivých domácnostech jsou preferovány jako možné řešení. V Dánsku byly zavedeny již některé

technologie na úpravu odpadních vod v rurálních oblastech. Systém, který byl přijat, zahrnuje kompaktní biofiltry, biologické pískové filtry i různé typy kořenových čistíren.

HFCWs a pískové filtry fungují v Dánsku už přes 25 let, zatímco kořenové čistírny s vertikálním tokem nejsou používány déle než 10 let. Spousta studií na odbourávání PPCPs v lagunách, v kořenových čistírnách s povrchovým tokem (SFCWs) (Matamoros et al., 2008a), v HFCWs (Matamoros and Bayona, 2006; Matamoros et al., 2007), v VFCWs (Matamoros et al., 2007) a v biofiltrech již byla provedena s pilotními rostlinami a speciálními parametry zaměřených na konkrétní léčiva. Stále však existuje málo informací o výskytu farmak a o jejich odstraňování z odpadních vod z domácností (sekundární úprava). Většina studií se zabývala pouze primární úpravou vod (septiky, pásma kapilárních vod). Tato studie se zaměřila na výskyt a odstraňování PPCPs z odpadních vod domácností v řídko osídlených oblastech.

Zařízení na úpravu odpadních vod se nachází v Dánsku ve východní části Jutského poloostrova v okolí města Århus. Celá soustava na úpravu vod je založena na technologiích, které napodobují přírodní procesy. Proto vyžaduje rozsáhlé plochy a dlouhou dobu zdržení na rozdíl od klasických čistíren odpadních vod.

Systémová studie zahrnuje 2 kompaktní biofiltry, 2 biologické pískové filtry a 9 odlišných typů kořenových čistíren. V celém hodnoceném systému je sedimentační nádrž jako primární úprava, následována přídatnou úpravou odpadních vod. *(v níže uvedené tab. nejsou zahrnuta data účinností u biofiltrů, tyto údaje nejsou předmětem mé práce).*

Z tabulky je vidět, že největších měř odstranění bylo dosaženo u VFCWs. Důvodem může být vliv vegetace a vysoké prokysličování (nenasyčený systém s rostlinami, kyslík v šterkovém filtru) v porovnání s HFCWs (nasyčený systém s rostlinami) (Matamoros et al., 2009).

Tab. 5 Účinnosti odstraňování (v %) PPCPs ve vybraných domácnostech Dánska a porovnání s klasickou čistírnou odpadních vod (Matamoros et al., 2009).

	Kys.Klofibrová	Ibuprofen	Karbamazepin	Naproxen	Diklofenak	Ketoprofen
HFCW	95	65	38	45	21	90
VFCW	87	89	-	92	-	n.r.
WWTP	99 ⁽¹⁾	60-70 ⁽²⁾	8 ⁽³⁾	82 ⁽³⁾	17 ⁽³⁾	54 ⁽¹⁾

HFCW - horizontal subsurface flow constructed wetland (kořenové čistírny s podpovrchovým horizontálním tokem)

VFCW - vertical subsurface flow constructed wetland (kořenové čistírny s podpovrchovým vertikálním tokem)

WWTP – wastewater treatment plant (čistírna odpadních vod)

n.r. - no removal observed (odstranění neobjeveno)

(1) Ternes et al., (2004b); (2) Carballa et al., (2004); (3) Heberer (2002a,b).

11.5 USA – Mandeville, Louisiana

Osud aktivních farmaceutických komponent je v současnosti vyořující se oblastí výzkumu (Daughton and Ternes, 1999).

Fyzické, chemické a biologické parametry, které ovlivňují degradaci farmak, jsou sorpce a resorpce, redoxní potenciál, teplota, pH, fotolýza a mikrobiální aktivita.

Jihovýchodní Louisiana byla tvarována po stovky let meandry řeky Mississippi. Velká část tohoto regionu se nachází blízko či pod hladinou světového oceánu. Kvůli nízké nadmořské výšce zde najdeme spoustu nížin s přírodní vodou. Řeka Mississippi přijímající upravenou odpadní vodu z městských oblastí má vysoký potenciál nést významné množství kontaminujících složek včetně farmak (naproxen, ibuprofen, karbamazepin a další) přes pobřežní vody až do Mexického zálivu. Zde se nabízí velká příležitost využívat „bažiny“ jako poslední úpravní fázi před vypuštěním do povrchového toku. Kořenové čistírny mohou odstraňovat mikrokontaminanty jako jsou farmaka (Matamoros and Bayona, 2006), avšak jiné regiony musí použít pokročilé technologie na úpravu vod. Přírodní systémy vyžadují delší dobu zdržení než komunální čistírny odpadních vod kvůli pomalejším úpravám, ovšem jsou známé svou funkcí zmírňovat efekty z bodových i plošných zdrojů znečištění.

Čistírna v Mandeville, umístěná na severním břehu jezera Pontchartrain, je netradiční čistírnou, která upravuje odpadní vodu v kořenové čistírně následovanou zcela přírodními bažinami.

Cílem této studie je zhodnocení redukce vybraných skupin farmak neupravené městské odpadní vody v lagunových kořenových čistírnách s následným výtokem do zalesněných bažin v jihovýchodní Louisianě.

Předmětem zájmu je:

- stanovit koncentraci farmak přítékající do kořenové čistírny
- vymežit množství farmak vtékajících do zalesněných bažin a do jezera Pontchartrain
- porovnat výsledky (míry odstranění v tomto přírodním systému) s klasickou čistírnou odpadních vod (Conkle et al., 2008).

Tab. 6 Odstraňování farmak (%) v klasických čistírnách odpadních vod v porovnání s výsledky neobvyklé WWTP v Mandeville, Louisiana, USA (Conkle et al., 2008).

	% Odstraňování (tato studie)	% Odstraňování (obecné)
Karbamazepin	51	7 ⁽¹⁾
Ibuprofen	99	90 ⁽¹⁾
Naproxen	99	66 ⁽¹⁾

WWTP – wastewater treatment plant (čistírna odpadních vod)

(1) Ternes (1998)

11.6 Singapur

Studie se zabývá odstraňováním 4 farmak: karbamazepin, diklofenak, ibuprofen a naproxen v diskontinuálně řízené kořenové čistírně s podpovrchovým tokem v tropickém prostředí. Tato farmaka byla vybrána, protože jsou hojně užívána a často se vyskytují ve výtoku klasických čistíren odpadních vod.

Předmětem experimentu bylo:

- porovnání odstraňování v kořenových čistírnách osázených rostlinou *Typha angustifolia* a neosázených (pískové filtry)
- srovnat účinnost odstraňování v relativně krátké době zdržení (2 a 4 dny)
- určit roli vodních rostlin při odstraňování vybraných léčiv v tropických kořenových čistírnách

Šest drobných mokřadních systémů bylo umístěno v areálu technologické univerzity Nanyang, Singapur. Lokalita se vyznačuje typickým tropickým prostředím s průměrnými teplotami 23-32°C a výraznou vlhkostí po celý rok. Nevyskytují se zde žádné střídající se suchá a vlhká období a k největším srážkovým úhrnům dochází během působení severovýchodního monzunu od listopadu do ledna.

Studie demonstruje, že kořenové čistírny jsou vhodnou nízko nákladovou (vyjma vstupních finančních prostředků) alternativou na odstraňování vybraných kontaminantů. Kořenové čistírny mohou být srovnatelnou, v některých případech i lepší metodou na odbourávání farmak než klasické čistírny odpadních vod.

Ibuprofen a naproxen vykazovaly lepší odstraňování v osázených ložích než při absenci rostlin. Aerace rhizosféry může hrát důležitou roli v ustanovení okysličujícího prostředí, což vede k vyššímu stupni biodegradace a stoupající účinnosti. I zde se prokázala vysoká rezistence vůči odstraňování u karbamazepinu a diklofenaku.

K odstraňování těchto látek dochází sorpcí na vhodný organický povrch, proto se neobjevují žádné významné rozdíly u odstraňování v osázených a neosázených ložích.

Závěr studie uvádí, že nebyly vysledovány žádné větší rozdíly v účinnosti odstraňování mezi 2-denní a 4-denní dobou zdržení (Zhang et al., 2011).

Tab. 7 Účinnost odstraňování vybraných farmak v kořenových čistírnách v Singapuru (Zhang et al., 2011).

	Karbamazepin	Naproxen	Diklofenak	Ibuprofen
2-denní HRT				
Odstranění (osázené lože) (%)	28.4	82.8	47.5	71
Odstranění (absence rostlin) (%)	28.8	49.5	46.7	56.6
4-denní HRT				
Odstranění (osázené lože) (%)	26.7	91.3	55.4	79.7
Odstranění (absence rostlin) (%)	28.3	52.0	41.1	59.8
Jiné odstranění (%) - WWTP	7 ⁽²⁾	66 ⁽²⁾	17 ⁽¹⁾	90 ⁽²⁾

WWTP – wastewater treatment plant (čistírna odpadních vod)
 (1) Heberer (2002a); (2) Daughton and Ternes (1999).

12 Závěr

Z výsledků srovnávacích studií lze vyvodit několik podstatných závěrů:

- Kořenové čistírny mohou být srovnatelnou, v některých případech i lepší metodou, na odbourávání farmak než klasické čistírny odpadních vod.
- Účinné odstraňování polutantů v kořenových čistírnách je zapříčiněno přítomností variabilního prostředí s rozdílnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi (jako pH, teplota, redoxní potenciál), což umožňuje farmaka degradovat různými metabolickými cestami (na rozdíl od klasických čistíren odpadních vod, které pracují v homogenních podmínkách - nízká diverzita možných degradačních cest).
- Vysoká schopnost odbourávání u léčiv se dále přisuzuje vysoké době zdržení (měsíce) v porovnání s dalšími systémy jako jsou klasické čistírny odpadních vod (pouze několik hodin nebo dní).
- Biologické procesy, na kterých je kořenová čistírna založena, probíhají pomalu, s čímž souvisí vysoké nároky na plochu. Proto jsou kořenové čistírny vhodné zejména pro malá sídla a v místech, kde se nacházejí levné pozemky.
- Kořenové čistírny lze vhodně použít i v případě velmi nízkých vstupních koncentrací organických látek, tedy v situaci, kdy klasické čistírny jsou jen velmi obtížně použitelné.

13 Seznam zkratek:

BSK5 – biologická spotřeba kyslíku

CA – kyselina klofibrová, (clofibric acid)

CB – karbamazepin

CW – constructed wetland

ČOV - čistírna odpadních vod

EO – ekvivalentní obyvatel

HFCW - kořenová čistírna s podpovrchovým horizontálním tokem, (horizontal subsurface flow constructed wetland)

HLR – míra hydraulického zatížení, (hydraulic loading rate)

HRT – hydraulická doba zdržení, (hydraulic retention time)

IB – ibuprofen

KČOV – kořenová čistírna odpadních vod

LECA - jílové agregáty, (light expanded clay aggregates)

NSAIDs – nesteroidní protizánětlivé léky, (nonsteroidal anti-inflammatory drugs)

PPCPs – farmaka a produkty osobní péče, (pharmaceuticals and personal care products)

SFCW – kořenové čistírny s povrchovým tokem, (surface flow constructed wetland)

SSCW – kořenové čistírny s podpovrchovým tokem, (subsurface flow constructed wetland)

VFCW - kořenové čistírny s podpovrchovým vertikálním tokem, (vertical subsurface flow constructed wetland)

WWTP – wastewater treatment plant

14 Seznam literatury

- Brix, H., 1997. Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands? *Water Sci. Technol.* 35 (5), 11–17.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., 2005. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Research* 39, 4790–4796.
- Caselles-Osorio, A., Garcia, J., 2007. Impact of different feeding strategies and plant presence on the performance of shallow horizontal subsurface-flow constructed wetlands. *Sci. Total Environ.* 378, 253–262.
- Conkle, J.L., White, J.R., Metcalfe, C.D., 2008. Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment system in Southeast Louisiana. *Chemosphere* 73, 1741-1748.
- Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environ health perspect* 107 (suppl 6), 907-938.
- Dohányos, M., Koller, J., Strnadová, N., 1994 [v tiráži spr.] 1994. Čištění odpadních vod. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 177 s. ISBN 80-7080-207-3.
- Dordio, A.V., Candeias Estevão, A.J., Pinto, A.P., Teixeira da Costa, C., et al., 2009. Preliminary media screening for application in the removal of clofibric acid, carbamazepine and ibuprofen by SSF-constructed wetlands. *Ecological engineering* 35, 290-302.
- Dordio, A., Carvalho, A.J.P., Martins Teixeira, D., Barrocas Dias, C., Pinto, A.P., 2010. Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. And LECA. *Bioresource Technology* 101, 886-892.
- Faulwetter, J.L., Gagnon, V., Sundberg, C., Chazarenc, F., Burra, M.D., et al., 2009. Microbial processes influencing performance of treatment wetlands: A review. *Ecological engineering*.
- Fuksa, J.K., Váňa, M., Wanner, F., 2010. Znečištění povrchových vod farmaky a možnosti jejich nálezu ve zdrojích pitné vody, Říhová, J.-Ambrožová J. (ed.) *Vodárenská biologie 2010*, Praha, Ekomonitor, 186-190.
- Gagnon, V., Chazarenc, F., Comeau, Y., Brisson, J., 2007. Influence of macrophyte species on microbial density and activity in constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* 56 (3), 249–254.
- Garcia, J., Ojeda, E., Sales, E., Chico, F., Piriz, T., Aguirre, P., Mujeriego, R., 2003. Spatial variations of temperature, redox potential, and contaminants in horizontal flow reed beds. *Ecol. Eng.* 21, 129–142.

- Heberer, T., 2002a. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 31, 5–17.
- Heberer, T., 2002b. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *J. Hydrol.* 266, 175–189.
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., Bayona, J.M., 2010a. Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from waste water in small communities. *Water Research* 44, 1429-1439.
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Sidrach-Cardona, R., Martín-Villacorta, J., et al., 2010b. Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters. *Water research* 44, 3669-3678.
- Imfeld, G., Braeckevelt, M., Kusch, P., Richnow, H.H., 2009. Review: monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. *Chemosphere* 74, 349-362.
- Kadlec, R.H., Knight, R.L., 1996. *Treatment wetlands*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kotyza, J., Soudek, P., Kafta, Z., Vaněk, T., 2009. Léčiva – „Nový“ Environmentální Polutant, *Chemické listy* 103, 540-547.
- Mach, M., 2003. Umělý mokřad krajině sluší, *Ekolist* 11.
- Matamoros, V., García, J., Bayona, J.M., 2005. Behavior of selected pharmaceuticals in subsurface flow constructed wetlands: a pilot-scale study. *Environmental Science and Technology* 39, 5449–5454.
- Matamoros, V., Bayona, J.M., 2006. Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands. *Environmental Science and Technology* 40, 5811–5816.
- Matamoros, V., Arias, C.A., Brix, H., Bayona, J.M., 2007. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from urban wastewater in a pilot vertical subsurface-flow constructed wetland and a sand filter. *Environ. Sci. Technol.* 41, 8171–8177.
- Matamoros, V., García, J., Bayona, J.M., 2008a. Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent. *Water Research* 42, 653-660.
- Matamoros, V., Caselles-Osorio, A., García, J., Bayona, J.M., 2008b. Behaviour of pharmaceutical products and biodegradation intermediates in horizontal subsurface flow constructed wetland. A microcosm experiment. *Science of the Total Envi.* 394, 171-176.
- Matamoros, V., Arias, C., Brix, H., Bayona, J.M., 2009. Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products. *WaterResearch* 43, 55-62.

- Matamoros, V., Duhec, A., Albaigés, J., Bayona, J.M., 2009c. Photodegradation of carbamazepine, ibuprofen, ketoprofen and 17 α -ethinylestradiol in fresh and seawater. *Water, Air and Soil Pollution* 196, 161–168.
- Mlejnská, E., Rozkošný, M., Baudišová, D., Váňa, M., et al., 2009. Extenzivní způsoby čištění odpadních vod. Výzkumný ústav vodohospodářský T.G. Masaryka, Praha, 60, 79, 86.
- Mompelat, S., Le Bot, B., Thomas, O., 2009. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International* 35, 803-814.
- Nivala, J., Hoos, M.B., Cross, C., Wallace, S., Parkin, G., 2007. Treatment of landfill leachate using an aerated, horizontal subsurface-flow constructed wetland. *Sci. Total Environ.* 380, 19–27.
- Ragusa, S.R., McNevin, D., Qasem, S., Mitchell, C., 2004. Indicators of biofilm development and activity in constructed wetlands microcosms. *Water Res.* 38, 2865–2873.
- Reddy, K.R., D' Angelo, E.M., 1997. Biogeochemical indicators to evaluate pollutant removal efficiency in constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* 35 (5), 1–10.
- Soudek, P., Petrová, Š., Benešová, D., Kotyza, J., Vaněk, T., 2008. Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinnosti. *Chemické listy* 102, 346-352.
- Susarla, S., Medina, V.F., McCutcheon, S.C., 2002. Phytoremediation: an ecological solution to organic chemical contamination. *Ecol. Eng.* 18, 647–658.
- Svoboda, J., Fuksa, J.K., Matoušová, L., Schönbauerová, L., Svobodová, A., Váňa, M., Šťastný, V., 2009. Léčiva a čistírny odpadních vod – možnosti odstraňování a reálná data, *Vodní hospodářství* 59 (4), 9-12.
- Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 32, 3245–3260.
- Ternes, T.A., Herrmann, N., Bonerz, M., et al., 2004b. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research* 38, 4075-4084.
- Tietz, A., Kirschner, A., Langergraber, G., Sleytr, K., Haberl, R., 2007b. Characterization of microbial biocoenosis in vertical subsurface flow constructed wetlands. *Sci. Total Environ.* 380, 163–172.
- Váňa, M., Wanner, F., Matoušová, L., Fuksa, J.K., 2010. Možnost odstraňování vybraných specifických polutantů v ČOV, *VTEI* 52(2), 1-3.
- Vymazal, J., 2000. Constructed wetlands, subsurface flow, *Ecological engineering*. Vol. [1] of *Encyclopedia of ecology*, 5 vols, Oxford: Elsevier., 748-764.

- Vymazal, J., 2002. The use of sub-surface constructed wetlands for wastewater treatment in the Czech Republic: 10 years of experience, *Ecological Engineering* 18, 633–646.
- Vymazal, J., 2004. Kořenové čistírny odpadních vod, ENKI Třeboň, 14.
- Vymazal, J., 2007. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Sci. Total Environ.* 380, 48–65.
- Vymazal, J., 2008. Využití umělých mokřadů pro čištění odpadních vod z malých zdrojů znečištění, Sb. konf. Decentralizované nakládání s odpadními vodami, ARDEC, s.r.o., Brno, 61-70.
- Vymazal, J., 2009. Constructed wetlands with horizontal subsurface flow in the Czech Republic: Two long-term case studies, *Desalination and Water Treatment*, 40-44.
- Vymazal, J., Kröpfelová, L., 2008. *Wastewater Treatment in Constructed Wetlands with Horizontal Sub-Surface Flow*. Springer, Dordrecht.
- Wiessner, A., Kappelmeyer, U., Kusch, P., Kästner, M., 2005b. Influence of the redox condition dynamics on the removal efficiency of a laboratory-scale constructed wetland. *Water Res.* 39, 248–256.
- Zhang, D.Q., Tan, S.K., Gersberg, R.M., Sadreddini, S., et al., 2011. Removal of pharmaceutical compounds in tropical constructed wetlands. *Ecological Engineering* 37, 460–464.