

Monitoring liekov a drog v odpadových vodách Slovenska

(Čo vieme o Vás zistiť z odpadových vôd)

Bodík Igor, Mackuľak T.,
FCHPT STU Bratislava



STU
FCHPT

SLOVAK UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY IN BRATISLAVA
FACULTY OF CHEMICAL
AND FOOD TECHNOLOGY

- Nové polutanty, ktoré sa začínajú „vynárat“ v posledných rokoch v odpadových vodách
 - antibiotiká, hormóny, lieky, drogy, produkty osobnej hygieny, nedávno aj mikro- a nanoplasty....
 - nedá sa ich zakázať ako priemyselné polutanty
 - sú tu dlho, ale nevenovala sa im pozornosť
 - v malých koncentráciách, problém analyzovať
 - dostávajú sa do povrchových, podzemných aj pitných vôd

INGREDIENTS: Water (Aqua, Eau), Sodium Lauryl Sulfate, Sodium Laureth Sulfate, Fragrance (Parfum), Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride, Citric Acid, Panthenol, Panthenyl Ethyl Ether, Cocamidopropyl Betaine, Cocamide MEA, Sodium Citrate, PEG-60 Almond Glycerides, PPG-26-Buteth-26, PEG-40 Hydrogenated Castor Oil, Ethylhexyl Salicylate, Sodium Sulfate, Methylchloroisothiazolinone, Sodium Xylenesulfonate, Tetrasodium EDTA, Linoleamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate, Butyl Methoxydibenzoylmethane, Ethylhexyl Methoxycinnamate, Sodium Benzoate, Methylisothiazolinone, BHT, Sodium Chloride, Hydroxyisohexyl 3-Cyclohexene Carboxaldehyde, Yellow 5 (CI 19140), Red 40 (CI 16035), Red 33 (CI 17200), Blue 1 (CI 42090)

Monitoring drog v odpadových vodách

- 1990 – 2000 Rozvoj detekcie liekov a drog v odpadových vodách
- 2004 Prvá štúdia o metamfetamíne v odpadových vodách v USA (Jones-Lepp et al.)
- 2008 Výpočet spotreby drog z odpadových vôd „sewage epidemiology“ (Zuccato et al.)
- 2011 Porovnávanie spotreby drog v mestách na národnej úrovni (van Nuijs et al.)
- 2012 Porovnávanie spotreby drog v 19 EU mestách (Thomas et al.)
- 2013 Zapojenie SR do monitoringu drog v EÚ (Bodík et al.)
 - Projekt APVV 0122/12
 - Spolupráca s MZdr SR – Národné monitorovacie centrum pre drogy
 - Monitoring drog v odpadových vodách
 - Správanie sa na ČOV
 - Hľadať spôsoby ich rozkladu na ČOV

Monitoring drog v odpadových vodách

Výhody:

- Rýchla a spoľahlivá metóda oproti klasickým dotazníkom
- Možnosť sledovať dlhodobé trendy (nárast, pokles)
- Možnosť porovnávať spotrebu v mestách navzájom
- Možnosť zachytiť nové drogy

Nevýhody

- Dĺžka kanalizácie, rozklad drogy, stabilný metabolit
- Iba tam, kde je pokrytie stokovou sieťou
- Často problém v definovaní počtu obyvateľov



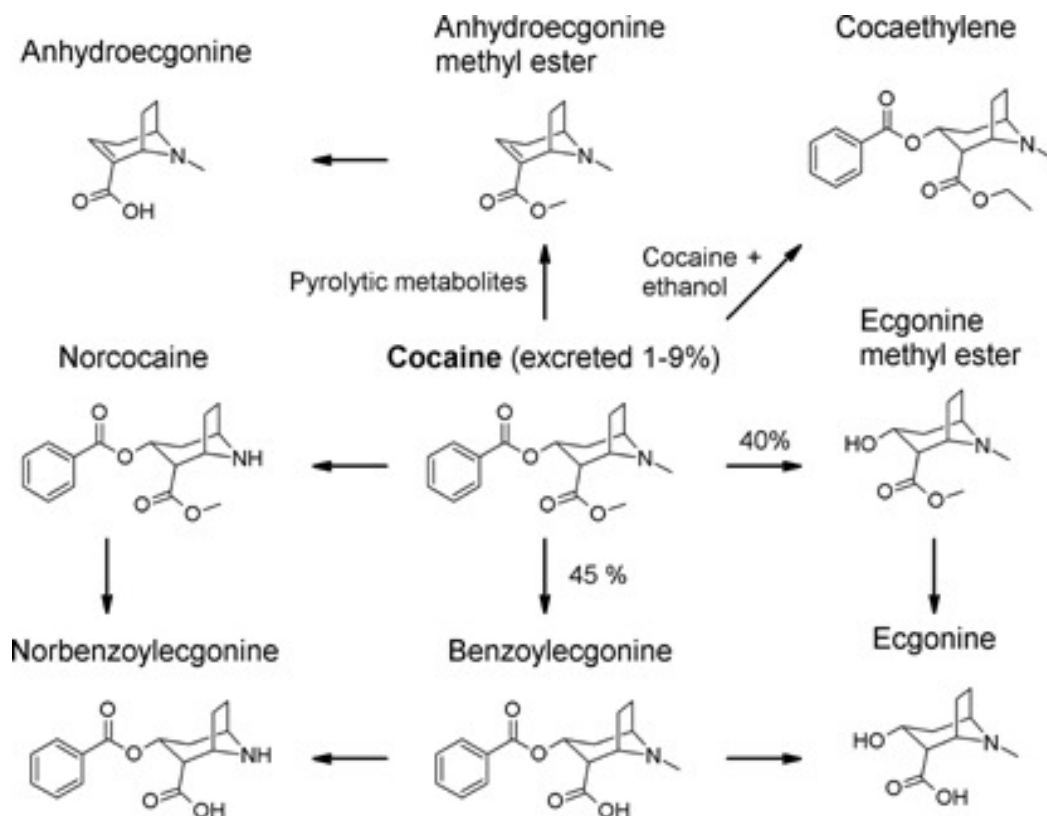
Odber a spracovanie vzoriek:

- 24-h zlievané vzorky (15 min interval, chladenie, uchovávanie)
- analýza vzorky (JU České Budějovice – HPLC-MS/MS Quadrupol)
 - ilegálne drogy (pervitín, extáza, marihuana, kokaín...)
 - legálne drogy, opiáty (nikotín, alkohol, kofeín, tramadol...)
 - lieky, antibiotiká, antihistaminiká, hormóny...
- známy prietok odpadových vôd v daný deň ($\text{m}^3/\text{deň}$)
- výpočet denného množstva drogy v odpadovej vode ($\text{g}/\text{deň}$)
- výpočet špecifického množstva drogy vo vode ($\text{mg}/1000\text{obyv.}\text{deň}$)
- výpočet množstva spotrebovanej drogy v meste v ($\text{g}/\text{deň}$)
- výpočet (odhad) použitých dávok

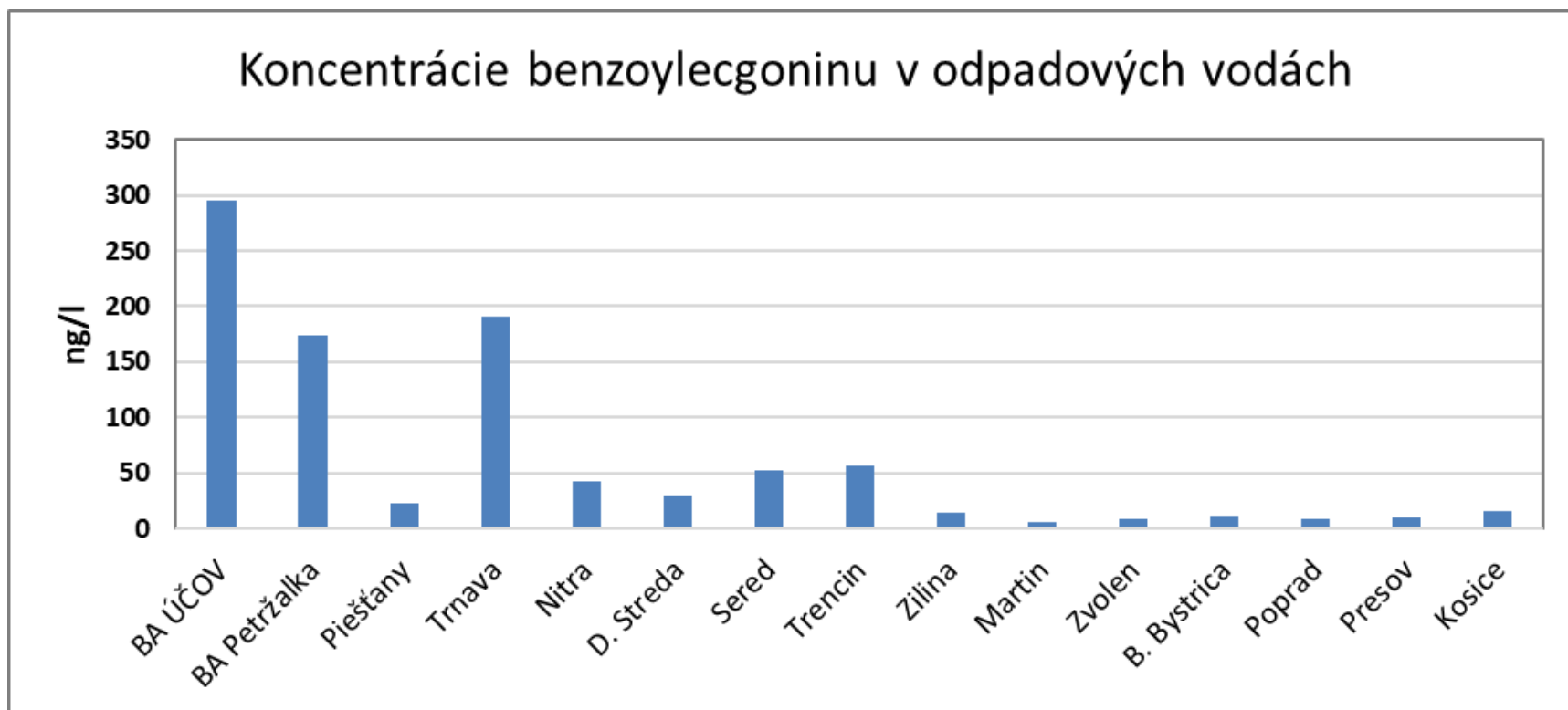
Odberné miesta na Slovensku (2013 – 2017)

ČOV	Pripojení obyvatelia	Prietok Q ₂₄	Počet odberov
	<i>počet</i>	<i>m³/deň</i>	<i>počet</i>
ÚČOV Bratislava	450000	110000	80
BA - Petržalka	125000	31000	85
BA – Devínska NV	32000	5900	20
Trnava	92000	28000	32
Piešťany	35000	15500	105
Dunajská Streda	23000	17800	23
Sereď	19000	5800	20
Komárno	27500	11800	11
Žilina	105000	45200	25
Martin	81000	28000	6
Trenčín	63000	8600	45
Nitra	72000	25100	42
Zvolen	46000	15100	22
B.Bystrica	84000	41500	30
Poprad	72000	40000	16
Prešov	99600	19500	35
Košice	215300	65500	62
Spolu	1 641 400	514 300	659

- Z chemického hľadiska je kokaín tropánový alkaloid – benzoylekgoninmetylester.
- Vzhľadom na jeho rozklad v ľudskom tele sa v odpadových vodách stanovuje jeho metabolit – **benzoylekgonin (BE)**, ktorý je pomerne stabilný.



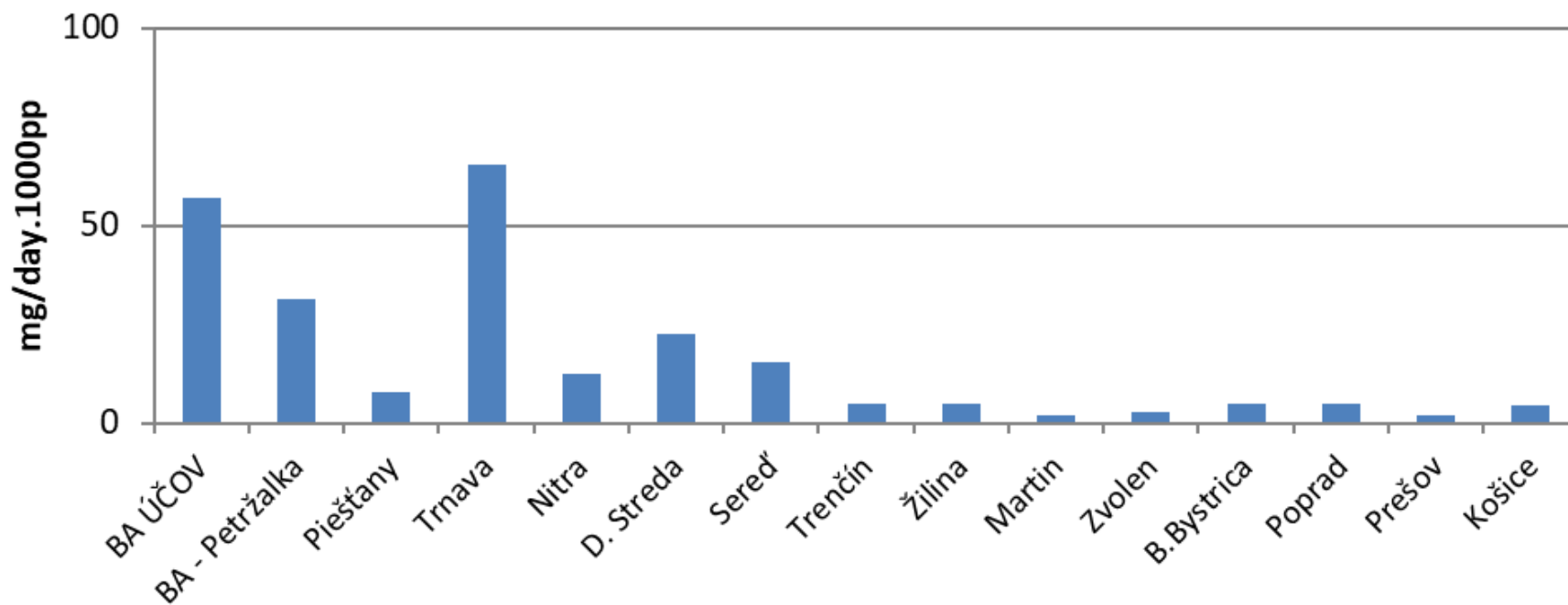
- Namerané koncentrácie BE v odpadových sa pohybovali v rozsahu < LOQ (PO, PP...) až po 580 ng/l (ÚČOV), čo naznačuje aj výrazný rozdiel v spotrebe kokaínu v mestách



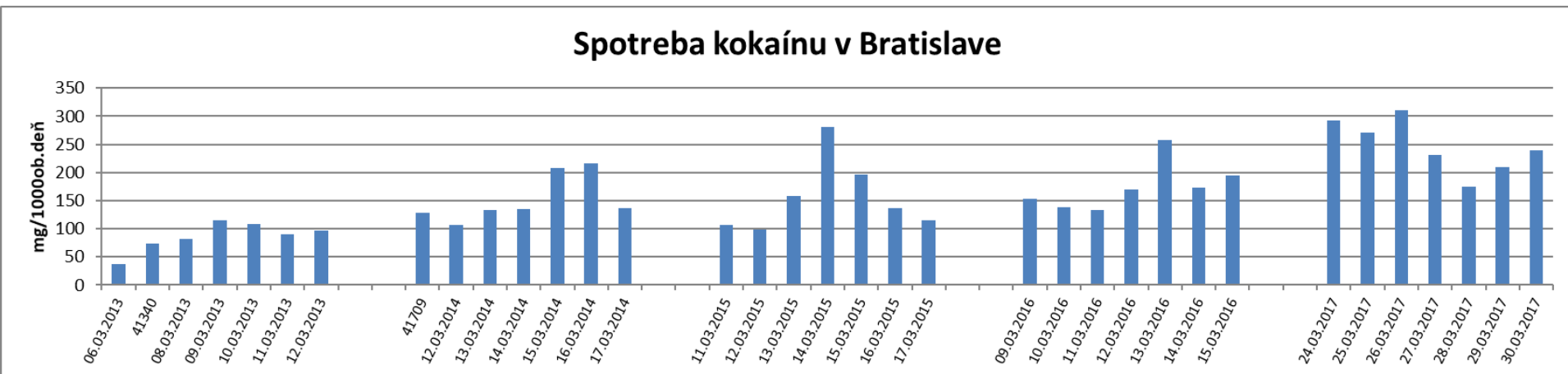
Bratislava 19.3.2016 – **41,7 g** 100 % kokaínu

Spotreba kokaínu

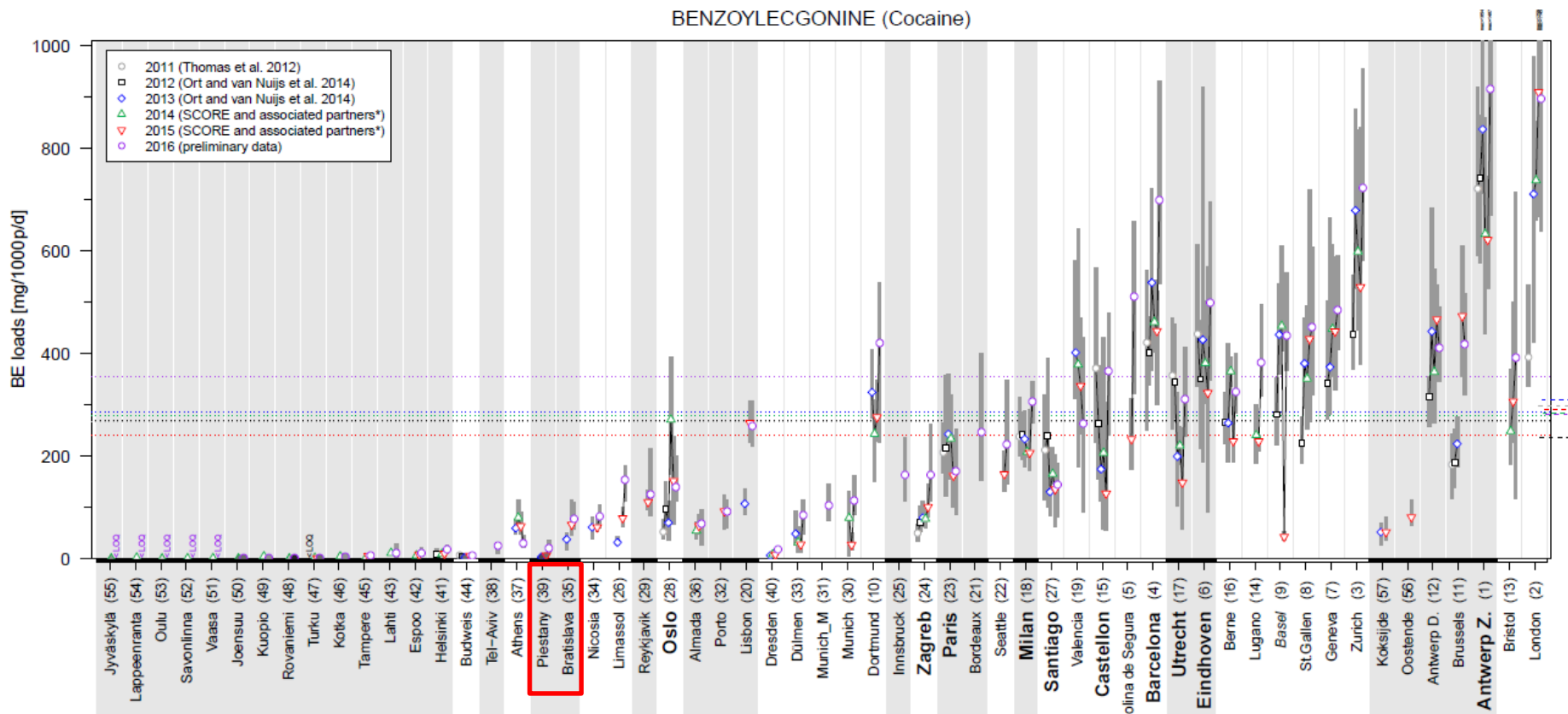
Spotreba kokaínu v slovenských mestách



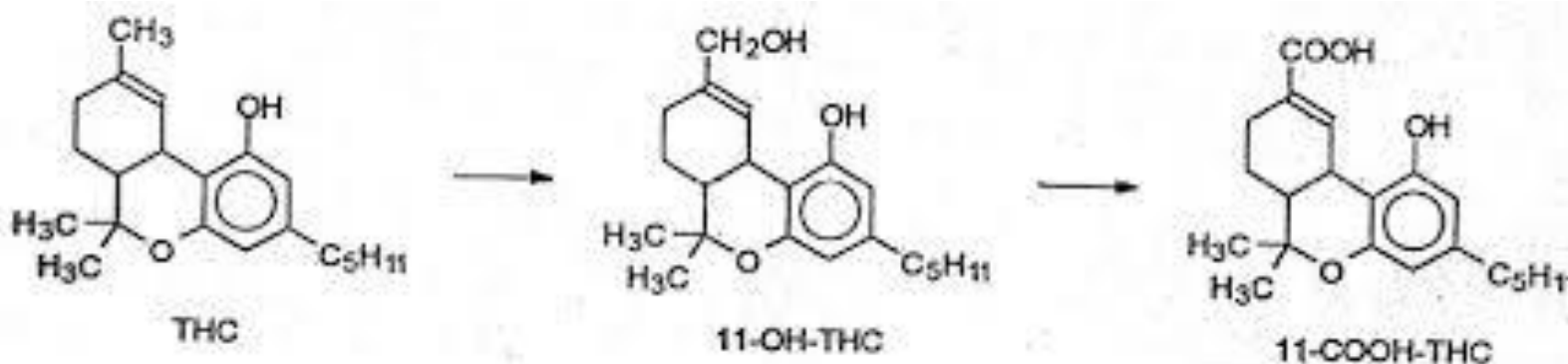
Trend spotreby kokaínu v Bratislave



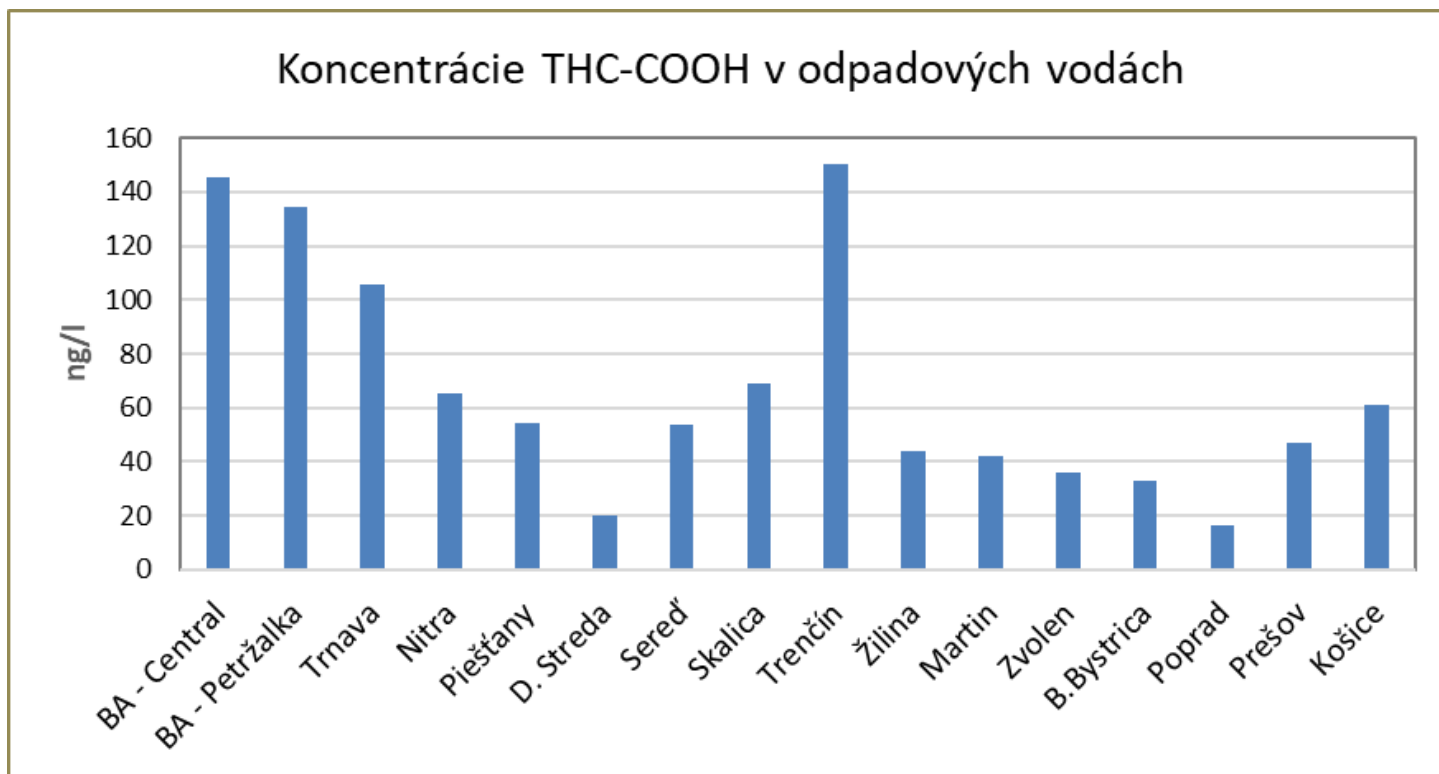
Spotreba kokaínu v Európe



- Je to tzv. ľahká droga, používajú sa hlavne rastlinný kanabis (marihuana) a kanabisová živica (hašiš) z rastliny konope siate (*Canabis sativa*).
- Z chemického hľadiska je v rastline hlavnou účinnou látkou THC – tetrahydrocannabinol.
- Obsah THC v rastline 1 – 33 % (1970 – 2010), zber 1 – 3x ročne
- Vzhľadom na rýchly rozklad tejto látky sa v odpadových vodách obvykle analyzuje jeho metabolit THC-COOH ako dôkaz prítomnosti marihuany.



- Koncentrácie THC-COOH v odpadových vodách sa pohybovali v rozsahu $< \text{LOQ} - 650 \text{ ng/l}$ (Petržalka).

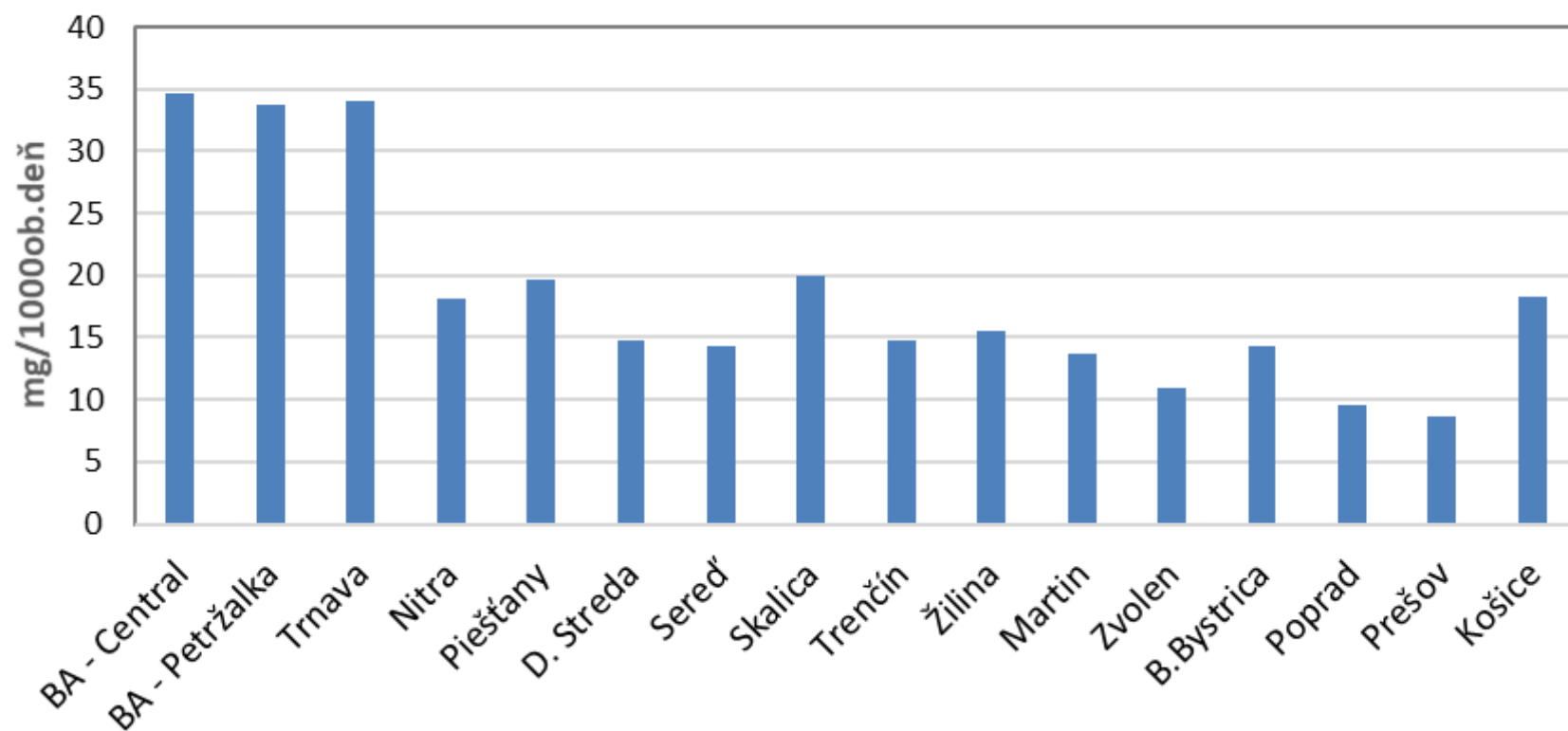


26.3.2017 – 25 g THC-COOH = 3300 g THC

1 joint marihuany obsahuje asi 100 mg THC

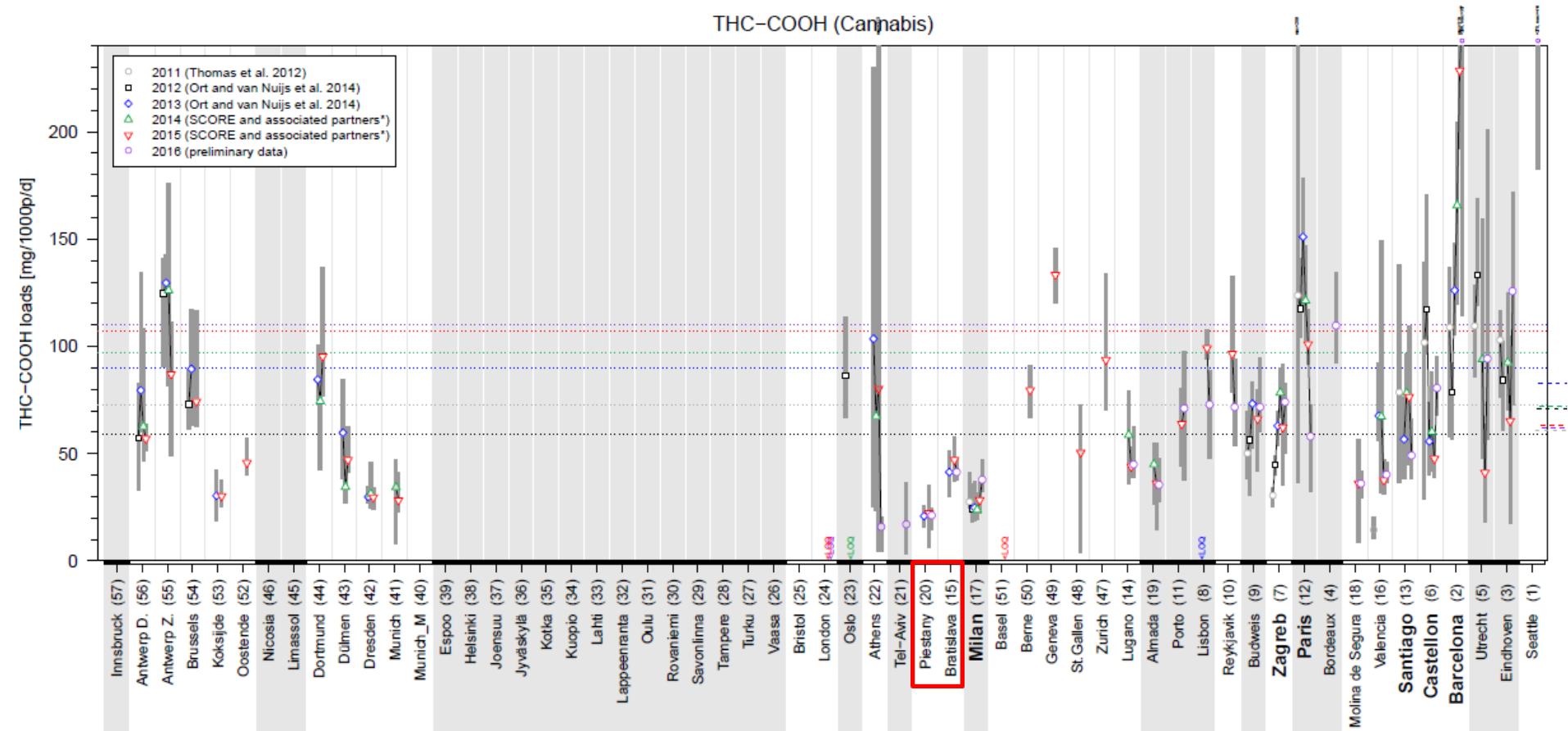
35 000 spotrebovaných dávok (jointov) v celej Bratislave

Množstvo THC-CCOH v odpadových vodách



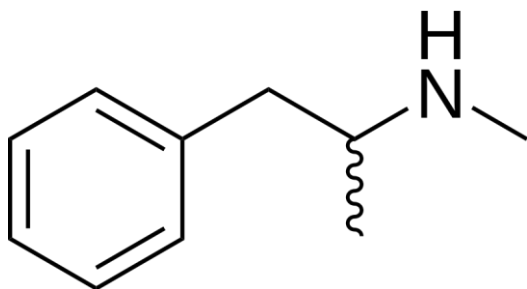
Marihuana

THC-COOH (Cannabis)

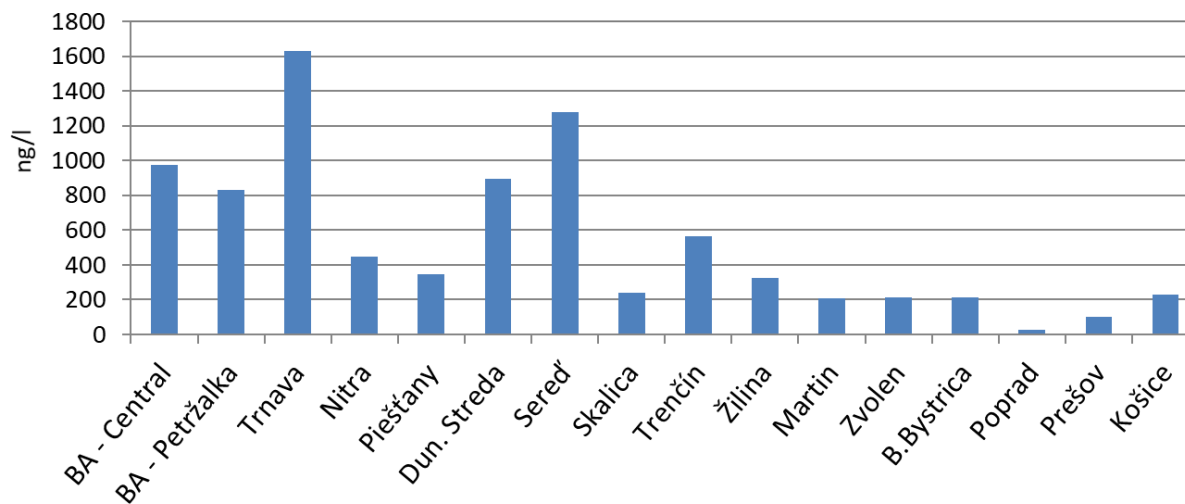


Z chemického hľadiska ide o metamfetamín

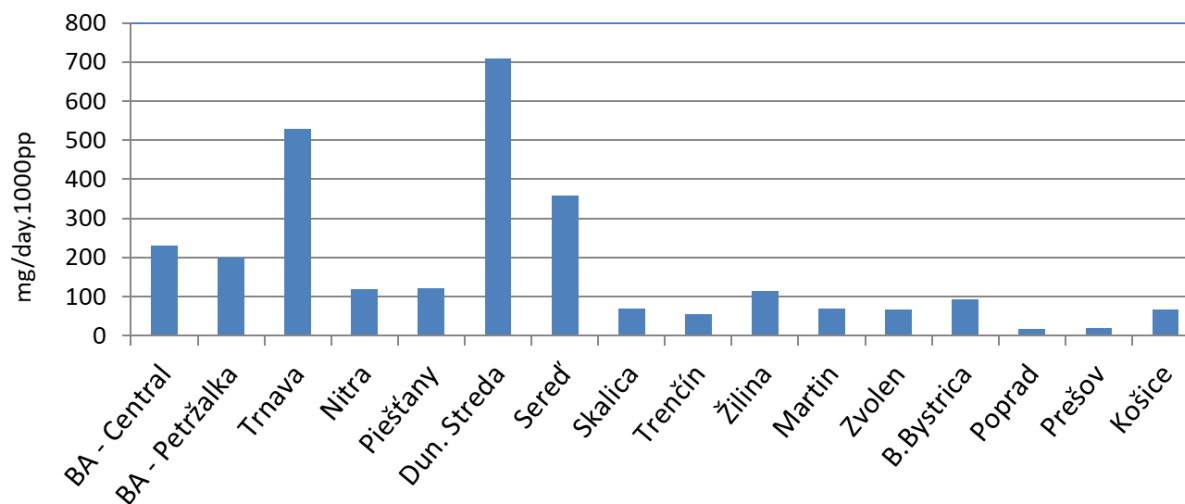
- (R,S)-N-metyl-1-fenyl-propán-2-amín,
- Synteticky vyrábaný prášok,
- Patrí medzi tzv. stimulačné drogy,
- Prvýkrát bol syntetizovaný v Číne pre vojenské účely, aby zvýšil výkonnosť a agresivitu vojakov, najväčší rozmach spotreby mal v bývalom Československu,
- V odpadových vodách sledovaných ČOV sa vyskytoval v rozsahu 80 – 3160 ng/l.

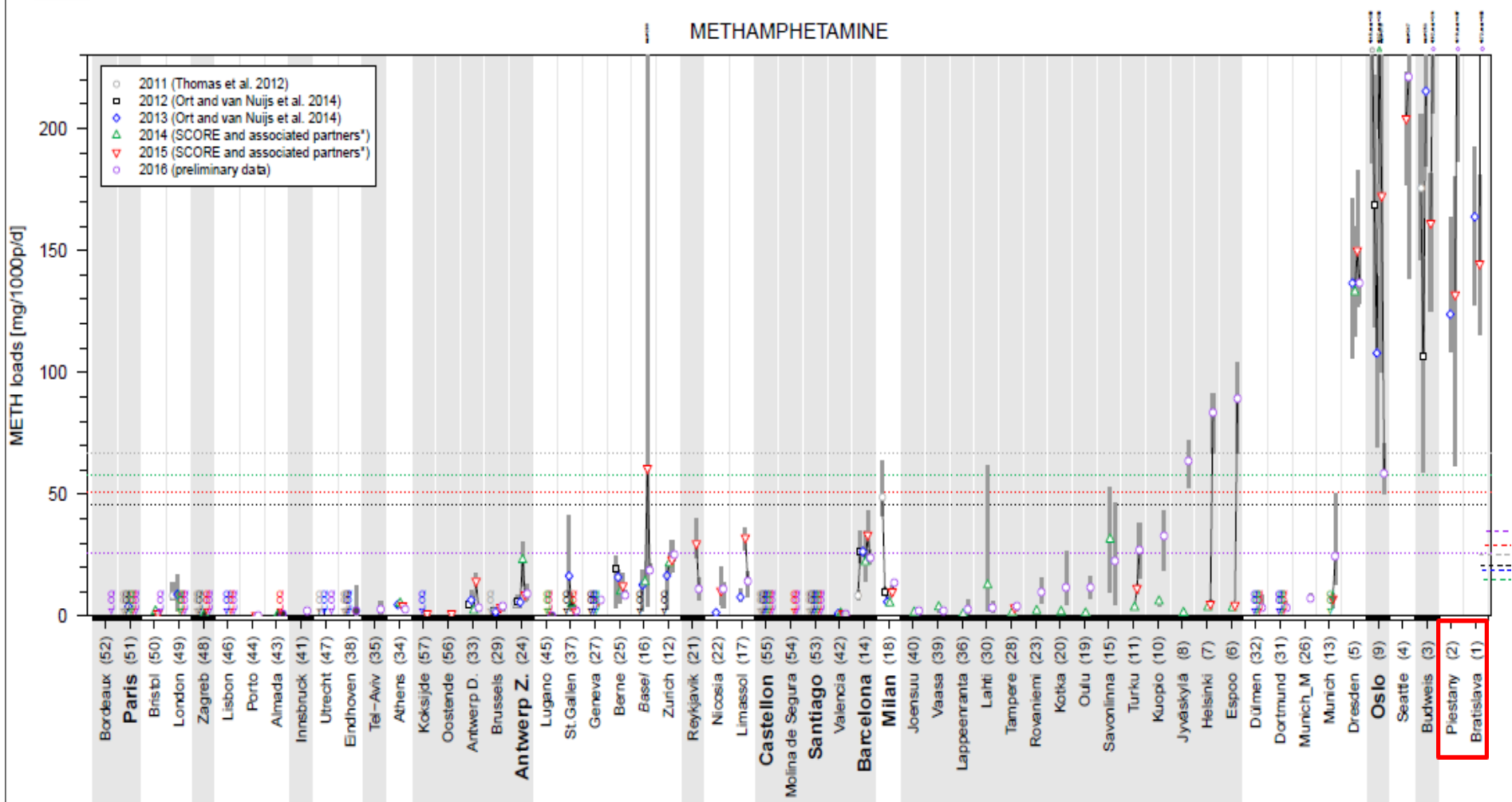


Koncentrácie pervitínu v odpadových vodách na Slovensku

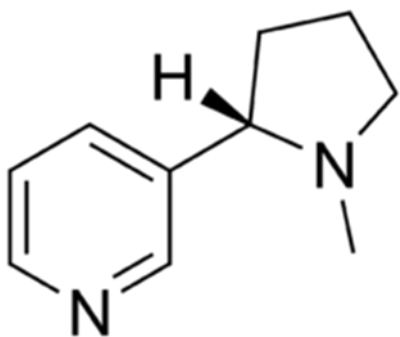


Spotreba pervitínu v sledovaných mestách

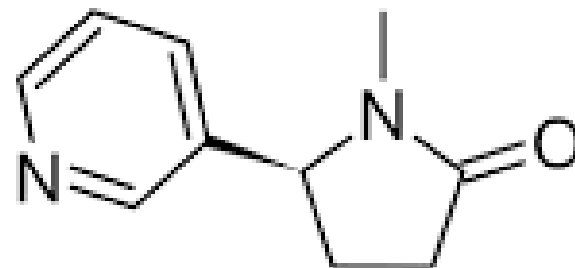




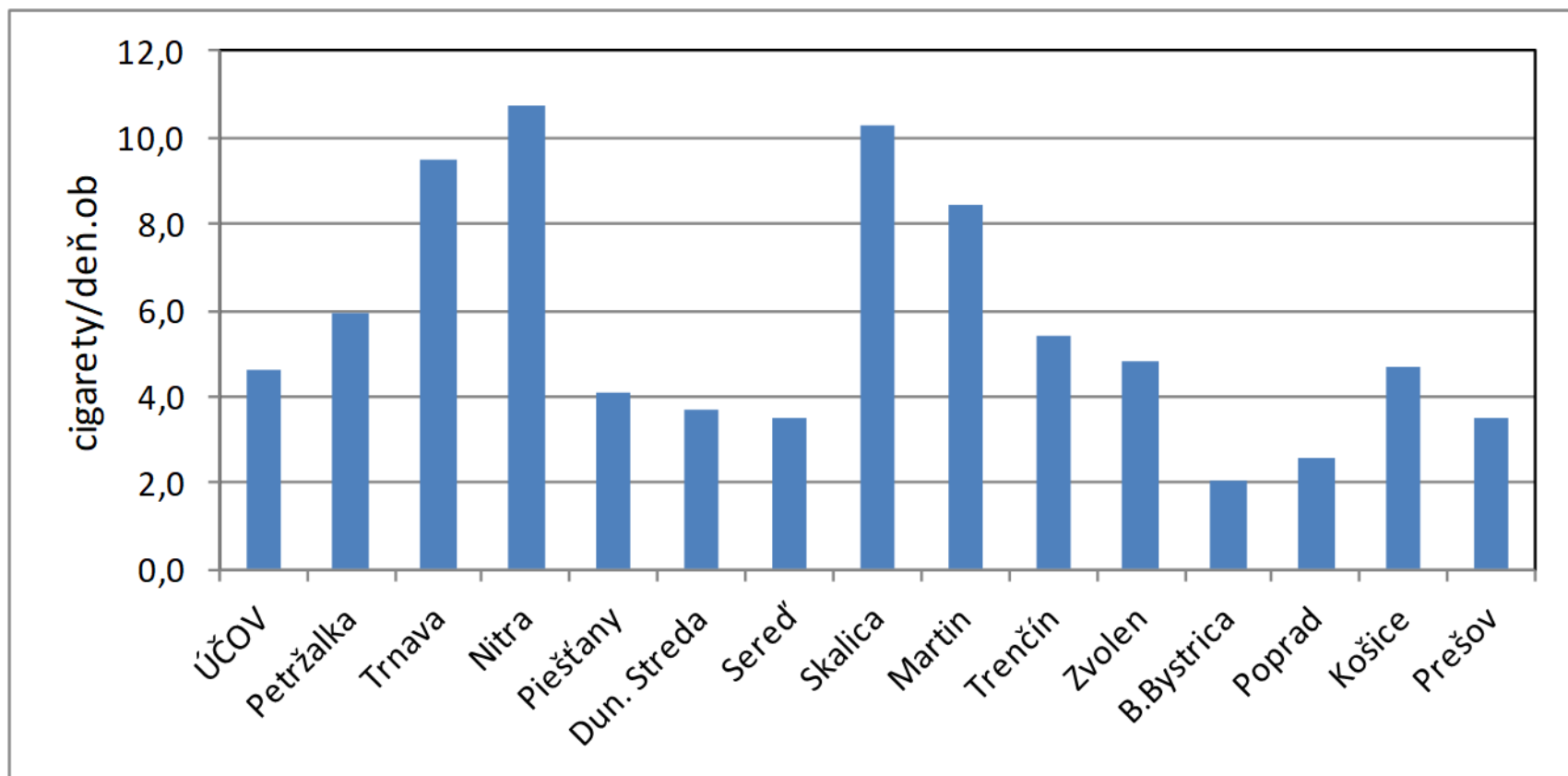
- Z chemického hľadiska je nikotín alkaloid s cyklom pyridínu
- Vyrába sa z listov tabaku *Nicotiana tabacum* alebo *Nicotiana rustica*
- Ako biomarker nikotínu sa používa kotinín, ktorý je pomerne stabilný (polčas rozpadu asi 20 hodín), preto sa pri výpočtoch berie do úvahy aj dĺžka kanalizácie.
- Namerané koncentrácie kotinínu v odpadových sa pohybovali v rozsahu 2000 ng/l až po 7000 ng/l



Nikotín



Kotinín

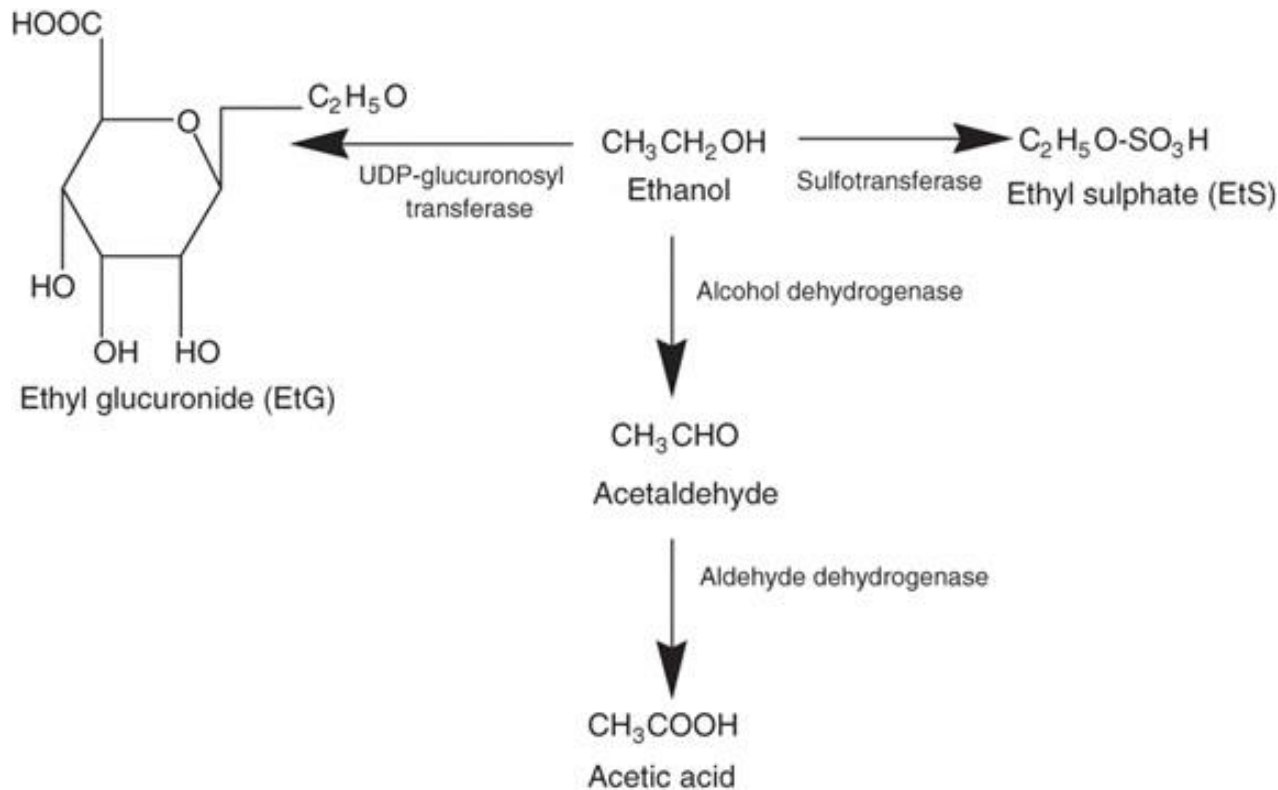


SR – 5,6 cig/deň.osoba – 2043 cig/rok.osoba

WHO - 2360 cig/rok.osoba (nad 15r)

Alkohol v odpadových vodách

Vzhľadom na jeho rozklad v ľudskom tele sa v odpadových vodách stanovuje jeho metabolit – etyl sulfát (EtS), ktorý je pomerne stabilný, jeho podiel je však pomerne nízky – 0,012 %



Spotreba alkoholu vo vybraných mestách

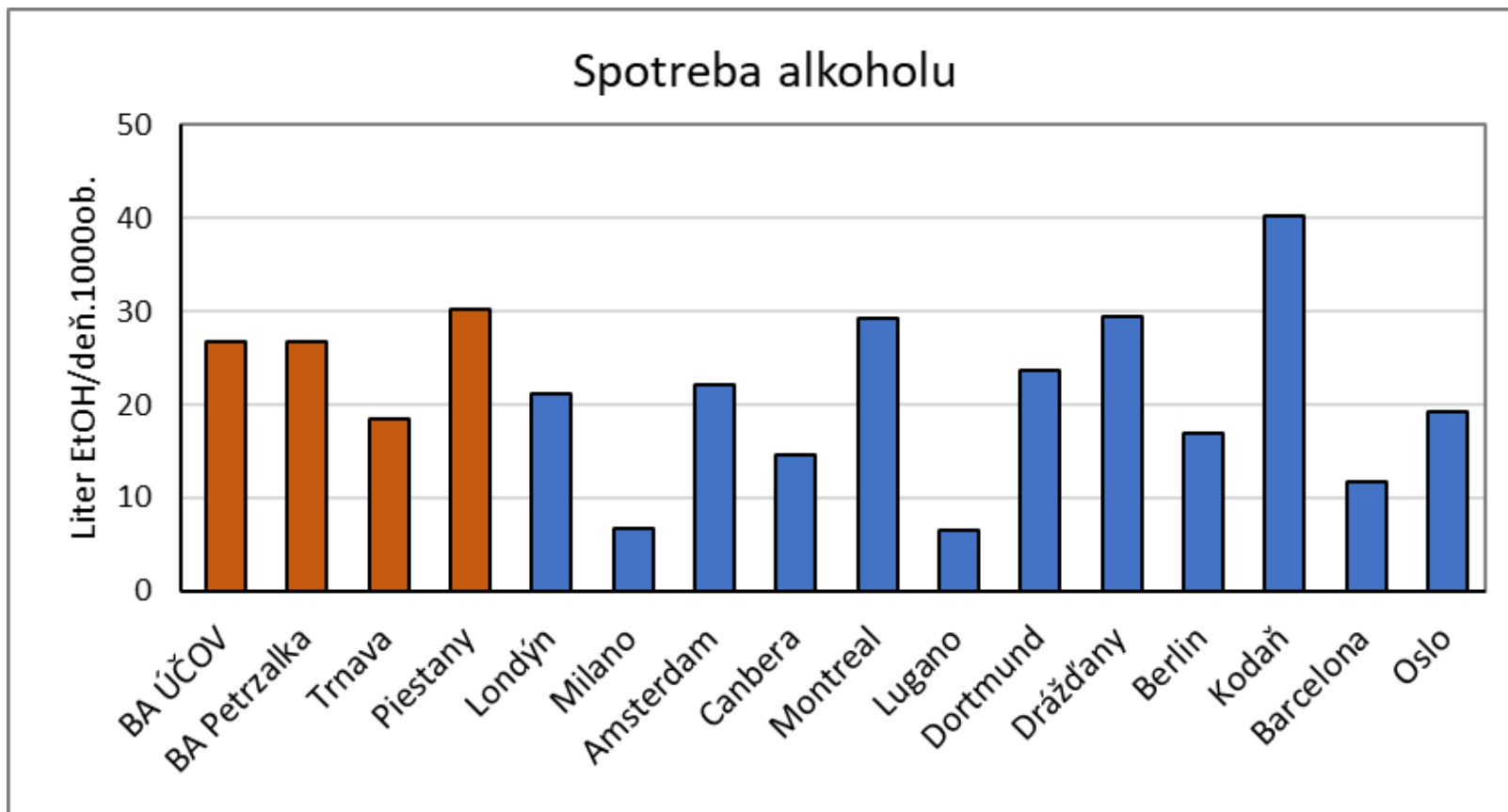
Koncentrácie EtS v odpadových vodách:

Bratislava ÚČOV – 27,0 µg/l

BA Petržalka – 23,3 µg/l

Trnava – 14,5 µg/l

Piešťany – 20,9 µg/l



Lieky a drogy v odpadových vodách

- Ekologicky väčší problém ako drogy sú lieky, hormóny, endokrinné disruptory..
- Celkový hmotnostný tok na sledovaných ČOV za rok:
 - 88,4 kg Pervitín
 - 141 kg Tramadol
 - 500 kg Valsartan
 - celkovo tony liekov v odpadových vodách
- Monitoring liekov a drog v odpadových vodách je len prvý krok
- Súčasné technológie ČOV nie sú schopné tieto látky dostatočne odstrániť
- Nie sú ešte ani legislatívne požiadavky na ich odstraňovanie

Osud drog a liekov na ČOV

Polutant	Prítok (ng/l)	Odtok (ng/l)
Azithromycin	1800	919
Ciprofloxacin	1910	96
Citalopram	86	84
Clarithromycin	2750	684
Codein	123	24
Cocaine	36	6,3
Metamfetamín	763	30
Oxazepam	129	83
Sulfapyridin	531	125
THC-COOH	124	< 1,7
Tramadol	860	706
Venlafaxin	334	259

- Výzva do budúcnosti je vývoj technológií na odstraňovanie liekov a drog z odpadových vôd
- Silné oxidačné postupy – železany, H_2O_2 , Fenton, ozón, BDD elektródy, UV žiarenie, špeciálne enzýmy.....

