



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ OBCÍ

INSTITUTE OF MUNICIPAL WATER MANAGEMENT

ÚČINOK EMERGENTNÝCH MIKROPOLUTANTOV NA PROCES DENITRIFIKÁCIE AKTIVOVANÝM KALOM

EFFECT OF EMERGENT MICROPOLUTANTS ON THE DENITRIFICATION ACTIVITY
OF ACTIVATED SLUDGE

DIPLOMOVÁ PRÁCA

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Silvia Mosná

VEDÚCI PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. KAREL HRICH, Ph.D.

BRNO 2020



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T027 Vodní hospodářství a vodní stavby
Pracoviště	Ústav vodního hospodářství obcí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Silvia Mosná
Název	Účinek emergentních mikropolutantů na proces denitrifikace aktivovaným kalom
Vedoucí práce	Ing. Karel Hrich, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2019
Datum odevzdání	10. 1. 2020

V Brně dne 31. 3. 2019

doc. Ing. Ladislav Tuhovčák, CSc.
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Miroslav Bajer, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

TRAPIDO, M., I. EPOLD, J. BOLOBAJEV a N. DULOVA. Emerging micropollutants in water/wastewater: growing demand on removal technologies. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014, 21(21), 12217-12222. DOI: 10.1007/s11356-014-3020-7. ISSN 0944-1344.

ROOSE-AMSALEG, Céline a Anniet M. LAVERMAN. Do antibiotics have environmental side-effects? Impact of synthetic antibiotics on biogeochemical processes. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016, 23(5), 4000-4012. DOI: 10.1007/s11356-015-4943-3. ISSN 0944-1344.

KEMPER, Nicole. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecological Indicators*. 2008, 8(1), 1-13. DOI: 10.1016/j.ecolind.2007.06.002. ISSN 1470160X.

HE, Xuan a David G. WAREHAM. The use of naturally generated volatile fatty acids for herbicide removal via denitrification. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 2009, 44(3), 302-310. DOI: 10.1080/03601230902728468. ISSN 0360-1234.

DERAKHSHAN, Zahra, Mohammad Hassan EHRAMPOUSH, Amir Hossein MAHVI, et al. Biodegradation of atrazine from wastewater using moving bed biofilm reactor under nitrate-reducing conditions: A kinetic study. *Journal of Environmental Management*. 2018b, 212, 506-513. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.02.043. ISSN 03014797.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Cílem práce bude vyhodnocení vlivu mikropolutantů na denitrifikační proces v aktivovaném kalu. Student/ka bude mít za úkol odebrat aktivovaný kal na reálné ČOV. Tento kal bude nadávkován do reagenčních láhví, kde budou zajištěny denitrifikační podmínky. Do tohoto kalu se bude přidávat známé množství mikropolutantu a bude se sledovat vliv na denitrifikační rychlost kalu. V každém kalu se stanoví základní parametry kalu, jako je např. sušina. Ve vodné složce z těchto pokusů se budou stanovovat parametry jako je koncentrace forem dusíku, ORP, pH, konduktivita, CHSK, BSK a také koncentrace mikropolutantu.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

Ing. Karel Hrich, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Diplomová práca *Účinnok emergentných mikropolutantov na proces denitrifikácie aktivovaným kalom* je zameraná na konkrétne tri látky. Preskúvané látky sú atrazín, terbutylazín a sulfametoxazol. Atrazín a terbutylazín sú pesticídy, konkrétne herbicídy. Sulfametoxazol sme vybrali ako bežné antibiotikum.

Práca je rozčlenená do 10 kapitol a záver. Je zložená z teoretickej a praktickej časti. Súčasťou teoretickej časti práce je legislatíva, ktorá rieši daný problém s mikropolutantmi. Ďalšou kapitolou je uvedenie do problematiky, kde chceme čitateľa oboznámiť s aktuálnou situáciou. Súčasne sa v práci nachádzajú aj kapitoly emergentné mikropolutanty, denitrifikácia a skúmané látky. Pokiaľ nahliadneme do praktickej časti, ide o kapitoly odber vzorky, vyhodnotenie BATCH testov a vyhodnotenie inhibičných testov. V práci sa nachádzajú aj kapitoly BATCH testy a test inhibície respirácie, ktoré popisujú postupy ako sme postupovali pri uskutočnení daného testu.

V prílohe sa nachádzajú protokoly o skúške z laboratória.

SUMMARY

Diploma thesis *Effect of emergent micropolutants on the denitrification process through activated sludge* is focused on three specific substances. The substances under investigation are atrazine, terbutylazine and sulfametaxazole. Atrazine and terbutylazine are pesticides, particularly herbicides. Sulfametaxazole was chosen as a common antibiotic.

The thesis is summarized into 10 chapters and conclusion. The work consists essentially of theoretical and practical part. Part of the theoretical part of the thesis is legislation that deals with the matters of the problem with micropolutants. The next chapter is an introduction to the issue, where we want to familiarize the reader with the current situation. There are also chapters on emergent micropolutants, denitrification and investigated substances. If we look at the practical part, there are chapters on sampling, evaluation of BATCH tests and evaluation of inhibition tests. There are also chapters on BATCH tests and respiratory inhibition test, which describe procedures of how we performed this test.

Laboratory test reports are included in the Annex.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Mikropolutanty

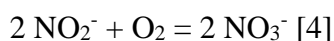
Mikropolutanty sú látky v malých koncentráciách, ktoré sa nachádzajú vo vzduchu aj vo vode. Majú nepriaznivý účinok na človeka a zároveň na životné prostredie. Ide hlavne o pesticídy, hormonálne liečivá, drogy, lieky, veterinárne liečivá... [1]

Aktivovaný kal

Akumulovaná biomasa tvoriaca sa pri čistení odpadových vôd rastom baktérií a iných mikroorganizmov za prítomnosti kyslíka. [2]

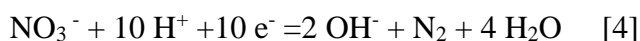
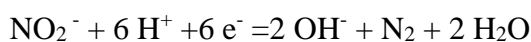
Nitrifikácia

Oxidácia amónnych solí mikroorganizmami, zvyčajne sú konečným produktom dusičnany [3]



Denitrifikácia

Opakom nitrifikácie je denitrifikácia. V anoxických podmienkach môže dôjsť k redukcii dusičnanov a dusitanov na elementárny dusík alebo oxid dusíka. Na rozdiel od nitrifikácie je pre denitrifikáciu nutný organický substrát ako zdroj energie. [4]



Rozklad

Fyzikálny, chemický alebo biochemický proces, pri ktorom sú rozkladané zložky odpadovej vody a kalov.[5]

BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA VŠKP

Bc. Silvia Mosná *Účinok emergentných mikropolutantov na proces denitrifikácie aktivovaným kalom*. Brno, 2019. 52 s., 8 s. príl. Diplomová práca. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Vedúci práce Ing. Karel Hrich, Ph.D.

PREHLÁSENIE

PREHLÁSENIE O ZHODE LISTINNEJ A ELEKTRONICKEJ FORMY ZÁVEREČNEJ PRÁCE

Prehlasujem, že elektronická forma odovzdanej diplomovej práce s názvom *Účinok emergentných mikropolutantov na proces denitrifikácie aktivovaným kalom* je zhodná s odovzdanou listinnou formou.

V Brne dňa 10. 1. 2020

Bc. Silvia Mosná
autor práce

PREHLÁSENIE O PÔVODNOSTI ZÁVEREČNEJ PRÁCE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu s názvom *Účinok emergentných mikropolutantov na proces denitrifikácie aktivovaným kalom* spracovala samostatne a že som uviedla všetky použité informačné zdroje.

V Brne dňa 10. 1. 2020

Bc. Silvia Mosná
autor práce

POĎAKOVANIE

V tejto časti svojej práce by som sa chcela v prvom rade poďakovať svojej rodine, ktorá ma podporuje po celú dobu môjho štúdia. Rada by som sa taktiež poďakovala svojmu vedúcemu práce Ing. Karlovi Hrichovi PhD. za cenné rady a možnosť konzultovať kedykoľvek, keď bolo treba. Zároveň aj celému Ústavu chémie a Ústavu vodného hospodárstva obcí, ktoré poskytli užitočné rady do praxe.

Táto práca vznikla za podpory Špecifického výskumu č. FAST-S-19-5835 Vysokého učení technického v Brne.

OBSAH

Abstrakt	2
Kľúčové slová	5
Bibliografická citácia VŠKP	6
Prehlásenie	7
PodĎakovanie.....	8
Obsah.....	9
1. Legislatíva, normy a zákony.....	11
2. Uvedenie do problematiky	14
3. Emergentné mikropolutanty	16
4. Denitrifikácia.....	17
5. Skúmané látky	18
5.1 Atrazín.....	18
5.2 Terbutylazín.....	19
5.3 Sulfametoxazol.....	20
6. Odber vzorky	22
7. BATCH testy	24
7.1 Pozorované fľaše	24
7.2 Teplota, O ₂ , ORP, konduktivita, pH.....	24
7.3 CHSK _{Cr} semimikrometódou.....	24
7.4 Dusičnany a seditany.....	25
8. Vyhodnotenie BATCH testov	27
8.1 Atrazín.....	27
8.2 Terbutylazín.....	28
8.3 Sulfometaxazol.....	29
9. Test inhibície respirácie.....	33
9.1 Činidlá a pomôcky.....	34
9.2 Pracovný postup	35
9.3 Výpočet	37
10. Vyhodnotenie inhibičného testu	38
10.1 Atrazín.....	38
10.2 Terbutylazín.....	40
10.3 Sulfametaxazol	42
Záver.....	44
Použitá literatúra.....	46
Zoznam obrázkov	49
Zoznam tabuliek	510

Zoznam príloh	51
Zoznam použitých skratiek a symbolov	52

1. LEGISLATÍVA, NORMY A ZÁKONY

V Českej republike sa tematika mikropolutantov rieši už niekoľko rokov, ale aj tak je stále relatívne čerstvá. No napriek tomu neexistuje žiadna norma, vyhláška ani zákon, ktorý by jednoznačne určoval limity v odpadových vodách pri vypúšťaní z čistiarne odpadových vôd. V Českej republike je snaha vytvárať legislatívne predpisy, ktoré by presne definovali limitné hodnoty a následne sa pracovalo na možnosti eliminácie poprípade znížení množstva. Vzhľadom na to, že nie sú technológie, ktoré by sa jednoznačne preukázali za stopercentne účinné pri eliminácii mikropolutantov, ani legislatívne nemôže byť predpísaný limit daného mikropolutanta. Problematiku by sme mohli rozdeliť na legislatívu národnú a európsku. Ďalším rozdelením by mohlo byť legislatíva delená na ľudí a zvieratá.

Smernica 2009/128 / ES Európskeho parlamentu a Rady zavádza rámec pre činnosť Spoločenstva na dosiahnutie trvalo udržateľného používania pesticídov vo forme prípravkov na ochranu rastlín. Medzirezortné rokovania, zaoberajúce sa naplňovaním a aktualizáciou Národného akčného plánu na znižovanie používania pesticídov v Českej republike, slúžia ako platforma pre výmenu názorov zástupcov ministerstiev MŽP, MZe, Agrárnej komory Českej rastlinolekárskej spoločnosti, ÚKZÚZ, VÚMOP, ČHMÚ, podnikov Povodie, SOVAK, Štátneho zdravotného ústavu a hľadanie riešení trvalo udržateľného využívania pesticídov a súčasného stavu vodných recipientov a akosti surovej vody na výrobu pitnej vody. [6]

Na európskej úrovni ide taktiež o:

- Smernicu Rady 2006/88 / ES o zdravotných požiadavkách na živočíchy akvakultúry a na výrobky akvakultúry a o prevencii a kontrole niektorých chorôb vodných živočíchov.[7]
- Nariadenie Komisie 1251/2008, ktorým sa vykonáva smernica Rady 2006/88 / ES, pokiaľ ide o podmienky a požiadavky na certifikáciu na uvádzanie živočíchov akvakultúry a produktov z nich na trh a ich dovoz do Spoločenstva a ktorým sa stanovuje zoznam druhov prenášačov.[8]
- Rozhodnutie Komisie 2008/946 / ES, ktorým sa vykonáva smernica Rady 2006/88 / ES, pokiaľ ide o požiadavky na karanténu živočíchov akvakultúry.[9]

Nariadenie (ES) č. 1907/2006 (REACH) z roku 2006 zásadným spôsobom zmenilo politiku EÚ v oblasti chemických látok. Nariadenie nadobudlo účinnosť 1. júna 2007, čím vytvorilo nový právny rámec pre riadenie vývoja, skúšok a výroby chemických látok, ich uvádzanie na trh a používanie a nahradilo 40 predchádzajúcich právnych predpisov. Cieľom nariadenia REACH je zabezpečiť lepšiu ochranu osôb a životného prostredia pred možnými rizikami, ktoré chemické látky predstavujú, a podporovať udržateľný rozvoj. Nariadenie REACH zaviedlo jednotný systém pre všetky chemické látky a zrušilo rozdelenie na "nové" látky (uvedené na trh v roku 1981 či neskôr) a "existujúce" chemické látky (zaregistrované pred rokom 1981). Dôkazné bremeno hodnotenia rizika chemických látok je týmto nariadením prenesené z orgánov verejnej moci na spoločnosti. Požaduje tiež, aby najnebezpečnejšie látky boli nahradzované inými vhodnými alternatívami.

Európska chemická agentúra (ECHA) so sídlom v Helsinkách, zriadená na základe tohto nariadenia, zodpovedná za riadenie technických, vedeckých a administratívnych aspektov nariadenia REACHa zabezpečuje, aby bolo toto nariadenie uplatňované v praxi jednotne.

November 2010 bol pre priemyselné podniky stanovený ako prvý termín pre registráciu: i) všetkých látok v množstve 1000 ton ročne (ton / rok) alebo väčším; ii) látok, ktoré sú vysoko toxické pre vodné prostredie, v množstve 100 ton / rok alebo väčším; a iii) najnebezpečnejších látok, či už sú karcinogénne, mutagénne alebo toxické pre reprodukciu, vyrábaných či dovážaných v množstve 1 tony / rok alebo väčším. Jún 2013 bol termínom na registráciu všetkých látok vyrábaných alebo dovážaných v množstvách od 100 do 1000 ton / rok. Proces bol uzavretý v júni 2018 registráciou látok uvádzaných na trh v množstvách od 1 do 100 ton / rok. [10]

Český NAP vychádza z ustanovení § 48a zákona č. 326/2004 Zb. O rastlinolekárskej starostlivosti a o zmene niektorých zákonov v znení neskorších predpisov (ďalej len "rastlinný zákon"). Súčasne rešpektuje súvisiace ustanovenia zákona č. 254/2001 Zb. O vodách a o zmene niektorých zákonov (vodný zákon) v znení neskorších predpisov a zákona č. 258/2000 Zb. O ochrane verejného zdravia a o zmene niektorých zákonov v znení neskorších predpisov (ďalej len "zákon o ochrane verejného zdravia"). Predmetom NAP sú oblasti, ktoré sú alebo môžu byť dotknuté negatívnymi dopadmi používaním prípravkov na ochranu rastlín.

NAP sa týka troch oblastí:

1. ochrany zdravia ľudí, prevencie akútnych a chronických otráv v dôsledku nehôd a neopatrného používania prípravkov a zdravotných rizík v dôsledku konzumácie potravín s nadmerným množstvom rezíduí a sledovanie potravín s obsahom rezíduí, ktorých konzumácia by mohla prinášať zdravotné riziká,
2. ochrany podzemných a povrchových vôd, najmä vodných zdrojov a zdrojov pitnej vody,
3. ochrany necieľových živých organizmov priamo aj nepriamo (prostredníctvom potravinového reťazca) ohrozených používaním prípravkov v poľnohospodárskych a lesných ekosystémoch. [11]

Akčný plán pre antibiotiká je vytvorený pre obdobie 2019 – 2022. Antibiotická rezistencia predstavuje významnú hrozbu verejnému zdraviu. To je bohužiaľ aktuálna realita, kedy môže nevhodné zaobchádzanie s antibiotikami spolu s nekontrolovaným šírením rezistentných mikroorganizmov v populácii spôsobiť stratu účinnosti celej liekovej skupiny, ktorá iniciovala v polovici minulého storočia revolúciu v medicíne. Antibiotiká prispeli k záchrane životov a nepochybne umožnili rozvoj modernej, technologicky orientovanej medicíny. Znovu môže dôjsť ku vzostupu chorôb považovaných dnes vďaka antibiotikám za vyriešený problém. Závažné infekcie doteraz účinne liečené antibiotikami môžu opäť ohrozovať chorých na živote.

Ciele NAP týkajúce sa antibiotík sú: dohľad nad antibiotickou rezistenciou, zodpovedné používanie antibiotík, zlepšenie informovanosti a posilnenie spoluzodpovednosti spoločnosti za zachovanie účinnosti antibiotík a obmedzenie šírenia antibiotickej rezistencie, vytvorenie metodologickej infraštruktúry, preventívne opatrenia a kontrola infekcií, podpora výskumu a vývoja. [12]

Nariadenie vlády č. 401/2015 (zmena NV č. 23/2011 Zb. A NV č. 61/2003 Zb.) podľa zákona č. 254/2001 Zb. O vodách o zmene niektorých zákonov (vodný zákon) v znení zákona č. 20/2004 Zb. a zákona č. 150/2010 Zb.) stanovuje ukazovatele a hodnoty prípustného znečistenia povrchových a odpadových vôd, normy environmentálnej kvality (EQS) pre útvary povrchových vôd a podmienky využívania vôd (vodárenské, kúpacie, život a reprodukciu rýb), definuje zoznam prioritných látok a prioritných nebezpečných látok - 45 látok a skupín látok vrátane 22 pesticídov (atrazín, bifenox, terbutrín, trifluralín, ...). [13]

Medzi legislatívu, týkajúcu sa toxických látok, patria v Českej republike:

- vyhláška, ktorou sa stanovujú maximálne prípustné limity rezíduí jednotlivých druhov pesticídov v potravinách a potravinových surovinách č. 381 / 2007 Zb. v znení nasledujúcich predpisov 272/2008 Zb. a 387/2008 Zb.,
- zákon o chemických látkach a prípravkoch, ktorým sa ustanovujú práva a povinnosti pri výrobe, klasifikácii, skúšaní nebezpečných vlastností, balení a označovaní, uvádzaní na trh, používaní a dovoze a vývoze chemických látok č. 356/2003 Zb. v znení 345/2005 Zb., 371/2008 Zb.,
- zoznamy látok, ktorých uvedenie na trh je obmedzené - vyhlášky č. 221/2004 Zb. v znení neskorších predpisov 540/2006 Zb., 135/2007 Zb.,
- rizikové prvky v pôdach, ktoré patria do poľnohospodárskeho pôdneho fondu - vyhláška 13/1994 Zb.[14]

Ak sa zameriame na veterinárstvo a zvieratá, môžeme poukázať na tieto vyhlášky a zákony v Českej republike: Zákon č. 166/1999 Zb. o veterinárnej starostlivosti a o zmene niektorých zákonov (veterinárny zákon) v znení neskorších predpisov, Vyhláška č. 290/2008 Zb. zaoberajúca sa veterinárnymi požiadavkami na živočíchy pochádzajúce z akvakultúry a na produkty akvakultúry, opatreniami na predchádzanie a zdolávanie niektorých nákaz vodných živočíchov. Môžeme spomenúť aj zákon č. 154/2000 Zb. o šľachtení a plemenitbe hospodárskych zvierat a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov. Za zmienku stojí aj zákon č. 99/2004 Zb. o rybníkarstve, výkone rybárskeho práva, rybárskej strážni, ochrane morských rybolovných zdrojov a o zmene niektorých zákonov (zákon o rybárstve) v znení neskorších predpisov. Vyhláška č. 197/2004 Zb., ktorá sa viaže na vykonanie zákona č. 99/2004 Zb. o rybníkarstve, výkone rybárskeho práva, rybárskej strážni, ochrane morských zdrojov rybolovu a o zmene niektorých zákonov v znení neskorších predpisov.[15]

2. UVEDENIE DO PROBLEMATIKY

Dnešná doba nás núti riešiť každú bolesť liečivom, či ide o bolesť hlavy, nevoľnosť alebo aj vážnejšie situácie. V priebehu 10 rokov sa zvýšilo množstvo užívania silných liekov od bolesti. Otázka znie, prečo? Pri užití liečiva sa účinná látka a jej metabolity dostanú prirodzenou cestou do moču, následne do kanalizácie. Vzhľadom na to, že na čistiarni odpadových vôd mikropolutanty nie sú eliminované, tak sa následne dostanú cez recipient do podzemných vôd. Studne a iné vodné zdroje sú kontaminované istým množstvom mikropolutantov, ktoré človek do seba užitím vody spätne dostane a začne byť na liečivo viac a viac rezistentný. Avšak, čo sa týka väčších vodných zdrojov, ktoré sa pred použitím upravujú na úpravni vody, tak tu už prichádzajú nové technológie, ktoré sa snažia eliminovať alebo aspoň znížiť množstvo mikropolutantov. [16]

Lieky pre ľudí, ktorí sú chorí, pesticídy na ochranu úrody pre poľnohospodárov, veterinárne liečivá pre choré zvieratá, hormóny, antibiotiká, steroidy, vôňa, zároveň výrobky pre osobnú hygienu, ochrana proti slnečnému žiareniu, repelenty proti hmyzu... to všetko je dnešný svet. Tieto zlúčeniny sú zložky odpadu z priemyselných, poľnohospodárskych, vojenských, obchodných prác. Väčšina mikropolutantov je rezistentná. Téma mikropolutantov je veľmi aktuálna a znepokojujúca, keďže tieto látky sa nachádzajú aj vo vodných útvaroch, potokoch, podpovrchových vodách. Primárne vlastnosti týchto látok sú vysoko toxické a veľmi nízko biologicky odbúrateľné. Možnosť odstránenia mikropolutantov je dvoma metódami a to chemickými metódami (oxidácia alebo redukcia, ktoré vedú k degradácii cieľovej zlúčeniny) alebo fyzikálne metódy (napríklad adsorpcia, ktorá vedie k prevodu znečisťujúcej látky z vodného média na pevnú látku). Pokročilé oxidačné technológie (AOTS) sú najvhodnejšie technológie, pretože ich hlavnou výhodou je rýchla chemická oxidácia nečistôt. UV - aktívne procesy mali najvyšší potenciál pre degradáciu všetkých zástupcov z rôznych tried organických mikropolutantov. Jednou z najúčinnějších metód je zaradenie peroxidu vodíka do procesu UV fotolýzy pri alkalických pH. Prioritou v oblasti vodného hospodárstva EÚ je zväziť limity pre emisie do vodných nádrží pre rozvíjajúce sa mikropolutanty, ako sú hormóny, liečivá a pesticídy (smernica 2008/105/ES). [1]

Myšlienkou na zamyslenie je taktiež vypúšťanie splaškov do recipientu. Bez správneho predbežného spracovania môžu vytvoriť vážne problémy pre ľudské zdravie a životné prostredie. Pri splaškových vodách sa jedná o biologické znečistenie. Práve vysporiadanie s vyššími požiadavkami na čistiareň odpadových vôd môže byť zárukou kvality spracovania odpadových vôd. Zvýšenie efektivity ČOV bolo zabezpečené pri procese čistenia pozostávajúceho z elektrolýzy na výstupe odpadovej vody za použitia materiálu grafit ako anóda. [17]

Od roku 1930 antibiotiká výrazne zlepšili zdravie ľuďom a zvieratám v poľnohospodárstve. Antibiotiká nie sú metabolizované a sú uvoľňované do životného prostredia močom a výkalmi. Koncentrácie antibiotík môžu dosiahnuť niekoľko mg/kg sedimentu, a to najmä vo vodných ekosystémoch po prúde z výrobných závodov. Antibiotiká môžu byť prírodného a syntetického pôvodu. Niektoré antibiotiká sú schopné ovplyvňovať širokú škálu patogénov. Pokiaľ ide o účinky antibiotík v životnom prostredí, ide o dva aspekty. Prvým aspektom je aký typ baktérie

je vystavený na antibiotiká v prostredí a druhým aspektom je o aké koncentrácie antibiotík ide. Antibiotiká môžu byť smrteľné pre niektoré patogénne baktérie. Degradácia antibiotík obsahuje rôzne procesy ako je biodegradácia, odparovanie, sorpcia na organické hmoty. Tri najštudovanejšie biogeochemické procesy v cykle dusíka sú nitrifikácia, anammox a denitrifikácia. Mikroorganizmy zúčastňujúce sa na nitrifikácii a anammoxe majú oveľa nižšiu fylogenetickú rozmanitosť. Denitrifikácia sa skladá zo 4 enzymatických krokov zahŕňajúcich heterotrofné fakultatívne anaeróbne mikroorganizmy. Medzi antibiotikami, testovanými na životné prostredie v relevantných koncentráciách, iba sulfamethazin bol schopný inhibovať pri denitrifikácii v environmentálne relevantných koncentráciách. To naznačuje, že sulfónamidy môžu predstavovať riziko pre zdravie ekosystémov v koncentráciách zistených v prirodzenom prostredí ako sú širokospektrálne antibiotiká s nízkym sorpčným potenciálom. Užívanie antibiotík predstavuje verejnú hrozbu pre fungovanie ekosystémov a zároveň vplyv na zdravie jedincov. Najškodlivejšími látkami medzi antibiotikami sú fluorochinolóny a sulfónamidy. Je veľmi dôležité zvažovať účinky antibiotík na prostredie, ako je akumulácia dusitanov vo vodnom prostredí alebo oxidu dusného z dôvodu možnej inhibície nitrifikácie a denitrifikácie.[18]

Od roku 1950 sa používajú antimikrobiálne látky v chove hospodárenia so zvieratmi na liečbu infekcií a zlepšenie rastu. Množstvo veterinárnych antibiotík pre chov zvierat sa pohybuje ročne až niekoľko ton. Ako aj u človeka, tak aj vo veterinárnej medicíne sa používajú antibiotiká na prevenciu a liečbu ochorení. Prenos ochorení môže byť spôsobený priamym kontaktom alebo prostredníctvom potravinového reťazca. Alergické reakcie môžu byť spôsobené niektorými antibiotikami, ako je napríklad penicilín. Vo vode sa nachádza viac ako 30 antibiotických látok, ktoré boli nájdené v odpadnej vode, v povrchových vodách a rovnako v pitnej vode. Väčšina antibiotík sú rozpustené vo vode a preto asi 90 % jednej dávky môže byť vylúčená močom a až 75 % v truse zvierat. Väčšinou čistiarne odpadových vôd sú zdrojom uvoľňovania ľudských antibiotík do životného prostredia. Koncentračné limity antibiotík v životnom prostredí nie sú regulované. Hodnotenie rizika je realizované výpočtom predpokladaných koncentrácií v životnom prostredí a porovnávaním predpokladaných biologicky neefektívnych koncentrácií. Zákaz antibiotických stimulátorov v Európe v roku 2006 bol zavedený ako opatrenie, pretože poľnohospodárske užívanie antibiotík by mohlo pôsobiť ako významný zdroj rezistentných baktérií, ktoré ovplyvňujú človeka.[19]

Ak sa táto alarmujúca situácia ohľadom mikropolutantov nebude riešiť, môže prísť ku ekologickému znečisteniu, čo nám môže zničiť postupne prírodu. V budúcnosti je nutné sa s touto problematikou zaoberať hlbšie a vyhľadávať možnosti ako mikropolutanty čo najefektívnejšie odstrániť.

3. EMERGENTNÉ MIKROPOLUTANTY

Emergentné látky (EL) sú látky a zlúčeniny, ktoré sa nachádzajú v podzemných vodách z poľnohospodárskych, priemyselných a komunálnych zdrojov znečistenia a ktoré v minulosti neboli považované za významné alebo neboli zistiteľné (napr. mikropolutanty – koncentrácie v ng/l - µg/l). Emergentné látky zahŕňajú: pesticídy a ich metabolity, biocídy, farmaceutiká (aj veterinárne), priemyselné zlúčeniny, prípravky dennej starostlivosti (antiperspiranty, opaľovacie krémy, repelenty), vonné látky, vedľajšie produkty pri úprave vody, protikorózne nátery, antioxidanty, potravinárske aditíva a potravinové látky napr. kofeín a nikotín. Môžu mať nepriaznivé účinky na vodné ekosystémy a ľudské zdravie, bola zistená ich potenciálna toxicita dokonca aj na nízkej koncentračnej úrovni. [20]

Pesticídy sú kontrolovateľné množstvom užívania. Vieme v podstate obmedziť užívanie, ale čo sa týka liečiv, tak to ovplyvňovať nevieme, resp. ľudské zdravie je v tomto prípade prvoradé a „osud liekov po použití“ až na druhom mieste. Človek je schopný využiť približne 10 % z lieku, ktorý užije. Zvyšná časť sa vylúči a nachádza v kanalizácii. Ak si zoberieme ako príklad obyčajný Ibuprofen, čo je klasický liek na bolesť bez predpisu, tak na čistiarni je možné skoro úplne odstrániť túto látku (98 %). Ale napríklad látky ako karbamazepin alebo diklofenak sú vlastne neodstrániteľné. Na týchto liečivách je vidno, že nie každá technológia funguje na všetko. Farmaceutické liečivá sú syntetické látky, ktoré môže byť obtiažne odstraňovať na čistiarni odpadových vôd. Tieto liečivá sú exotické substráty, ktoré môžu vyžadovať mikrobiálnu adaptáciu v ČOV. [21]

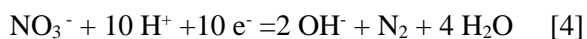
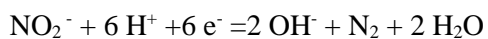
Pesticídy sú podľa FAO (Food and Agriculture Organization) definované ako "zlúčeniny alebo zmesi zlúčenín určené pre prevenciu, ničenie a potlačenie, odpudenie alebo kontrolu škodlivých činiteľov, to znamená nežiaducich mikroorganizmov, rastlín a živočíchov počas výroby, skladovania, transportu, distribúcie a spracovania potravín, poľnohospodárskych komodít a krmív". [22]

Pesticídy sa používajú vo forme postrekov, popraškov alebo aerosólov. Najvýznamnejšou je splach pesticídov z polí, poľných plodín a transport vetrom pri leteckom postreku. Ďalším zdrojom sú priemyselné odpadové vody z ich výroby, vody z umývania a vyplachovanie strojového rozstrekovacieho zariadenia a priama aplikácia vo vodnom hospodárstve (napr. pri chove rýb). Väčšina pesticídov je aplikovaná sezónne. [4]

4. DENITRIFIKÁCIA

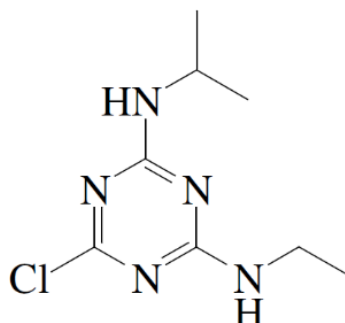
Denitrifikácia je opakom nitrifikácie. V anoxických podmienkach môže dôjsť k redukcii dusičnanov a dusitanov na elementárny dusík alebo oxid dusíka. Na rozdiel od nitrifikácie je pre denitrifikáciu nutný organický substrát ako zdroj energie. Kombinácia riadenia nitrifikácie a denitrifikácie sa v technológii vody používa na odstraňovanie zlúčenín dusíka pri biologickom čistení odpadových vôd. Princípom je správne nastavenie dĺžky oxických a anoxických období v aktivácii. Biochemická redukcia dusičnanov a dusitanov na elementárny dusík, resp. oxidy dusíku je spôsobená rôznymi organotrofnými (heterotrofnými) striktno i fakultatívne anaeróbnymi mikroorganizmami. Na rozdiel od nitrifikácie je pre denitrifikáciu nutný organický substrát ako zdroj energie. Okrem elementárneho dusíka bol za určitých podmienok preukázaný vznik dusíka, predovšetkým N₂O (niekedy taktiež NO). Pomer medzi vznikajúcim dusíkom a oxidmi dusíka závisí najmä na pH. Na rozdiel od nitrifikácie sa pri denitrifikácii uvoľňujú hydroxidové ióny. Denitrifikačná rýchlosť je rýchlosť, pri ktorej prebehne redukcia dusičnanov a dusitanov na elementárny dusík za prítomnosti denitrifikačných baktérií. [4]

Chemický popis denitrifikácie:



5. SKÚMANÉ LÁTKY

5.1 ATRAZÍN



Obrázok 1 Atrazín

Vzorec: $C_8H_{14}ClN_5$ [23]

Základné údaje

Atrazín je diamino-1,3,5-triazín, čo je 1,3,5-triazín-2,4-diamín substituovaný chlórovou skupinou v polohe 6, zatiaľ čo jeden z vodíkov každej aminoskupiny je nahradený etylskupinou a respektíve propán-2-yllová skupina. Má úlohu ako herbicíd, kontaminant životného prostredia a xenobiotikum. [24] Pri nižších koncentráciách je pomerne selektívna, pri vyšších koncentráciách však funguje ako totálny herbicíd. Aplikovať sa môže samostatne alebo v kombinácii s inými herbicídmi. Bod topenia je pri 175-177 °C a hustota je pri 20 °C 1,187 g.cm⁻³. Chemický vzorec $C_8H_{14}ClN_5$. Molekulárna hmotnosť atrazínu je 215,68 g/mol. Čistý atrazín je bezfarebná kryštalická látka. Má pevné skupenstvo. Atrazín je jedným z najpoužívanejších herbicídov na dvojkličnolistové buriny, pôsobí ako inhibítor fotosyntézy. Je veľmi dobre rozpustný vo vode, pri 20 °C je zaznamenaná hodnota 30 mg.l⁻¹. Je možné ho zakúpiť v granulách, aj ako roztok. Ide o herbicíd, ktorý je od 1.8.2005 na základe rozhodnutia z Európskej komisie 2004/248/EC zakázaný používať. V roku 2002 sa v ČR spotrebovalo takmer 150 ton tejto látky. Používal sa v poľnohospodárstve, lesníctve a vo vodných ekosystémoch. [25]

Účinky na človeka

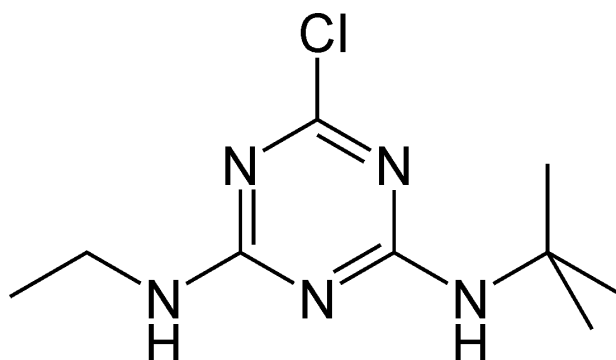
Človek je vystavený účinkom atrazínu hlavne pitnou vodou a dýchaním v oblastiach, kde bol dávkovaný vo veľkom množstve. Veľmi rýchlo sa vstrebáva do tráviaceho traktu, hlavne do žalúdka a čreva, do dýchacích ciest. Má nervovosvalovú jedovatosť a dokáže spôsobiť poruchy motoriky, koordinácie, úzkosť či ochrnutie údov. U ľudí, ktorí sú vystavení veľkému množstvu atrazínu sa môžu prejaviť tieto vedľajšie účinky: hnačka, zvracanie, očné a kožné dráždenie a bolesti brucha. Atrazín poškodzuje taktiež hormonálny systém, môže ovplyvniť reprodukciu a vývoj už v malých dávkach. Pre človeka je to toxicky syntetická látka. [26]

Atrazín sa používa na ničenie buriny, predovšetkým na farmách, ale používa sa aj pri diaľniciach a železničných tratiach. EPA teraz obmedzuje, ako sa atrazín môže používať a aplikovať; Postrekovanie môžu vykonávať iba vyškolení ľudia. [24]

Primárnym vstupom atrazínu do prostredia bolo jeho rozprašovanie na poľnohospodárske plodiny a následný splach z polí. V Českej republike nie je evidovaný žiadny podnik vyrábajúci atrazín, ani nie je registrovaný žiadny prípravok s jeho obsahom, avšak stále môže dochádzať k sekundárnym emisiám z kontaminovaných bývalých skladísk agrochemikálií, skládok odpadov a kontaminovaných zemín, kde môže byť atrazín prítomný ešte z doby, kedy bol používaný. Uvádza sa, že môže byť používaný aj vo niektorých priemyselných prevádzkach (výroba farbív a výbušnín). Ide o látku syntetickú, prirodzené zdroje emisií neexistujú.

Atrazín v pôde môže vstupovať do rastlín, pomaly sa rozkladať, odparovať, alebo sa vyplavovať do povrchovej alebo podzemnej vody. Vo vodách sa vyskytuje rozpustený alebo adsorbovaný na nerozpustných látkach minerálnej alebo organickej povahy. V kyslých vodách sa pomaly rozkladá pomocou hydrolýzy a N-dealkyláciu (počas rozpadu je pri pH 5 a 20 ° C približne 12 týždňov). V neutrálnych a zásaditých vodách je rozklad zanedbateľný (počas rozpadu - 2 roky a viac). Atrazín vo vzduchu sa môže rozkladať reakciami s chemickými látkami prítomnými v ovzduší alebo sa sorbuje na čistočky prachu a usadí. Atrazín má stredne toxický potenciál pre vodné prostredie, je toxický napr. pre niektoré riasy. Môže pôsobiť ako endokrinný disruptor u niektorých obojživelníkov. Neakumuluje sa v telách organizmov. Atrazín nemožno jednoznačne zaradiť medzi perzistentné látky, avšak počas rozpadu 2 roky v neutrálnom prostredí skôr hovorí pre jeho zaradenie do tejto skupiny.[26]

5.2 TERBUTYLAZÍN



Obrázok 2 Terbutylazín

[27]

Základné informácie

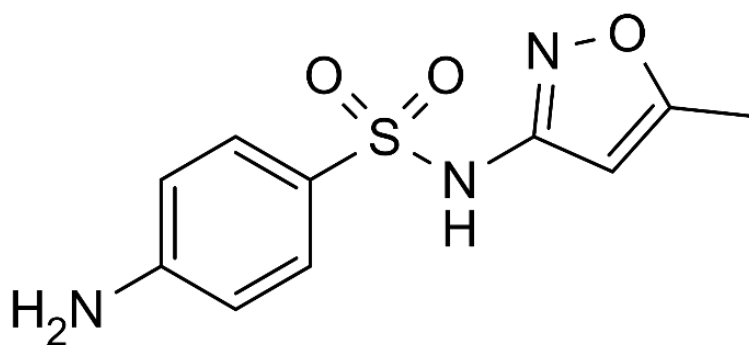
Terbutylazín je chemická zlúčenina popísaná chemickým vzorcom $C_9H_{16}ClN_5$. Molárna hmotnosť je 229,71 g/mol. Je to triazínový herbicíd, ktorý sa čiastočne nachádza v povrchových a odpadových vodách. Pesticídy sa používajú na ničenie nežiaducej vegetácie, najmä rôznych druhov burín, tráv a drevín. Niektoré rastliny majú rezistenciu voči herbicídom. Terbutylazín (TBA) je herbicíd široko používaný pri pestovaní kukurice. Hustota je 1,122 g/cm³. [28]

Terbutylazín je diamino-1,3,5-triazín, ktorým je N-terc-butyl-N'-metyl-1,3,5-triazín-2,4-diamín substituovaný chlórovou skupinou v polohe 6. Stabilný v neutrálnom, slabo kyslom a slabo alkalickom prostredí; hydrolyzovaný v kyslom alebo zásaditom prostredí. Pri zahrievaní do rozkladu sa uvoľňujú veľmi jedovaté výpary (chlorovodík a oxidy dusíka). [28]

Terbutylazín je algicíd, mikrobicíd a mikrobistát, ktorý sa používa na reguláciu rias a hlienotvorných rias, húb a baktérií. Je určený pre vodné nepotravinárske priemyselné, komerčné a obytné účely. Používa sa na okrasné fontány, rybníky a na vodné chladiace systémy vrátane odparovacích kondenzátorov, výmenníkov tepla a komerčných a priemyselných chladiacich veží. Na obytné účely sa používajú okrasné rybníky alebo akváriá. Terbutylazín bol zaregistrovaný v Spojených štátoch v roku 1975. [28]

Hlavné riziká, ktoré sa vyskytujú pri používaní a zaobchádzaní s terbutylazínom, vyplývajú z jeho toxikologických vlastností. Jedovatý je pri vdýchnutí a požití, môže sa vyskytnúť expozícia tohto bezfarebného bieleho prášku po jeho použití ako herbicídu. Medzi účinky zdravotného ohrozenia môže patriť dýchavičnosť, svalové kŕče a anorexia. [28]

5.3 SULFAMETOXAZOL



Obrázok 3 Sulfametoxazol

[29]

Základné informácie

Sulfametoxazol je antibiotikum zo skupiny sulfónamidov. Molárna hmotnosť je 253,3 g/mol. Chemický vzorec je C₁₀H₁₁N₃O₃S. [30]

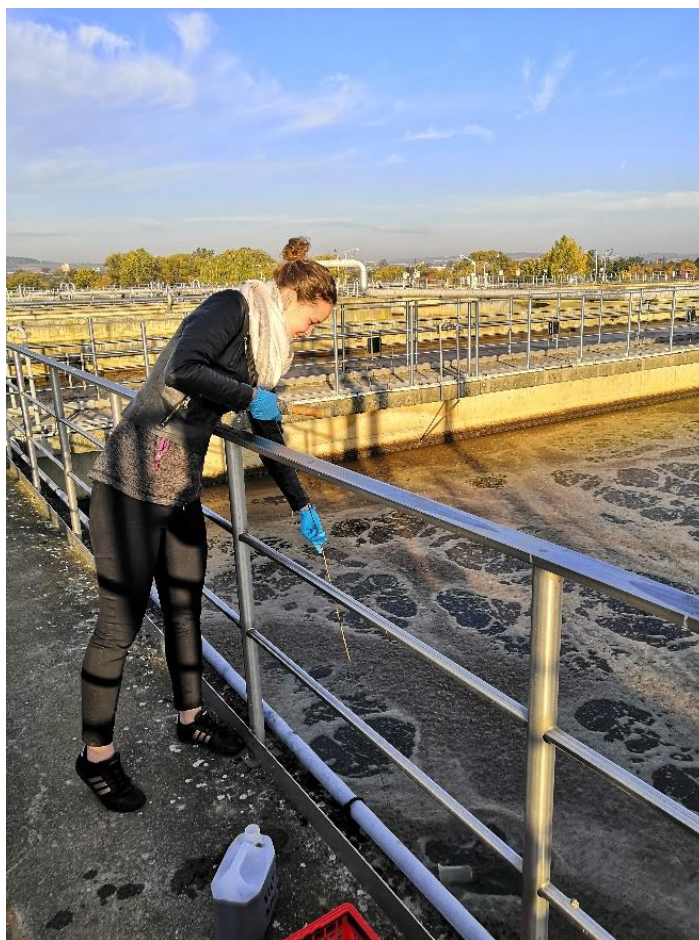
Najčastejšie sa sulfametoxazol používa pod názvom KOTRIMAXAZOL (Biseptol) v kombinácii s trimetoprimom na liečbu infekcií, ako sú infekcie močových ciest, infekcie stredného ucha (otitis media), bronchitída, cestovná hnačka, a shigelóza (bacilárna úplavica). Tento liek sa tiež používa na prevenciu alebo liečbu zápalu pľúc (Pneumocystis jiroveci alebo Pneumocystis carinii (PCP)), čo je veľmi vážny druh pneumónie. Tento typ pneumónie sa vyskytuje častejšie u pacientov, ktorých imunitný systém nepracuje normálne, ako sú pacienti s rakovinou, pacienti po transplantácii, a pacienti so syndrómom získanej imunitnej nedostatočnosti (AIDS). [30]

Sulfametoxazol sa najčastejšie používa v kombinácii s trimetoprimom ako liečivo Bactrim. Sulfametoxazol kompetitívne inhibuje dihydropteroát syntázu, ktorá bráni tvorbe kyseliny dihydropteroovej, prekursora kyseliny listovej, ktorý je potrebný pre bakteriálny rast. [31]

Interakcie rozpustnosti trimetoprimu a sulfametoxazolu v binárnych rozpúšťadlách sa študovali s použitím zmesi hexánu (n-hexán) -etylacetát, etylacetát-metylalkohol (metanol) a metylalkohol-voda. Keď bola dosiahnutá rozpustnosť pre jednotlivé zložky, trimetoprim vykazoval solvatáciu v zmesiach etylacetát-metylalkohol, zatiaľ čo sulfametoxazol vykazoval slabšie interakcie rozpúšťadlo - MeOH - metanol. Na svojom vrchole bola rozpustnosť sulfametoxazolu asi 8-krát vyššia ako rozpustnosť trimetoprimu pri kombinovaní liečiv. Sulfametaxazol znížila látka trimetoprimu o 13 až 74 % podľa množstva. Podobne trimetoprim potlačil rozpustnosť sulfametoxazolu o 10 % až 94 %. Aj keď vo vode bola znížená vzájomná rozpustnosť, bol pomer rozpustnosti trimetoprimu k sulfametoxazolu 1: 4 na stupnici molárnej frakcie.[32]

6. ODBER VZORKY

Odber vzorky prebiehal na čistiarni odpadových vôd v Modřicích. Čistiareň sa skladá z dvoch stupňov a tj. mechanický a biologický stupeň. Biologický stupeň je riešený ako aktivácia s predradenou denitrifikáciou a anaeróbnou defosfatáciou. V areáli sa nachádzajú 4 nádrže aktivačných nádrží. Celkový biologický objem je 110 300 m³. Z aktivačných nádrží postupuje aktivačná zmes do šiestich dosadzovacích nádrží, kde dochádza k usadeniu a oddeleniu aktivovaného kalu. Aktivovaný prebytočný kal, odoberaný z aktivácie, je spracovávaný v kalovom hospodárstve. Primárne kal z usadzovacích nádrží je zahusťovaný v klasickej gravitačnej zahusťovacej nádrži kruhového typu a odťahovaný do kalovej zmiešavacej nádrže. Odsadená kalová voda sa vracia do rozdeľovacieho objektu usadzovacích nádrží. K dodávke vzduchu pre aktivačné nádrže sú osadené 4 kusy dúchadiel typ HV Turbo, z toho dve vybavené frekvenčnými meničmi. Prebytočný biologický kal sa odčerpáva z prevzdušňovanej zóny do flotačnej jednotky kalovej linky. Pre odstránenie zvyšku biologicky neodbúraného fosforu sa používa chemické zrážanie. Čistiareň odpadových vôd v Modřicích slúži na čistenie odpadových vôd privádzaných systémom kanalizačných stôk z mesta Brna a v stále väčšej miere prostredníctvom sústavy čerpacích staníc aj zo širokého okolia Brna. V súčasnej dobe sú okrem Brna napojené na ČOV ešte mestá Kuřim a Modřice, obce Želešice, Česká u Brna., Šlapanice, Šlapanice-Bedřichovice, Ostopovice, Moravské Knínice, Lipůvka, Podolí, Ponětovice a Rozdrojovice. [32]



Obrázok 4 Odber vzorky z aktivačnej nádrži

Odber bol zaistený v aktivačnom stupni na čistiarni. Na odber sme potrebovali rukavice, nádobu na odber, ktorú sme mali na lane uviazanú pre jednoduchší odber a kanister na prevoz do laboratória. Odoberané množstvo sa vlialo do 5 l kanistra. Nádobu na odber sme sa snažili vhadzovať do strednej hĺbky v aktivačnej nádrži, aby bola zaistená reprezentatívna vzorka.



Obrázok 5 Prelievanie kalu do kanistra

7. BATCH TESTY

7.1 POZOROVANÉ FĽAŠE

Z čistiarne odpadových vôd bol odobraný kal. Na začiatku testu bola do 2,50 litrových fľaš pripravená zmes aktivovaného kalu, roztoku dusičnanu draselného, metanolu a sledovaného mikropolutantu. Do kontrolných fľaš mikropolutant nebol pridaný. Celkový objem zmesi bol 2,20 l a toto množstvo bolo premiešavané na magnetických miešačoch pri 200 otáčkach za minútu. Aktivovaný kal bol nariedený na $0,5 \text{ g.l}^{-1}$ nerozpustených látok. Na začiatku sme vo fľašiach kyslík vytesnili argónom s koncentráciou $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$. K tomuto kalu bol pridaný roztok dusičnanu draselného tak, aby výsledná koncentrácia N-NO_3 bola 75 mg.l^{-1} . Toto množstvo zabezpečilo zdroj dusičnanov po celú dobu testu (28, 30, 19 dní). V priebehu testu, v dvoch až trojdňových intervaloch sa k zmesi pridával do všetkých vzoriek metanol v nadstechiometrickej dávke ($83 \text{ }\mu\text{l}$ respektíve $166 \text{ }\mu\text{l}$ čistého metanolu), ktorý slúžil ako zdroj uhlíka pre denitrifikačné baktérie. V rovnakých intervaloch boli v kontrolných vzorkách sledované parametre zaisťujúce denitrifikačné podmienky. Parametre boli zapisované do knihy.



Obrázok 6 BATCH testy

7.2 TEPLOTA, O₂, ORP, KONDUKTIVITA, PH

Základné parametre teplota, kyslík, spotreba kyslíka, konduktivita a pH boli merané prenosnými sondami HACH-Lange HQ40d, priamo v sledovaných fľašiach.

7.3 CHSK_{CR} SEMIMIKROMETÓDOU

Príprava vzorky: Do skúmaviek so šroubovacím uzáverom (Hach) sa odmeria cca 50 mg HgSO_4 , odmernou striekačkou pridáme 1,00 ml dichromanu draselného $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ s koncentráciou $1/48 \text{ mol.l}^{-1}$ (CHSK_{Cr} 30-400 mg.l^{-1}), pridáme 1,00 ml vzorky a 1,00 ml redestilovanej vody. Na záver pridáme 3,00 ml roztoku síranu strieborného v koncentrácii kyseliny sírovej. Skúmavky sa riadne uzavrujú.

Mineralizácia: Mineralizácia sa prevádza v mineralizačnom bloku LT 200 pri teplote $148 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny. Po skončení mineralizácie sa vzorky nechajú vychladnúť na laboratórnu teplotu.

Meranie absorbancie: Absorbancia sa meria priamo v skúmavkách, ktoré sa pred meraním vyleštia, aby sa odstránili všetky nečistoty. Pre stanovenie $CHSK_{Cr}$ bola použitá semi-mikrometóda s dichromanom draselným v kyslom prostredí a výpočet bol uskutočnený na základe rozdielu intenzity zafarbenia pri 445 nm.



Obrázok 7 Vinilky s $CHSK_{Cr}$

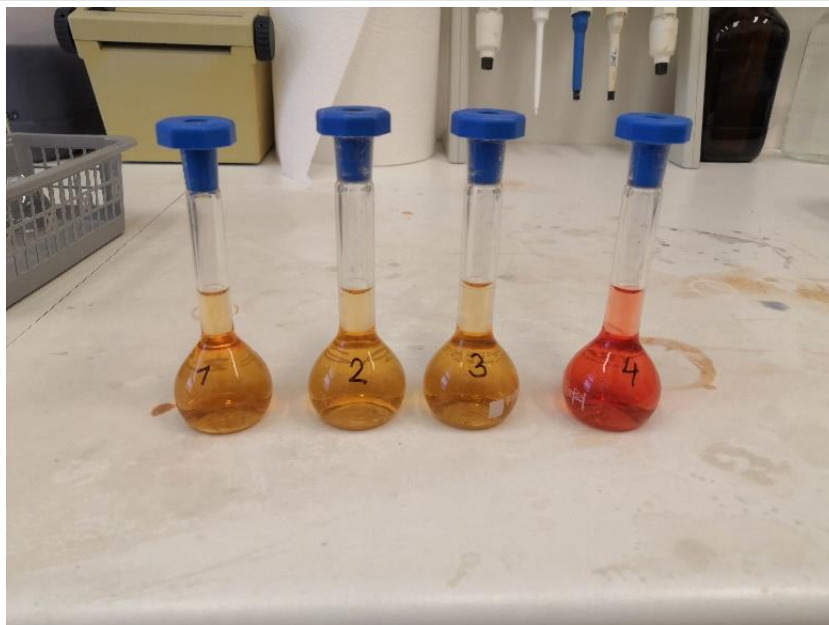
7.4 DUSIČNANY A DUSITANY

Čírenie:

Do banky so vzorkami pridáme 2,50 ml $Al_2(SO_4)_3$ (síran hlinitý) a následne 2,50 ml NaOH (hydroxid sodný). Následne cez filtračný papier prefiltrujeme vzorku.

• DUSITANY - NO_2

Z vyčirenej vzorky odoberieme 20,00 ml do 25,00 ml odmernej banky, pridáme 2,00 ml kyseliny sulfanilovej a asi za minútu 2,00 ml 1-naftolu. Banka sa doplní po rysku s destilovanou vodou. $N-NO_2$ bol stanovený spektrofotometricky vybavením 1 – naftolom pri vlnovej dĺžke 515 nm.



Obrázok 8 Pripravené roztoky na meranie $N\text{-NO}_2$

• **DUSIČNANY - NO_x**

Do 25,00 ml odmernej banky odoberieme 5,00 ml vyčírenej vzorky a dolejeme destilovanou vodou. $N\text{-NO}_x$ bolo merané UV absorpčnou metódou sondou Hach optical Nitratex plus sc.

8. VYHODNOTENIE BATCH TESTOV

BATCH testy sú semichronické testy. Vyhodnotenie BATCH testov prebehlo v programe Excel. Z nameraných hodnôt boli vykreslené krivky.

8.1 ATRAZÍN

Tabuľka 1 Atrazín

		kontrola (bez ATR)		ATR1		ATR2	
deň testu		0	28	0	28	0	28
T	°C	22,7	26,1	22,9	26,0	22,8	25,9
pH	-	8,47	7,39	8,47	7,53	8,47	7,49
O ₂	mg.l ⁻¹	0,68	1,73	0,11	0,64	0,09	0,42
K	μS.cm ⁻¹	3213	2187	3209	2163	3210	2160
ORP	mV	45	159	48	-68	48	-71
N-NO ₂	mg.l ⁻¹	0,045	0,013	0,045	0,013	0,045	0,015
N-NO ₃	mg.l ⁻¹	75,1	0,55	75,1	0,50	75,1	0,52
CHSK _{Cr}	mg.l ⁻¹	450	520	450	750	450	1030
c(atr.)	μg.l ⁻¹	-	-	99,6	86,8	96,6	67,5
r _D	mg.l ⁻¹ .d ⁻¹	-	2,66	-	2,66	-	2,66

Po porovnaní výsledkov na konci testu medzi kontrolou a ATR1 a ATR2 bolo zistené, že po 28 dňoch došlo k rovnakému zníženiu koncentrácie N-NO₃ na koncentráciu 0,5 g.l⁻¹. Preto sa nelíši ani vypočítaná priemerná rýchlosť denitrifikácie, ktorá bola 2,66 mg.l⁻¹.d⁻¹. Z toho vyplýva, že koncentrácia atrazínu 100 μg.l⁻¹ v testovaných vzorkách neovplyvnila aktivitu denitrifikácie baktérií. Jediný rozdiel vo výsledkoch na konci testu bola úplne odlišná hodnota ORP, kedy v kontrole bola 159 mV a vo vzorkách s atrazín -68 a -71 mV. Hodnoty ORP boli zrejme ovplyvnené zvyšujúcou sa koncentráciou kyslíka v kontrole (1,73 mg / l) na rozdiel od ATR1 (2), kde sa koncentrácia ďalej udržiavala okolo 0,5 mg / l. Vo vzorkách ATR1 a ATR2 došlo po 28 dňoch k zníženiu koncentrácie atrazínu o 12,9 % (ATR1) respektíve o 30,1 % (ATR2).

V malej miere bol tiež zistený metabolit desethylatrazín (0,85 μg.l⁻¹ ATR1, 3,0 μg.l⁻¹ ATR2). Ostatné metabolity ako deisopropylatrazín, diaminochlor-triazín a hydroxytriazín neboli zistené. Oproti pokusom za prítomnosti kyslíka [34] je odbúravanie atrazínu za denitrifikácie podmienok pomalšie a menej účinné, ale možné. Ak by došlo vplyvom ďalších látok prítomných v kale na inhibíciu citlivejších nitrifikačných baktérií, stále by tu bola možnosť degradácie denitrifikantmi. [34]

8.2 TERBUTYLAZÍN

Vyhodnotenie výsledkov terbutylazínu je znázornené v tabuľke. Vzhľadom k výraznému znižovaniu dusičnanov bolo nutné do fliaš pridávať roztok KNO_3 . Množstvo N-NO_2 sa po 30 dňoch pohybuje v rozptyle medzi $0,07 - 0,35 \text{ mg.l}^{-1}$. Teplota sa pohybovala v intervale medzi $19,9 - 20,7 \text{ }^\circ\text{C}$. Hodnota pH klesla z 8,12 na hodnoty 7,96 a 7,92. Hodnoty kyslíka O_2 sa po 30 dňoch zvýšili na 0,5 a 1,49. Koncentrácia terbutylazínu sa v oboch fľašiach znížila na hodnoty 85,7 a 88,6 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Hodnoty CHSK_{Cr} sa vo všetkých fľašiach zvýšili. Hodnoty N-NO_3 sa vo všetkých prípadoch znížili, pri kontrolných fľašiach z pôvodných hodnôt 72,2 o cca 52 mg.l^{-1} a cca o 45 mg.l^{-1} . Pri vzorkách TER1 klesla hodnota N-NO_3 na $1,265 \text{ mg.l}^{-1}$ a TER2 kleslo na $17,765 \text{ mg.l}^{-1}$. Vo vzorkách TER1 a TER2 došlo po 30 dňoch k zníženiu koncentrácie terbutylazínu o 5,9 % (TER1) respektíve o 11,4 % (TER2). Denitrifikačné rýchlosti sa pohybovali v intervale medzi 14,7 až $18,2 \text{ mg.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Tabuľka 2 Terbutylazín

		kontrola 1 (bez TER)		kontrola 2 (bez TER)		TER1		TER2	
deň testu		0	30	0	30	0	30	0	30
T	$^\circ\text{C}$	20.7	19.9	20.7	19.9	20.7	-	20.7	-
pH	-	8.12	7.96	8.12	7.92	8.12	-	8.12	-
O_2	mg.l^{-1}	0.23	0.5	0.16	1.49	0.09	-	0.09	-
K	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	3218	5864	3218	5501	3218	-	3218	-
ORP	mV	116	-69.8	111	47.7	109	-	109	-
N-NO_2	mg.l^{-1}	0.135	0.1606	0.135	0.3476	0.135	0.0737	0.135	0.1045
N-NO_3	mg.l^{-1}	72.7	20.68	72.7	27.005	72.7	1.265	72.7	17.765
CHSK_{Cr}	mg.l^{-1}	520	640	520	1000	520	1800	520	600
c(ter.)	$\mu\text{g.l}^{-1}$	-	-	-	-	91,1	85,7	100	88,6
r_D	$\text{mg.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$	-	16,7	-	14,7	-	18,2	-	17,6

Tieto testy potvrdili merania v BATCH testoch, to znamená, že prídavok terbutylazínu neovplyvňuje heterotrofnú respiráciu aktivovaného kalu. Takže nedochádza k inhibícii denitrifikácie baktérií ani pri veľmi vysokých dávkach až na 1 mg.l^{-1} . Najcitlivejšie, ako sa dalo čakať, reagovali nitrifikačné baktérie, pre ktoré bola vypočítaná aj hodnota $\text{EC}_{50} = 67 \text{ g.l}^{-1}$.

8.2.1 SUŠINA

Tabuľka 3 Sušina pred pokusom

m_{1a}	49.95451	g		m_{1b}	46.8247	g
m_{2a}	99.5912	g		m_{2b}	94.6939	g
m_{3a}	50.0769	g		m_{3b}	46.9402	g
V_a	50	ml		V_b	50	ml
SUŠINA	0.25	%		SUŠINA	0.24	%

8.2.2 NL – NEROZPUSTNÉ LÁTKY

Tabuľka 4 Nerozpustné látky pred pokusom

m_{1a}	0.0742	g		m_{1b}	0.0693	g
m_{2a}	0.0859	g		m_{2b}	0.0823	g
V_a	25	ml		V_b	25	ml
NL₁	0.468	g/l		NL₂	0.52	g/l

8.3 SULFAMETOXAZOL

Pri porovnaní výsledkov po 19 dňoch pri skúšanej látke sulfametoxazol sa hodnoty N-NO₃ znížili vo všetkých 4 fľašiach cca o 10 mg.l⁻¹. Počas týchto 19 dňoch bolo nutné pridávať do fliaš roztok KNO₃. Výsledné čísla N – NO₂ sa zvýšili na hodnoty 0,2-0,26 mg.l⁻¹. Hodnota pH sa znížila pri všetkých fľašiach na hodnoty 8,11 - 8,31. Hodnoty kyslíka O₂ a ORP sa zvýšili. Teplota sa pohybovala medzi 20,9 - 22 °C. Koncentrácia sulfametoxazolu sa v oboch fľašiach znížila na hodnoty 59,2 a 63,3 μg.l⁻¹. Denitrifikačná rýchlosť bola ovplyvnená ako v predchádzajúcich prípadoch mikropolutantmi a pohybovala sa v rozmedzí 3,63 mg.l⁻¹.d⁻¹ až 5,36 mg.l⁻¹.d⁻¹. Vo vzorkách SMX1 a SMX2 došlo po 19 dňoch k zníženiu koncentrácie sulfametoxazolu o 30,1 % (SMX1) respektíve o 25,88 % (SMX2).

Tabuľka 5 Sulfametoxazol

		kontrola 1 (bez SMX)		kontrola 2 (bez SMX)		SMX1		SMX2	
deň testu		0	19	0	19	0	19	0	19
T	°C	21	20.9	21	20.9	21	20.6	21	22.1
pH	-	8.81	8.12	8.81	8.31	8.85	8.11	8.84	8.24
O₂	mg.l ⁻¹	0.36	4.64	0.25	4.86	0.16	4.06	0.14	0.31
K	μS.cm ⁻¹	2462	2735	2471	2759	2458	2709	2457	2737
ORP	mV	-87.9	46.4	-72	39.5	-66	47.9	-66	-18.9
N-NO₂	mg.l ⁻¹	0.134	0.259	0.134	0.2	0.134	0.2	0.134	0.263
N-NO₃	mg.l ⁻¹	81.95	73.6	81.95	71.4	81.95	74.1	81.95	68.1
CHSK_{Cr}	mg.l ⁻¹	560	1220	560	440	560	530	560	460
c(SMX.)	μg.l ⁻¹	-	-	-	-	84,7	59,2	85,4	63,3
r_D	mg.l ⁻¹ .d ⁻¹	-	3,92	-	4,65	-	3,63	-	5,36

Pokus bol ukončený po 19-tich dňoch, pretože sa začala zvyšovať koncentrácia kyslíka a nebolo možné ďalej udržiavať anoxické podmienky.

8.3.1 SUŠINA

Jedným zo základných postupov pri stanovení množstva a kvality zlúčenín v biologickom materiáli je určenie sušiny. Postupuje sa tak, že odvážený materiál vysušíme (teplom, alebo lepšie mrazovou sublimáciou, ak chceme zachovať termolabilné organické látky pre ďalšiu analýzu) a potom opäť zväžíme. Rozdiel hmotnosti pred a po vysušení udáva približný obsah

vody. Hmotnosť po vysušení delená pôvodnou hmotnosťou udáva percentuálny obsah tzv. sušiny. [35]

Tabuľka 6 Sušina pred pokusom

m_{1a}	49.9444	g		m_{1b}	45.3404	g
m_{2a}	99.3775	g		m_{2b}	94.9725	g
m_{3a}	50.0875	g		m_{3b}	45.4855	g
V_a	50	ml		V_b	50	ml
SUŠINA	0.29	%		SUŠINA	0.29	%

Tabuľka 7 Sušina po ukončení pokusov

Vzorka č. 1						
m_{1a}	66.9804	g		m_{1b}	72.6494	g
m_{2a}	106.9122	g		m_{2b}	112.6131	g
m_{3a}	67.1089	g		m_{3b}	72.7905	g
V_a	40	ml		V_b	40	ml
SUŠINA	0.32	%		SUŠINA	0.35	%
Vzorka č. 2						
m_{1a}	74.548	g		m_{1b}	78.6165	g
m_{2a}	114.5929	g		m_{2b}	118.6131	g
m_{3a}	74.6851	g		m_{3b}	78.7438	g
V_a	40	ml		V_b	40	ml
SUŠINA	0.34	%		SUŠINA	0.32	%
Vzorka č. 3						
m_{1a}	75.1314	g		m_{1b}	71.8072	g
m_{2a}	115.089	g		m_{2b}	111.814	g
m_{3a}	75.2582	g		m_{3b}	71.9305	g
V_a	40	ml		V_b	40	ml
SUŠINA	0.32	%		SUŠINA	0.31	%
Vzorka č. 4						
m_{1a}	67.6469	g		m_{1b}	70.4702	g
m_{2a}	107.6972	g		m_{2b}	110.4975	g
m_{3a}	67.7829	g		m_{3b}	70.5988	g
V_a	40	ml		V_b	40	ml
SUŠINA	0.34	%		SUŠINA	0.32	%

Ak si porovnáваме hodnoty sušiny po dobu 19 dní, čísla poukazujú na nárast biomasy. Môže to byť spôsobené denitrifikačnými podmienkami, pri ktorých je nárast pomalší ako pri nitrifikačných podmienkach.

8.3.2 NL – NEROZPUSTNÉ LÁTKY



Obrázok 9 Filtre so zachytenými nerozpustnými látkami

Na zmeranie NL – nerozpustných látok bola použitá výveva. Pomocou podtlaku sa na filtri zachytili nerozpustné látky. Na fotografii (Obr. 10 Mechanizmus filtrovania nerozpustných látok) je vidno mechanizmus filtrovania. Nerozpustné látky boli stanovené vážením filtra pred a po odfiltrovaní 25 ml vzorky a následným výpočtom. Na začiatku sme mali k dispozícii iba jednu vzorku v podstate aktivovaný kal. Na konci sme mali 4 vzorky zo 4 fliaš z BATCH testov. Z každej vzorky sme spravili dve merania (Obr. 9 Filtre so zachytenými nerozpustnými látkami).



Obrázok 10 Mechanizmus filtrovania nerozpustných látok

Tabuľka 8 Nerozpustné látky pred začiatkom pokusu

m_{1a}	0.0691	g		m_{1b}	0.0706	g
m_{2a}	0.0816	g		m_{2b}	0.0839	g
V_a	25	ml		V_b	25	ml
NL₁	0.5	g/l		NL₂	0.53	g/l

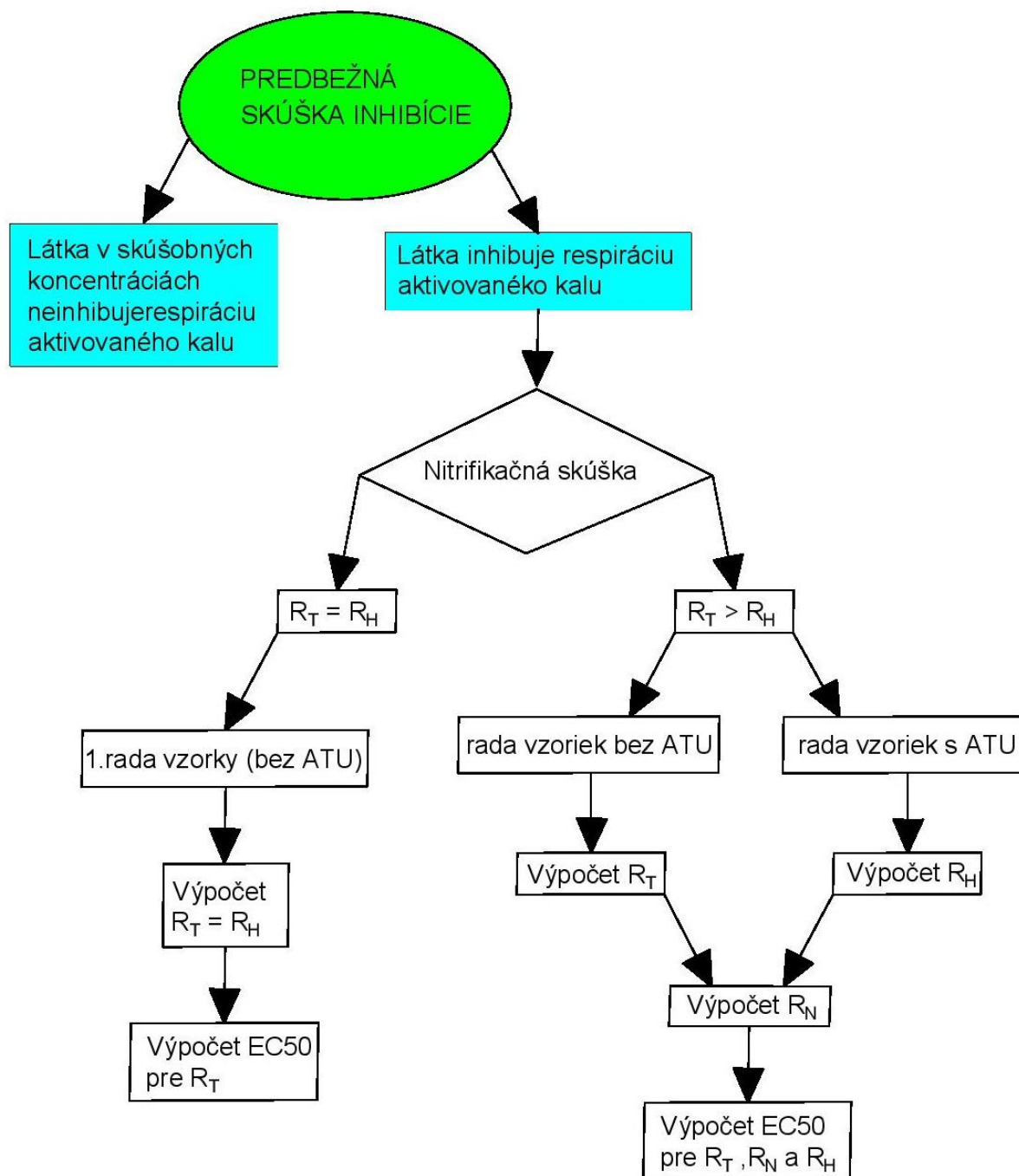
Tabuľka 9 Nerozpustné látky po ukončení pokusu

Vzorka č. 1						
m_{1a}	0.0636	g		m_{1b}	0.0652	g
m_{2a}	0.0742	g		m_{2b}	0.0758	g
V_a	25	ml		V_b	25	ml
NL₁	0.424	g/l		NL₂	0.424	g/l
Vzorka č. 2						
m_{1a}	0.064	g		m_{1b}	0.0622	g
m_{2a}	0.0746	g		m_{2b}	0.0731	g
V_a	25	ml		V_b	25	ml
NL₁	0.424	g/l		NL₂	0.436	g/l
Vzorka č. 3						
m_{1a}	0.0645	g		m_{1b}	0.0618	g
m_{2a}	0.0751	g		m_{2b}	0.0729	g
V_a	25	ml		V_b	25	ml
NL₁	0.424	g/l		NL₂	0.444	g/l
Vzorka č. 4						
m_{1a}	0.0666	g		m_{1b}	0.0686	g
m_{2a}	0.0774	g		m_{2b}	0.0807	g
V_a	25	ml		V_b	25	ml
NL₁	0.432	g/l		NL₂	0.484	g/l

Podľa vyhodnotenia nerozpustných látok môžeme vidieť pokles. V kvapalnej časti vzorky sa môžu nachádzať soli, ktoré sa na filtri nezachytávajú, prejdú cez filter a nachádzajú sa v sušine. A to môže poukazovať na výsledné čísla sušiny.

9. TEST INHIBÍCIE RESPIRÁCIE

Testy inhibície respirácie sa nazývajú taktiež akútne testy. Skúška inhibície aktivovaného kalu bola uskutočnená podľa normy ČSN EN ISO 8192 (Skúška inhibície spotreby kyslíka aktivovaným kalom pri oxidácii uhlíkových látok a amoniakálneho dusíka). Pri meraní bolo potrebné magnetické miešadlo Dominique Dutscher a prenosné sondy HACH – Lange HQ40.



Obrázok 11 Postup akútnych testov

9.1 ČINIDLÁ A POMÔCKY

1. Aktivovaný kal (AK)

a. Činidlá a pomôcky

b. Pitná voda zbavená chlóru

Všeobecne ide o nitrifikáciu aktivovaného kalu odobraného na odtoku z aktivačnej nádrže (nízka koncentrácia substrátu) o sušine (tj. NL_{105}) 3 g.l^{-1} . Hodnota sušiny sa odčíta z on-line čidiel umiestnených priamo v nádrži alebo sa stanoví v laboratóriu (viz nerozpustné látky). Sušina sa upraví pridaním pitnej vody zbavenej chlóru na hodnotu 3 g.l^{-1} . AK sa trvalo prevzdušňuje za laboratórnej teploty a použije sa do 24 hodín po odobraní. Ak nie je trvalo prevzdušňovaná, tak sa AK 1) trvalo prevzdušňuje za laboratórnej teploty a živí sa umelou splaškovou vodou v dávkach $\leq 50 \text{ ml}$ na 1 l a deň (nesmie sa tým znížiť jeho aktivita a schopnosť nitrifikácie) alebo 2) uchováva bez prídavku živín po dobu max. 4 dni pri teplote 4°C .

2. Umelá splašková voda

11 g mäsového extraktu, 16 g peptonu, 3 g močoviny, $0,4 \text{ g}$ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0,2 \text{ g}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $2,8 \text{ g}$ K_2HPO_4 sa rozpustí v destilovanej vode a doplní sa do 1 l (vo vode sa vytvorí zrazenina). pH vody sa upraví prídavkom NaOH alebo HCl na hodnotu medzi 7-8. Vodu je možné uchovávať max. 1 týždeň v temne pri teplote 0 až 4°C .

3. Inhibitor nitrifikácie – N – allythiomočovina (ATU)

$2,5 \text{ g}$ ATU sa rozpustí v destilovanej vode a doplní sa do 1 l . Roztok je stály 14 dní.

4. Odpeňovacie činidlo bez silikónu

Obtiažnosť môže vzniknúť, pokiaľ pri inkubácii dochádza k peneniu v takom rozsahu, že pena a pevné látky kalu na nej nesené sú vytlačované zo skúšobných nádob. Občas môže penenie jednoducho vzniknúť za prítomnosti syntetickej odpadovej vody, ale penenie sa má predpokladať, pokiaľ skúšobná látka je povrchovo aktívna látka alebo pokiaľ obsahuje túto látku. Pokiaľ dochádza k peneniu, pridá sa odpeňovacie činidlo bez silikónu. Určí sa množstvo (obvykle niekoľko kvapiek z Pasteurovej pipety) potrebné pre zmenšenie penenia pri najvyššej koncentrácii skúšobnej látky a potom sa všetky prevzdušňované skúšobné nádoby (vrátane nádob, kde pena nie je prítomná, napríklad nádob pre slepé stanovenie) upraví rovnakým spôsobom.

5. Karlsruhe flaše

6. Kyslíková sonda s možnosťou záznamu



Obrázok 12 Prevedenie inhibičného testu

9.2 PRACOVNÝ POSTUP

K meraniu sa postupne prichystajú skúšobné zmesi s rôznym zložením. K ich príprave sa používajú nasledujúce komponenty (v závislosti na účele):

1. AK so sušinou 3g.l^{-1} – v dávke 250 ml pre 500 ml skúšanej zmesi (táto dávka poskytuje konečnú hodnotu sušiny $1,5\text{g.l}^{-1}$)
2. destilovaná voda – množstvo v ml sa volí tak, aby sa skúšobná zmes doplnila na požadovaný objem
3. umelá splašková voda – v dávke 16 ml pre 500 ml skúšobnej zmesi
4. roztok skúšobnej látky
5. odpeňovacie činidlo, ak je potrebné
6. roztok ATU - v dávke 2,32 ml k 500 ml skúšobnej zmesi

Zmes sa dôkladne premieša a pH sa upraví pridaním roztoku NaOH alebo HCl na hodnotu 7 – 8. Teplota zmesi by mala byť v rozpätí $22 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Slepé stanovenie (S): Služi ku stanoveniu rýchlosti spotreby bez prítomnosti skúšanej látky.

Skúšobné zmesi so skúšobnou látkou(L): Predbežnou skúškou sa odhadne rozsah vlastnej skúšky. Používajú sa minimálne 3 koncentrácie skúšobnej látky v logaritmickej rade, napr. 1, 10, 100 mg.l^{-1} . Pre každú vzorku sa stanoví inhibícia respirácie. Pre vlastnú skúšku sa používa min. 5 koncentrácií skúšobných látok v logaritmickej rade (ideálne koncentrácie odpovedajú EC50 a 2 koncentrácie nad a pod touto koncentráciou).

Skúšobná zmes s prídavkom ATU: Slúži k určeniu podielu rýchlostí spotreby kyslíka heterotrofnej oxidácie (R_H) a nitrifikácie (R_N) a na celkovej rýchlosti spotreby kyslíka (R_T) v prípade nitrifikujúceho AK. Pripraví sa slepé stanovenie s prídavkom ATU a pokiaľ je rýchlosť spotreby kyslíka významne nižšia oproti slepému stanoveniu bez ATU ($R_N > 5\%R_T$), pripraví sa skúšobná zmes s prídavkom ATU pre všetky koncentrácie skúšanej látky. Ak je $R_N < 5\% R_T$, predpokladá sa, že $R_T = R_H$ a k nitrifikácii nedochádza.

Abiotická kontrola (A): Za zriedkavo vyskytujúcich sa okolností môže skúšaná látka so silne redukčnými vlastnosťami spôsobiť merateľnú abiotickú, tj. bez prítomnosti AK, spotrebu kyslíku (R_A). K ich určeniu slúži abiotická kontrola, ktorá sa prevedie s najvyššou koncentráciou skúšobnej látky a pokiaľ je zaznamenaná významná spotreba kyslíka, prevedie sa následne pre každú koncentráciu skúšanej látky. Ak je $R_A = 0$, k abiotickej spotrebe kyslíka nedochádza.

V nasledujúcej tabuľke je uvedený príklad zloženia skúšobných zmesí.

Tabuľka 10 Zloženie zmesi

Komponent	Skúšobná zmes			
	S	L	ATU	A
AK o $NL=3g.l^{-1}(ml)$	250	250	250	0
Destilovaná voda (ml)	234	234 - x	234 - x	484 - x
Umelá splašková voda (ml)	16	16	16	16
Skúšaná látka (ml)	0	x	x	x
Celkový objem zmesi bez odpeňovacieho činidla a ATU (ml)	500	500	500	500
Odpeňovacie činidlo (ak je treba)	Niekoľko kvapiek z Pasteurovej pipety			
ATU (ml)	0	0	2,32	0
Úprava pH zmesi na 7 -8				

Inkubácia:

Každá skúšobná zmes sa inhibuje po dobu 30 min (pre málo rozpustné látky môže byť potrebná dlhšia doba). Počas inkubácie sa zmes mieša a prevzdušňuje, pričom sa pozoruje, aby nedošlo presýteniu kyslíkom. Inkubácia slúži k takmer úplnému nasýteniu zmesi kyslíkom a k ustáleniu toxického účinku skúšanej látky.

Meranie koncentrácie kyslíka: Po 30 min. inkubácie sa zmes preleje do Karlsruhe fliaš (alebo BSK fláše s nadstavcom) a ihneď sa kyslíkovou sondou zmeria úbytok kyslíka v čase. V priebehu merania je nutné pokračovať v miešaní zmesi. Meranie sa uskutočňuje kontinuálne tak dlho, pokiaľ koncentrácia O_2 neklesne pod $1 mg.l^{-1}$, alebo 15 až 30 min. Koncentráciu kyslíka meriame na prístroji Hach HQ440d multi s dvoma sondami.

9.3 VÝPOČET

Rýchlosť spotreby kyslíka (respiračná rýchlosť) R v $\text{mg.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$

$$R = \left[\frac{c_{mz} - c_{mk}}{\Delta t} \right] * 60$$

c_{mz} – hmotnostná koncentrácia O_2 v mg.l^{-1} na začiatku

c_{mk} – hmotnostná koncentrácia O_2 v mg.l^{-1} na konci

Δt – časový interval v min medzi týmito meraniami

$$R_N = R_T - R_H$$

Špecifická rýchlosť spotreby kyslíka (špecifická respiračná rýchlosť) R_s v $\text{mg.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$

Špecifická respiračná rýchlosť je respiračná rýchlosť vzťahujúca sa ku koncentrácii NL_{105} v AK.

$$R_s = \frac{R}{NL_{105}}$$

NL_{105} - sú nerozpustné látky v g.l^{-1} v skúmanej zmesy.

Inhibícia respirácie I v %

Inhibícia vzťahujúca sa k celkovej, heterotrofnej a nitrifikačnej respirácii sa v prípade nulovej spotreby kyslíka abiotickými procesmi vypočíta pre každú koncentráciu skúšanej látky podľa nižšie uvedeného vzorca.

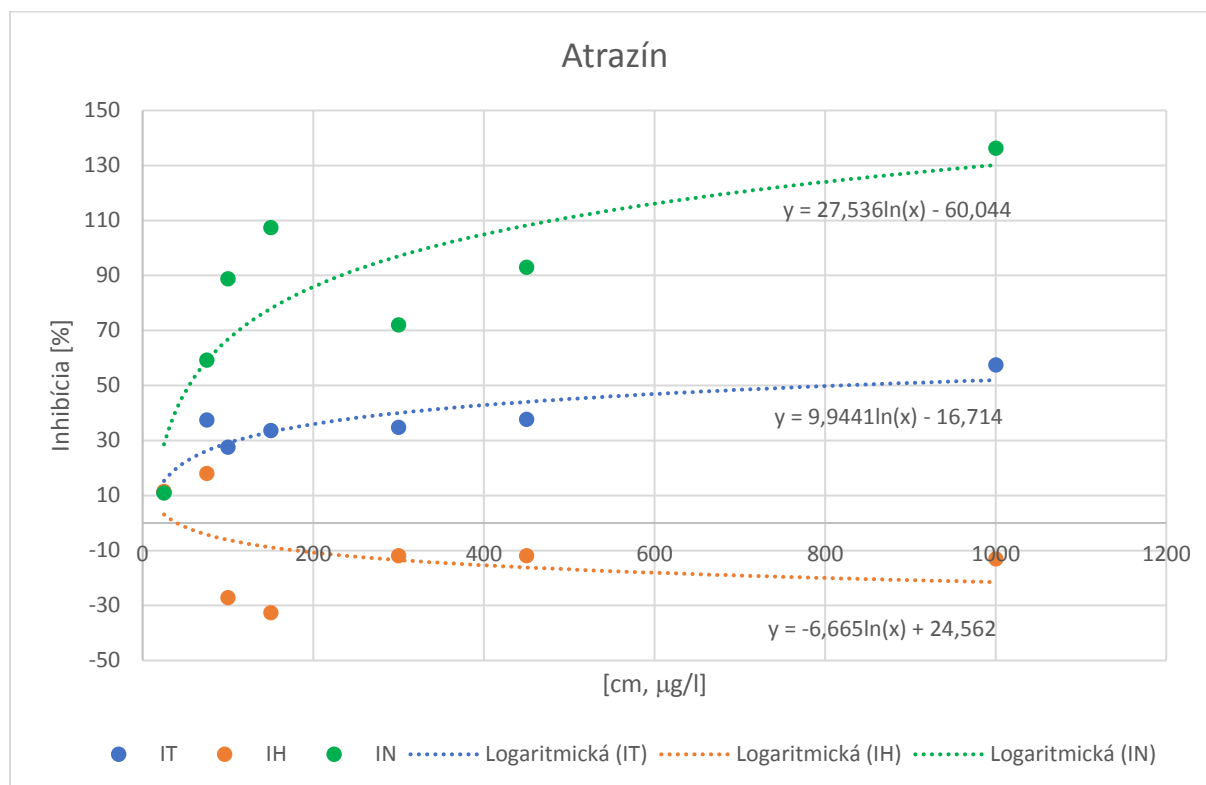
$$I = \frac{R(\text{slep}) - R(\text{vzorka})}{R(\text{slep})} * 100$$

EC50

Hodnota EC50 sa zisťuje probitovou metódou. Inhibícia sa prevedie na probity a zostroja sa grafy v závislosti probitových hodnôt na logaritme koncentrácií skúšanej látky. Hodnota EC50 (medián efektívnej koncentrácie) sa určí lineárnou interpoláciou.

10. VYHODNOTENIE INHIBIČNÉHO TESTU

10.1 ATRAZÍN



Obrázok 13 Inhibičné krivky atrazínu

Podľa výsledných hodnôt vieme skonštatovať, že inhibícia nitrifikačnej respirácie nenarastá priamo úmerne s navyšujúcou sa koncentráciou atrazínu. Medzi 75 a 100 µg/l atrazínu dochádza pri inhibícii heterotrofnej respirácie ku zlomu na záporné hodnoty. Inhibícia celkovej respirácie narastá priamo úmerne ku zvyšujúcej sa hodnote pridávanej látky atrazínu.

Tabuľka 11 Akútny test atrazínu

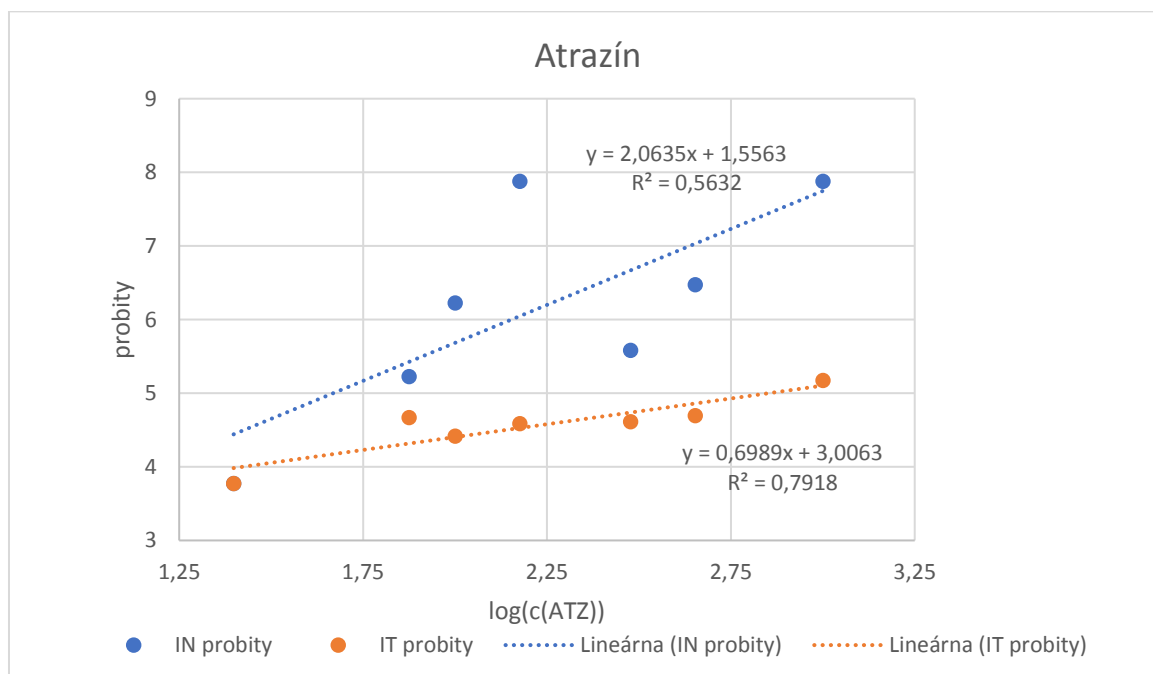
	C_m	I_T	I_H	I_N
ml	µg/l	%	%	%
2.5	25	11	11	11
7.5	75	37	18	59
10	100	28	-27	89
15	150	34	-33	107
30	300	35	-12	72
45	450	38	-12	93
100	1000	57	-13	136

Tieto testy potvrdili merania v batch testoch, že prídavok atrazínu neovplyvňuje heterotrofnú respiráciu aktivovaného kalu, čiže nedochádza k inhibícii denitrifikácie baktérií ani pri veľmi vysokých dávkach až 1 mg.l⁻¹. Najcitlivejšie, ako sa dalo očakávať, reagovali nitrifikačné

baktérie, pre ktoré bola vypočítaná aj hodnota $EC_{50} = 67 \mu\text{g.l}^{-1}$. K podobným výsledkom došli Laursen a Carlott (1999), ktorí zistili, že atrazín inhibuje proces nitrifikácie vo vodných sedimentoch pri koncentráciách 50 a $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ [38]. Títo autori tiež tvrdili, že aj denitrifikácia bola inhibovaná pri $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ atrazínu, čo nezodpovedá našim výsledkom, kedy práve od $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ atrazínu vyššie k inhibícii už nedochádzalo. [34]

Tabuľka 12 Probity atrazínu pre nitrifikáciu a celkovú respiráciu

Koncentrácia testovanej látky				Koncentrácia testovanej látky			
$\mu\text{g/l}$	log c	Inhibícia %	Probity	$\mu\text{g/l}$	log c	Inhibícia %	Probity
Kontrola (0)	-	-	-	Kontrola (0)	-	-	-
25	1,4	11	3,773	25	1,4	11	3.773
75	1,9	59	5,228	75	1,9	37	4.668
100	2,0	89	6,227	100	2,0	28	4.417
150	2,2	107	7,878	150	2,2	34	4.588
300	2,5	72	5,583	300	2,5	35	4.615
450	2,7	93	6,476	450	2,7	38	4.695
1000	3,0	136	7,878	1000	3,0	57	5.176

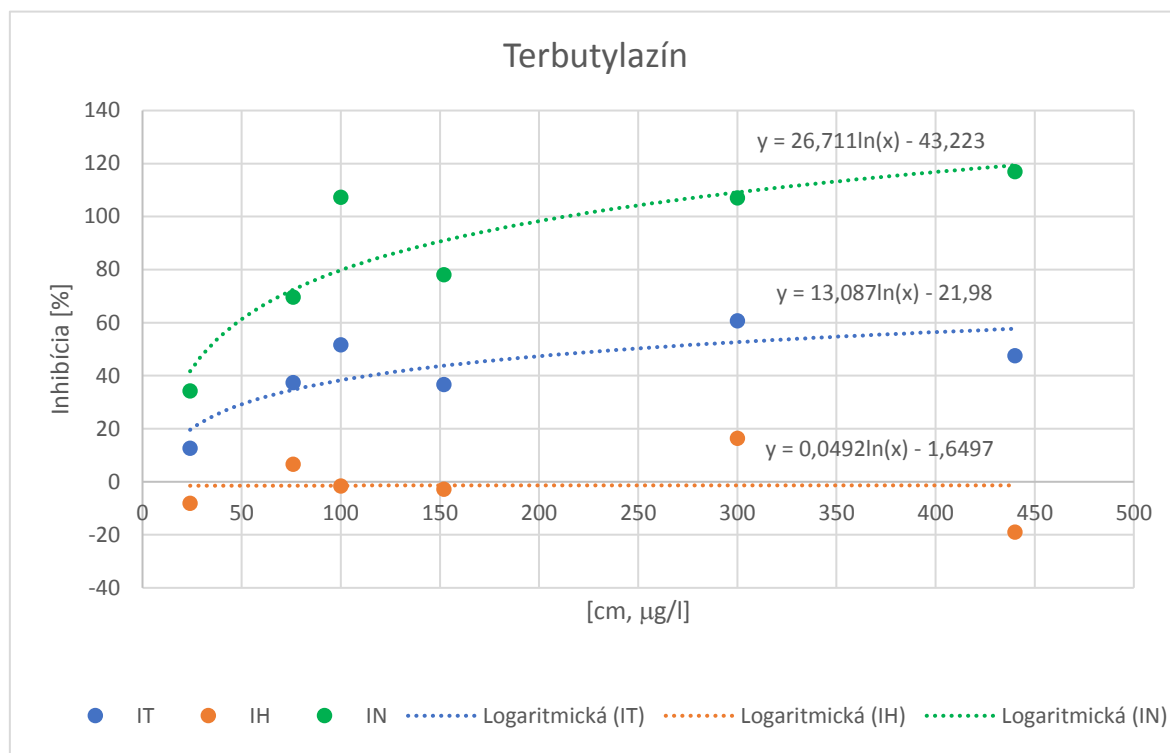


Obrázok 14 Závislosť logaritmu koncentrácie ku probitom

Tabuľka 13 EC50 pre atrazín pri nitrifikácii a celkovej respirácii

	Nitrifikácia	Celková respirácia
x =	1.669	2.853
10^x	46.7	712
EC50 (µg/l)	46.7	712

10.2 TERBUTYLAZÍN



Obrázok 15 Inhibičné krivky terbutylazínu

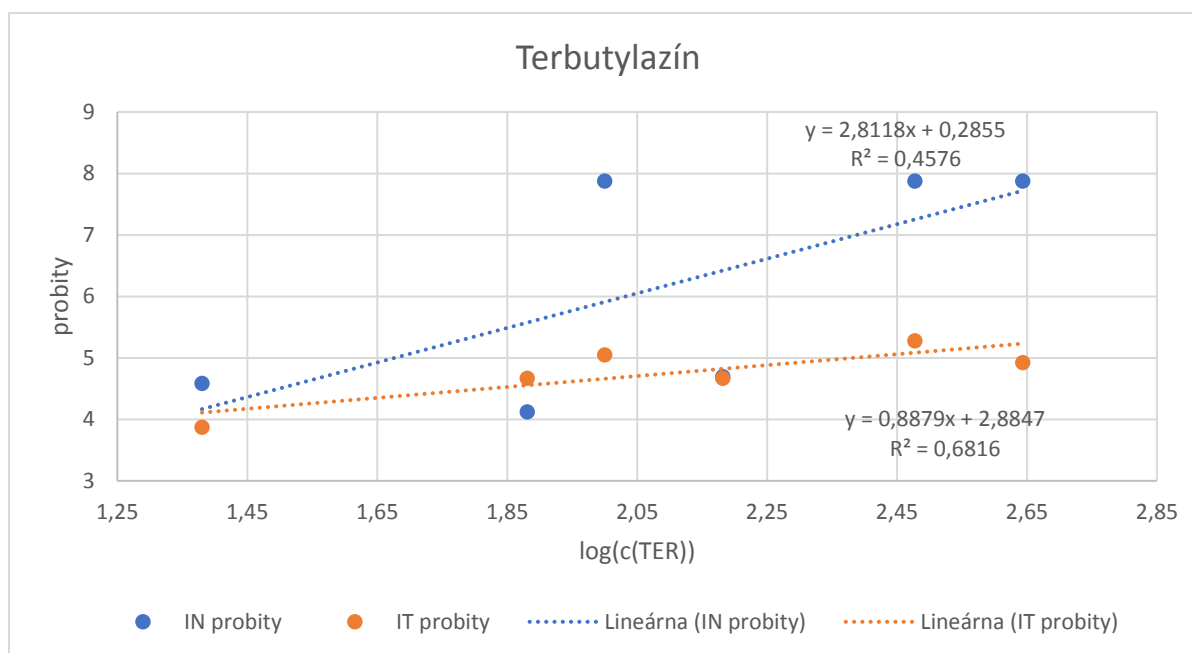
Po vyhodnotení výslednej tabuľky je vidno, že inhibícia celkovej respirácie narastá spolu s pribúdajúcim sa množstvom pridávaného terbutylazínu. Interval inhibície heterotrofnej respirácie sa pohybuje nepravidelne medzi 16 až -19 %. Najvyššia hodnota inhibície nitrifikačnej respirácie je 117 %, čo prináleží hodnote 110 ml pridávaného terbutylazínu. Hodnoty I_N sa zvyšujú zároveň s pribúdajúcou pridávanou látkou až na hodnotu 107 %, ktorá je pri koncentrácií 100 µg/l terbutylazínu.

Tabuľka 14 Akútny test terbutylazínu

	C_m	I_T	I_H	I_N
ml	µg/l	%	%	%
6	24	13	-8	34
19	76	37	7	70
25	100	52	-2	107
38	152	37	-3	78
75	300	61	16	107
110	440	47	-19	117

Tabuľka 15 Probity terbutylazínu pre nitrifikáciu a celkovú respiráciu

Koncentrácia testovanej látky				Koncentrácia testovanej látky			
μg/l	log c	Inhibícia %	Probity	μg/l	log c	Inhibícia %	Probity
Kontrola (0)	-	-	-	Kontrola (0)	-	-	-
24	1,4	34	4.588	24	1,4	13	3.874
76	1,9	70	4.122	76	1,9	37	4.668
100	2,0	107	7.878	100	2,0	52	5.05
152	2,2	78	4.695	152	2,2	37	4.668
300	2,5	107	7.878	300	2,5	61	5.278
440	2,6	117	7.878	440	2,6	47	4.925

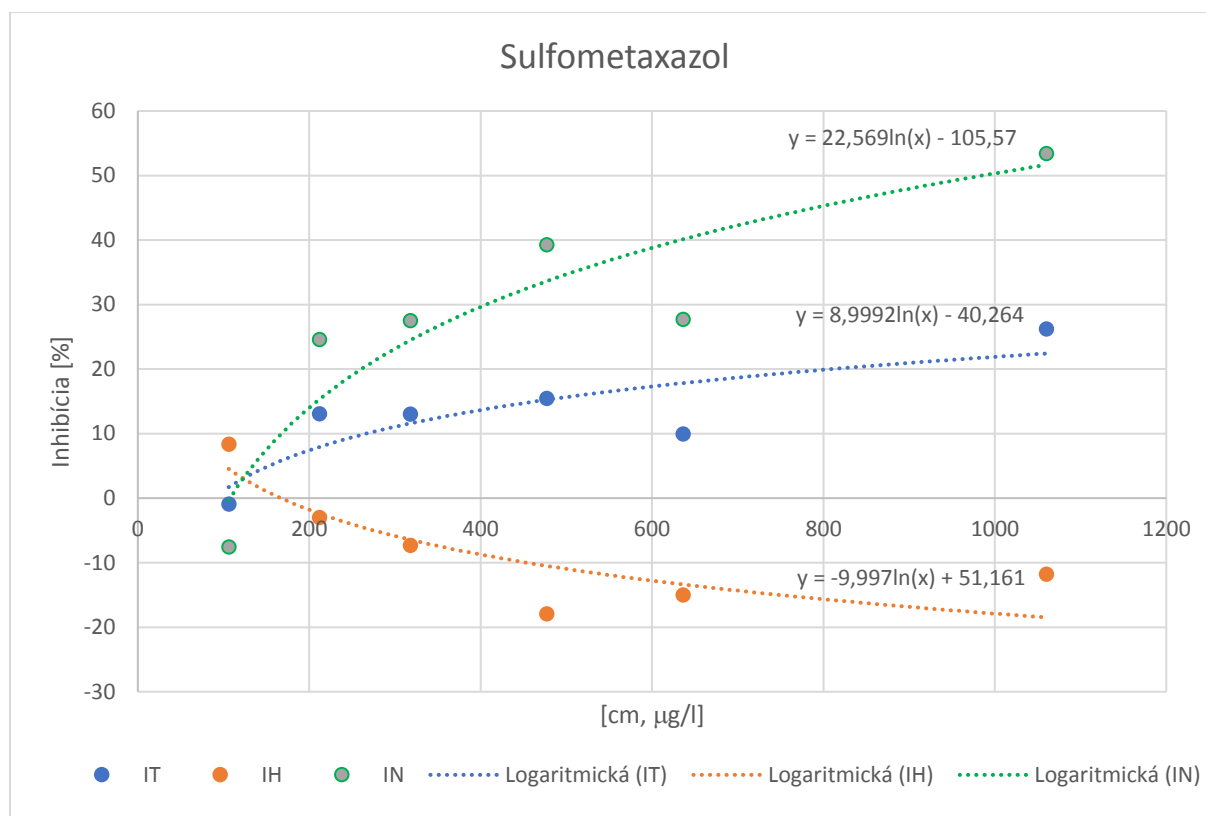


Obrázok 16 Závislosť logaritmu koncentrácie ku probitom

Tabuľka 16 EC50 pre terbutylazín pri nitrifikácii a celkovej respirácii

	Nitrifikácia	Celková respirácia
x =	1.677	2.382
10^x	47.5	241
EC50 (mg/l)	47.5	241

10.3 SULFAMETOXAZOL



Obrázok 17 Inhibičné krivky sulfametoxazolu

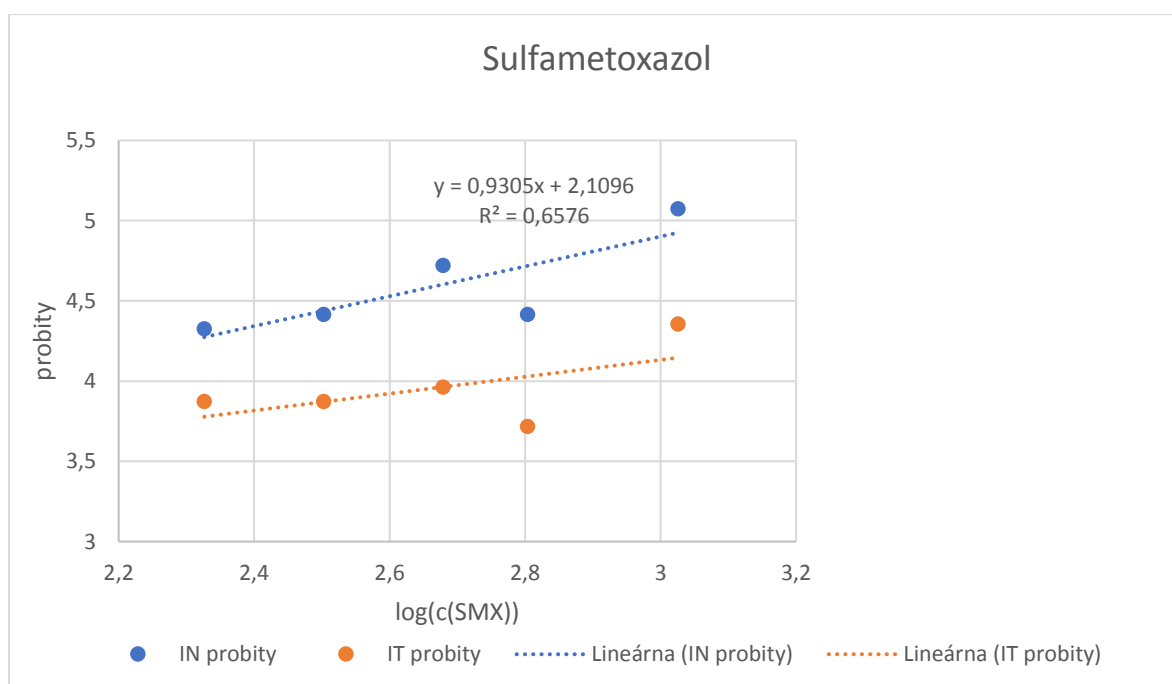
Po zhrnutí výslednej tabuľky môžeme zhodnotiť, že inhibícia celkovej respirácie narastá spolu s pribúdajúcim množstvom pridávaného sulfametoxazolu až na hodnotu 10 %, ktorá je pridaním 120 µl SMX. Hodnoty I_N sa zvyšujú zároveň s pribúdajúcou pridávanou látkou až na hodnotu 28 %, ktorá je pri koncentracii 636 µg/l SMX. Najvyššia hodnota inhibície nitrifikačnej respirácie je 53 %, čo prináleží hodnote koncentrácie 1060 µg/l sulfametoxazolu. Interval inhibície heterotrofnej respirácie sa pohybuje nepravidelne medzi 8 až -18 %.

Tabuľka 17 Akútny test sulfametoxazolu

	C_m	I_T	I_H	I_N
µl	µg/l	%	%	%
20	106	-1	8	-8
40	212	13	-3	25
60	318	13	-7	28
90	477	15	-18	39
120	636	10	-15	28
200	1060	26	-12	53

Tabuľka 18 Probity sulfametoxazolu pre nitrifikáciu a celkovú respiráciu

Koncentrácia testovanej látky				Koncentrácia testovanej látky			
μg/l	log c	Inhibícia %	Probity	μg/l	log c	Inhibícia %	Probity
Kontrola (0)	-	-	-	Kontrola (0)	-	-	-
106	2.025306	-8	-	106	2.025306	-1	-
212	2.326336	25	4.326	212	2.326336	13	3.874
318	2.502427	28	4.417	318	2.502427	13	3.874
477	2.678518	39	4.722	477	2.678518	15	3.964
636	2.803457	28	4.417	636	2.803457	10	3.718
1060	3.025306	53	5.075	1060	3.025306	26	4.357



Obrázok 18 Závislosť logaritmu koncentrácie ku probitom

Tabuľka 19 EC50 pre sulfametoxazol pri nitrifikácii a celkovej respirácii

	Nitrifikácia	Celková respirácia
x =	3.106	-
10^x	1277	-
EC50 (μg/l)	1277	-

Hodnotu EC 50 nie je možné spočítať vzhľadom ku skutočnosti, že ani jedna hodnota inhibície celkovej respirácie nepresiahla 50 %.

ZÁVER

Cieľom práce je zistiť pomocou batch testov, či vybrané mikropolutanty z rady pesticídov a liečiv majú vplyv na denitrifikačnú rýchlosť. Zároveň, či sa tieto látky degradujú. Zhodnotenie inhibície a vyhodnotenie rozkladu emergentných mikropolutantov.

Diplomová práca je rozdelená na teoretickú časť a praktickú časť v laboratóriu. V praktickej časti je meraná konduktivita, teplota, pH, rozpustený O₂, ORP pomocou multiparametrickej sondy. Pre stanovenie CHSK_{Cr} je použitý mineralizačný termostat. Absorbným spektrofotometrom bude stanovenie foriem dusíka. Batch testy prebiehali na Ústave chémie VUT FAST.

Koncentrácie atrazínu 100 µg.l⁻¹ neovplyvňuje denitrifikačná rýchlosť aktivovaného kalu, čo potvrdzuje aj test inhibície respirácie kyslíka aktivovaným kalom. Rozdiel ORP môže byť spôsobený rozdielnymi koncentraciami kyslíka na konci pokusu. Došlo k odbúraniu atrazínu za 28 dní počas denitrifikácie o 12 % respektíve 30 %. Biodegradácia atrazínu za denitrifikačných podmienok je pomalšia a menej účinná, je menej ovplyvnená inhibíciou pri vyšších koncentráciách ako aeróbných. [34]

Koncentrácia terbutylazínu sa v oboch fľašiach znížila zo 100 na hodnoty 85,7 a 88,6 µg.l⁻¹. Vo vzorkách TER1 a TER2 došlo po 30 dňoch k zníženiu koncentrácie terbutylazínu o 5,9 % (TER1) respektíve o 11,4 % (TER2).

Pri odstraňovaní SMX sme dosiahli lepšie výsledky ako výskum, ktorý sa zaoberal síce inou metódou odstránenia, ale podobnými podmienkami ako napríklad neutrálnym pH. Odstránenie antibiotík sulfametoxazolu (SMX) pomocou elementárneho železa (ZVI) bola skúmaná v rozmedzí pH od 3,0 do 11,0 za oxických a anoxických podmienok. Efektivita odstraňovania SMX sa znížila zo 100 na 32 % so zvyšujúcim sa pH v kyslých roztokoch (3-5). V neutrálnych roztokoch a mierne alkalických roztokoch (6-10) sa zvýšila efektivita na 88 %. Pod anoxickými podmienkami, odstránenie SMX bolo dokončené počas 300 minút v kyslom roztoku a po 300 minútach v neutrálnych a mierne alkalických roztokoch zostalo menej ako 70 %. [38]

Koncentrácia sulfametoxazolu sa v oboch fľašiach znížila na hodnoty 59,2 a 63,3 µg.l⁻¹. Vo vzorkách SMX1 a SMX2 došlo po 19 dňoch k zníženiu koncentrácie sulfametoxazolu o 30,1 % (SMX1) respektíve o 25,88 % (SMX2).

Rozdiely medzi semichronickými testami (BATCH) a akútnymi testami môžu byť spôsobené adaptačnými podmienkami. V prípade BATCH testov sa dĺžka testov pohybuje medzi 19 až 30 dňami. Akútne testy prebiehali v priebehu 1 dňa.

Pri meraní nám vzniklo viacero problémov, ktoré nás nútili ukončiť merania neplánovane alebo predčasne. Ak sme boli prinútení ukončiť pokus predčasne, vždy sme zvažili nutnosť opakovania testu tak, aby výsledky boli reprezentatívne. Jedným z problémov predčasného ukončenia bol výpadok elektrického prúdu, vzhľadom na preseknutie káblov na Žižkovej ulici v Brne. Ďalšou komplikáciou v meraní bolo znížené množstvo dusičnanov vo fľašiach, a tým

pádom bolo nutné doplniť požadované množstvo podľa výpočtu. Pri posledných dňoch merania sa nám pokazilo aj magnetické miešadlo, ktoré následne šlo na reklamáciu.

Bolo by vhodné sa výskumu emergentných mikropolutantov venovať viac a snažiť sa nájsť spôsob odstránenia mikropolutantov na čistiarni odpadových vôd úplne.

U všetkých troch sledovaných látok testy inhibície respirácie aktivovaného kalu potvrdili, že ich prítomnosť neovplyvňuje heterotrofná respirácia aktivovaného kalu, a vtedy nedochádza k inhibícii denitrifikačných baktérií ani pri veľmi vysokých koncentráciách až $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$ (viz Obr. 13, 15 a 17). Nitrifikujúce baktérie reagovali na prítomnosť skúmaných látok najcitlivejšie, a podľa výsledkov testu v tomto poradí: : atrazín, terbutylazín a sulfametoxazol. Pretože prvé dve látky sú veľmi podobné a patria do skupiny triazinových pesticídov, vyšli aj veľmi nízke a veľmi podobné EC_{50} (atrazín – $46,7 \mu\text{g.l}^{-1}$, terbutylazín – $47,5 \mu\text{g.l}^{-1}$). To potvrdzuje aj výsledky celkovej respirácie. Tu sa EC_{50} atrazínu ($712 \mu\text{g.l}^{-1}$) a terbutylazínu ($241 \mu\text{g.l}^{-1}$) síce značne líšia, ale to je spôsobené rozdielnym ovplyvnením heterotrofnej respirácie. Pre sulfametoxazol ani nebolo možné EC_{50} celkovej respirácie spočítať, pretože žiadna z meraných koncentrácií nedosiahla inhibíciu 50 %.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] TRAPIDO, M., I. EPOLD, J. BOLOBAJEV a N. DULOVA. Emerging micropollutants in water/wastewater: growing demand on removal technologies. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014, 21(21), 12217-12222. DOI: 10.1007/s11356-014-3020-7. ISSN 0944-1344.
- [2] ČSN EN ISO 8192. *Jakost vod - Zkouška inhibice spotřeby kyslíku aktivovaným kalom při oxidaci uhlikatých látek a amoniakálního dusíku*. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- [3] ČSN 75 0161. *Vodní hospodářství – Terminologie v inženýrství odpadních vod*. Praha: Český normalizační institut, 2008.
- [4] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4th ed. Praha: VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [5] ČSN EN 1085. *Čištění odpadních vod – Slovník*. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- [6] Rezidua pesticidů v povrchových vodách - legislativa, rizika, aktuální stav - Články - Agromanuál.cz. Profesionální informace pro agronomy - Agromanual.cz [online]. Copyright © 2018 [cit. 16.12.2019]. Dostupné z: <https://www.agromanual.cz/cz/clanky/ochrana-rostlin-a-pestovani/ochrana-obecne/rezidua-pesticidu-v-povrchovych-vodach-legislativa-rizika-aktualni-stav>
- [7] Směrnice rady 2006/88/ES [online]. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:02006L0088-20140306&qid=1510124896896&from=CS>
- [8] Nařízení komise (ES) č. 1251/2008 [online]. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008R1251-20161001&qid=1510125045844&from=CS>
- [9] Rozhodnutí komise [online]. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008D0946&qid=1510125159848&from=CS>
<https://www.svsr.cz/zdravi-zvirat/platna-legislativa/>
- [10] Chemické látky a pesticidy | Fakta a čísla o Evropské unii | Evropský parlament. [online]. Dostupné z: <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/cs/sheet/78/chemicals-and-pesticides>
- [11] Udržitelné používání pesticidů (Životní prostředí, eAGRI). [online]. Copyright © 2009 [cit. 28.12.2019]. Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/mze/zivotni-prostredi/udrzitelne-pouzivani-pesticidu/>
- [12] Akční plán Národního antibiotického programu. Ministerstvo zdravotnictví České republiky [online]. Copyright © 2010 [cit. 28.12.2019]. Dostupné z: http://www.mzcr.cz/Verejne/dokumenty/akcni-plan-narodniho-antibiotickeho-programu_7725_2926_5.html
- [13] Rezidua pesticidů v povrchových vodách - legislativa, rizika, aktuální stav - Články - Agromanuál.cz. Profesionální informace pro agronomy - Agromanual.cz [online]. Copyright © 2018 [cit. 28.12.2019]. Dostupné z: <https://www.agromanual.cz/cz/clanky/ochrana-rostlin-a-pestovani/ochrana-obecne/rezidua-pesticidu-v-povrchovych-vodach-legislativa-rizika-aktualni-stav>

- [14] Legislativa - Arnika. *Hlavní stránka - Arnika* [online]. Copyright © 2014 Arnika [cit. 28.12.2019]. Dostupné z: <https://arnika.org/legislativa-toxicke-latky>
- [15] *Platná legislatíva* [online]. Dostupné z: <https://www.svsr.cz/zdravi-zvirat/platna-legislativa/>
- [16] Dodávky a jiná hodnocení, Státní ústav pro kontrolu léčiv. *Státní ústav pro kontrolu léčiv* [online]. Copyright © 2001 [cit. 28.12.2019]. Dostupné z: <http://www.sukl.cz/dodavky-a-jina-hodnoceni>
- [17] BOUJELBEN, Ines, Youssef SAMET, Mouna MESSAOUD, Mohamed Ben MAKHLOUF a Sami MAALEJ. Descriptive and multivariate analyses of four Tunisian wastewater treatment plants: A comparison between different treatment processes and their efficiency improvement. *Journal of Environmental Management*. Elsevier, 2017, , 8.
- [18] ROOSE-AMSALEG, Céline a Annet M. LAVERMAN2. Do antibiotics have environmental side-effects? Impact of synthetic antibiotics on biogeochemical processes. *Springer* [online]. CrossMark, 2016, 2(10), 13 [cit. 2019-12-16]. Dostupné z: <https://www.springer.com/gp>
- [19] KEMPER, Nicole. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Elsevier: Ecological indicators* [online]. 2008, 8(13), 13 [cit. 2019-12-16]. Dostupné z: www.elsevier.com/locate/ecolind
- [20] *Medzinárodná konferencia ZMENA KLÍMY 2019 – Zmena klímy* [online] [online]. Copyright © [cit. 16.12.2019]. Dostupné z: https://water-resources.sazp.sk/wp-content/uploads/2019/06/20_PATSCHOVA_PesticidyDusicnanyVPodzemnychVodach_WRPCConference2019_Bratislava.pdf
- [21] *Konference VODA FÓRUM* [online]. Copyright © [cit. 28.12.2019]. Dostupné z: http://www.vodaforum.cz/prezentace/zakaznici/vodaforum/dokumenty/pdf/f54_30-02-vana.pdf
- [22] LOUČKA, Tomáš. *Chemie životního prostředí. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí, 2014. ISBN 978-80-7414-751-7.*
- [23] MACKAY, Donald, Wan YING SHIU, Kuo - Ching MA a Sum CHI LEE. *Handbook of Physical - Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*. Second Edition. USA: Taylor and Francis, 2006. ISBN 978-1-4200-4439-3.
- [24] Atrazine | C₈H₁₄ClN₅ - PubChem. *PubChem* [online]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2256>
- [25] Atrazin - Arnika. *Hlavní stránka - Arnika* [online]. Copyright © 2014 Arnika [cit. 16.12.2019]. Dostupné z: <https://arnika.org/atrazin>
- [26] Integrovaný registr znečištění [online]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/node/20>
- [27] Terbutylazine - Wikipedia. [online]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Terbutylazine>
- [28] Terbutylazine | C₉H₁₆ClN₅ - PubChem. *PubChem* [online]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/22206>

-
- [29] Sulfamethoxazole - Wikipedia. [online]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfamethoxazole>
- [30] Sulfamethoxazole/Trimethoprim (Oral Route) Description and Brand Names - Mayo Clinic. *Mayo Clinic - Mayo Clinic* [online]. Copyright © 2019 IBM Watson Health. All rights reserved. Information is for End User [cit. 16.12.2019]. Dostupné z: <https://www.mayoclinic.org/drugs-supplements/sulfamethoxazole-trimethoprim-oral-route/description/drg-20071899>
- [31] Sulfamethoxazole | C10H11N3O3S - PubChem. *PubChem* [online]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfamethoxazole>
- [32] ČOV Brno - Modřice | Brněnské vodárny a kanalizace, a.s.. *Brněnské vodárny a kanalizace, a.s.* [online]. Copyright ©2019 infocount, s.r.o. [cit. 16.12.2019]. Dostupné z: <http://www.bvk.cz/o-spolecnosti/odvadeni-a-cisteni-odpadnich-vod/cov-brno-modrice/>
- [33] Zhou Q., Chen L., Wang Z., Wang J., Ni S., Qiu J., Liu X., Thang X., Chen X. (2017). Fast atrazine degradation by the mixed cultures enriched from activated sludge and analysis of their microbial community succession. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(28), p. 22152-22157.
- [34] Ovlivnění denitrifikačních vlastností aktivovaného kalu Atrazinem , Hrich K.^{1*}, Schrimpelová K.¹, Pániková K.¹, Mosná S.
- [35] Sušina a popeloviny[online]. *Chemické zložení živé hmoty*. Dostupné z: <https://www.sci.muni.cz/ptacek/Chemie-bar.htm>
- [36] ČSN EN ISO 8192. Praha: ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA, 1995
- [37] Laursen A. E., Carlton R. G. (1999). Responses to atrazine of respiration, nitrification, and denitrification in stream sediments measured with oxygen and nitrate microelectrodes. *FEMS Microbiology Ecology*, 29, p. 229-240.
- [38] KOBAYASHI, Maki, Shunji KUROSU, Rina YAMAGUCHI a Yoshinori KAWASE. Removal of antibiotic sulfamethoxazole by zero-valent iron under oxic and anoxic conditions: Removal mechanisms in acidic, neutral and alkaline solutions. *Journal of Environmental Management* [online]. 2017, , 9 [cit. 2019-12-16]. Dostupné z: <https://www.journals.elsevier.com/journal-of-environmental-management>

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1 Atrazín	18
Obrázok 2 Terbutylazín.....	19
Obrázok 3 Sulfametoxazol	20
Obrázok 4 Odber vzorky z AN	22
Obrázok 5 Prelievanie kalu do kanistra.....	23
Obrázok 6 BATCH testy	24
Obrázok 7 Vinilky s $CHSK_{Cr}$	25
Obrázok 8 Pripravené roztoky na meranie N- NO_2	26
Obrázok 9 Filtre so zachytenými nerozpustnými látkami.....	31
Obrázok 10 Mechanizmus filtrovania nerozpustných látok.....	31
Obrázok 11 Postup akútnych testov	33
Obrázok 12 Prevedenie inhibičného testu	35
Obrázok 13 Inhibičné krivky atrazínu.....	38
Obrázok 14 Závislosť logaritmu koncentrácie ku probitom	39
Obrázok 15 Inhibičné krivky terbutylazínu	40
Obrázok 16 Závislosť logaritmu koncentrácie ku probitom	41
Obrázok 17 Inhibičné krivky sulfametoxazolu	42
Obrázok 18 Závislosť logaritmu koncentrácie ku probitom	43

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1 Atrazín	27
Tabuľka 2 Terbutylazín	28
Tabuľka 3 Sušina pred pokusom	28
Tabuľka 4 Nerozpustné látky pred pokusom	29
Tabuľka 5 Sulfametoxazol	29
Tabuľka 6 Sušina pred pokusom	30
Tabuľka 7 Sušina po ukončení pokusov	30
Tabuľka 8 Nerozpustné látky pred začiatkom pokusu	32
Tabuľka 9 Nerozpustné látky po ukončení pokusu	32
Tabuľka 10 Zloženie zmesi	36
Tabuľka 11 Akútny test atrazínu	38
Tabuľka 12 Probity atrazínu pre nitrifikáciu a celkovú respiráciu	39
Tabuľka 13 EC50 pre atrazín pri nitrifikácii a celkovej respirácii	40
Tabuľka 14 Akútny test terbutylazínu	40
Tabuľka 15 Probity terbutylazínu pre nitrifikáciu a celkovú respiráciu	41
Tabuľka 16 EC50 pre terbutylazín pri nitrifikácii a celkovej respirácii	41
Tabuľka 17 Akútny test sulfametoxazolu	42
Tabuľka 18 Probity sulfametoxazolu pre nitrifikáciu a celkovú respiráciu	43
Tabuľka 19 EC50 pre sulfametoxazol pri nitrifikácii a celkovej respirácii	43

ZOZNAM PRÍLOH

Príloha č.1 – Protokol o skúške látky atrazín

Príloha č.2 - Protokol o skúške látky terbutylazín

Príloha č.3 - Protokol o skúške látky sulfametoxazol

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

c_m	hmotnostná koncentrácia skúšanej látky
I_T	inhibícia celkovej respirácie
I_N	inhibícia nitrifikačnej respirácie
I_H	inhibícia heterotrofnej respirácie
NL_{105}	sú nerozpustné látky v $g.l^{-1}$ v skúmanej zmesi
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
MZe	Ministerstvo zemědělství
ÚKZÚZ	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský
VÚMOP	Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
SOVAK	Sdružení oboru vodovodů a kanalizací ČR
SMX	sulfametoxazol
ATR	atrazín
TER	terbutylazín
ORP	kyslík oxidacia-redukcia
CHSK _{Cr}	chemická spotreba kyslíka určená dichromanóm
ECHA	Európska chemická agentúra
Zb.	Zbierka zákonov
ČOV	Čistiareň odpadových vôd
FAO	Food and Agriculture Organization
EL	Emergentné látky
EPA	Enviromentálna poradenská agentúra
T	teplota
K	konduktivita
r_D	denitrifikačná rýchlosť
ATU	allythiomočovina
I	Inhibícia v %
c_{mz}	hmotnostná koncentrácia O_2 v $mg.l^{-1}$ na začiatku
c_{mk}	hmotnostná koncentrácia O_2 v $mg.l^{-1}$ na konci
Δt	časový interval v minútach medzi meraniami
R	respiračná rýchlosť
R_s	špecifická respiračná rýchlosť