



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV CHEMIE

INSTITUTE OF CHEMISTRY

INHIBICE AKTIVOVANÉHO KALU PESTICIDNÍMI LÁTKAMI

ACTIVATED SLUDGE INHIBITED BY PESTICIDES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michal Pokluda

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Karel Hrich,
Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav chemie
Student: **Michal Pokluda**
Vedoucí práce: **Ing. Karel Hrich, Ph.D.**
Akademický rok: 2022/23
Studijní program: B3607 Stavební inženýrství
Studijní obor: Vodní hospodářství a vodní stavby

Děkan Fakulty Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Inhibice aktivovaného kalu pesticidními látkami

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Budou prováděny laboratorní pokusy na reálném aktivovaném kalu, ze kterých bude možné vyhodnotit zda a případně v jaké koncentraci působí vybrané pesticidní látky právě na aktivovaný kal a to jak na proces nitrifikace, tak i denitrifikace. V rámci práce bude třeba provést rešeršní část, praktickou část v laboratoři a také vyhodnocení získaných výsledků, které budou v práci prezentovány v tabelární nebo grafické podobě.

Cíle a výstupy bakalářské práce:

Hlavním cílem práce bude zjistit zda vybrané pesticidy ovlivňují aktivitu aktivovaného kalu. A pokud ano, tak v jakých koncentracích.

Seznam doporučené literatury a podklady:

PITTER, Pavel. Hydrochemie. 4th ed. Praha: VŠCHT Praha, 2009. ISBN ISBN 978-80-7080-701-9.

ČSN EN ISO 8192 (757731) Jakost vod. Zkouška inhibice spotřeby kyslíku aktivovaným kalem

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>

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku.

V Brně, dne 3. 11. 2022

L. S.

doc. Ing. Jitka Malá, Ph.D.
vedoucí ústavu

Ing. Karel Hrich, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA, dr. h. c.
děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce se věnuje výzkumu inhibičních účinků vybraných pesticidních látek na aktivovaný kal, který je přítomný na čistírnách odpadních vod. Práce je rozdělena na část teoretickou a část praktickou. První z těchto částí se věnuje teoretickému výkladu o pesticidech, jejich přítomnosti ve vodách, jejich základním dělením a legislativě, která se problematikou pesticidních látek ve vodách zabývá. V práci jsou též vyjmenovány a popsány způsoby, kterými je možno pesticidy z vody odstranit. Dále se obsah teoretické části práce dotýká tématu čistírny odpadních vod Modřice a to především popisem její čisticí linky. Praktická část práce se věnuje laboratornímu výzkumu míry spotřeby kyslíku mikroorganismy aktivovaného kalu za přítomnosti pro tyto organismy toxických pesticidních látek. Metodika zkoušky vychází z normy ČSN EN ISO 8192.

KLÍČOVÁ SLOVA

aktivovaný kal, pesticidy, nitrifikace, denitrifikace, respirace, inhibice

ABSTRACT

The bachelor's thesis focuses on researching the inhibitory effects of selected pesticide substances on activated sludge present in wastewater treatment plants. The thesis is divided into a theoretical part and a practical part. The first part provides a theoretical explanation of pesticides, their presence in water, their basic classification, and the legislation addressing the issue of pesticide substances in water. The thesis also lists and describes methods for removing pesticides from water. Furthermore, the content of the theoretical part touches upon the topic of the Modřice wastewater treatment plant, primarily describing its treatment process. The practical part of the thesis involves laboratory research on the oxygen consumption rate of microorganisms in activated sludge in the presence of pesticides toxic to these organisms. The testing methodology is based on the standard ČSN EN ISO 8192.

KEYWORDS

activated sludge, pesticides, nitrification, denitrification, respiration, inhibition

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

POKLUDA, Michal. *Inhibice aktivovaného kalu pesticidními látkami*. Brno, 2023.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie.
Vedoucí Ing. Karel Hrich, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané bakalářské práce s názvem *Inhibice aktivovaného kalu pesticidními látkami* je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 19. 5. 2023

Michal Pokluda
autor

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem *Inhibice aktivovaného kalu pesticidními látkami* zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 19. 5. 2023

Michal Pokluda
autor

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Karlu Hrichovi, Ph.D. za precizní vedení a cenné rady jak v rámci průběhu laboratorních zkoušek, tak při tvorbě samotné bakalářské práce.

OBSAH

1	ÚVOD	3
2	PESTICIDY	4
2.1	Výskyt ve vodách	4
2.2	Degradace	5
2.2.1	Biologická degradace.....	6
2.2.2	Chemická degradace	6
2.2.3	Fotochemická degradace.....	6
2.3	Dělení pesticidů	7
2.3.1	Klasifikace podle biologické účinnosti	7
2.3.2	Klasifikace podle chemického složení.....	7
2.3.3	Klasifikace podle způsobu jejich působení na ošetřovaný organismus.....	7
2.3.4	Klasifikace podle spektra účinku	8
2.4	Metabolity	8
2.4.1	Relevantní metabolity	8
2.4.2	Nerelevantní metabolity.....	8
2.5	Legislativa	8
2.5.1	Směrnice 2008/105/ES	8
2.5.2	Nařízení (ES) č. 1907/2006 (REACH)	9
2.5.3	Směrnice 2009/128/ES	9
2.5.4	Vyhláška č. 252/2004	9
2.5.5	Zákon č. 254/2001 Sb.	10
2.5.6	Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.	10
2.6	Pesticidy v ČR	10
2.6.1	Monitoring z r. 2017	11
2.6.2	Výsledky měření	12
2.7	Odstraňování pesticidů z vody	14
2.7.1	Chemický přístup.....	15
2.7.2	Biologický přístup	16
2.7.3	Fyzikální přístup	17
2.7.4	Hybridní přístup.....	17
2.8	Pesticidy použité v praktické části práce	18
2.8.1	Alachlor	18
2.8.2	Tebuconazol.....	19
2.8.3	Simazin	20
3	ČISTÍRNA ODPADNÍCH VOD BRNO – MODŘICE	23
3.1	Základní popis	23
3.2	Popis čistící linky	23
3.2.1	Mechanický stupeň	26
3.2.2	Biologický stupeň	27
3.2.3	Kalové a plynové hospodářství	28

4	PRAKTICKÁ ČÁST – INHIBICE RESPIRACE	30
4.1	Metodika zkoušky	30
4.2	Podstata zkoušky	30
4.3	Chemikálie, kultivační média a inokulum	30
4.4	Přístroje a pomůcky	31
4.5	Prostředí zkoušky	32
4.6	Postup zkoušky	32
4.7	Zkušební směsi	32
4.7.1	Zkušební směs pro slepé stanovení (S)	33
4.7.2	Zkušební směs se zkoušenou látkou (L)	33
4.7.3	Zkušební směs s přidavkem N-allylthiomocoviny (ATU)	35
4.7.4	Zkušební směs pro abiotickou kontrolu (A)	35
4.8	Inkubace zkušebních směsí	35
4.9	Měření rychlosti spotřeby kyslíku	35
4.10	Výpočty	36
4.10.1	Výpočet rychlosti spotřeby kyslíku R v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	36
4.10.2	Výpočet rychlosti nitrifikace R_N v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	36
4.10.3	Výpočet inhibice respirace I_T , I_H a I_N v %	36
4.10.4	Efektivní koncentrace EC v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	37
5	VYHODNOCENÍ INHIBIČNÍCH ZKOUŠEK	38
5.1	Dichroman draselný	38
5.2	Alachlor	40
5.3	Simazin	42
5.4	Tebuconazol	43
6	ZÁVĚR	45
7	POUŽITÁ LITERATURA	46
	SEZNAM TABULEK	49
	SEZNAM OBRÁZKŮ	50
	SEZNAM GRAFŮ	51
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	52
	SUMMARY	53

1 ÚVOD

Agrochemie umožnila během minulého století více než zdvojnásobit celosvětovou produkci potravin. Nynější potřeba zvýšení produkce potravin s cílem nasytit stále se rozšiřující lidskou populaci vyvíjí tlak na intenzivnější používání pesticidů a hnojiv.

Nicméně, výzkumy ze všech koutů světa poukazují na problematiku spojenou s kontaminací půdy a vodních ekosystémů jejíž zdrojem jsou právě agrochemické kontaminanty. Přítomnost těchto kontaminantů ve vodách může představovat nezanedbatelné problémy pro zdraví lidské populace, ale také problémy pro průběh procesů spojených s čištěním odpadních vod.

V posledních desetiletích dochází ke zvyšování nároků na kvalitu vod. Od roku 2017 představují pesticidy nejčastější příčinu „výjimek“ z kvality pitné vody. Tyto skutečnosti vybízejí jak k inovacím úpravárenských zařízení, tak k řešení příčin zvýšení koncentrací pesticidních látek v povrchových i podzemních zdrojích pitné vody. V krajním řešení se jedná o regulaci nejproblematictějších pesticidů.

Čistírenské procesy s využitím aktivovaného kalu jsou již řadu let využívány jak pro čištění domácích, tak průmyslových odpadních vod. Pesticidy v některých případech bývají nebiodegradabilní, a navíc pro mikroorganismy toxické. Pakliže dojde k překročení tolerance mikroorganismů vůči pesticidům, čistící proces s aktivovaným kalem selže.

V posledních dekádách došlo k vývoji procesů s aktivovaným kalem na procesy k biologickému odstranění živin za účelem odstranění fosforu spolu se simultánní nitrifikací – denitrifikací.

Do této doby se tématu míry inhibičních účinků na růst a velikost populace mikroorganismů vlivem působení pesticidních látek přiřazovala jen malá pozornost. Z tohoto důvodu je účinek pesticidů na mikroorganismy velmi důležitým aspektem, pakliže se diskutuje o provozu čistíren odpadních vod.

Při testování inhibičních účinků polutantů na čistírenský aktivovaný kal, tedy směsnou mikrobiální kulturu, jsou často využívány respirometrické metody. V této práci byly při sledování inhibičních účinků pesticidních látek (alachloru, simazinu a tebuconazolu) na respirační aktivitu aktivovaného kalu aplikována metoda stanovení inhibice respirační aktivity podle ČSN EN ISO 8192 (respirace měřena kyslíkovým článkem).

Cílem práce je kvantifikovat míru inhibice způsobené vybranými pesticidními látkami na procesy probíhající v přítomnosti mikroorganismů aktivovaného kalu. Informace získané touto metodou inhibice respirace mohou být užitečné při odhadu účinku zkoušené látky na směsné bakteriální kultury ve vodním prostředí, zejména pak při aerobním biologickém čištění.

Celkovou spotřebu kyslíku aktivovaného kalu způsobují dvě základní skupiny mikroorganismů: autotrofní nitrifikující organismy, které oxidují amonné ionty na dusičnany (tzv. nitrifikace), a heterotrofní organismy, které jsou převážně zodpovědné za rozklad uhlíkatých sloučenin (oxidaci uhlíkových sloučenin).

2 PESTICIDY

Jedná se o speciální biocidní látky, které se využívají pro ochranu užitkových rostlin v zemědělství a lesnictví. Jejich účelem je chránit plodiny před škůdci, plevely a houbami. Pesticidy jsou také využívány ve vodním hospodářství, kde mají řadu aplikací. Například se používají k eliminaci některých druhů vodních rostlin, redukci zooplanktonu při ohrožení ryb kyslíkovým deficitem a také k antiparazitnímu ošetření kaprovitých ryb. Tyto látky jsou velmi užitečné, protože pomáhají udržovat zdraví rostlin a ryb a zvyšují výnosy v zemědělství. [1]

V období počátku 70. let 20. století došlo k výraznému rozvoji používání pesticidů, zejména díky vývoji nových pesticidů založených na toxických těžkých kovech, jako jsou například hliník a arsen. Tyto látky se staly velmi populárními pro svou schopnost rychle a efektivně eliminovat škůdce a ochránit plodiny před poškozením. Nicméně, později se ukázalo, že takové pesticidy mají negativní vliv na životní prostředí a zdraví lidí. Dnes jsou proto vědci a zemědělci více zaměřeni na vývoj méně toxických a ekologičtějších alternativ pesticidů, které jsou šetrnější k životnímu prostředí a lidem. Tato snaha je nezbytná pro udržitelné zemědělství a ochranu přírody pro budoucí generace. [12]

Během minulého století se pesticidy staly nedílnou součástí zemědělských systémů po celém světě. Tato skutečnost vedla k výraznému nárůstu sklizní a produkce potravin díky účinné ochraně plodin proti škůdcům a nemocem. Pesticidy jsou proto považovány za klíčové nástroje moderního zemědělství a umožnily zvýšení produktivity a efektivity zemědělské práce. [11]

Pesticidy jsou nesporně užitečnými nástroji pro zajištění vyšší úrody plodin, nicméně mohou mít negativní dopady na kvalitu vod, půdy a ovzduší. Podle odborných odhadů se při aplikaci pesticidů na listy rostlin pouze zhruba 65 % přípravku dostane na listy, 25 % do půdy a zbývajících 10 % se uvolní do atmosféry. Tyto látky, které se uvolňují do ovzduší, mohou způsobovat kontaminaci vzduchu a mají negativní vliv na kvalitu ovzduší. [3]

2.1 VÝSKYT VE VODÁCH

Používání pesticidů v různých odvětvích lidské činnosti se stalo jedním z hlavních zdrojů znečištění ekosystémů. Pesticidy jsou běžně využívány v lesním a polním hospodářství, vodním hospodářství, ve veřejném zdravotnictví a v hygieně. Zvláště při velkoplošných postřicích na polích a lesích mohou pesticidy způsobit významné znečištění půdy a vody. Často se také aplikují na vodní hladiny s cílem eliminovat přenašeče chorob. [1]

Pesticidy se ve vodě vyskytují v různých formách – rozpuštěných i nerozpuštěných. Mohou být sorbovány na nerozpuštěných látkách jak minerální, tak organické povahy. Z tohoto důvodu není možné stanovit celkové znečištění vodního útvaru pouze z kapalné fáze. Je nezbytné provést také analýzu sedimentů, kalů a půdy, aby bylo možné získat úplný obraz o znečištění daného vodního útvaru. [1]

Pesticidní látky se do prostředí dostávají jednak přímou cestou z tzv. bodových zdrojů, například vypouštěním odpadů z průmyslové výroby pesticidů nebo z domácností. Nicméně, častějším zdrojem jsou tzv. nebodové zdroje znečištění. Mezi ně patří erozivní činnost větru, splavování a splachování půdy. Tyto faktory vedou ke ztrátám pesticidů z aplikovaných polí a

lesů, což má negativní dopad na kvalitu vody v blízkých vodních tocích a jezerech. Vliv těchto faktorů na kvalitu vody lze minimalizovat pomocí vhodných způsobů aplikace pesticidů, jako například omezení použití postřikových přípravků v oblastech blízko vodních toků a aplikace při nižší rychlosti větru. [3]

Do podzemních vod pronikají pesticidy jen v omezené míře, neboť jsou v půdě silně sorbovány. Pakliže je sorpční kapacita půdy nedostatečná, pronikají pesticidy prokazatelně do podzemních vod. Z tohoto důvodu se pesticidy vyskytují zejména ve vodách povrchových. [1]

Pokud jsou dodrženy všechny aplikační postupy, má smysl uvažovat jako zdroj kontaminace povrchové vody:

- odplavení z povrchu do povrchových vod,
- úlet postřikové kapaliny,
- průnik do systému drenáže.

Pro kontaminaci podzemní vody pak pouze vertikální vyplavování. [3]

Kromě rozkladu pesticidů ve vodě existují i další mechanismy, které přispívají ke snižování jejich koncentrace. Mezi tyto mechanismy patří například sorpce pesticidů na nerozpustných látkách, jako jsou písek, jíla či organické zbytky. Dalším důležitým faktorem je sedimentace pesticidů, kdy se částice pesticidů ukládají na dno vodního toku nebo nádrže. Tyto částice pak mohou být odstraněny během procesu úpravy vody. [1]

Kromě toho mohou pesticidy akumulovat v biomase, jako jsou řasy, sinice a další organismy, které jsou přítomny ve vodě. Tento proces se nazývá bioakumulace. [1]

Při zvýšené koncentraci pesticidů v tocích dochází k narušení biologické rovnováhy a jejich negativnímu vlivu na některé složky vodní biocenózy, zejména na ryby a zooplankton. Tento negativní vliv se projevuje zejména na chuti, pachu a samočisticí schopnosti vody. Pokud se pesticidy dostanou do zdroje pitné vody, hrozí nebezpečí pro zdraví obyvatelstva. [1]

V současné době neexistuje jednoznačná mezní hodnota pro přípustné množství pesticidů v přírodních vodách a v pitné vodě, což je způsobeno nedostatkem spolehlivých údajů. Jednotlivé země mají většinou své vlastní předpisy a limitní hodnoty pro přítomnost pesticidů ve vodě, avšak tyto se mohou značně lišit v závislosti na místních podmínkách a legislativě. [1]

2.2 DEGRADACE

Degradace pesticidů je obvykle přínosný proces, který přeměňuje rezidua pesticidů na netoxické a neškodné látky. Avšak, pokud se pesticid rozloží dříve, než zlikviduje cílového škůdce, považuje se tento proces za škodlivý. [4]

Průběh degradace závisí na vlastnostech sloučeniny, způsobu aplikace a klimatických podmínkách. [12]

Mezi nejčastější typy degradace pesticidů patří biologická degradace, chemická degradace a fotochemická degradace. [4]

2.2.1 Biologická degradace

Biologická degradace pesticidů se týká rozkladu pesticidů pomocí hub, bakterií a jiných mikroorganismů, které využívají pesticidy jako zdroj potravy. Většina rozkladných procesů se odehrává v půdě, přičemž různé vlastnosti půdy, jako jsou vlhkost, teplota, provzdušnění, pH a množství organické hmoty, mají vliv na míru biologické degradace tím, že ovlivňují růst a aktivitu mikroorganismů. [4]

Biologická rozložitelnost pesticidů je silně ovlivněna chemickou strukturou samotného pesticidu. Některé druhy pesticidů, jako jsou například deriváty fenoxycetové kyseliny, se snáze rozkládají než jiné, jako jsou organochlorové pesticidy. Tyto rozdíly jsou dány tím, jak pesticidy interagují s mikroorganismy a dalšími živými organismy v půdě a ve vodě. Vzhledem k tomu, že biologická degradace je přirozený proces, mohou být pesticidy s vyšší biologickou rozložitelností rychleji odstraněny z prostředí, což znamená menší riziko pro životní prostředí a lidské zdraví. [1]

Frekvence aplikace pesticidů může být důležitým faktorem ovlivňujícím jejich rozložitelnost. Opakované používání pesticidů může vést k rychlejší biologické degradaci. Tím, že je pesticid aplikován opakovaně, se stimuluje růst počtu organismů, kteří jsou zapojeni do procesu rozkládání pesticidů. Jak populace těchto organismů roste, rychlost degradace se zvyšuje a množství dostupného pesticidu se snižuje. [4]

Pravděpodobnost rapidního rozkladu pesticidů je výrazně vyšší, pokud jsou aplikovány pouze v případech, kdy je to skutečně nezbytné a pokud se vyhneme opakovanému použití stejných druhů chemikálií. Pravidelná obměna pesticidů může minimalizovat riziko biologické degradace a vzniku rezistence. [4]

2.2.2 Chemická degradace

Chemická degradace pesticidů zahrnuje procesy rozkladu, které nevyžadují živé organismy. V tomto procesu hrají důležitou roli faktory, jako je teplota, vlhkost, pH a adsorpce, spolu s chemickými a fyzikálními vlastnostmi pesticidu. Tyto faktory ovlivňují, které chemické reakce probíhají a jak rychle se degradace uskuteční. [4]

Chemická degradace může být vyvolána různými procesy, jako je například hydrolýza, oxidace a redukce. Hydrolýza se vyskytuje, když pesticidy reagují s vodou a rozkládají se na menší molekuly. [4]

2.2.3 Fotochemická degradace

Fotochemická degradace je proces rozkladu pesticidů, který se vyskytuje pod vlivem slunečního záření. Tento proces se vyskytuje na povrchu půdy, na listech plevelných rostlin, a dokonce i ve vzduchu. Vlivem slunečního záření dochází k fotochemickým reakcím, které mohou rozložit pesticidy na neškodné látky, které jsou dále odbourávány biologickými procesy. Fotochemická degradace může být velmi účinným způsobem snižování množství pesticidů

v životním prostředí, ale účinnost tohoto procesu závisí na mnoha faktorech, jako je intenzita slunečního záření, teplota, vlhkost a další. [4]

2.3 DĚLENÍ PESTICIDŮ

Pesticidy jsou široká a různorodá skupina chemických látek. Tyto látky jsou klasifikovány podle různých kritérií, například podle účinnosti proti cílovým organismům, chemického složení nebo způsobu jejich působení na ošetřované organismy. Dalším kritériem pro klasifikaci pesticidů je jejich spektrum účinku, což znamená, jak širokou škálu organismů dokážou ovlivnit. [3]

2.3.1 Klasifikace podle biologické účinnosti

- **zoocidy** – určené k hubení škůdců živočišného původu,
- **fungicidy** – proti fytopatogenním houbám,
- **herbicidy** – proti plevelným rostlinám v porostech kulturních plodin,
- **ostatní** (biopesticidy, repelenty, feromony).

2.3.2 Klasifikace podle chemického složení

- **organochlorové deriváty** (aldrin, DDT, lindan),
- **organofosfáty** (chlorpyrifos, forát, dimethoát),
- **karbamáty** (fenoxycarb, karbofuran, karbaryl),
- **pyrethroidy** (cypermethrin, deltamethrin, bifenthrin),
- **fenoxyalkanové pesticidy** (2,4-D, MCPA, MCPB, MCPA),
- **pesticidy na bázi močoviny** (diuron, isoproturon, chloroturon),
- **triazinové a diazinové pesticidy** (atrazin, cyanazin, terbutylazin),
- **pesticidy na bázi bipyridilů** (dikvat, parakvat),
- **pesticidy na bázi kovů** (fenylrtuť, tributylcín, chlorid rtuťnatý),
- **pesticidy na bázi glyfosfátu.**

2.3.3 Klasifikace podle způsobu jejich působení na ošetřovaný organismus

- **kontaktní přípravky** – kontaktní látka nepronikne do tkáně rostliny, pouze zůstane na místě dopadu při aplikaci (dikvat, DDT),
- **systémové přípravky** – skrze kutikulu rostliny proniknou do buněk a systémem cév jsou pak rozváděny (glyfosfát, terbutylazin),

- **kombinované přípravky** – nesou v sobě kontaktní i systémovou látku.

2.3.4 Klasifikace podle spektra účinku

- **totální,**
- **širokospektré,**
- **selektivní.** [3]

2.4 METABOLITY

Metabolity jsou produkty rozkladu pesticidů, které vznikají během biotických a abiotických procesů po aplikaci pesticidů na ochranu rostlin. Tyto produkty mohou mít vlastnosti, které jsou různé od původního pesticidu a mohou mít negativní dopad na životní prostředí a lidské zdraví. Proto se při hodnocení bezpečnosti pesticidů zohledňují také jejich metabolity. [3]

2.4.1 Relevantní metabolity

Metabolit je považován za relevantní, pokud jeho toxikologické vlastnosti vedou ke klasifikaci jako "toxický" nebo "velmi toxický" (T nebo T+). V souladu se směrnicí 98/83/ES o jakosti vody určené pro lidskou spotřebu je stanoven limit 0,1 µg/l pro každý jednotlivý pesticid a jeho metabolit. [5]

2.4.2 Nerelevantní metabolity

Nerelevantní metabolity jsou metabolity, které se vyskytují v koncentracích, jež nesplňují kritéria stanovená pro relevantní metabolity. Tyto koncentrace jsou obvykle nižší než u relevantních metabolitů a často se pohybují v rozmezí od 0,75 µg/l až 10 µg/l. [5]

2.5 LEGISLATIVA

V oblasti legislativy týkající se používání pesticidů má Česká republika, vedle vlastních nařízení, také povinnost dodržovat nařízení Evropské unie. Tyto právní předpisy jsou vytvářeny s cílem chránit lidské zdraví a životní prostředí. Při vynucování těchto nařízení jsou úřady povinny zajistit správné používání pesticidů a minimalizovat negativní dopady na životní prostředí a lidské zdraví. [2]

2.5.1 Směrnice 2008/105/ES

Směrnice 2008/105/ES je rámcová směrnice Evropského parlamentu a Rady, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky. Směrnice stanoví minimální požadavky pro monitorování a hodnocení kvality vody v Evropské unii a definuje kategorie vodních prostředí na základě specifických kritérií, jako je například obsah živin, znečištění chemikáliemi a mikrobiální znečištění.

Cílem této směrnice je zajistit, aby všechny členské státy EU dodržovaly stejné standardy pro kvalitu vody a aby byly přijaty nezbytné kroky ke snížení znečištění vodních ekosystémů. Směrnice také stanoví povinnosti pro státy, aby vytvořily plány na zlepšení kvality vody a zabezpečily účinné kontrolní mechanismy. [2]

Tab. 2.1 Prioritní a znečišťující látky s významem pro EU – zaměřeno na pesticidy [6]

Název látky	RP-NEK vnitrozemské povrchové vody	NPK-NEK vnitrozemské povrchové vody	RP-NEK ostatní povrchové vody	NPK-NEK ostatní povrchové vody
jednotka	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Alachlor	0,3	0,7	0,3	0,7
Simazin	1	1	4	4
Tebucanozol	-	-	-	-

2.5.2 Nařízení (ES) č. 1907/2006 (REACH)

Nařízení o registraci, hodnocení, povolování a omezení chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky zásadním způsobem změnilo politiku EU v oblasti chemických látek. Cílem nařízení REACH je zajistit lepší ochranu osob a životního prostředí před možnými riziky, jež chemické látky představují a podporovat udržitelný rozvoj. Nařízení požaduje nahrazení těch nejnebezpečnějších látek látkami alternativními, jejichž dopad na životní prostředí není tak drastický. [2]

2.5.3 Směrnice 2009/128/ES

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/128/ES stanovuje rámec pro udržitelné používání pesticidů jako přípravků na ochranu rostlin v rámci Společenství. V České republice se uskutečňují meziresortní jednání, která slouží jako platforma pro výměnu názorů mezi zástupci Ministerstva životního prostředí a Ministerstva zemědělství, Agrární komory, České rostlinolékařské společnosti, ÚKZÚZ, VÚMOP, ČHMU, podniků Povodí, SOVAK, Státního zdravotního ústavu. Cílem těchto jednání je nalezení řešení pro udržitelné používání pesticidů, zajištění dobrého stavu vodních toků a kvality surové vody pro výrobu pitné vody v souladu s Národním akčním plánem ke snižování používání pesticidů v České republice. [19]

2.5.4 Vyhláška č. 252/2004

Stanovuje nejvyšší mezní hodnoty (NMH) pro jednotlivé pesticidní látky (PL) a pesticidní látky celkem (PLC). Tato vyhláška dále určuje pravidla pro měření koncentrace znečišťujících látek v ovzduší a pro vyhodnocování těchto dat. [6]

Tab. 2.2 Nejvyšší mezní hodnoty dané vyhláškou č. 252/2004 [6]

Ukazatel	Zkratka	Jednotka	Limit	Typ limitu
Pesticidní látky	PL	µg/l	0,10	NMH
Pesticidní látky celkem	PLC	µg/l	0,50	NMH

2.5.5 Zákon č. 254/2001 Sb.

Jedná se o zákon o vodách, známý také jako vodní zákon. Jeho cílem je ochrana povrchových a podzemních vod jako ohrožených a nenahraditelných složek životního prostředí a přírodních zdrojů. Zákon stanovuje podmínky pro hospodárné využívání vodních zdrojů, zachování vodních zdrojů a předcházení stavu nedostatku vody. [7]

2.5.6 Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.

Nařízení pojednává o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod. [1]

Tab. 2.3 Obecné imisní standardy přípustného znečištění povrchové vody [1]

Pesticid	$\rho/\mu\text{g l}^{-1}$
Alachlor	0,1
Simazin	1,5
Tebuconazol	-

2.6 PESTICIDY V ČR

Provozovatelé vodovodů jsou povinni kontrolovat kvalitu a nezávadnost dodávané pitné vody, což je stanoveno vyhláškou č. 252/2004 Sb. Kontroly se týkají různých ukazatelů, ale jedním z nejproblematičtějších jsou pesticidní látky a jejich metabolity. Od roku 1990 se pravidelně kontroluje jejich výskyt ve vodě, a to zejména kvůli jejich negativnímu vlivu na lidské zdraví a životní prostředí. Původně se kontrolovalo deset pesticidních látek, avšak seznam se postupně rozšiřoval. [8]

S narůstající populací a poptávkou po potravinách se neustále zvyšuje množství pesticidů detekovaných ve vodě. Podle měření koncentrací na vodovodech je zjištěno, že až 70 % z nich je kontaminováno pesticidy. Nicméně ne všechny koncentrace těchto látek překračují stanovenou limitní hodnotu 0,1 µg/l. V nedávné době, v roce 2017, byla přítomnost nadměrných koncentrací pesticidů nejčastější příčinou nedostatečné kvality pitné vody. [8]

Přestože se počet sledovaných pesticidních látek a provedených analýz zvyšuje, stále neexistuje systematický přístup k monitorování těchto látek. To znamená, že bylo nutné provést detailní průzkum celkové situace ohledně spektra pesticidních látek vyskytujících se v různých veřejných vodovodech po celé ČR. [8]

2.6.1 Monitoring z r. 2017

Pro zjištění celkové situace ohledně pesticidních látek v pitné vodě bylo provedeno vzorkování v roce 2017 ve dvou časových etapách. První etapa byla provedena krátce před začátkem vegetačního období, tj. na přelomu března a dubna, a jejím cílem bylo zjistit dlouhodobé koncentrace sledovaných látek v pitné vodě. Druhá etapa byla provedena na konci vegetačního období, tj. v září a počátkem října, a jejím úkolem bylo zachytit případné přechodné zvýšení koncentrací pesticidů po období jejich nejčastější aplikace. [8]

Vzorky pitné vody byly odebírány z povrchových, podzemních i smíšených zdrojů vod vodovodů, které zásobují jak malé obce, tak velká města. Tato studie se zaměřila na zmapování celkové situace ohledně vybraného spektra pesticidních látek a jejich výskytu v pitné vodě po celé ČR. [8]

Během monitoringu bylo vybráno celkem 21 druhů pesticidů a jejich metabolitů, včetně již zakázaných, které byly nejvíce pravděpodobné pro pozitivní záchyt. [8]

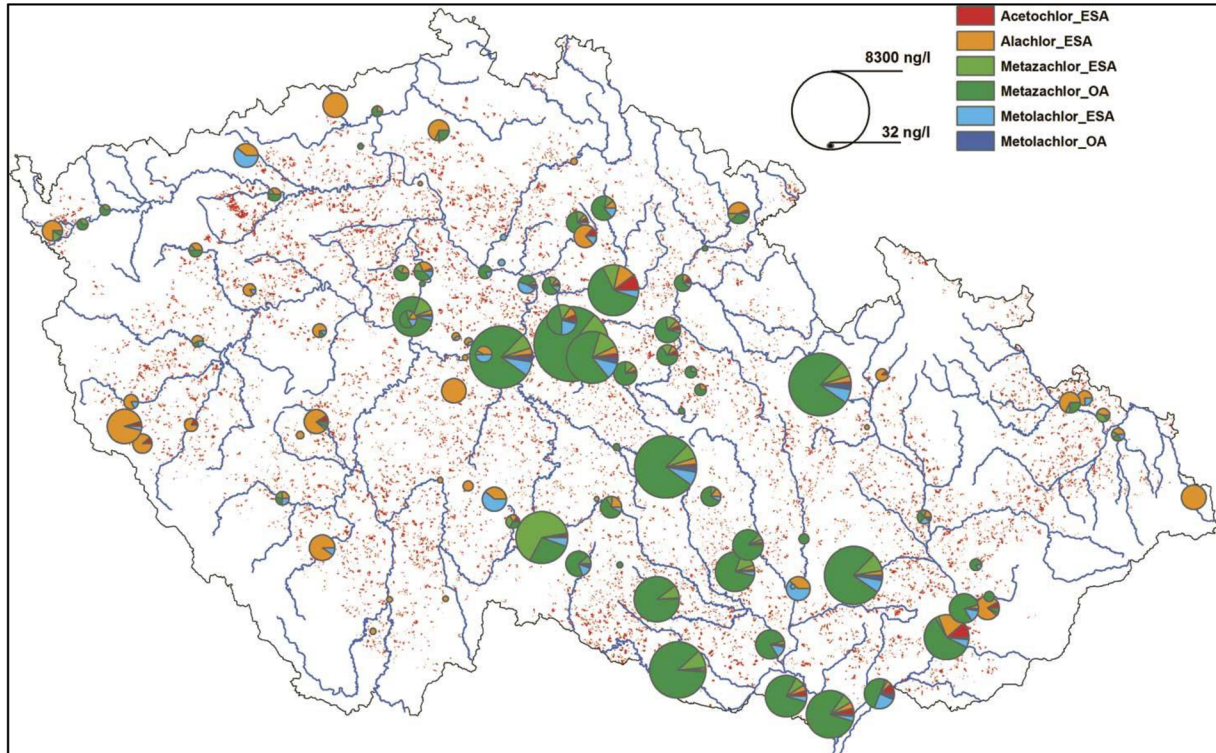
Metoda, kterou byl monitoring prováděn, využívala HPLC (High Performance Liquid Chromatography) systému Agilent 1290, který byl propojen s hmotnostním spektrometrem typu trojitý kvadrupól Agilent 6490 vybaveným Jetstream electrospray ionizačním zdrojem. Při měření byl použit přímý nástřik vzorku (100 μ l) na kolonu, kterou stabilizovala koncentrovaná kyselina octová. [8]



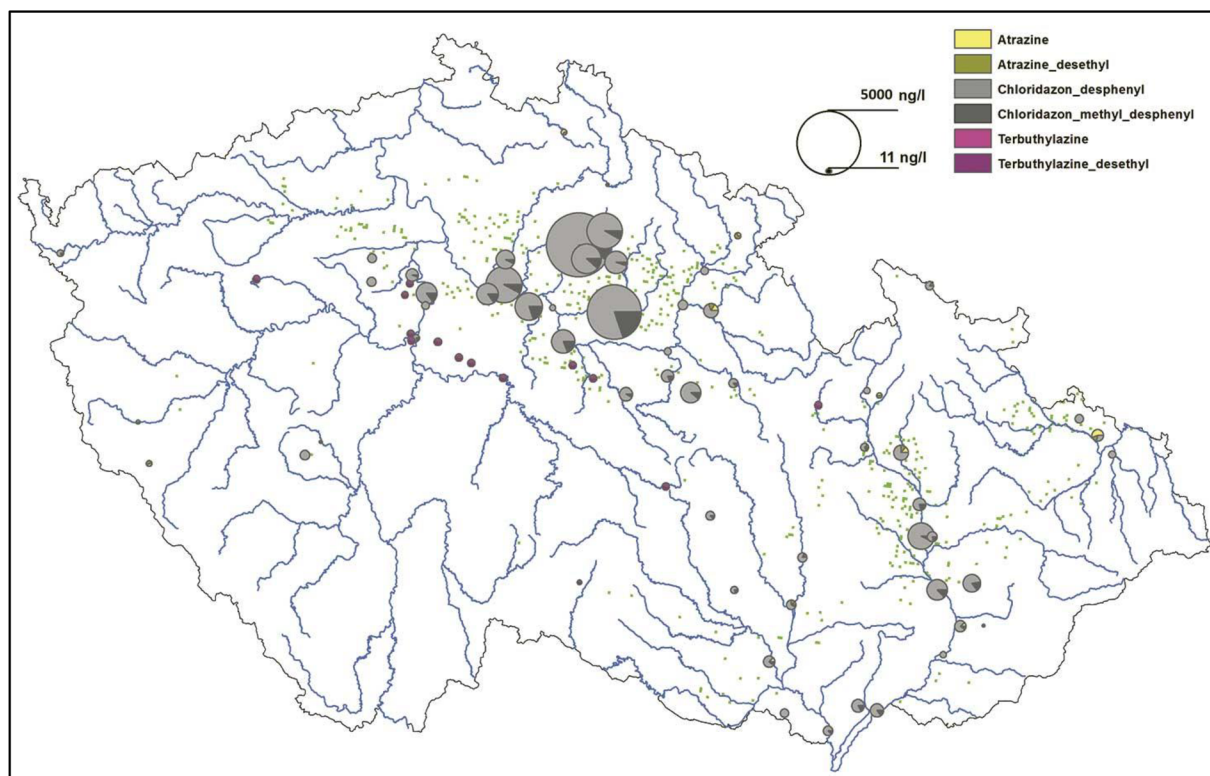
Obr. 2.1 Mapa vzorkovaných míst s rozdělením podle typu zdroje a velikosti zásobované oblasti [8]

2.6.2 Výsledky měření

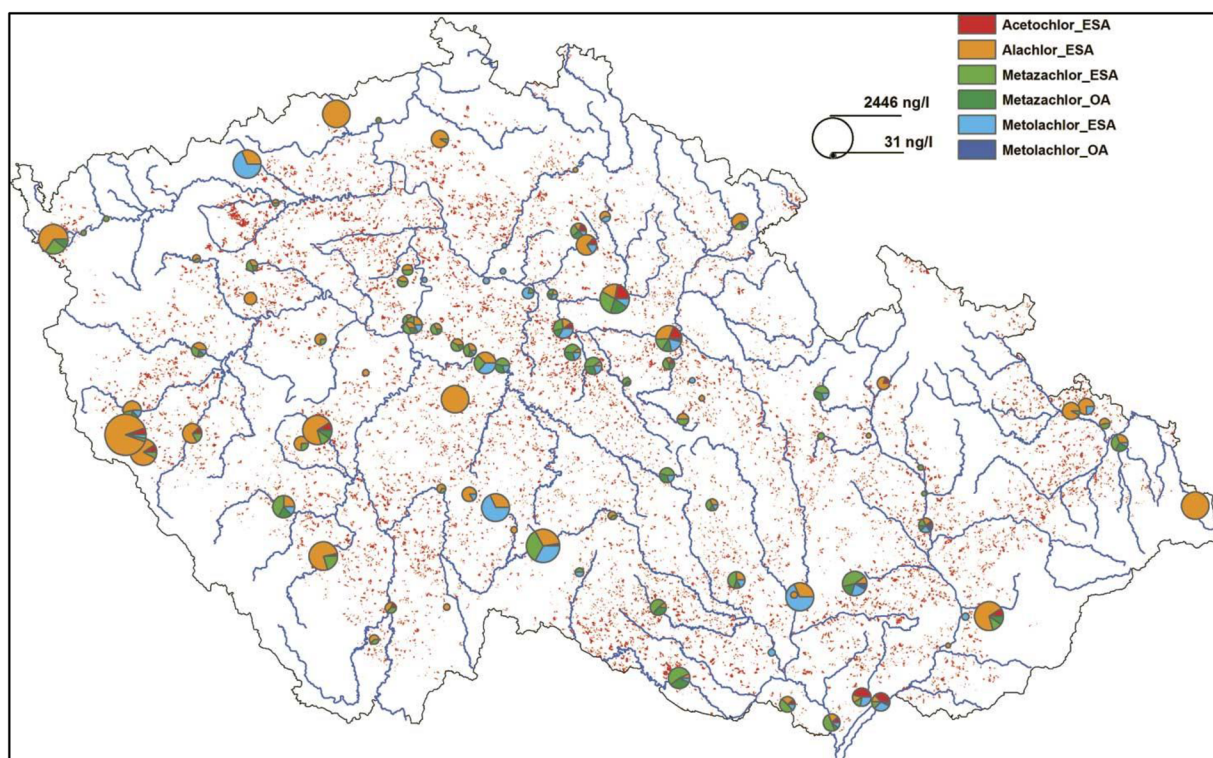
V první etapě bylo odebráno dohromady 177 vzorků, v druhé etapě pak 185. Pro srovnání bylo v každé z etap odebráno 175 vzorků ze stejného místa.



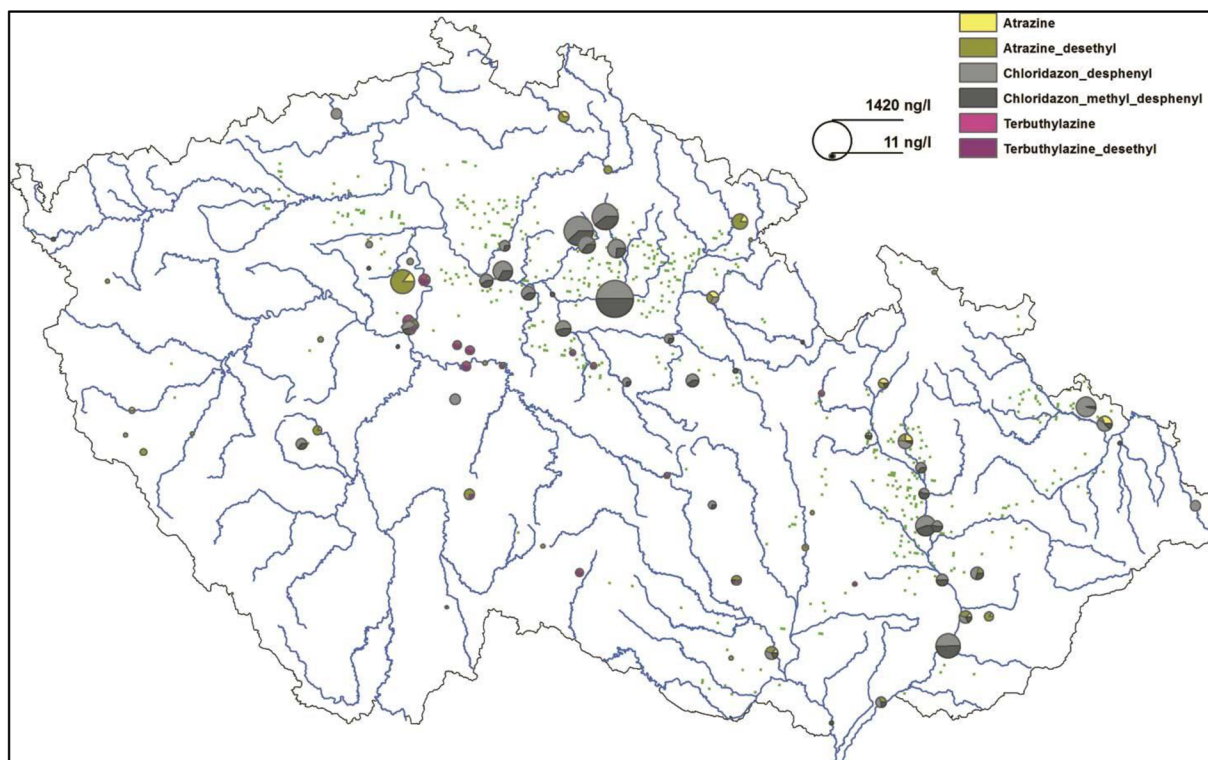
Obr. 2.2 Mapa s naměřenými koncentracemi vybraných pesticidů na konci vegetačního období [8]



Obr. 2.3 Mapa s naměřenými koncentracemi vybraných pesticidů na konci vegetačního období [8]



Obr. 2.4 Mapa s naměřenými koncentracemi vybraných pesticidů na začátku vegetačního období [8]



Obr. 2.5 Mapa s naměřenými koncentracemi vybraných pesticidů na začátku vegetačního období [8]

Podle měření dochází k překročení povolených limitních hodnot pro tyto látky v méně než 5 % případů. Tento výsledek naznačuje, že většina měření splňuje stanovené limity a znečištění těmito látkami zůstává v tolerovatelných mezích. [8]

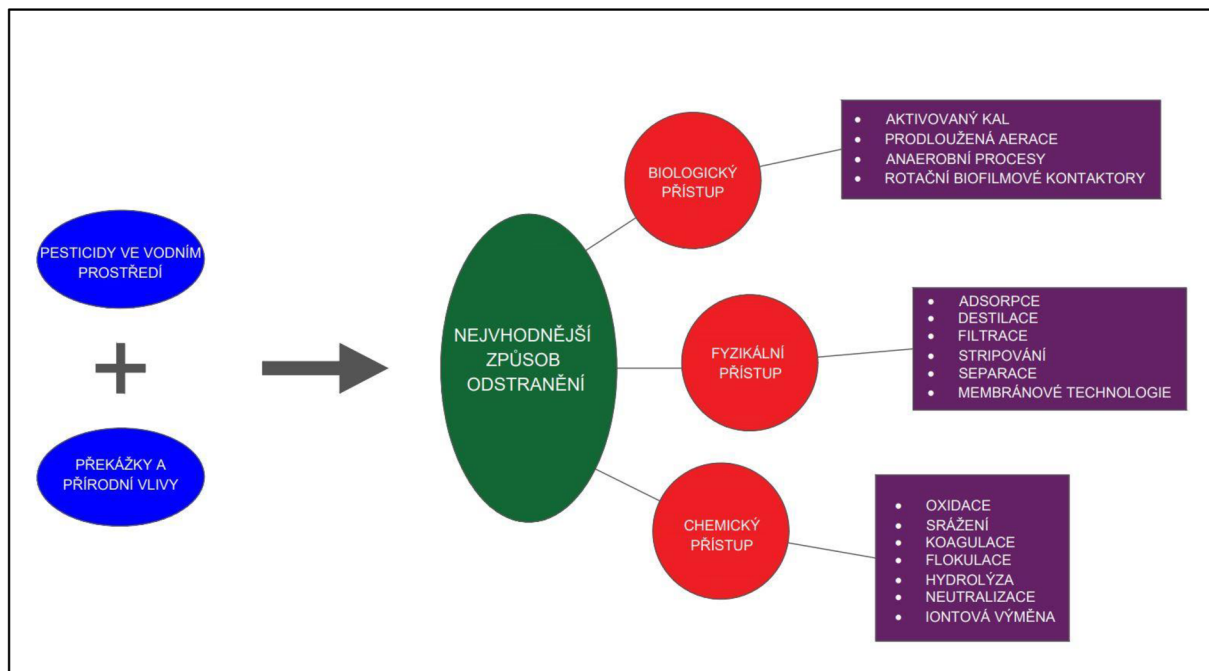
Je důležité si uvědomit, že limitní hodnota 0,1 $\mu\text{g/l}$ pro tyto látky není založena na toxikologických údajích, ale byla stanovena pouze na základě opatrnosti. Překročení této hodnoty proto nemusí automaticky znamenat ohrožení zdraví spotřebitelů, avšak je stále nutné dbát na to, aby byla dodržována co nejvíce. [8]

Z ekonomického a hygienického hlediska není stavba nových technologií pro odstranění pesticidů na úpravkách vod udržitelným řešením. Mnohem efektivnější způsob, jak řešit toto znečištění, je zaměřit se na příčinu problému. To znamená účinně regulovat používání nejproblematictějších druhů pesticidních látek v budoucnosti. [8]

2.7 ODSTRAŇOVÁNÍ PESTICIDŮ Z VODY

K odstraňování pesticidů z pitné vody existuje mnoho způsobů. Nicméně, v současnosti se nejčastěji používají metody, které kombinují fyzikální, chemické a biologické procesy s cílem dosáhnout maximální účinnosti, spolehlivosti a efektivity čistících procesů a zároveň minimalizovat náklady na provoz. [9]

Vysoká hladina kontaminace vod pesticidy a překážky přirozeného rozkladu těchto látek vedly k vývoji mnoha čistírenských přístupů. Díky těmto přístupům můžeme účinně odstraňovat pesticidy a další kontaminanty z pitné vody. [9]



Obr. 2.6 Schéma dělení přístupů k odstranění pesticidů z vod [9]

2.7.1 Chemický přístup

Proces odstraňování pesticidů z vody pomocí chemického přístupu se skládá z různorodých chemických reakcí, které pomáhají hydrolyze kontaminantů na bezpečnější chemikálie. Tyto reakce mohou být doprovázeny fotokatalýzou nebo membránovými procesy, které zlepšují účinnost odstraňování pesticidů a dalších kontaminantů z vody. [9]

Chlorace

Chlorace se běžně používá k omezení bakteriálního růstu v odpadních vodách, což pomáhá eliminovat zápach a chuť. Jedná se o relativně levnou a snadno provozovatelnou metodu. Nicméně předchlorace může vést k oxidaci mikrokontaminantů a vytváření vedlejších produktů, které mohou být toxické a obtížněji odstranitelné než původní látky. [9]

Pokročilé oxidační procesy (AOP)

AOP jsou procesy využívající oxidaci kontaminantů pomocí oxidačních činidel, z nichž nejsilnější jsou hydroxylové radikály. Síranové radikály jsou také často využívány pro odstraňování organických kontaminantů z vody. Tento chemický proces je šetrný k životnímu prostředí a schopný degradovat organické kontaminanty na neškodné produkty, které nepřenášejí kontaminanty z jedné fáze do druhé a neprodukuje velká množství kalů. Mezi výhody patří vysoká rychlost reakcí, což znamená snížení doby retence ve srovnání s jinými konvenčními metodami čištění vody. Navíc tato metoda není náročná na velkou plochu pro provoz. Nicméně, AOP také má své nevýhody, jako jsou vysoké provozní náklady a nutnost zkušeného personálu pro údržbu. To může odrazovat investory od výběru této metody. Mezi nejčastěji používané typy AOP se řadí:

- volné radikály,
- fotochemická degradace,
- ozonizace. [9]

2.7.2 Biologický přístup

Různé biologické čisticí prostředky (BPS) byly vyvinuty pro ošetření odpadních vod kontaminovaných pesticidy. Tyto prostředky se spoléhají na mikroorganismy, které jsou schopné rozkládat pesticidy. Složení BPS často zahrnuje humus, půdu a mikroorganismy. Bakterie v těchto prostředcích mohou být endogenního nebo exogenního původu. Nicméně, rozklad pesticidů pomocí těchto mikroorganismů není snadný, neboť pesticidy mohou být pro některé druhy bakterií a hub toxické. [9]

Existují dva druhy biologických přístupů k odstraňování pesticidů z vody: aerobní a anaerobní. Dichlorované pesticidy se obvykle štěpí aerobně, ale mohou být také štěpeny anaerobně pomocí dehalogenace. Pokud je snížen počet atomů chloru v molekule, sloučenina se rozpadne na metan a oxid uhličitý. Avšak v některých případech je nutné provést předčištění vody. Samotná účinnost biologických přístupů k odstranění pesticidů z vody se obvykle pohybuje kolem 82 %. Pokud jsou však tyto přístupy kombinovány s primárním fotokatalytickým ošetřením, dosahuje se značně vyšší účinnosti. [9]

Tlakový aktivovaný kal

Jedná se o velmi účinnou metodu, která není příliš náročná na plochu. V porovnání s AOP je méně nákladná a oproti chloraci je šetrnější k životnímu prostředí. Nicméně její podmínkou je vedle nutnosti vybudování prostoru pro likvidaci kalu také nutnost zkušeného personálu. Mezi omezení aktivovaného kalu patří obtížnost úpravy vody s vysokou CHSK ve velkých objemech, a to kvůli omezenému množství rozpuštěného kyslíku pod hodnotou atmosférického tlaku. Proces aerace pak zvyšuje provozní náklady metody. V aktivovaném kalu pod tlakem se zvyšuje množství rozpuštěného kyslíku zvýšením celkového tlaku vzduchu. Z výsledků experimentů vychází, že finální účinnost metody, co se týče CHSK, dosahuje hodnoty mezi 85,0 % a 92,5 %. [9]

Anaerobně-aerobní biologická úprava

V rámci laboratorní studie zaměřené na odstranění fungicidu triadimenol z vody byla prokázána účinnost bioremedice. Střídání anaerobních a aerobních procesů rozšířilo biomasu aktivních bakterií v bioreaktorech a zvýšilo tak efektivitu čištění snížením potřebné retenční doby. V optimálním případě je čištěná voda vystavena 12 h anaerobní úpravě a 24 h aerobní úpravě. [9]

Membránové bioreaktory (MBR)

MBR představuje jednu z nejmodernějších technologií v rámci čištění odpadních vod. Kombinuje ve své podstatě membránovou filtraci a biologické úpravy. Navzdory své vysoké

účinnosti je nutné podotknout, že ke svému fungování potřebuje spoustu energie, a navíc její provoz vyžaduje nákladnou péči. [9]

2.7.3 Fyzikální přístup

V úpravě odpadních vod se v současnosti hojně využívají membránové filtry. Tyto filtry umožňují odstraňovat kontaminanty z vody a lze je implementovat v různých fázích úpravy odpadních vod. Výběr konkrétního typu membránové filtrace závisí na typu membrány a cílových kontaminantech, které je třeba odstranit. Mezi nejpoužívanější typy patří mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reversní osmóza. Každý typ filtrace má jinou průchodnost částic skrze membránu a je proto vhodný pro jiné účely. [9]

Nanofiltrace

Nanofiltrace je jedním z typů membránové filtrace, při které se používají membrány s otvory o velikosti 10^{-2} μm . Tyto membrány jsou velmi jemné a umožňují účinné oddělení velmi malých částic z vody. [9]

Reversní osmóza

Při tomto procesu je aplikována vysoká tlaková síla na vodu, aby se překonal osmotický tlak a umožnila se tak průchodnost vody membránou s póry o velikosti 10^{-4} μm . [9]

2.7.4 Hybridní přístup

Většina studií se zaměřuje na testování směsí jednoho až čtyř pesticidů, avšak v reálné situaci se s takovými kombinacemi často nesetkáváme. Navíc i když je účinnost odstraňování kontaminantů jednou z metod vysoká a dosahuje 99 %, není tím automaticky zajištěna plná shoda s příslušnými standardy pro kvalitu vody. Proto je nutné vyvinout čistírny odpadních vod, které kombinují fyzikální, chemické a biologické přístupy pro dosažení co nejvyšší účinnosti v ošetření odpadních vod. [9]

Adsorpce na aktivním uhlí

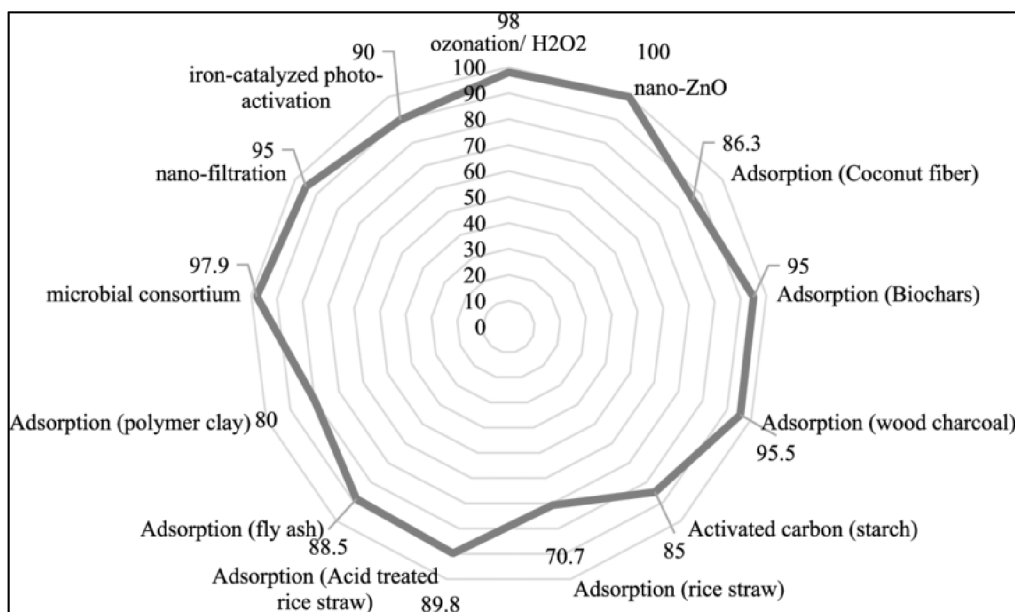
Metoda s použitím aktivovaného uhlí (AU) pochází z 19. století. Tehdy vznikla teorie, že aktivní uhlí je schopné neutralizovat potenciálně smrtící jedy. [10]

AU je materiál získaný z řízeného spalování určitých typů dřevin. Jedná se o velmi porézní materiál se schopnostmi filtrace, vázání pachu a odstranění toxické a radioaktivní složky. V závislosti na fyzické formě existují tři typy AU, z nichž v úpravě vody se používají:

- práškové aktivní uhlí (PAU),
- granulované aktivní uhlí (GAU). [10]

První způsob úpravy vody pomocí AU spočívá v dávkování PAU do upravované vody společně s koagulanty následovaném separací s vysráženými hydroxidy. Výhodou tohoto způsobu je rychlost, s jakou lze zlepšit kvalitu vody. Druhý způsob probíhá v koloně s GAU. Voda, která

je zde přiváděna již byla zbavena větší části nečistot. Tento proces předchází už jen hygienizaci. [10]



Obr. 2.7 Efektivita různých způsobů odstraňování pesticidů z vod [9]

2.8 PESTICIDY POUŽITÉ V PRAKTICKÉ ČÁSTI PRÁCE

V rámci praktické části práce byly vybrány tři pesticidy: alachlor, tebuconazole a simazin.

2.8.1 Alachlor

Vzorec: $C_{14}H_{20}ClNO_2$ [20]

Alachlor je organochlorový herbicid, který byl dříve velmi často využíván. Avšak v roce 2006 bylo jeho používání v Evropské unii zakázáno. Během studií na zvířatech byla objevena jeho toxická povaha a projevuje se dráždivým pocitem na kůži a očích, když dojde k jeho kontaktu s lidským tělem. Způsobuje problémy s krví, játry a ledvinami. Kromě toho pravděpodobně má karcinogenní účinky. [13]

V České republice bylo běžné se s alachlorem setkat rovněž pod obchodním názvem Lasso MTX. [20]

Alachlor se aplikuje na půdu a poté se vstřebává kořenovým systémem rostlin, což vede k inhibici syntézy bílkovin v buňkách rostlin. [20]

Alachlor je díky své rozpustnosti v prostředí značně pohyblivý. Doba jeho rozkladu v atmosféře odpovídá zhruba dvou hodinám. Mobilní je tento herbicid rovněž v půdě, ovšem zde poměrně rychle podléhá biodegradaci (řády dnů). Může se dostat do povrchových vod splachem, kde opět rychle degraduje (díky biodegradaci a fotolýze). [20]

Poločas rozpadu alachloru v půdě se může lišit v závislosti na podmínkách, ale obecně se pohybuje v rozmezí 1 až 12 měsíců. Kromě půdních mikrobů může být degradace alachloru také ovlivněna faktory jako jsou pH půdy, obsah organické hmoty a teplota. [13]

Limity pro pitnou vodu dle vyhlášky č. 252/2004 Sb.:

- **0,1 µg/l** (nejvyšší mezní hodnota (NMH) pro pesticidní látku,
- **0,5 µg/l** (nejvyšší mezní hodnota (NMH) pro součet všech pesticidních látek. [20]

Limity pro povrchovou vodu dle nařízení vlády 401/2015 Sb.:

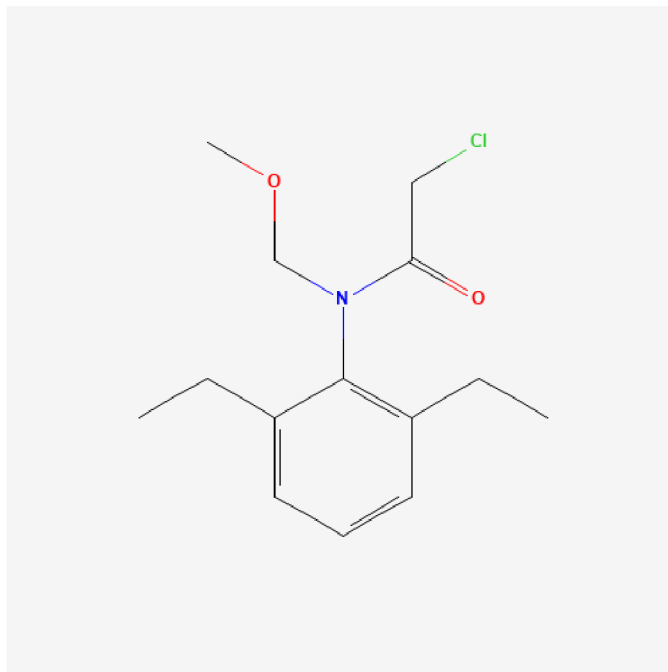
- NEK-RP: **0,3 µg/l**,
- NEK-NPK: **0,7 µg/l**,
- NEK-RP: **0,1 µg/l (metabolityalachloru)**. [20]

Limity pro podzemní vodu:

- **0,91 µg/l** (hodnota indikátoru). [20]

Rozpustnostalachloru při 20 °C:

- Ve vodě: **0,24 g/l**, [26]
- V methanolu: **0,0064 g/l**. [26]



Obr. 2.8 Chemický vzorec 2-chlor-N-(2,6-diethylfenyl)-N-(methoxymethyl)acetamidu [26]

2.8.2 Tebuconazol

Vzorec: $C_{16}H_{22}ClN_3O$ [21]

Tebuconazol je chemická sloučenina patřící mezi triazolové fungicidy, které jsou využívány k ochraně rostlin v zemědělství. Jeho hlavním účinkem je inhibice tvorby buněčné membrány u patogenních hub, což brání jejich růstu a množení. Fungicid je aplikován na semena nebo listy rostlin a účinkuje systémově, což znamená, že se distribuuje do celé rostliny a chrání ji před infekcemi. [14]

V prostředí se tebuconazol může dostat například při použití, manipulaci, nebo znečištění odpadní vody. Tebuconazol je středně stálý v půdě s poločasem rozpadu 30-120 dnů, v závislosti na podmínkách v prostředí. Ve vodě je málo rozpustný, což omezuje jeho mobilitu v prostředí. [14]

Je důležité dodat, že tebuconazol může mít negativní vliv nejen na játra, ale i na další orgány, jako jsou ledviny a kardiovaskulární systém. Dále je potřeba zmínit, že přítomnost této látky v životním prostředí může vést k otravě vodních organismů, což může mít značný vliv na celkovou ekologickou situaci v dané lokalitě. [15]

Limity pro pitnou vodu dle vyhlášky č. 252/2004 Sb.:

- **0,1 µg/l.** [6]

Limity pro povrchovou vodu:

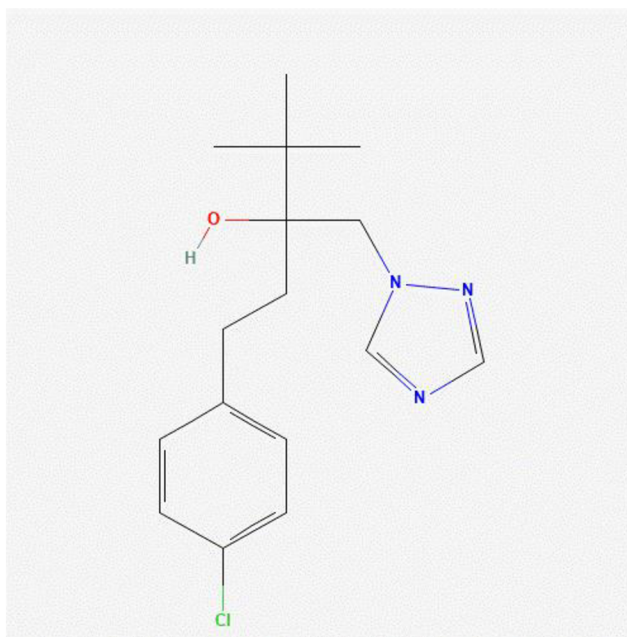
- **0,05 µg/l.** [6]

Limity pro podzemní vodu:

- **0,05 µg/l.** [6]

Rozpustnost tebuconazolu při 20 °C:

- Ve vodě: **0,036 g/l,** [28]
- V methanolu: **17,4 g/l.** [25]



Obr. 2.9 Chemický vzorec 6-Chloro-N,N'-diethyl-1,3,5-triazin-2,4-diaminu [27]

2.8.3 Simazin

Vzorec: $C_7H_{12}ClN_5$ [22]

Simazin je herbicid patřící do skupiny triazinů, který se často používá k ochraně zemědělských plodin. Do prostředí se dostává během použití, manipulace a likvidace. U zvířat může způsobit otravy, ale u lidí nebyl pozorován žádný případ otravy spojený s pozřením tohoto herbicidu. Profesní intoxikace mohou způsobit vyrážky a záněty kůže. Simazin, stejně jako ostatní triaziny, může narušovat energetický metabolismus a způsobit symptomy, jako jsou problémy s chůzí, třes, křeče, paralýza, zpomalené dýchání nebo průjem. [16]

Simazin ovlivňuje fotosyntézu, což způsobuje zastavení růstu rostlin. V ČR se používal k ochraně brambor, vojtěšky, sadů, vinic, chmelnic, angreštu, malin, ostružin, jahodníků, okrasných dřevin a rostlin. Je středně stálý v prostředí s průměrným poločasem rozpadu 60 dní. Je málo rozpustný ve vodě, což omezuje jeho mobilitu v prostředí. Obvykle kontaminuje pouze vrchní vrstvy půdy a podléhá mikrobiálnímu rozkladu a hydrolyze. Některé rostliny ho snadno metabolizují, ale u jiných může způsobit otravu dobytka po jejich spásání. Simazin byl poprvé registrován v roce 1957 a v současnosti není povolen jako produkt na ochranu rostlin v EU. [22]

Limity pro pitnou vodu dle vyhlášky č. 252/2004 Sb.:

- **0,1 µg/l** (nejvyšší mezní hodnota (NMH) pro pesticidní látku,
- **0,5 µg/l** (nejvyšší mezní hodnota (NMH) pro součet všech pesticidních látek. [22]

Limity pro povrchovou vodu dle nařízení vlády 401/2015 Sb.:

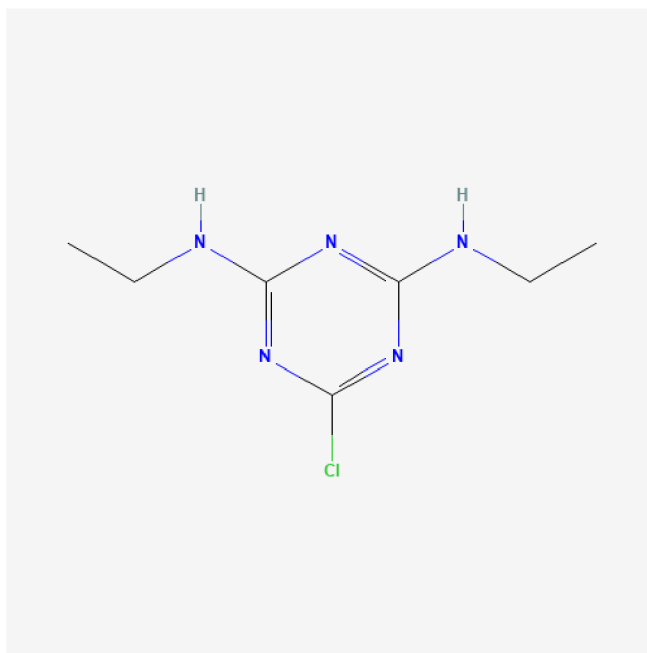
- NEK-RP: **1 µg/l**,
- NEK-NPK: **4 µg/l**. [22]

Limity pro podzemní vodu:

- **0,52 µg/l** (hodnota indikátoru). [22]

Rozpustnost simazinu při 20 °C:

- Ve vodě: **0,0062 g/l**, [27]
- V methanolu: **0,38 g/l**. [27]



Obr. 2.10 Chemický vzorec (*RS*)- 1-(4-Chlorophenyl)- 4,4-dimethyl-3-(1*H*, 1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan- 3-olu

3 ČISTÍRNA ODPADNÍCH VOD BRNO – MODŘICE

3.1 ZÁKLADNI POPIS

Čistírna odpadních vod v Modřicích má za úkol čištění odpadních vod, které jsou přiváděny kanalizačními stoky z města Brna a okolí. [17]

Čistírna byla uvedena do provozu v roce 1961 jako dvoustupňová čistírna s anaerobní stabilizací kalu. S rozvojem města se však čistírna postupně dostávala do přetížení, což vyžadovalo její rozšíření a modernizaci. V devadesátých letech už však kapacitní možnosti čistírny byly vyčerpány, a proto byla v letech 2001 až 2004 provedena celková rekonstrukce a rozšíření čistírny. V roce 2009 byl proveden další krok k optimalizaci provozu čistírny, kdy byla posílena nitrifikační kapacita biologického stupně čištění, což zvýšilo celkový výkon čistírny. [17]

Parametry ČOV:	
Kapacita ČOV:	640,000 EO
Průměrný denní přítok:	137,000 m ³ /d
Max. hodinový přítok:	15,200 m ³ /h
Teplota odpadní vody:	12~20 °C (min ~ max)
Teplota vzduchu:	-20~35 °C (min ~ max)
Účinnost čištění odpadní vody:	
<i>Parametr</i>	<i>účinnost</i>
BSK ₅	98 %
CHSK	96 %
NL	97 %
T-N	86 %
T-P	93 %
vysvětlivky:	
°C – stupně celsia	m ³ /d – kubický metr za den
BOD ₅ 5-denní biochemická spotřeba kyslíku	mg/l – miligram na litr
COD – chemická spotřeba kyslíku	EO – ekvivalentní obyvatel
TSS – nerozpuštěné látky	
T-N – celkový dusík	
T-P – celkový fosfor	

Obr. 3.1 Parametry ČOV Brno – Modřice [17]

3.2 POPIS ČISTÍCÍ LINKY

Jde o mechanicko-biologickou čistírnu. Linka mechanického předčištění se skládá z dešťové zdrže na nátoku na ČOV, lapáků šterku, strojně stíraných jemných česlí, provzdušňovaných lapáků písku se zachycováním tuků pomocí flotace, hlavní čerpací stanice a usazovacích nádrží. Biologickou část tvoří nitrifikace a denitrifikace s chemickým srážením fosforu železitou solí. Z aktivačních nádrží postupuje aktivační směs do šesti dosazovacích nádrží. Vyčištěná voda z dosazovacích nádrží je následně vedena do řeky Svratky. [17]

Kalové hospodářství zajišťuje správnou manipulaci s kalovými frakcemi v rámci čistírny odpadních vod. V případě čistírny v Modřicích se jedná o procesy mechanického zahušňování

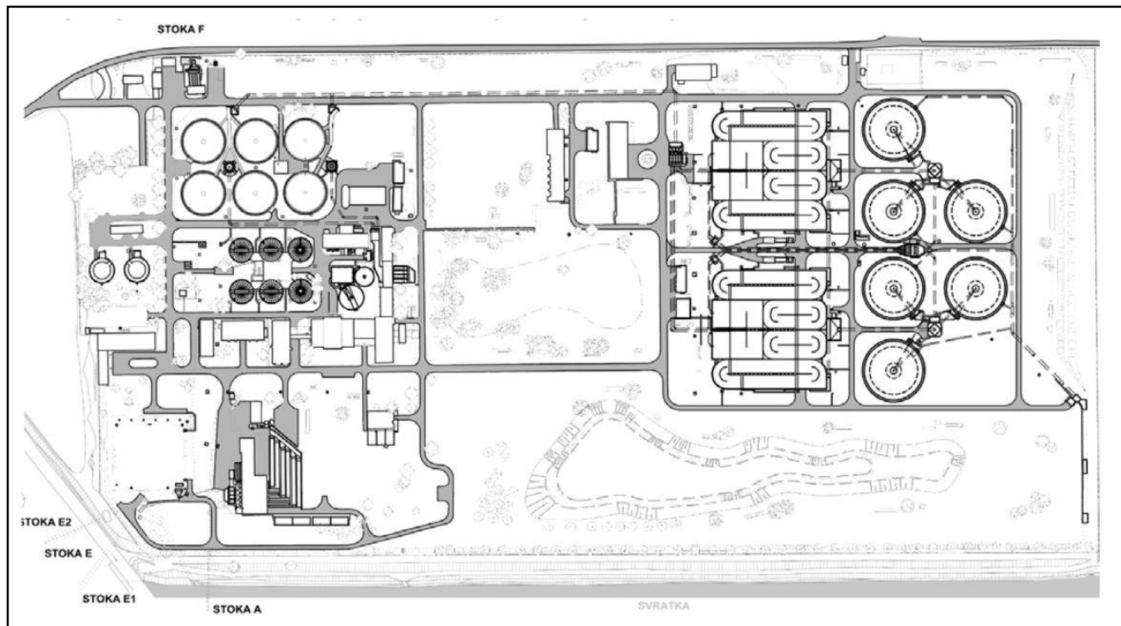
primárního kalu gravitačním způsobem, flotačního zahušťování přebytečného kalu, anaerobního vyhnívání, uskladňovacích nádrží, strojního odvodnění kalu a sušárny kalu. [17]

Primární kal vzniká v nádržích na usazení v průběhu mechanického předčištění a je následně zahušťován gravitačním způsobem. Přebytečný kal z biologické části čistírny prochází procesem flotačního zahušťování, kde se pomocí flotace zachytí tuky a jemné pevné částice kalu. [17]

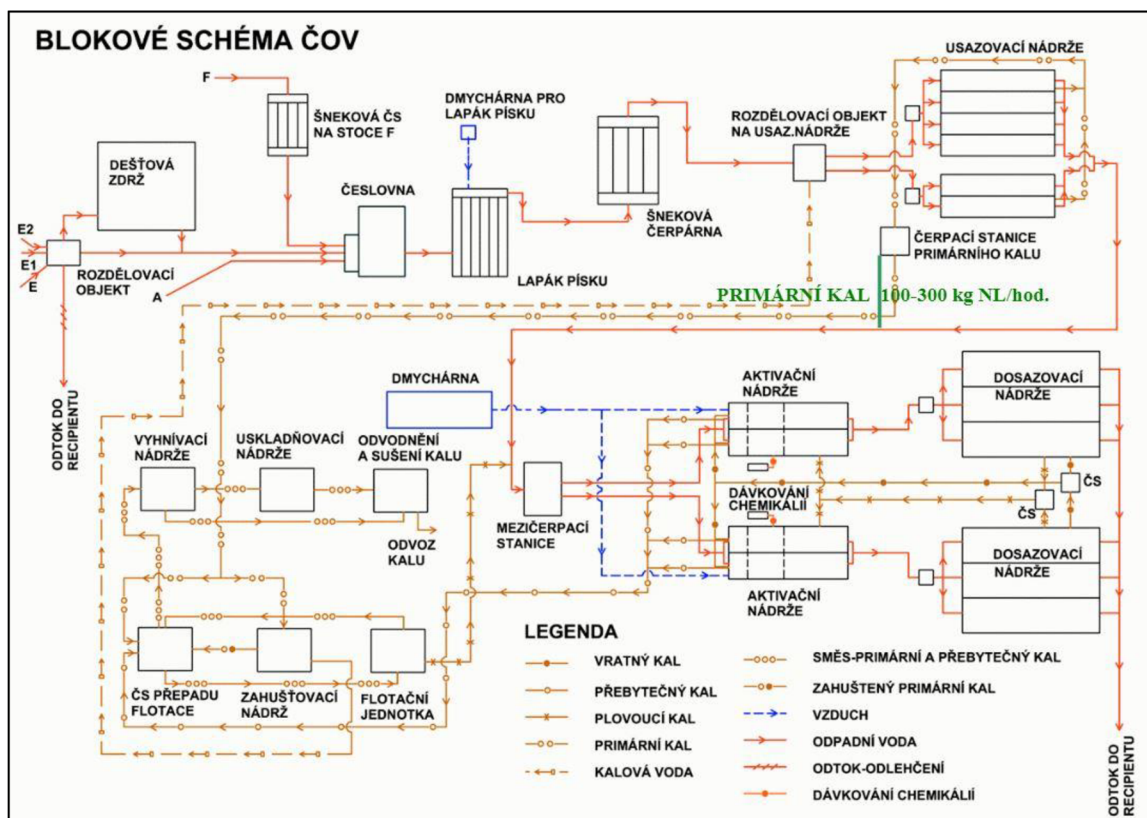
Dalším krokem je anaerobní vyhnívání kalu, které slouží k jeho stabilizaci a snížení množství organických látek. Uskladňovací nádrže pak k dočasnému uskladnění kalu před jeho odvodněním a dalším zpracováním. [17]

Strojní odvodnění kalu se provádí v odvodňovacích lisech, kde je kal odsáván a mechanicky odvodňován. Vzniklý kalový koláč se následně přemísťuje do sušárny, kde je sušen a zpracován na dále využitelnou formu. [17]

V čistírně v Modřicích se také využívá bioplyn vznikající při anaerobním vyhnívání kalu. Bioplyn se akumuluje v membránových plynojemech a následně se využívá k výrobě elektrické energie a tepla v kogeneračních jednotkách. Tento způsob využití bioplynu přispívá k energetické soběstačnosti čistírny. [17]



Obr. 3.2 Situace ČOV Brno – Modřice [18]



Obr. 3.3 Blokové schéma ČOV Brno – Modřice [18]

3.2.1 Mechanický stupeň

Hlavní nátokový objekt

Hlavním nátokovým objektem je myšlena hlavní stavidlová komora, která má za úkol regulovat přítok na ČOV a do dešťových zdrží. Vedle stavidlové komory je zde ještě odlehčovací komora s hrubým předčištěním dešťových vod. [18]

Dešťová zdrž

Objekt k zachycení prvotního náporu dešťových vod. Zdrž je rozdělena podélně na jedenáct jednotlivých sekcí s proplachovacím zařízením. Zde akumulovaná voda je ve vhodný okamžik čerpána třemi čerpadly do čistícího procesu. [18]

Čerpací stanice „A“

Čerpací stanice je situována na stoce „A“ a je osazena čtyřmi ponornými čerpadly o celkové kapacitě 1130 l/s. [18]

Čerpací stanice „F“

Čerpací stanice je situována na stoce „F“ a je osazena čtyřmi šnekovými čerpadly o celkové kapacitě 1180 l/s. [18]

Lapák štěrku

Objekt lapáku štěrku o čtyřech jímkách slouží k zachycování těch nejhrubších po dně sunutých látek. Tyto jímky se vyklízejí pomocí drapáku do přistaveného kontejneru. [18]

Česlovna

Česlovna se skládá z šesti drah vybavených česly o průchodnosti 6 mm. Shrabky jsou po procesech propírání a odvodnění transportovány do kontejnerů. [18]

Pračka písku

Písek, který je čerpán, je později pomocí šnekových třídičů transportován do dvou praček písku. Provdzušnění lapáku písku zabezpečují dmychadla situovaná v objektu pračky. [18]

Šneková čerpací stanice

V objektu se nachází čtyři čerpadla šnekového typu, z nichž každé má výkon 1,4 m³/s. [18]

Usazovací nádrže

Po průchodu vody rozdělovacím objektem dochází k jejímu usměrnění do šesti usazovacích nádrží o průměru 35 m. Nádrže jsou osazeny pojezdy nesoucími shrabovací zařízení pro kal a pro stírání plovoucích nečistot z hladiny vody. [18]

3.2.2 Biologický stupeň

Mezičerpací stanice

Toto zařízení slouží k přečerpání mechanicky vyčištěné vody do aktivačních nádrží a je tvořeno sací jímkou s rozrážecí stěnou a rozdělovací jímkou s čtyřmi odtokovými sekcemi. Je vybaveno čtyřmi čerpadly s dopravní výškou 7,8 m a celkovou kapacitou 4,3 m³/s. [18]

Aktivační nádrže

Řešením biologie je aktivace s předřazenou denitrifikací a anaerobní defosfatací. Objekt o celkovém biologickém objemu 110 300 m³ se rozdělí do čtyř drah o parametrech:

- Objem: 27575 m³,
- Hloubka vody: 6 m,
- Objem anaerobní zóny: 4200 m³,
- Objem anoxické zóny: DNRS: 2250 m³,
- Objem anoxické zóny: 7750 m³,
- Objem provzdušněné zóny: 13375 m³. [18]

Dodávání vzduchu pro aktivační nádrže je zaručeno osazením čtyřmi dmychadly, z nichž dvě jsou vybaveny frekvenčními měniči. Odčerpávaný přebytečný biologický kal je odčerpáván z provzdušňované zóny do flotační jednotky kalové linky. Fosfor neodbouraný biologickým způsobem je odstraněn chemickým srážením. [18]

Dosazovací nádrže

Šest nádrží kruhového profilu slouží pro provozní linku aktivace. Shrabovací zařízení na pojezdovém mostu shrabují usazený kal do kalového prostoru. Kal je poté recirkulován přes čerpací stanici vratného kalu do DNRS zóny aktivace pro odstranění zbytkových dusičnanů. Plovoucí pěna na hladině nádrže je stírána rovněž stíracím mostem. [18]

Objekt odtoku a ČS užitkové vody

Objekt odtoku z dosazovacích nádrží do řeky Svratky je vybaven měřením jakosti a množství vody, která z tohoto objektu odtéká. Vedle tohoto objektu se nachází také čerpací stanice pro užitkovou vodu. Z této stanice se užitková voda čerpá do chlorovny a dále se dodává do rozvodu užitkové vody. [18]

3.2.3 Kalové a plynové hospodářství

Zahušťovací nádrž

Zahušťovací nádrž se využívá k zahušťování primárního kalu. Její vybavení tvoří shrabovací zařízení a pomaloběžné míchání. [18]

Flotační jednotka

Hlavní funkci flotační jednotky je zahušťování přebytečného biologického kalu. Jde o nádrž kruhového tvaru o průměru 21 m. Nádrž je opatřena sklolaminátovým stropem. Směrem do nádrže je přiváděn stlačeným vzduchem sycený biologický kal. [18]

Čerpací stanice přepadu flotace

Kal z flotační jednotky a primární zahuštěný kal jsou smíchány v homogenizační nádrži a výsledná směs je poté čerpána do vyhnívacích nádrží. Pro mechanické zahušťování kalu slouží v čerpací stanici trojice zahušťovačů pro náhradní zahuštění jak biologického, tak primárního kalu. [18]

Vyhnívací nádrže

Jedná se o skupinu čtyř nádrží s mechanickým míchacím zařízením uchyceným na železobetonové lávce zastřešených laminátovým stropem. Přívodu kalu předchází jeho ohřívání na teplotu 35 °C. [18]

Uskladňovací nádrže

Uskladňovací nádrže se využívají pro uskladnění vyhnílého kalu před odvodněním. Tyto nádrže jsou zastřešené a zastřešení je tvořeno sklolaminátovými segmenty. Obsah nádrží je promícháván pomocí dvou míchadel. [18]

Strojní odvodnění kalu

Budova pro odvodnění a sušení kalu se nachází mezi vyhnívacími nádržemi a rozdělovacím objektem na čistírně odpadních vod. Hlavní část této budovy tvoří hala, která slouží pro zařízení na odvodnění a sušení kalu. Jsou zde umístěny dvě odstředivky typu Guinards s jednotkovou kapacitou 36 m³/hod. Odvodněný kal je poté přepravován na sušičku kalu. Tato sušička typu NARA NPD14W s nepřímým ohřevem se skládá z vodorovného opláštěného žlabu, skrze který jsou vedena dvě duté rotační hřídele s dutými lopatkami. Teplonosným médiem je zde horký olej, který je ohříván v kotelně umístěné v samostatné místnosti. Páry a stržený prach jsou vedena do zařízení na odsávání plynů, kde jsou odtahované plyny odprašovány a zajišťována kondenzace páry. Kal s výslednou sušinou 85 % až 92 % je poté přepravován systémem dopravníků za současného ochlazování do kontejnerů. [18]

Sklad sušeného kalu

Sklad funguje jako přístřešek ke skladování deseti kontejnerů na sušený kal. Každý kontejner má kapacitu 20 m³. [18]

Plynojemy

Plynojem je zařízení, které slouží k akumulaci přivedeného bioplynu z vyhnívacích nádrží a také k udržování konstantního tlaku. Soustava plynojemů je složena ze dvou dvoumembránových plynojemů o objemu 1530 m³. Přebytečný bioplyn je spalován hořáky plynu. [18]

Odsiřování

K odsiřování byla vybudována odsiřovací stanice o dvou uzavřených kontejnerech. V těchto kontejnerech je bioplyn zbavován nežádoucích příměsí síry. [18]

Plynové motory

Plynové motory o výkonu 1000 kW, do kterých je přiveden bioplyn z plynojemů, slouží ke kogenerační produkci tepelné a elektrické energie, které jsou poté využity v ČOV. [18]

4 PRAKTICKÁ ČÁST – INHIBICE RESPIRACE

4.1 METODIKA ZKOUŠKY

Veškerý postup zkoušky vychází z normy ČSN EN ISO 8192 (Jakost vod – Zkouška inhibice spotřeby kyslíku aktivovaným kalem při oxidaci uhlíkatých látek a amoniakálního dusíku).

Metoda je sestavena tak, aby byly co nejděleji simulovány podmínky panující v biologických čistírnách odpadních vod.

4.2 PODSTATA ZKOUŠKY

V přítomnosti snadno biologicky rozložitelných látek spotřebovává aktivovaný kal kyslík vyšší rychlostí než v jejich nepřítomnosti. Toto je ovlivněno několika faktory, včetně koncentrace mikroorganismů. Pokles rychlosti spotřeby kyslíku nastává v případě zvýšení koncentrace zkoušené toxické látky.

Inhibice spotřeby kyslíku všemi mikroorganismy aktivovaného kalu, heterotrofními mikroorganismy a oxidací amonných solí nitrifikujícími mikroorganismy lze vyjádřit odděleně měřením rychlosti spotřeby v přítomnosti a nepřítomnosti N-allylthiomočoviny (ATU), což je specifický inhibitor oxidace amonných iontů na dusitany nitrifikačními bakteriemi prvního stupně. Rozdíl mezi těmito dvěma hodnotami spotřeby kyslíku je způsoben nitrifikací, a zbytková hodnota v přítomnosti ATU je způsobena heterotrofními bakteriemi. Jakoukoliv abiotickou spotřebu kyslíku lze zjistit stanovením rychlosti spotřeby kyslíku ve směsích zkoušené látky, syntetického média a vody, s výjimkou aktivovaného kalu.

4.3 CHEMIKÁLIE, KULTIVAČNÍ MÉDIA A INOKULUM

1. Voda

Voda destilovaná nebo demineralizovaná jejíž obsah rozpuštěného organického uhlíku nepřesahuje hodnotu 1 mg/l.

2. Inhibitor nitrifikace – N-allylthiomočovina (ATU)

Jedná se o roztok tvořen 1000 ml vody a 2,5 g N-allylthiomočoviny (ATU). Přidáním 2,32 ml tohoto zásobního roztoku k 500 ml vzorku kalu se dosáhne konečné koncentraci 11,6 mg/l.

3. Odpěňovací činidlo

V některých případech dochází při inkubaci aktivovaného kalu k pění v takovém rozsahu, že pěna a pevné látky kalu přepadají přes hranu zkušebních nádob. Jev pění je způsoben povrchovou aktivitou zkoušené látky. Používané odpěňovací činidlo neobsahuje silikon. Množství činidla vychází z nejvyšší testované koncentrace zkoušené látky.

4. Zkoušená látka

5. Inokulum – aktivovaný kal

Aktivovaný kal je pro potřeby zkoušky odebírán z odtoku aerační nádrže ČOV (nízká koncentrace substrátu) zpracovávající převážně splaškové vody.

Obsah sušiny v kalu činí 2-4 g/l.

Aktivovaný kal je nutné v průběhu zkoušky neustále provzdušňovat. Pakliže stáří kalu přesáhne 24 h, je nutné přiživit mikroorganismy v kalu obsažené umělou spleškovou vodou v dávce 50 ml na 1 l kalu.

Při zkoušce se pH inokula musí pohybovat mezi hodnotou 7 a 8. Nevyhovující hodnota pH může být upravena přidávkem NaOH nebo HCl na požadovanou hodnotu.

6. Zkušební médium – umělá splešková voda

pH zkušební média se musí nacházet v rozmezí $7,5 \pm 0,5$. Skladování je provedeno uchováním média v temnu při teplotě 0 °C až 4 °C po dobu nejdéle 1 týdne.

Tab. 4.1 Složení a množství látek obsažených v umělé spleškové vodě

Látka	Množství
Pepton	16 g
Masový extrakt	11 g
Močovina [(NH ₂) ₂ CO]	3 g
Chlorid sodný (NaCl)	0,7 g
Chlorid vápenatý dihydrát (CaCl ₂ ·2H ₂ O)	0,4 g
Síran hořečnatý heptahydrát (MgSO ₄ ·7H ₂ O)	0,2 g
Hydrogenfosforečnan draselný (K ₂ HPO ₄)	2,8 g
Voda	1 l

4.4 PŘÍSTROJE A POMŮCKY

1. Zkušební nádoby

Kádinky o objemu alespoň 1 l.

2. Přístroj pro měření kyslíku

Přenosný dvoukanálový multimetr HACH – HQ40D zahrnující membránovou sondu a zapisovač.

3. Magnetické míchačky

S míchadly pokrytými interním materiálem.

4. Provzdušňovací zařízení

Zkušební nádoby se provzdušňují prostřednictvím Pasteurových pipet nebo jiným aeračním zařízením, které neadsorbuje chemikálie.

5. Karlsruhe lahvičky

Lahvičky s úzkým hrdlem.

6. pH-metr

7. Odstředivka

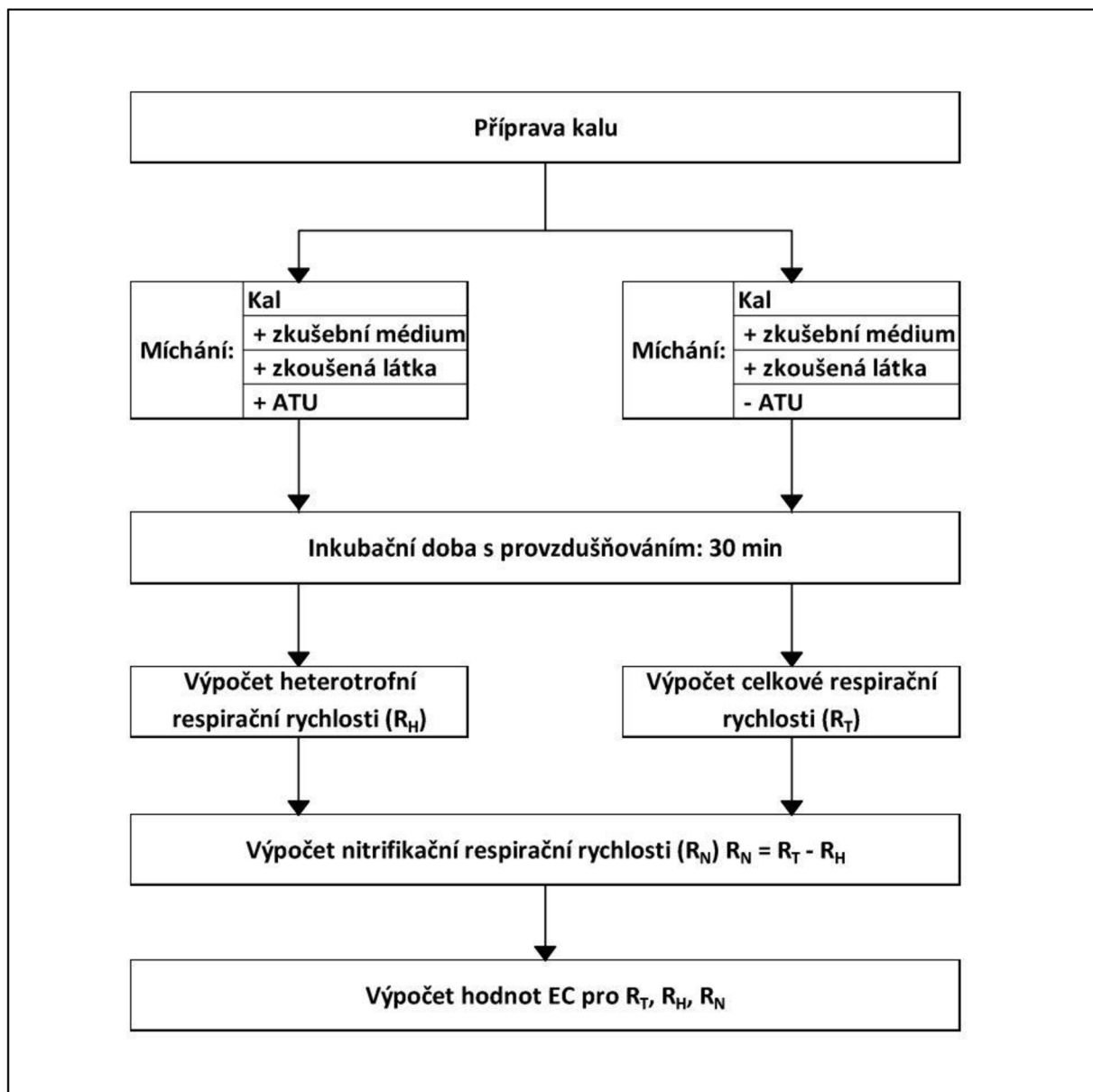
Běžná laboratorní odstředivka zajišťující zrychlení 10000 m/s².

8. Zařízení pro kultivování nitrifikujícího aktivovaného kalu.

4.5 PROSTŘEDÍ ZKOUŠKY

Zkouška probíhá v bezprašném netoxickém prostředí při teplotě v rozmezí (22 ± 2) °C.

4.6 POSTUP ZKOUŠKY



Obr. 4.1 Postup zkoušky inhibice respirace podle ČSN EN ISO 8192

4.7 ZKUŠEBNÍ SMĚSI

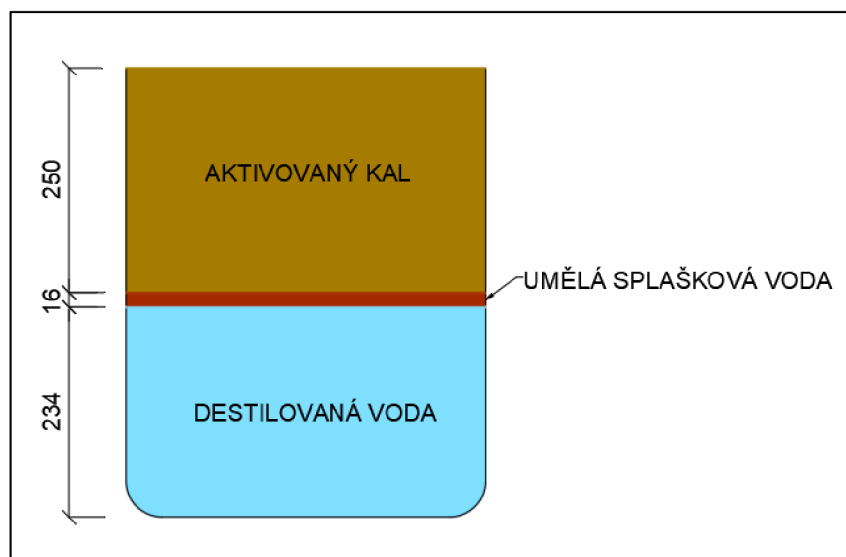
K měření je nutné vytvořit různé typy zkušebních směsí. Každá z těchto směsí má svůj specifický účel.

Tab. 4.2 Postup pro přípravu jednotlivých zkušebních směsí

Komponenta	Zkušební směs			
	S	L	ATU	A
Aktivovaný kal [ml]	250	250	250	0
Destilovaná voda [ml]	234	234-x	234-x	484-x
Umělá splašková voda [ml]	16	16	16	16
Zkoušená látka [ml]	0	x	x	x
Celkový objem směsi bez ATU [ml]	500	500	500	500
ATU [ml]	0	0	2,32	0

4.7.1 Zkušební směs pro slepé stanovení (S)

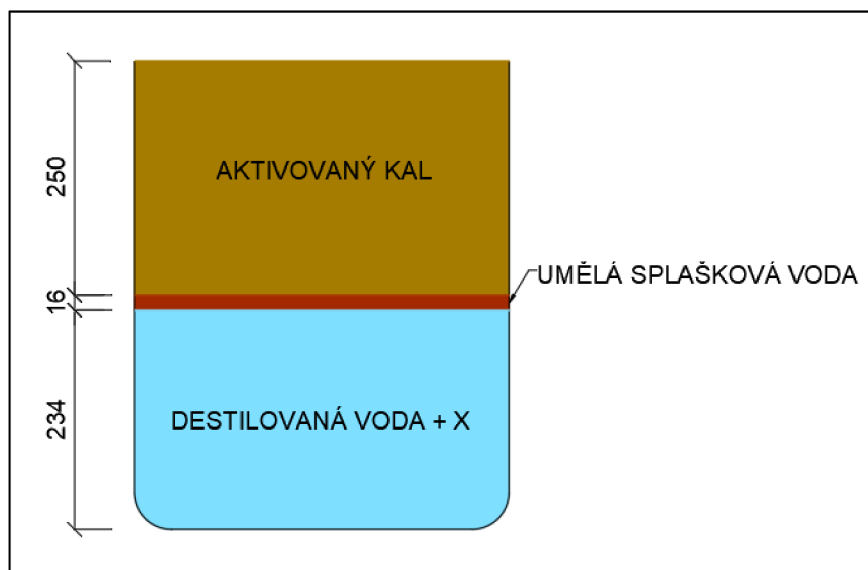
Slepé stanovení slouží ke stanovení rychlosti spotřeby kyslíku ve vzorku bez přítomnosti zkoušené látky.



Obr. 4.2 Schéma podílu jednotlivých složek ve zkušební směsi pro slepé stanovení

4.7.2 Zkušební směs se zkoušenou látkou (L)

K vytvoření zkušebních směsí byly použity naměřené koncentrace testovaných pesticidních látek včetně látky sloužící k validaci průběhu zkoušky (dichroman draselný).



Obr. 4.3 Schéma podílu jednotlivých složek ve zkušební směsi pro zkoušenou látku

Z normy vyplývá, že ideální pro potřeby zkoušky je měření alespoň pro pět koncentrací jednotlivých látek. Z důvodu omezeného množství zkoušených látek, jež byly dostupné, je množství provedených měření pro každou z látek nižší. Důsledkem této skutečnosti mohou být výsledné hodnoty omezeny na přesnosti.

Tab. 4.3 Koncentrace zkoušených látek v jednotlivých zkušebních vzorcích

Látka	Měřené koncentrace [mg/l]
Alachlor	74
	50
	10
	2,2
Simazin	30
	10
	1
Tebucanozole	60
	50
	10
	1
Dichroman draselný	175,3
	149,9
	100,4
	21,2
	2,1

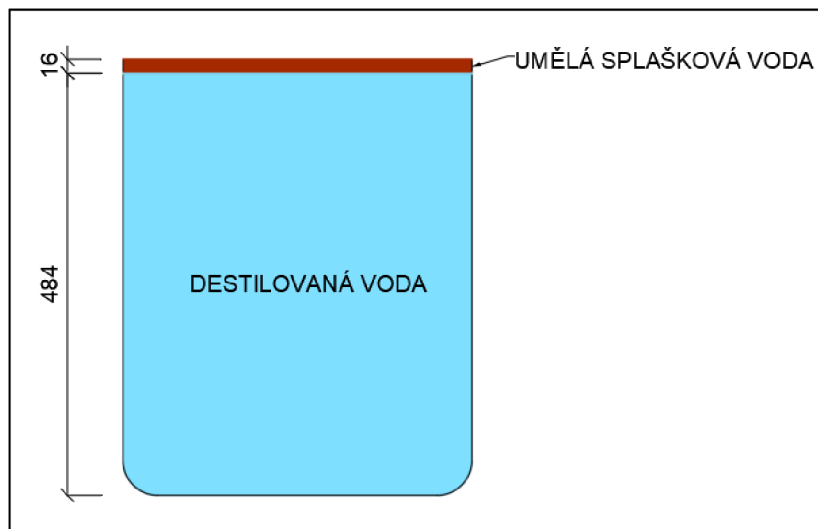
4.7.3 Zkušební směs s přídavkem N-allylthiomocoviny (ATU)

V případě nitrifikujícího aktivovaného kalu slouží směs s přídavkem ATU k určení podílu rychlosti spotřeby kyslíku heterotrofní oxidací a rychlosti spotřeby kyslíku nitrifikací na celkové rychlosti spotřeby kyslíku.

Pakliže respirace nitrifikací přesahuje 5 % hodnoty celkové respirace, je nutné připravit směs s přídavkem ATU pro zkoušené směsi o všech koncentracích zkoušených látek. V opačném případě předpokládáme, že celková respirace je rovna respiraci způsobené heterotrofní oxidací a k nitrifikaci nedochází.

4.7.4 Zkušební směs pro abiotickou kontrolu (A)

Za zřídka se vyskytujících okolností dochází k jevu, kdy zkoušená látka o silných redukčních vlastnostech způsobuje měřitelnou abiotickou spotřebu kyslíku. V těchto případech je nutné vzorky podrobit abiotické kontrole k rozlišení spotřeby kyslíku způsobené přítomností zkoušené látky a spotřeby kyslíku mikrobiální respirací.



Obr. 4.4 Schéma podílu jednotlivých složek ve zkušební směsi pro abiotickou kontrolu

4.8 INKUBACE ZKUŠEBNÍCH SMĚSÍ

Každou směs je nutné inkubovat po dobu 30 min. V rámci inkubace dochází k míchání a provzdušňování směsí. V průběhu inkubace nesmí dojít k přesycení směsí kyslíkem. Výsledkem inkubace je téměř úplné nasycení směsí kyslíkem a k ustálení toxického účinku zkoušených látek.

4.9 MĚŘENÍ RYCHLOSTI SPOTŘEBY KYSLÍKU

Ihned po dokončení inkubace jsou směsi převedeny do zkušební (měřicí) nádoby v podobě Karlsruhe lahvičky. Nepřetržitě po přelití směsi je do měřicí nádoby zavedena měřicí sonda. Za stálého míchání pomocí magnetické míchačky je měřen úbytek kyslíku. Měření probíhá

do té doby, než koncentrace kyslíku neklesne pod 1 mg/l, nebo když doba měření nepřekročí 15 až 30 min.

4.10 VÝPOČTY

4.10.1 Výpočet rychlostí spotřeby kyslíku R v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

Rychlosti spotřeby kyslíku ve zkoušených směsích se počítají ze změřených hodnot. K výpočtu slouží hodnoty z lineární části grafu závislosti koncentrace kyslíku na čase. Zakřivené části se nevyžívají z důvodu stabilizace měřícího zařízení.

$$R = \left[\frac{c_{mz} - c_{mk}}{\Delta t} \right] \cdot 60 \quad (4.1)$$

kde c_{mz} ...hmotnostní koncentrace O_2 v mg/l na počátku vybrané části lineární fáze

c_{mk} ...hmotnostní koncentrace O_2 v mg/l na konci vybrané části lineární fáze

Δt ...časový interval v min mezi těmito měřeními

4.10.2 Výpočet rychlosti nitrifikace R_N v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

Tato rovnice určuje koherenci celkové respirace, nitrifikační respirace a heterotrofní respirace.

$$R_N = R_T - R_H \quad (4.2)$$

kde R_N ...rychlost spotřeby kyslíku nitrifikací

R_T ...celková rychlost spotřeby kyslíku

R_H ...rychlost spotřeby kyslíku heterotrofní oxidací

4.10.3 Výpočet inhibice respirace I_T , I_H a I_N v %

Pro výpočet inhibice vztahené k celkové, heterotrofní a nitrifikační respiraci se využije níže uvedený výpočet.

$$I = \frac{R_{slep} - R_{vzorku} - R_{abio}}{R_{slep}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Po vypočtení inhibice respirace je sestaven graf závislosti inhibice spotřeby kyslíku v procentech na logaritmické hodnotě koncentrace zkoušené látky.

4.10.4 Efektivní koncentrace EC v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$

Hodnota EC se zjišťuje probitovou metodou (vytvoření regresního modelu k odhadování pravděpodobnosti výskytu jevů). K využití metody je předem nutné převést inhibiční hodnoty na probity.

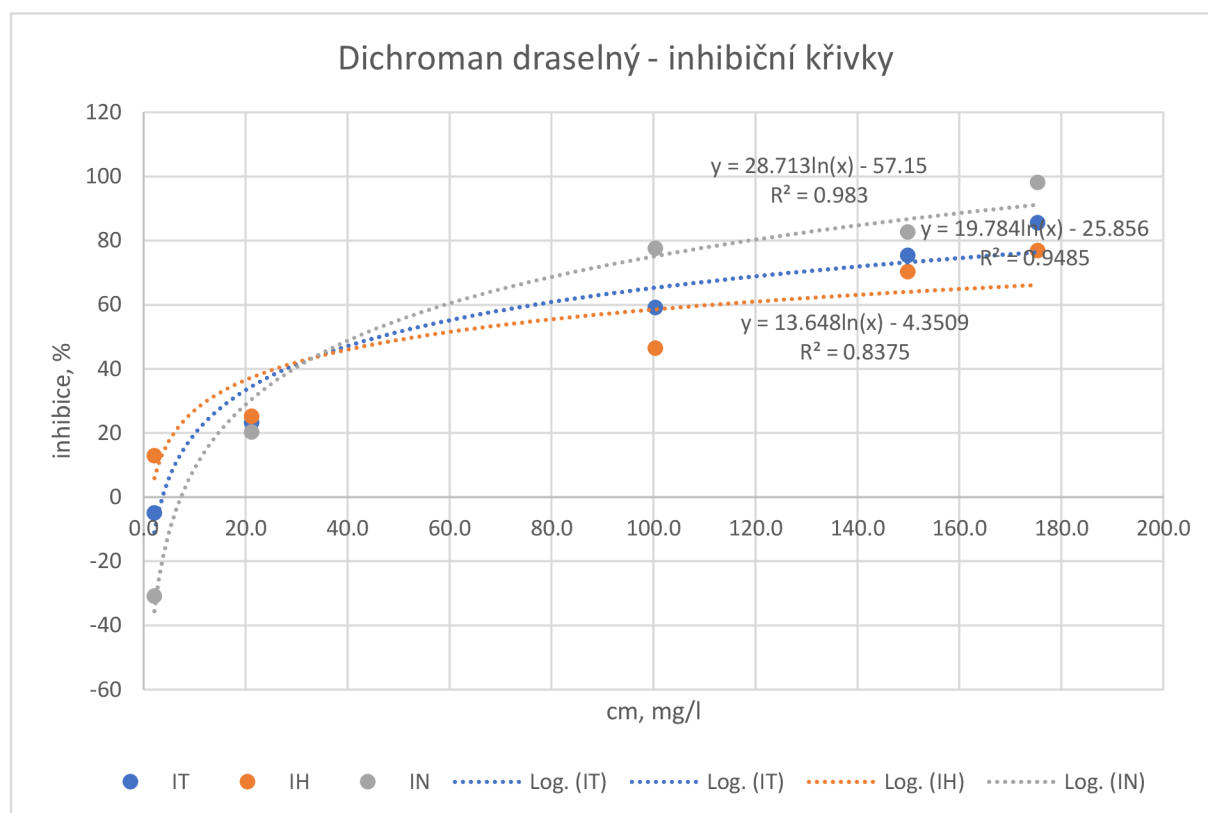
Koncentrace, při které dochází k 50 % inhibici spotřeby kyslíku (EC_{50}) se nazývá medián efektivní koncentrace a vypočte se nebo interpoluje z grafu. Pokud žádná z hodnot inhibic nepřekročí 50 %, není možné hodnotu EC_{50} určit.

5 VYHODNOCENÍ INHIBIČNÍCH ZKOUŠEK

5.1 DICHROMAN DRASELNÝ

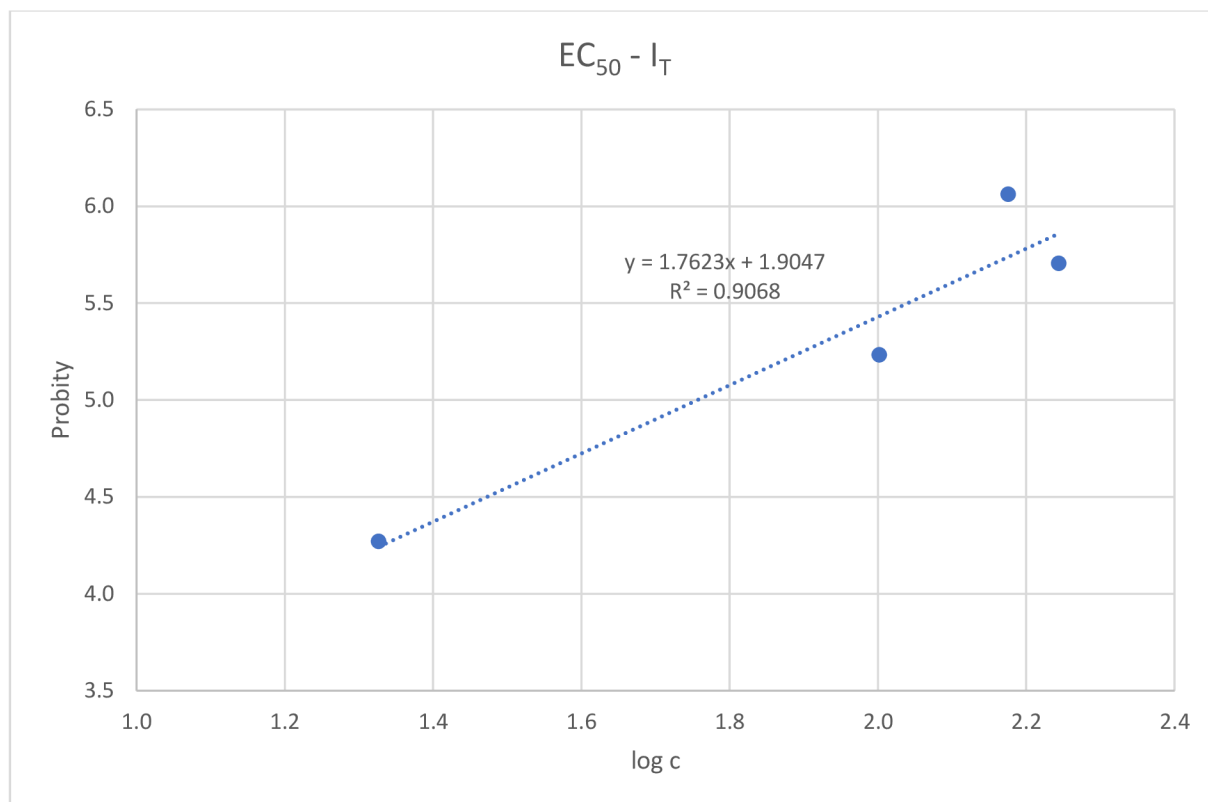
Pro potřeby validace postupu laboratorního měření byl zvolen dichroman draselný. Výsledná hodnota EC_{50} pak byla porovnáována s výslednými hodnotami vědeckých kolektivů, jež inhibici dichromanem již dříve měřili.

Podle Vaňkové et al. [30] se výsledná hodnota mediánu efektivní koncentrace inhibice pohybuje v rozsahu 40-90 mg/l pro CR(VI). Z podobné studie provedené Gutierrezem et al. [31] pak činí hodnota EC_{50} 19 mg/l. Ze studie od Cokgora et al. [32] vychází, že hodnota činí 60 mg/l.



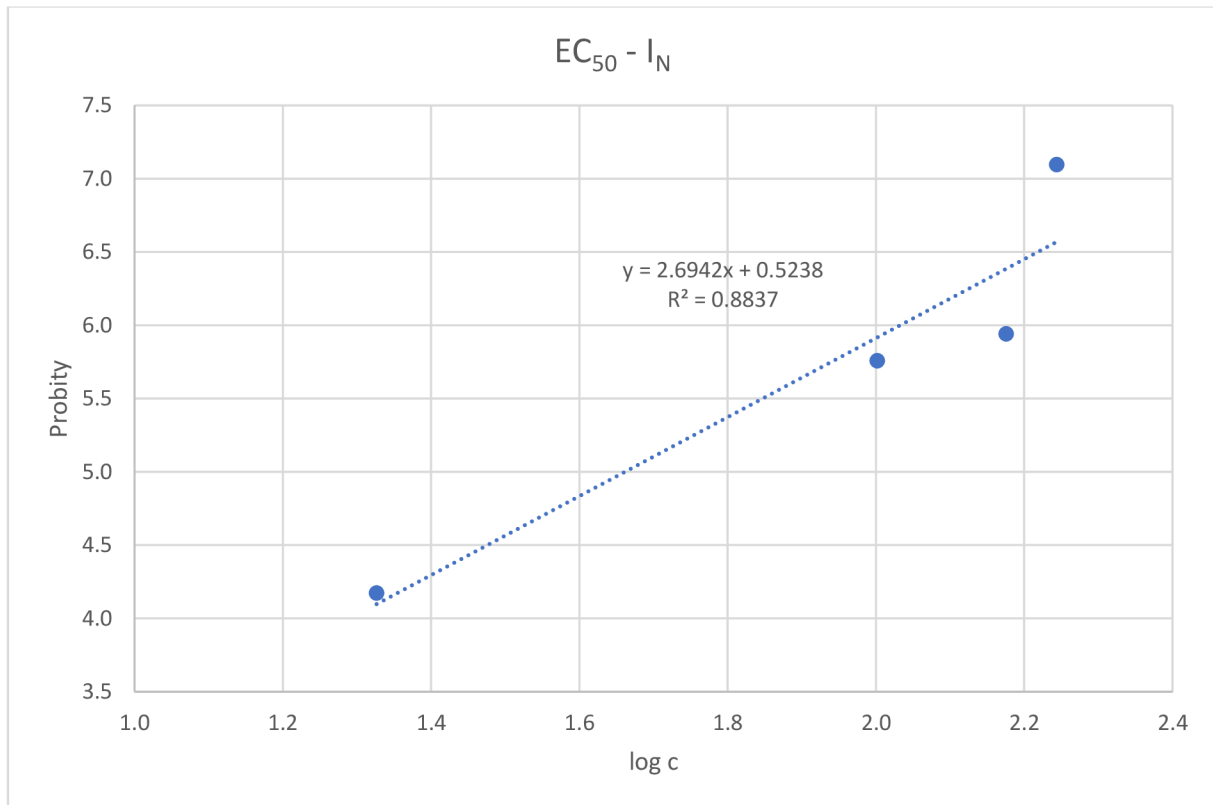
Graf 5.1 Inhibiční křivky dichromanu draselného

Na grafu inhibičních křivek pro dichroman draselný je zřejmý rovnoměrný nárůst inhibice se zvyšující se koncentrací zkoušené látky pro všechny typy inhibicí.



Graf 5.2 Medián efektivní koncentrace dichromanu od celkové inhibice respirace

Hodnota EC₅₀ pro celkovou inhibici respirace činí 57 mg/l. Z výsledku je zřejmé, že se tato hodnota pohybuje v blízkosti hodnot zjištěných z výše uvedených výzkumů.



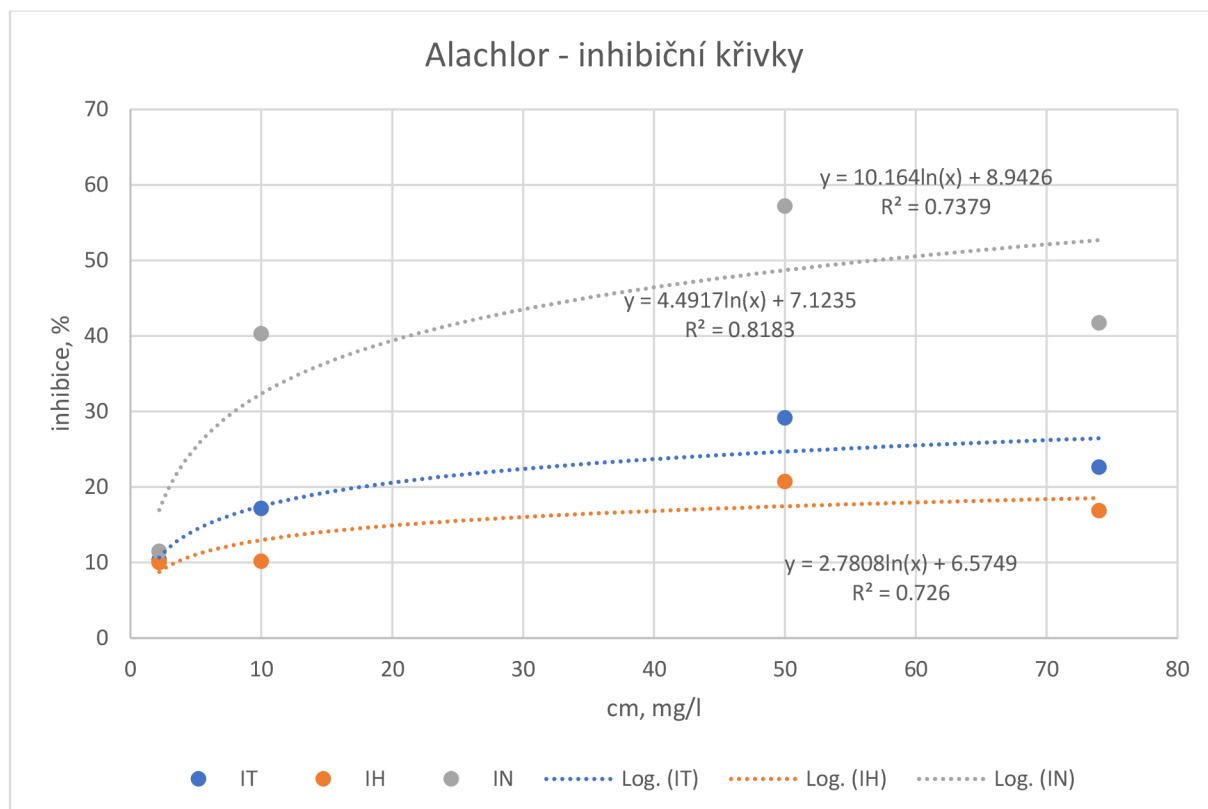
Graf 5.3 Medián efektivní koncentrace dichromanu od inhibice respirace nitrifikační

Taktéž hodnota EC_{50} pro inhibici respirace nitrifikační poukazuje na validitu zkoušky, jelikož její hodnota 46 mg/l se nachází blízko výše uvedených hodnot.

Správnost měření pro dichroman draselný je z velké části dána skvělou rozpustností dichromanu ve vodě. Tato hodnota činí 1100 g/l vody.

5.2 ALACHLOR

Při abiotické kontrole spotřeby kyslíku pro látkualachlor bylo dosaženo závěru, že k takové spotřebě kyslíku nedochází, tedy koncentrace kyslíku zůstává po dobu měření za nepřítomnosti kalu neměnná.



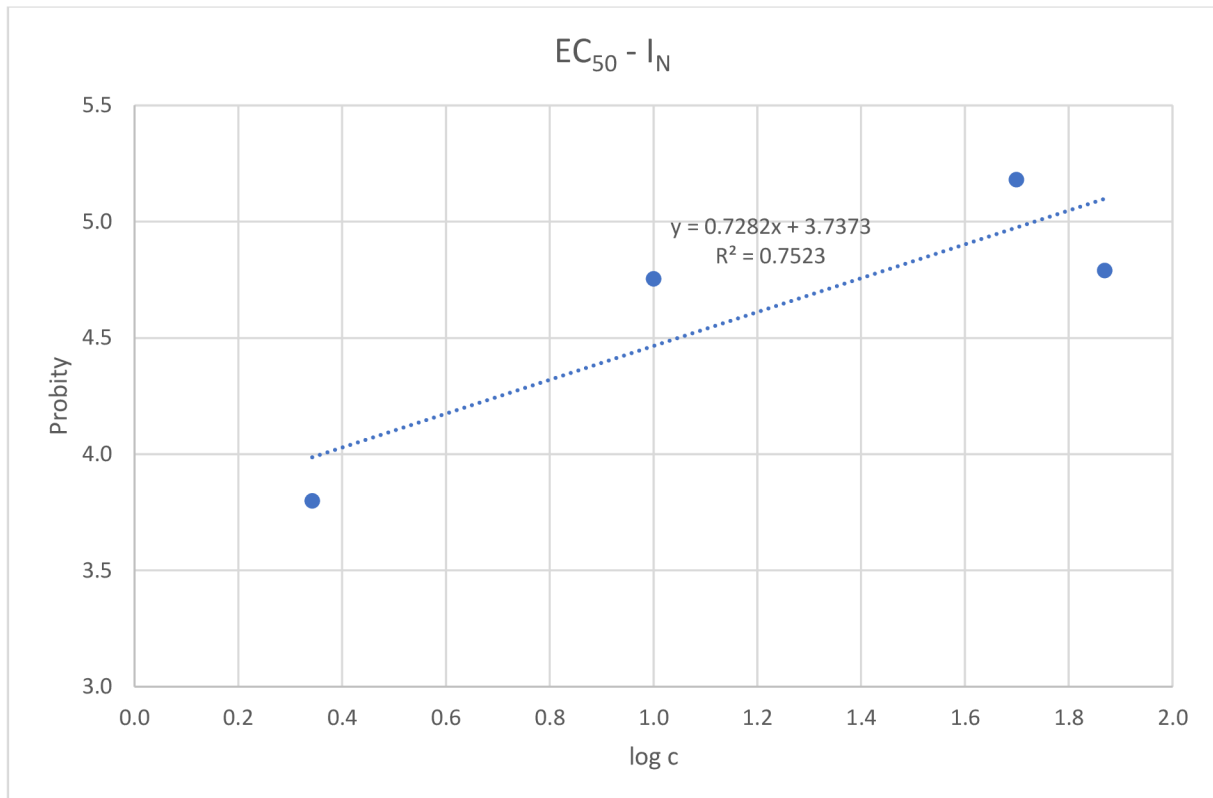
Graf 5.4 Inhibiční křivky alachloru

Z výsledných hodnot vyplývá, že míra inhibice jak celkové respirace, tak inhibice heterotrofní respirace i inhibice nitrifikační respirace narůstá úměrně se zvyšujícím koncentracím alachloru ve vzorcích. Nejvyšší hodnoty inhibice (57 %) dosahuje inhibice nitrifikační respirace pro koncentraci alachloru 50 mg/l.

Tab. 5.1 Výsledné hodnoty inhibicí pro látku alachlor

c_m – hmotnostní koncentrace látky	I_T	I_H	I_N
mg/l	%	%	%
2	10	10	11
10	17	10	40
50	29	21	57
74	23	17	42

Jelikož hodnoty inhibice nitrifikační respirace přesahují hranici 50 %, je možné pro ni určit medián efektivní koncentrace EC₅₀.



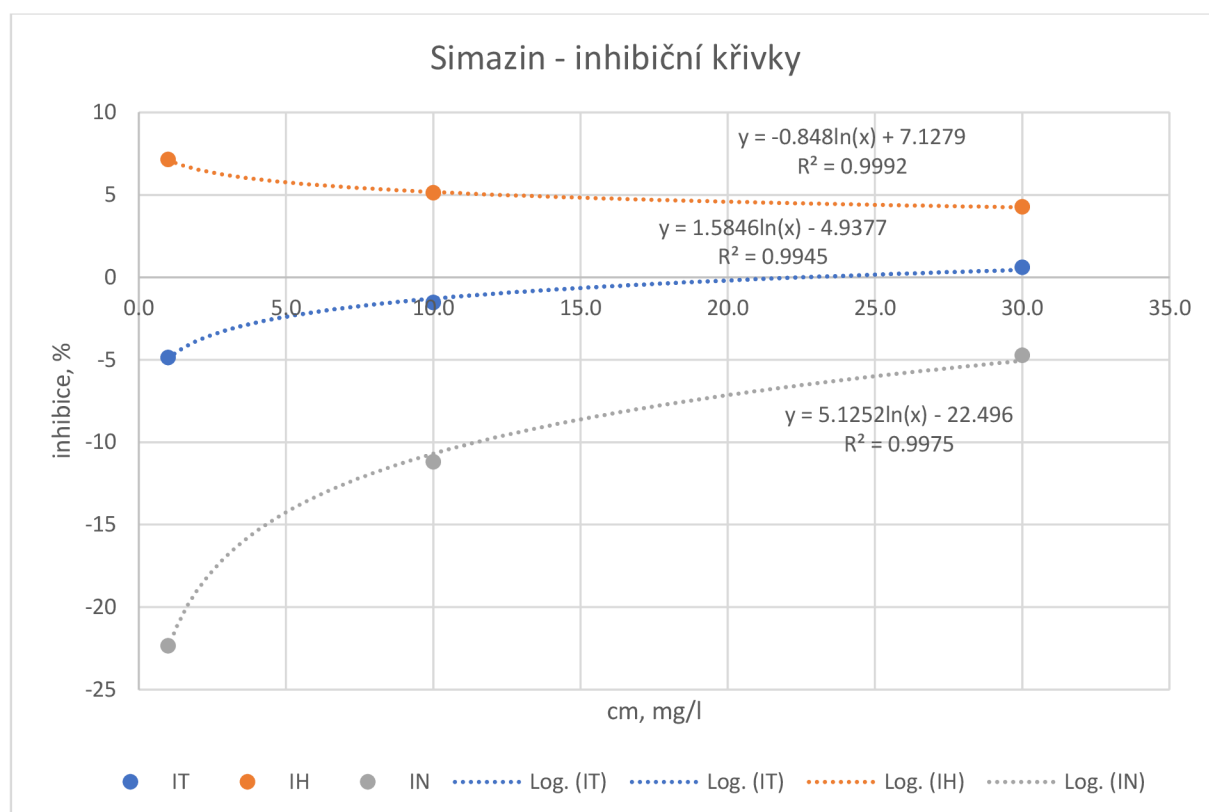
Graf 5.5 Medián efektivní koncentrace alachloru od inhibice respirace nitrifikační

Vzorek alachloru vykazuje medián efektivní koncentrace nitrifikace 54 mg/l.

Alachlor vykazuje inhibiční účinky z důvodu jeho dobré rozpustnosti ve vodě.

5.3 SIMAZIN

Z naměřených hodnot při abiotické kontrole bylo prokázáno, že k abiotické spotřebě kyslíku pro případ pesticidní látky smazán nedochází.



Graf 5.6 Inhibiční křivky simazinu

Po zhodnocení měření a vytvoření inhibičních křivek pro jednotlivé typy respirací je možné tvrdit, že inhibice heterotrofní respirace se pohybuje se snižující se tendencí a pohybuje se v intervalu od 4 do 7 %. Na druhou stranu hodnoty inhibice nitrifikační respirace mají zvyšující se trend s tím, že její počáteční hodnota činí -22 % a koncová pak -5 % pro nejvyšší koncentraci zkoušené látky. Inhibice celkové respirace se pohybuje v úzkém intervalu od -5 do 1 %.

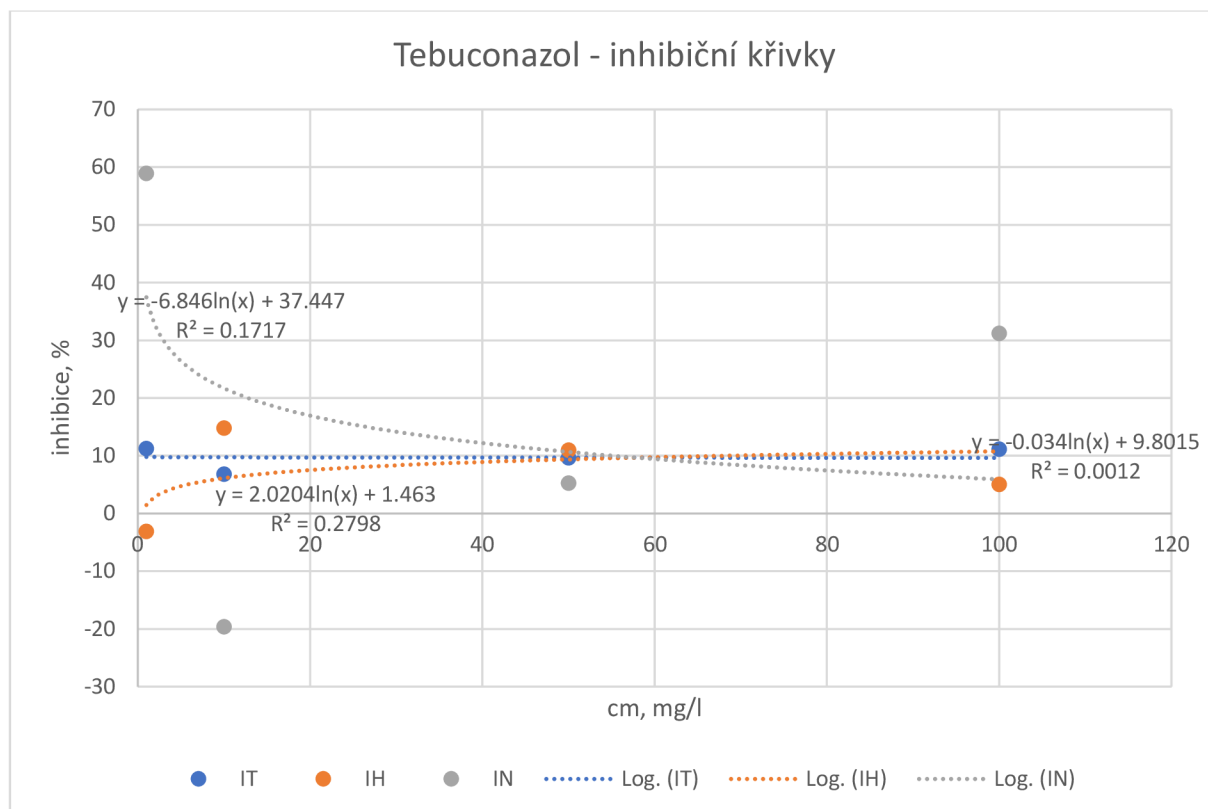
Inhibiční účinkyalachloru nebyly přímo prokázány. Měření bylo značně poznamenáno velmi špatnou rozpustností tohoto pesticidu ve vodě. Do vzorku kalu byla v tomto případě přidána přímo navážka této zkoušené látky. Rozpouštění v methanolu nebylo možné, jelikož samotný methanol má na aktivovaný kal inhibiční účinky a výsledky měření by tak byly zkreslené.

Tab. 5.2 Výsledné hodnoty inhibicí pro látku simazin

c_m – hmotnostní koncentrace látky	I_T	I_H	I_N
mg/l	%	%	%
1.0	-5	7	-22
10.0	-2	5	-11
30.0	1	4	-5

5.4 TEBUCONAZOL

Taktéž jako u předchozích látek neprokázala abiotická kontrola spotřeby kyslíku u tebuconazolu pozitivní hodnoty spotřeby.



Graf 5.7 Inhibiční křivky tebuconazolu

Podobně jako u případu simazinu se tendence jednotlivých inhibicí respirací liší. Inhibice celkové respirace se s vyšující koncentrací zkoušené látky příliš neliší. Hodnoty inhibice se pro tento případ bohybují v intervalu od 7 do 11 %. Viditelné výkyvy v hodnotách nastávají při inhibici respirace nitrifikační. Ty se pohybují mezi -20 a 59 %. Inhibice heterotrofní respirace je nejvyšší pro koncentraci 10 mg/l.

Tab. 5.3 Výsledné hodnoty inhibicí pro látku tebuconazol

c_m – hmotnostní koncentrace látky	I_T	I_H	I_N
mg/l	%	%	%
1	11	-3	59
10	7	15	-20
50	10	11	5
100	11	5	31

Pro případ tebuconazolu nebylo možné zjistit hodnotu mediánu efektivní koncentrace pro žádný z typů inhibice respirace. Stejně jako ualachloru se i zde podepsala špatná rozpustnost tebuconazolu ve vodě. Taktéž v tomto případě se látka přidala do vzorku ve formě navážky. Inhibice respirace nitrifikační činí pro koncentraci 100 mg/l 31 %. Jedná se tedy o velmi odchylenou hodnotu od předchozích výsledků pro jiné koncentrace. Tato skutečnost je s největší pravděpodobností dána špatnou rozpustností většího množství zkoušené látky ve vzorku kalu.

6 ZÁVĚR

Bakalářská práce byla rozdělena na teoretickou a praktickou část. Teoretická část, zabírající se problematikou pesticidů, a to jak jejich charakteristikou, dělením a příslušnou legislativou, tak také jejich výskytem ve vodách a způsoby jejich odstranění z vodního prostředí. Praktická část probíhala na Ústavu chemie v tamějších laboratořích.

Cílem práce bylo zjistit, zda mají vybrané pesticidní látky vliv na aktivovaný kal přítomný v procesu čištění odpadních vod probíhající na čistírnách odpadních vod. Rozhodujícím faktorem byly zjištěné rychlosti spotřeby kyslíku mikroorganismy aktivovaného kalu. Rychlosti spotřeby se měnily vlivem přítomnosti různých koncentrací zkoušených pesticidních látek v testovacích vzorcích.

Testované látky v této práci byly takto podrobeny zkoušce inhibice respirace podle dostupných studií vůbec poprvé. Z tohoto důvodu bylo nutné z důvodu validace měření provést měření také pro látku, pro kterou jsou již inhibiční účinky známé z dřívějších měření. Pro kontrolu měření tak byl využit dichroman draselný. Díky takto provedené validaci byla dokázána správnost měření obsaženého v této bakalářské práci.

Na správnosti výsledných hodnot se podepsalo nedostatečné množství látek, které bylo dostupné pro potřeby zkoušky.

Zásadní podíl na výsledcích měla rozpustnost zkoušených látek ve vodě. Zatímco dichroman draselný, látka určená k validaci, aalachlor jsou ve vodě dobře rozpustné, rozpuštění látek simazin a tebuconazol ve vodě prakticky nebylo možné. Špatně rozpustné látky se tak nemusely správně a úměrně svým naváženým koncentracím na výsledcích projevit.

U látkyalachlor, jejíž dobrá rozpustnost ve vodě, byly zaznamenány uspokojivé výsledky. Získaná hodnota inhibice nitrifikační respirace přesahuje v případě koncentrace látky 50 mg/l hodnotu 50 %. Z toho důvodu bylo možné pro tuto inhibici získat též hodnotu mediánu efektivní koncentrace, která činí 57 %. U dalších z testovaných látek žádná z hodnot inhibic zmíněnou metu 50 % nepřekonal, tudíž byly hodnoty mediánu efektivní koncentrace nedosažitelné.

V kontrastu s výslednými hodnotami je nutné také zmínit, že testované koncentrace pesticidů se v odpadních vodách přiváděných na ČOV nevyskytují, tedy vstupní hodnoty na ČOV jsou řádově nižší. Avšak s postupem času, kdy poptávka po potravinách bude růst a množství pesticidů v přírodě bude vyšší je možné, že se k v této práci zkoušeným koncentracím přiblížíme.

7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [2] Chemické látky a pesticidy | Fakta a čísla o Evropské unii | Evropský parlament. [online]. Dostupné z: <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/cs/sheet/78/chemical-s-and-pesticides>
- [3] ALS Pesticidy. In: ALS Global [online]. Praha: ALS Czech Republic, 2015, 2015 [cit. 2023-03-07]. Dostupné z: <https://www.alsglobal.cz/media-cz/pdf/pesticidy-2015.pdf>
- [4] *Pesticides and the Enviroment: MU Extension. University of Missouri Extension | MU Extension* [online]. 1993 [cit. 2023-04-07]. Dostupné z: <https://extension.missouri.edu/publications/g7520>
- [5] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES [online]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=celex:32008L0105>
- [6] Vyhláška č. 252/2004 Sb. In: . Praha, 2004, ročník 2004, číslo 252. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-252/zneni-20180427>
- [7] Zákon č. 254/2004 Sb. In: . Praha, 2001, ročník 2001, číslo 254. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-254>
- [8] MOULISOVÁ, Alena, Lenka BENDAKOVSKÁ, František KOŽÍŠEK, Adam VAVROUŠ, Hana JELIGOVÁ a Filip KOTAL. Pesticidy a jejich metabolity v pitné vodě. In: Vodní hospodářství [online]. Praha: Státní zdravotní ústav, 2017, 2017 [cit. 2023-04-27]. Dostupné z: <https://vodnihospodarstvi.cz/pesticidy-a-%E2%80%AFjejich-metabolity-pitne-vode/>
- [9] SALEH, Iman A., Nabil ZOUARI a Mohammad A. AL-GHOUTI. *Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches, Environmental Technology & Innovation, : Volume 19*. 2020. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>.
- [10] ALVES, Adenes Teixeira, Dimas José LASMAR, Ires Paula DE ANDRADE MIRANDA, Jamal DA SILVA CHAAR a Jardson DOS SANTOS REIS. The Potential of Activated Carbon in the Treatment of Water for Human Consumption, a Study of the State of the Art and Its Techniques Used for Its Development. *Advances in Bioscience and Biotechnology* [online]. 2021, 12(06), 143-153 [cit. 2023-04-15]. ISSN 2156-8456. Dostupné z: <https://doi/10.4236/abb.2021.126010>
- [11] CARVALHO, Fernando P. Pesticides, environment, and food safety. *Food and Energy Security* [online]. 2017, 6(2), 48-60 [cit. 2023-04-15]. ISSN 20483694. Dostupné z: <https://doi/10.1002/fes3.108>
- [12] SYAFRUDIN, Muhammad, Risky Ayu KRISTANTI, Adhi YUNIARTO, et al. Pesticides in Drinking Water—A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. 2021, 18(2) [cit. 2023-04-15]. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijerph18020468>
- [13] TIRMENSTEIN, M.A. a R MANGIPUDY. Alachlor. In: *Encyclopedia of Toxicology* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 107-109 [cit. 2023-04-15]. ISBN 9780123864550. Dostupné z: <https://doi/10.1016/B978-0-12-386454-3.00225-6>

- [14] HAMEED, Arruje a Tahir FAROOQ. Triazole-Based Plant Growth-Regulating Agents: A Recent Update. In: *Advances in Triazole Chemistry* [online]. Elsevier, 2021, 2021, s. 169-185 [cit. 2023-04-15]. ISBN 9780128171134. Dostupné z: <https://doi/10.1016/B978-0-12-817113-4.00008-1>
- [15] KAHLE, Maren, Ignaz J. BUERGE, Andrea HAUSER, Markus D. MÜLLER a Thomas POIGER. Azole Fungicides: Occurrence and Fate in Wastewater and Surface Waters. *Environmental Science & Technology* [online]. 2008, 42(19), 7193-7200 [cit. 2023-04-15]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi/10.1021/es8009309>
- [16] ELMORE, Clyde L. a Arthur H. LANGE. Triazine Herbicides for Weed Control in Fruit and Nut Crops. In: *The Triazine Herbicides* [online]. Elsevier, 2008, 2008, s. 211-223 [cit. 2023-04-15]. ISBN 9780444511676. Dostupné z: doi:10.1016/B978-044451167-6.50020-9
- [17] *AQUATIS a.s. - oficiální stránky* [online]. Copyright © [online]. In: . [cit. 2023-04-15]. Dostupné z: https://www.aquatis.cz/files/reference/%C4%8COV%20Brno_abstrakt_CZ.pdf
- [18] ČOV Modřice - Technický popis - PDF Stažení zdarma. [online]. Copyright © DocPlayer.cz [cit. 08.05.2023]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/289559-Cov-modrice-technicky-popis.html>
- [19] Rezidua pesticidů v povrchových vodách - legislativa, rizika, aktuální stav - Články - Agromanual.cz. Profesionální informace pro agronomy - Agromanual.cz [online]. Copyright © 2018 [cit. 2023-05-09]. Dostupné z: <https://www.agromanual.cz/cz/clanky/ochrana-rostlin-a-pestovani/ochranaobecne/rezidua-pesticidu-v-povrchovych-vodach-legislativa-rizika-aktualni-stav>
- [20] Alachlor - Arnika. Hlavní stránka - Arnika [online]. Copyright © 2014 Arnika [cit. 2023-05-09]. Dostupné z: <https://arnika.org/alachlor>
- [21] Tebuconazole. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2022 [cit. 2023-05-09]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Tebuconazole&oldid=1128702414>
- [22] Simazin - Arnika. Hlavní stránka - Arnika [online]. Copyright © 2014 Arnika [cit. 2023-05-09]. Dostupné z: <https://arnika.org/simazin>
- [23] Alachlor. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2022 [cit. 2023-05-09]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Alachlor&oldid=1118573133>
- [24] Simazine. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2021 [cit. 2023-05-09]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Simazine&oldid=1062811113>
- [25] ChemSpider - Tebuconazole. [online] ChemSpider, 2021 [cit. 2023-05-09]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.77680.html?rid=1f6ef6dd-e563-45b9-ae4a-5bd10d8d9f24#suppInfoTab>
- [26] PubChem Compound Summary for CID 2078, Alachlor. [online] National Center for Biotechnology Information, 2023 [cit. 2023-05-09]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Alachlor>

- [27] PubChem Compound Summary for CID 5216, Simazine. [online] National Center for Biotechnology Information, 2023 [cit. 2023-05-09]. Dostupně z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Simazine>
- [28] PubChem Compound Summary for CID 86102, Tebuconazole. [online] National Center for Biotechnology Information, 2023 [cit. 2023-05-09]. Dostupně z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tebuconazole>
- [29] ČSN EN ISO 8192. *Jakost vod - Zkouška inhibice spotřeby kyslíku aktivovaným kalem při oxidaci uhlikatých látek a amoniakálního dusíku*. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- [30] VAŇKOVÁ, Svatava, Jan KUPEC a Jaromjr HOFFMANN. Toxicity of Chromium to Activated Sludge. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 1999, 42(1), 16-21 [cit. 2023-05-19]. ISSN 01476513. Dostupné z: doi:10.1006/eesa.1998.1703
- [31] GUTIÉRREZ, M, J ETXEARRIA a L DE LAS FUENTES. Evaluation of wastewater toxicity: comparative study between Microtox® and activated sludge oxygen uptake inhibition. *Water Research* [online]. 2002, 36(4), 919-924 [cit. 2023-05-19]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1354(01)00299-8
- [32] COKGOR, E. Ubay, S. OZDEMIR, O. KARAHAN, G. INSEL a D. ORHON. Critical appraisal of respirometric methods for metal inhibition on activated sludge. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007, 139(2), 332-339 [cit. 2023-05-19]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.038

SEZNAM TABULEK

Tab. 2.1	Prioritní a znečišťující látky s významem pro EU – zaměřeno na pesticidy [6].....	9
Tab. 2.2	Nejvyšší mezní hodnoty dané vyhláškou č. 252/2004 [6]	10
Tab. 2.3	Obecné imisní standarty přípustného znečištění povrchové vody [1]	10
Tab. 4.1	Složení a množství látek obsažených v umělé splaškové vodě	31
Tab. 4.2	Postup pro přípravu jednotlivých zkušebních směsí	33
Tab. 4.3	Koncentrace zkoušených látek v jednotlivých zkušebních vzorcích	34
Tab. 5.1	Výsledné hodnoty inhibicí pro látku alachlor	41
Tab. 5.2	Výsledné hodnoty inhibicí pro látku simazin	43
Tab. 5.3	Výsledné hodnoty inhibicí pro látku tebuconazol.....	44

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2.1 Mapa vzorkovaných míst s rozdělením podle typu zdroje a velikosti zásobované oblasti [8].....	11
Obr. 2.2 Mapa s naměřenými koncentracemi vybraných pesticidů na konci vegetačního období [8]	12
Obr. 2.3 Mapa s naměřenými koncentracemi vybraných pesticidů na konci vegetačního období [8]	13
Obr. 2.4 Mapa s naměřenými koncentracemi vybraných pesticidů na začátku vegetačního období [8].....	13
Obr. 2.5 Mapa s naměřenými koncentracemi vybraných pesticidů na začátku vegetačního období [8].....	14
Obr. 2.6 Schéma dělení přístupů k odstranění pesticidů z vod [9].....	15
Obr. 2.7 Efektivita různých způsobů odstraňování pesticidů z vod [9]	18
Obr. 2.8 Chemický vzorec 2-chlor- <i>N</i> -(2,6-diethylfenyl)- <i>N</i> -(methoxymethyl)acetamidu [26] 19	
Obr. 2.9 Chemický vzorec 6-Chloro- <i>N,N'</i> -diethyl-1,3,5-triazin-2,4-diaminu [27]	20
Obr. 2.10 Chemický vzorec (<i>RS</i>)- 1-(4-Chlorophenyl)- 4,4-dimethyl-3-(1 <i>H</i> , 1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan- 3-olu	22
Obr. 3.1 Parametry ČOV Brno – Modřice [17].....	23
Obr. 3.2 Situace ČOV Brno – Modřice [18]	25
Obr. 3.3 Blokové schéma ČOV Brno – Modřice [18]	25
Obr. 4.1 Postup zkoušky inhibice respirace podle ČSN EN ISO 8192.....	32
Obr. 4.2 Schéma podílu jednotlivých složek ve zkušební směsi pro slepé stanovení.....	33
Obr. 4.3 Schéma podílu jednotlivých složek ve zkušební směsi pro zkoušenou látku	34
Obr. 4.4 Schéma podílu jednotlivých složek ve zkušební směsi pro abiotickou kontrolu.....	35

SEZNAM GRAFŮ

Graf 5.1 Inhibiční křivky dichromanu draselného	38
Graf 5.2 Medián efektivní koncentrace dichromanu od celkové inhibice respirace	39
Graf 5.3 Medián efektivní koncentrace dichromanu od inhibice respirace nitrifikační	40
Graf 5.4 Inhibiční křivkyalachloru	41
Graf 5.5 Medián efektivní koncentracealachloru od inhibice respirace nitrifikační	42
Graf 5.6 Inhibiční křivky simazinu	43
Graf 5.7 Inhibiční křivky tebuconazolu	44

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ČOV ... čistírna odpadních vod

I_T ... inhibice celkové respirace [%]

I_N ... inhibice nitrifikační respirace [%]

I_H ... inhibice heterotrofní respirace [%]

EC ... efektivní koncentrace [mg/l]

EC₅₀ ... medián efektivní koncentrace [mg/l]

c_m ... hmotnostní koncentrace [mg/l]

R_T ... rychlost spotřeby kyslíku při celkové respiraci [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]

R_N ... rychlost spotřeby kyslíku při nitrifikační respiraci [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]

R_H ... rychlost spotřeby kyslíku při heterotrofní respiraci [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]

R_{slep} ... rychlost spotřeby kyslíku ve slepém stanovení

R_{vzorku} ... rychlost spotřeby kyslíku ve vzorku

R_{abio} ... rychlost spotřeby kyslíku v abiotické zkoušce

SUMMARY

The aim of this work was to determine whether selected pesticide substances have an impact on activated sludge present in the wastewater treatment process carried out at wastewater treatment plants. The decisive factor was the observed oxygen consumption rates of the microorganisms in the activated sludge. The consumption rates varied due to the presence of various concentrations of the tested pesticide substances in the sample tests.

The tested substances in this study underwent a respiration inhibition test for the first time based on available studies. For the purpose of measurement validation, measurements were also carried out for a substance that already had known inhibitory effects from previous measurements. Sodium dichromate was used as a control measurement for this purpose. The validation measurement demonstrated the accuracy of the measurements contained in this bachelor's thesis.

The insufficient quantity of available substances for the test had a significant impact on the accuracy of the results. The solubility of the tested substances in water played a crucial role in the results. While sodium dichromate, the validation substance, and alachlor are well soluble in water, the dissolution of simazine and tebuconazole in water was practically impossible. Poorly soluble substances were therefore unable to properly and proportionally manifest their loaded concentrations in the results.

For alachlor, which has good solubility in water, satisfactory results were obtained. The obtained inhibition value for nitrification respiration exceeded 50 % for a substance concentration of 50 mg/l. Therefore, it was also possible to obtain the median effective concentration value for this inhibition, which is 57 %. None of the tested substances surpassed the 50 % inhibition value mentioned above, so the median effective concentration values were unattainable.

In contrast to the obtained values, it is also necessary to mention that the tested pesticide concentrations are not present in the wastewater entering the wastewater treatment plant (WWTP), meaning the input values at the WWTP are orders of magnitude lower. However, over time, as the demand for food increases and the amount of pesticides in the environment rises, it is possible that we will approach these tested concentrations in this study.