

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2022

Radomír Paliga

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Odstraňování pesticidů z vod adsorpcí
Bakalářská práce

2022

Radomír Paliga

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Radomír Paliga**
Osobní číslo: **C19084**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Odstraňování pesticidů z vod adsorpcí**
Zadávací katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši týkající se využití adsorpce k odstraňování pesticidů a jejich degradačních produktů z vod.
2. Laboratorně odzkoušejte adsorpci vybraných pesticidů z modelových odpadních vod na vhodných sorbentech.
3. Získané informace vyhodnoťte a diskutujte.
4. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jiří Palarčík, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **25. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Odstraňování pesticidů z vod adsorpcí jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnici Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 04. 07. 2022

Radomír Paliga

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych touto cestou vyjádřil poděkování panu Ing. Jiřímu Palarčíkovi Ph.D. za jeho cenné rady, doporučení a velkou trpělivost při vedení mé bakalářské práce. V nemalé míře bych také rád poděkoval celé rodině a přátelům za trpělivost a dodání motivace ke studiu.

ANOTACE

Bakalářská práce se zabývá adsorpcí a možností jejího využití pro odstranění pesticidů z vod. V teoretické části je nejprve pozornost věnována nejčastěji používanému adsorbentu, tj. aktivnímu uhlí. Dále je popsána adsorpce a adsorpční rovnováha včetně nejčastěji využívaných adsorpčních izoterem. Závěr teoretické části práce je věnován pesticidům a možností jejich odstranění s důrazem na využití adsorpce. V experimentální části jsou pak uvedeny výsledky experimentů sorpce dvou pesticidů, metolachloru a acetochloru na čtyři vybrané typy aktivního uhlí.

KLÍČOVÁ SLOVA

Aktivní uhlí, adsorpce, pesticidy

TITLE

Removal of pesticides from water by adsorption

ANNOTATION

The bachelor's thesis deals with adsorption and the possibility of its use for the removal of pesticides from water. In the theoretical part, attention is first paid to the most commonly used adsorbent, i.e. activated carbon. Next, adsorption and adsorption equilibrium are described, including the most commonly used adsorption isotherms. The conclusion of the theoretical part of the work is devoted to pesticides and the possibilities of their removal with an emphasis on the use of adsorption. The experimental part presents the results of sorption experiments of two pesticides, metolachlor and acetochlor, on four selected types of activated carbon.

KEYWORDS

Activated carbon, adsorption, pesticides

OBSAH

ÚVOD	14
1 TEORETICKÁ ČÁST	15
1.1 Aktivní uhlí	15
1.1.1 Výroba aktivního uhlí	16
1.1.2 Regenerace	17
1.1.3 Struktura aktivního uhlí	18
1.1.4 Povrchový náboj aktivního uhlí	19
1.2 Adsorpce	20
1.2.1 Adsorpční rovnováha a adsorpční izotermy	20
1.2.2 Typy adsorpce	22
1.3 Pesticidy	23
1.3.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti pesticidů	23
1.3.2 Možnosti odstraňování pesticidů při úpravě vody	24
1.3.3 Alachlor	25
1.3.4 Acetochlor	27
1.3.5 Metolachlor	29
1.3.6 Metazachlor	31
1.3.7 Dimethachlor	33
1.3.6 Legislativa	34
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
2.1 Pomůcky	35
2.2 Přístroje	35
2.3 Chemikálie a reagenty	35
5.3 Pracovní postup	36
3 VÝSLEDKY A DISKUZE	37
3.1 Adsorpce metolachloru	37
3.2 Adsorpce acetochloru	41
3.2 Srovnání adsorpce metolachloru a acetochloru	44
4 ZÁVĚR	47
POUŽITÁ LITERATURA	48
PŘÍLOHY	52

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Fyzikální, chemické a toxikologické vlastnosti alachloru.....	27
Tabulka 2: Fyzikální, chemické a toxikologické vlastnosti acetochlor.....	29
Tabulka 3: Fyzikální, chemické a toxikologické vlastnosti metolachloru.....	30
Tabulka 4: Fyzikální, chemické a toxikologické vlastnosti metazachloru.....	32
Tabulka 5: Fyzikální, chemické a toxikologické vlastnosti dimethachloru.....	33
Tabulka 6: Seznam použitých chemikálií.....	32
Tabulka 7: Seznam použitých aktivních uhlí.....	32
Tabulka 8: Hodnoty koncentrace metolachloru v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí LW 12.....	52
Tabulka 9: Hodnoty relativní koncentrace metolachloru při adsorpci na aktivní uhlí LW 12.....	52
Tabulka 10: Hodnoty koncentrace metolachloru v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí Filtrisorb 830.....	52
Tabulka 11: Hodnoty relativní koncentrace metolachloru při adsorpci na aktivní uhlí Filtrisorb 830.....	52
Tabulka 12: Hodnoty koncentrace metolachloru v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí Filtrisorb 400.....	52
Tabulka 13: Hodnoty relativní metolachloru metolachloru při adsorpci na aktivní uhlí Filtrisorb 400.....	53
Tabulka 14: Hodnoty koncentrace metolachloru v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí Filtrisorb 300.....	53
Tabulka 15: Hodnoty relativní koncentrace metolachloru při adsorpci na aktivní uhlí Filtrisorb 300.....	53
Tabulka 16: Hodnoty koncentrace acetochlor v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí LW 12.....	50
Tabulka 17: Hodnoty relativní koncentrace metolachloru při adsorpci na aktivní uhlí LW 12	53
Tabulka 18: Hodnoty koncentrace acetochlor v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí Filtrisorb 830.....	54
Tabulka 19: Hodnoty relativní koncentrace acetochlor při adsorpci na aktivní uhlí Filtrisorb 830.....	54
Tabulka 20: Hodnoty koncentrace acetochlor v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí Filtrisorb 400.....	54

Tabulka 21: Hodnoty relativní koncentrace acetochlor při adsorpci na aktivní uhlí Filtrisorb 400.....	54
Tabulka 22: Hodnoty koncentrace acetochlor v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí Filtrisorb 300	54
Tabulka 23: Hodnoty relativní koncentrace acetochlor při adsorpci na aktivní uhlí Filtrisorb 300.....	55

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: a) schématická, b) c) skutečná struktura aktivního uhlí	16
Obrázek 2: Kyselé a bazické funkční skupiny povrchu aktivního uhlí (zdroj: Knappe, 2006)	19
Obrázek 3: Průběh Langmuirovy a Freundlichovy izotermy	21
Obrázek 4: Strukturní vzorec alachloru	25
Obrázek 5: Strukturní vzorec acetochloru	27
Obrázek 6: Strukturní vzorec metazachloru	31
Obrázek 7: Strukturní vzorec dimethachloru	33
Obrázek 8: Graf závislosti účinnosti odstranění metolachloru při použití aktivního uhlí LW 12	38
Obrázek 9: Graf závislosti účinnosti odstranění metolachloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 830	38
Obrázek 10: Graf závislosti účinnosti odstranění metolachloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 400	39
Obrázek 11: Graf závislosti účinnosti odstranění metolachloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 300	39
Obrázek 12: Graf závislosti účinnosti odstranění metolachloru na jednotlivá aktivní uhlí při navážce 0,8 g	40
Obrázek 13: Graf závislosti účinnosti odstranění metolachloru na jednotlivá aktivní uhlí při navážce 4,0 g	40
Obrázek 14: Graf závislosti účinnosti odstranění metolachloru při použití aktivního uhlí LW 12	41
Obrázek 15: Graf závislosti účinnosti odstranění acetochloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 830	42
Obrázek 16: Graf závislosti účinnosti odstranění acetochloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 400	42
Obrázek 17: Graf závislosti účinnosti odstranění acetochloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 300	43
Obrázek 18: Graf závislosti účinnosti odstranění pro jednotlivá aktivní uhlí při navážce 0,8 g	43
Obrázek 19: Graf závislosti účinnosti odstranění acetochloru pro jednotlivá aktivní uhlí při navážce 4,0 g	44

Obrázek 20: Grafické srovnání účinnosti odstranění metolachloru a acetochloru na aktivní uhlí LW 12.....	45
Obrázek 21: Grafické srovnání účinnosti odstranění metolachloru a acetochloru na aktivní uhlí Filtrasorb 830.....	45
Obrázek 22: Grafické srovnání účinnosti odstranění metolachloru a acetochloru na aktivní uhlí Filtrasorb 400.....	46
Obrázek 23: Grafické srovnání účinnosti odstranění metolachloru a acetochloru na aktivní uhlí Filtrasorb 300.....	46

SEZNAM SIMBOLŮ A ZKRATEK

AC (Activated Carbon) – aktivní uhlí

HPLC (High Performance Liquid Chromatography) – vysokoučinná kapalinová chromatografie

ÚVOD

V moderní historii se zemědělství neobejde bez použití nejrůznějších pesticidů, které se primárně používají pro zvýšení zemědělského výnosu nejrůznějších plodin. Pesticidy fungují na nejrůznějších principech ať zabíjí nejrůznější živé organismy, které požírají dané plodiny nebo ničí plevele, které při svém růstu zamezují pohodlnému růstu zemědělských plodin. Jedná se o látky primárně syntetického původu a v řadě případů mívají nežádoucí vlivy jak na životní prostředí, tak na zdraví člověka. Postupem času, kdy docházelo k postupnému zkoumání toxikologických vlivů, docházelo také k omezování a postupně i k úplnému zákazu nejrůznějších pesticidů, které se do té doby v nemalé míře používali. Mezi nejznámější zakázané pesticidy patří DDT, který byl zakázán v Československu už v roce 1974. Velký problém u pesticidů nastává, pokud se naakumulují v půdě a v horším případě se dostanou až do zdrojů pitné vody. V krajním případě může dojít až k ohrožení lidského zdraví, proto se musí pesticidy z vod odstraňovat. Jednou z možností je odstiňování pomocí adsorpce na nejrůznější adsorbenty. Jednou z možností je použití aktivního uhlí jako adsorbentu, jedná se o materiál, který lze připravit z nejrůznějších materiálů. Lze zde například použít nejrůznějších odpadů z různých výroby, jako například dřevní odpad, skořápky a další.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí je porézní uhlíkatý materiál s neustále se rozšiřujícími se aplikacemi při úpravě a odsolování vody. Aktivní uhlí je velmi rozmanitý adsorpční materiál s vysokým stupněm poréznosti a velkým povrchem, přičemž až 90 % z něj může být tvořeno uhlíkem. Jedinečné adsorpční vlastnosti závisí na existujících funkčních skupinách aktivního uhlí, které jsou odvozeny především z aktivačních procesů, prekurzorů a tepelného čištění. Teoreticky všechny organické materiály bohaté na uhlík lze použít k výrobě aktivního uhlí. Jednou z důležitých charakteristik je velikost specifického povrchu adsorbentu, tato vlastnost pak určuje samotnou adsorpční kapacitu aktivního uhlí. (Pitter, 2015; Faust and Aly, 1998)

Mezi nevýznamnější typy aktivního uhlí patří granulované, zrněné a práškové. Pro vodárenské použití se nejčastěji používá uhlí granulované a práškové. Zrněné uhlí nalézá hlavní využití především při čištění vzduchu a plynů v chemickém průmyslu. (Tuček, 1988)

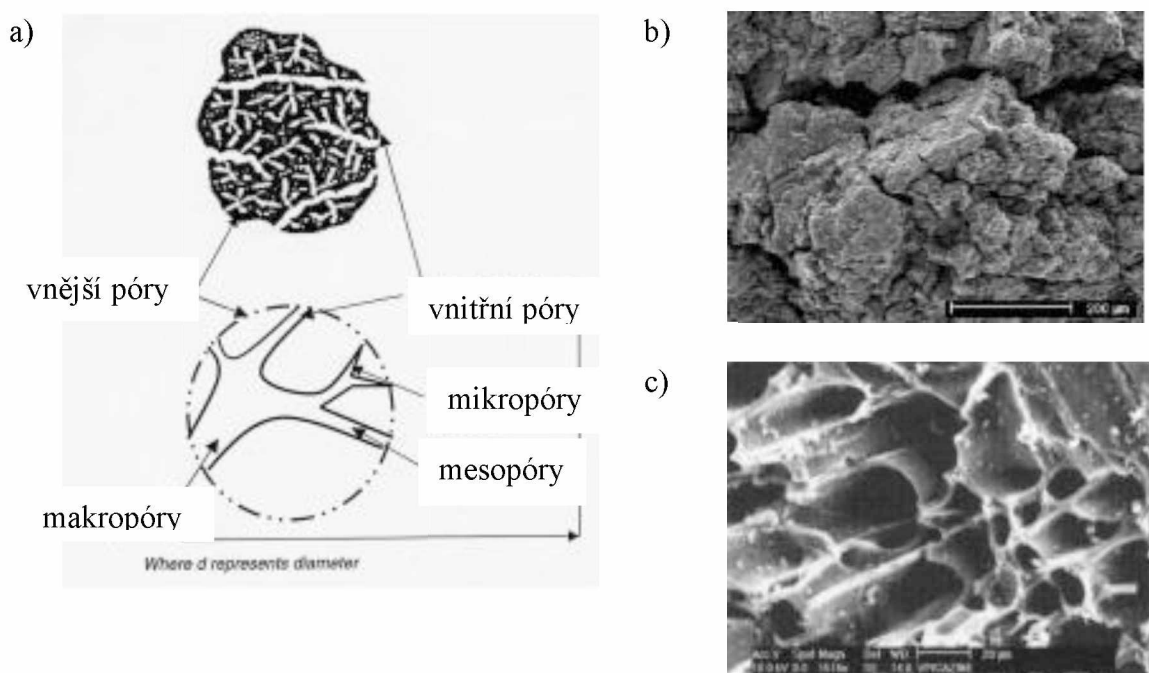
Práškové aktivní uhlí označované jako PAC lze přidat před koagulací, během chemického přidávání nebo během fáze usazování před pískovou filtrací. Odstraňuje se z vody během koagulačního procesu v prvním případě a prostřednictvím filtrace v druhém případě. PAC bývá ve formě částic s velikostí průměru typicky mezi 10 a 100 μm . Zde se využívá výhody rychlé aplikace do čištěné vody. Čištěná voda musí následně projít filtrací, kvůli tmavému zbarvení způsobené malými částicemi aktivního uhlí. (Newcombe, 2006; Mohan and Singht, 2005)

Granulované aktivní uhlí označované GAC se v Evropě široce používá k odstraňování mikropolutantů, chuti a zápachu. V Austrálii se pak používá jako prevence proti růstu toxických řas ve vodním zdroji. Obvykle se jedná o částice o průměru 0,4–2,5 mm. Používá se pro kontinuální provoz, ale je nutné jej regenerovat nebo měnit kvůli omezené životnosti a klesající účinnosti. (Newcombe, 2006)

Velký povrch aktivního uhlí je způsoben značným množstvím různých typů pórů. Jednotlivé zastoupení pórů určuje vlastnosti a využití pro úpravu vody. Podle literatury můžeme póry na aktivním uhlí kategorizovat podle jejich velikosti následovně (Newcombe, 2006; Saha, 2005; Pelekani, 1999):

1. primární mikropóry – s průměrem do 0,8 nm

2. sekundární mikropóry – s průměrem do 2 nm, mikropóry jak primární, tak sekundární jsou štěrbinovité buď s rovnoběžnými stěnami nebo klínovité
3. mesopóry – s průměrem 2– 50 nm. Tyto póru fungují jako transportní, aby se adsorbované látky dostaly do vnitřního prostoru k mikropórům a částečně je i adsorbují.
4. makropóry – mají průměr nad 50 nm a umožňují průchod molekul do vnitřního prostoru uhlí.



Obrázek 1: a) schématická, b) c) skutečná struktura aktivního uhlí (zdroj: Mohan a Singh, 2005; Newcombe, 2006)

1.1.1 Výroba aktivního uhlí

Roční produkce aktivního uhlí po celém světě se odhaduje na přibližně 100 000 tun. Nejběžnějšími zdroji aktivního uhlí v komerčním měřítku jsou dřevo, antracitové a bitumenové dřevěné uhlí, lignit, rašelinové skořápky a kokos. Obsah uhlíku v těchto materiálech se pohybuje od 40 do 90 %. V současné době je kladen důraz na využití odpadů jako výchozích surovin pro výrobu aktivního uhlí z důvodu zabezpečení dostatečně ekonomicky výhodného procesu. Aktivní uhlí lze také vyrobit ze zemědělských zbytků jako je biomasa, kukuřičné stonky, ovocné pecky, dužina, skořápky, kosti a kávová zrna. Obsah

minerálních látek a biologická rozložitelnost během skladování by měli být minimální. Při výrobě je cílem, aby bylo dosaženo optimálního poměru mezi zastoupením jednotlivých pórů. (Kopecký, 2005; Knape, 2006)

Výroba aktivního uhlí je dvoukroková. Prvním krokem je pyrolýza neboli karbonizace probíhající při teplotách do 800 °C. Při tomto procesu dochází k rozkladu výchozí suroviny, uvolňovaný uhlík se shlukuje do krystalitů a neuhlíkaté prvky jsou ze systému odstraňovány spolu s těkavými složkami. Tyto krystality jsou základním stavebním prvkem aktivního uhlí. Na rozdíl od aktivního uhlí je však prostor mezi krystality zaplněn amorfním uhlíkem a zbytky dehtových látek. Pro odstranění nežádoucích složek následuje druhý krok výrobního procesu a tím je aktivace aktivního uhlí. (Knappe, 2006; Newcombe, 2006)

Aktivace AC probíhá při teplotách od 600 do 700 °C při chemické aktivaci a při 750 až 950 °C při fyzikální aktivaci. Dochází při něm ke snížení obsahu nežádoucích složek vzniklých při karbonizaci a ke zdokonalení mikropórovité struktury a zvětšení specifického povrchu. Nově vytvořené póry bývají jemné a úzké, což má za následek zvětšení plochy vnitřního povrchu. Zvětšení plochy není v čase konstantní, nejprve dojde k ostrému růstu, za kterým následuje mírný pokles, který je způsoben překročením maximální hodnoty aktivace. Možnosti aktivace jsou dvě, a to chemická a fyzikální. Fyzikální aktivace spočívá v termickém ošetření dříve karbonizovaného materiálu pomocí CO₂, vodní páry potažmo kyslíku. V méně častých případech se také může použít páry síry, chlor a oxid siřičitý. Chemická aktivace je spočívá na přidavku aktivačního činidla do prekurzoru AC. Tyto činidla pak pomáhají k tvorbě AC s dobře vyvinutou pórovitou strukturou. Jako anorganické přísady se používají kyselina fosforečná, chlorid zinečnatý, kyselina sírová, popřípadě hydroxid draselný. (Knappe 2006; Faust a Aly 1998; Mohan a Singh, 2005)

1.1.2 Regenerace

Jakmile je aktivní uhlí nasycenou adsorpčními látkami bývá obvykle vyhozeno. Regenerace umožňuje stabilizaci nasyceného AC, což umožňuje snížení množství rozpouštědel a adsorbentů používaných v procesu. Pro regeneraci bylo vyvinuto několik metod a to chemický, elektrochemický, mikrovlnný, termický a také pomocí superkritického oxidu uhličitého.

Při regeneraci dojde k odstranění látek, které se v průběhu času naadsorbovaly na povrchu aktivního uhlí. Proces probíhá ve čtyřech stupních: sušení, pyrolýza adsorbátu (která probíhá za teplot do 800 °C), samotná aktivace, při které se používají, již výše zmíněné plyny jako

CO₂, O₂, vodní pára atd. (ta probíhá za teplot do 1200 °C) a v posledním kroku se provádí hašení ve vodě. Obvykle se volí vhodná technika v závislosti na povaze kontaminantu, nákladech na regeneraci a podmínkách procesu. Termická regenerace zahrnuje použití rotačních pecí, nebo pecí s fluidním ložem. Při tomto způsobu se do životního prostředí uvolňuje velké množství CO₂ a kontaminantů, které jsou v částečně zoxidované formě a mohou být reaktivní. Tento způsob zahrnuje sušení při 105 °C, pyrolýzu v inertní atmosféře a zplyňování organických kontaminantů. Nevýhodou termické regenerace je možné ovlivnění mechanické pevnosti aktivního uhlí (Tuček, 1988; Mohan a Slight, 2005; Dabeková, 2003)

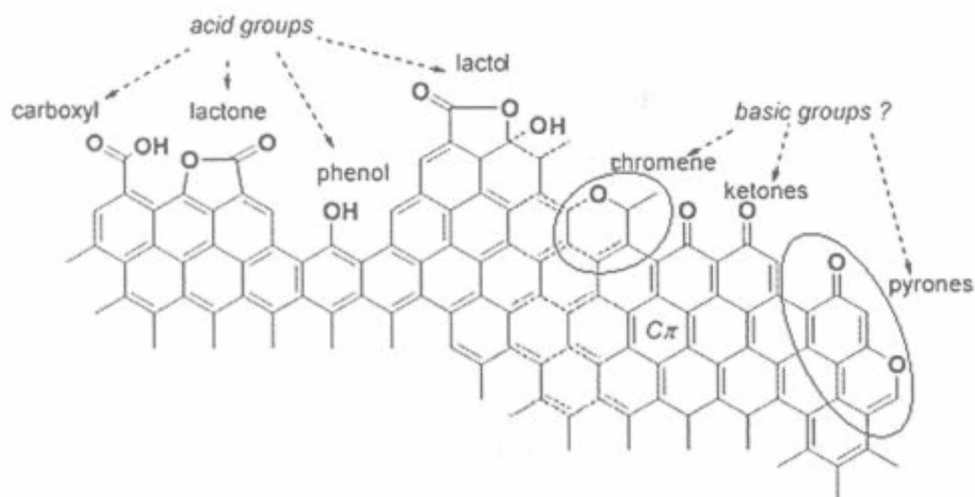
1.1.3 Struktura aktivního uhlí

Chemické vlastnosti aktivního uhlí jsou do značné míry určovány stupněm povrchové chemické heterogenity, ta souvisí s přítomností heteroatomů, tj. atomů přítomných v uhlíkaté struktuře, které nejsou uhlíkem, jako je kyslík, dusík, vodík, síra, popřípadě fosfor. Typ a množství těchto prvků je odvozen od povahy výchozího materiálu nebo jsou zavedeny během aktivačního procesu. Povrchové funkční skupiny, které jsou tvořeny z těchto heteroatomů a delokalizované elektrony uhlíkové struktury určují kyselí nebo zásaditý charakter povrchu aktivního uhlí.

Kyselý charakter povrchů aktivního uhlí úzce souvisí s povrchovými skupinami obsahujícími kyslík. Tyto skupiny, které jsou přítomny hlavně na vnějším povrchu nebo okraji bazální roviny, přispívají k chemické povaze uhlíku. Protože tato vnější místa tvoří většinu adsorpčního povrchu, má koncentrace kyslíku na povrchu velký vliv na adsorpční schopnosti uhlíku. Některé příklady funkčních skupin obsahujících kyslík detekovaných na uhlíkovém povrchu zahrnují následující: karboxylové, laktonové, fenolové, karbonylové, pyronové, chromenové, chinonové a etherové skupiny. Funkční skupiny povrchového kyslíku lze rozdělit do tří tříd podle jejich chemických vlastností: kyselé, zásadité, neutrální. Funkční skupiny, jako je karboxylová kyselina nebo anhydrid karboxylové kyseliny, lakton a fenolický hydroxyl, byly postulovány jako zdroje povrchové kyselosti.

Zásaditost aktivního uhlí může být spojena s: (i) rezonujícími π -elektrony uhlíkových aromatických kruhů, které přitahují protony, a (ii) základními povrchovými funkcemi (např. skupiny obsahující dusík), které jsou schopné vázat se s protony. Bylo zjištěno, že určité povrchové funkční skupiny obsahující kyslík, jako je chromen, keton a pyron, mohou přispívat k zásaditosti uhlíku. Základní charakter aktivního uhlí však vychází především z delokalizovaných π -elektronů grafenových vrstev. Bylo prokázáno, že π -elektrony těchto

vrstev mohou působit jako Lewisovy báze. Taktéž bylo zjištěno že uhlíková místa bez kyslíku mohou adsorbovat protony z roztoku. Tato místa se nacházejí v oblastech bohatých na π -elektrony na bazální rovině uhlíkových krystalitů. Základní místa jsou tedy Lewisova typu spojená se samotnou uhlíkovou strukturou.



Obrázek 2: Kyselé a bazické funkční skupiny povrchu aktivního uhlí (zdroj: Knappe, 2006)

1.1.4 Povrchový náboj aktivního uhlí

Ve vodném prostředí se díky vlivu disociace povrchových funkčních skupiny nebo adsorpce iontů z roztoku stává aktivní uhlí nositelem povrchového náboje. Mezi hlavní faktory, které ovlivňují povrchový náboj patří pH roztoku, velikost iontové síly roztoku množství funkčních skupin. Kyselé funkční skupiny, které odštěpují ionty H^+ způsobují vznik negativního náboje. Naopak pozitivní náboj vzniká díky schopnosti H^+ z roztoku poutat, to především způsobují bazické kyslíkaté komplexy, dusíkaté heteroatomy a delokalizované π elektrony. Při určitém pH, může dojít k vyrovnaní kladného a záporného náboje a celkový náboj aktivního uhlí tedy může být nulový. pH, při kterém tato situace nastane se nazývá pH nulového bodu náboje. Pokud je hodnota pH větší, než je hodnota nulového bodu na povrchu uhlí bude převažovat přítomnost záporně nabitých funkčních skupin a celkový náboj uhlí bude negativní. V opačném případě, kdy pH bude menší, než je hodnota pH nulového bodu bude na povrchu aktivního uhlí převaha kladně nabitých funkčních skupin a celkový náboj bude kladný. (Bjelopavlic a kol., 1999; Moreno-Castilla, 2004; Cíahotný, 2005)

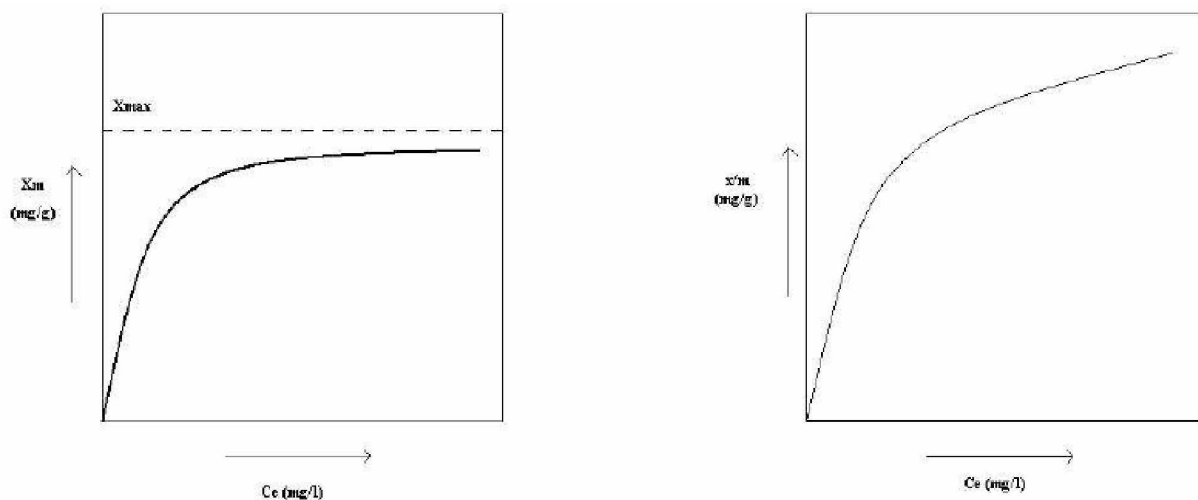
1.2 Adsorpce

Adsorpce je jev, který probíhá na rozhraní dvou fází, přičemž dochází k poutání jedné nebo více složek z roztoku nebo směsí plynů na povrch pevné fáze. Na povrchu sorbentu se tedy zvyšuje koncentrace adsorbované složky, čímž komplementárně dochází ke snížení koncentrace látky v roztoku nebo plynu. Slovem adsorbent se označuje látka použitá k adsorpci a látka, která se naadsorbovala jako adsorbát. (Tuček, 1988)

Průběh adsorpce ve vodných roztocích se skládá z několika dílčích kroků. Aby vůbec došlo k adsorpci, musí dojít k transportu částic k povrchu adsorbentu. Tento proces je označován jako vnější difúze. Následuje filmová difúze, tedy transport adsorbované látky přes tenkou vrstvu filmu na povrchu adsorbentu. Hnací silou filmové difúze je koncentrační gradient kapaliny ve filmové vrstvě. Třetím krokem je vnitřní difúze, při které dochází k transportu adsorbátu póry adsorbentu, které jsou naplněné vodou, hlouběji do struktury adsorbentu. Posledním a nejrychlejším krokem je samotná adsorpce látek, tedy přestup látek z roztoku na adsorpční místa ve vnitřním prostoru pórů. Nejpomalejší, tedy rychlost určující, bývá filmová nebo vnitřní difúze. Jednotlivé kroky lze ovlivnit několika způsoby. První a druhý krok, tedy vnější a filmová difúze, jsou závislé na fyzikálních vlastnostech roztoku a lze je ovlivnit intenzitou míchání roztoku u práškového aktivního uhlí nebo rychlostí průtoku vody přes filtr s granulovaným uhlím (Faust a Aly, 1998; Tuček, 1988)

1.2.1 Adsorpční rovnováha a adsorpční izotermy

Adsorpční rovnováha je stav, při kterém je koncentrace adsorbované látky v roztoku stejná jako na povrchu aktivního uhlí. Adsorpční izoterma vyjadřuje naadsorbované množství látky, vztažené na množství adsorbentu, v závislosti na rovnovážné koncentraci látky v roztoku. Mezi nejčastěji využívané patří Langmuirovy, nebo Freundlichovy izotermy. Průběhy Langmuirovy a Freundlichovy izotermy je znázorněny na obrázku 3. (Tuček, 1988; Faust a Aly, 1998)



Obrázek 3: Průběh Langmuirovy (vlevo) a Freundlichovy (vpravo) izotermy.

Langmuirova adsorpční izoterma vyjadřuje závislost adsorbovaného množství plynu na povrch tuhého adsorbentu na jeho rovnovážném tlaku za konstantní teploty. Pokud jsou splněny následující podmínky, lze Langmuirovu izoterma aplikovat na adsorpci z roztoků: 1) adsorpce probíhá pouze na aktivních místech adsorbentu, 2) adsorpce je jednovrstevná, tedy že každé aktivní místo adsorbuje nanejvýš jednu částici adsorbátu 3) povrchu adsorbentu je homogenní, tedy všechna aktivní místa mají stejnou energii 4) částice nesmí migrovat a vzájemně interagovat po povrchu adsorbentu. Pokud jsou tyto podmínky splněny, můžeme Langmuirovu isoterma popsat vztahem (1), kde X je množství naadsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbátu, C_e rovnovážná koncentrace látky v roztoku, X_m množství adsorbované látky potřebné k pokrytí adsorbéru monovrstvou a b je konstanta závislá na teplotě adsorpce. (Tuček, 1988; Faust a Aly, 1998)

$$X = X_m \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

Pro popis adsorpce ve vodných systémech, a tedy i v technologiích úprav vody, se nejčastěji používá Freundlichova adsorpční izoterma, která předpokládá, že se částice navzájem neovlivňují a povrch adsorbéru je heterogenní. Lze ji vyjádřit dle rovnice (2), kde x je množství naadsorbované látky vztahované na jednotkové množství adsorbentu m , C_e je rovnovážná koncentrace látky v roztoku, K a $1/n$ jsou konstanty charakteristické pro daný systém a lze je určit experimentálně. Protože je rovnice (2) rostoucí funkcí bez asymptoty, provádí se její linearizace pomocí logaritmu, čímž dostáváme rovnici (3).

$$\frac{x}{m} = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

1.2.2 Typy adsorpce

Prvním typem adsorpce je fyzikální, při které jsou molekuly adsorbované látky poutány k povrchu uhlí pomocí mezimolekulových van der Waalsových sil. Tyto síly působí mezi všemi druhy částic. Molekuly jsou adsorbovány na celý povrch, a proto se na něm může vytvořit i více vrstev adsorbátu, což může vést k dosažení vysoké adsorpční kapacity. Fyzikální adsorpce je velice rychlý děj, který může být reversibilní. Druhým typem je chemisorpce, kdy dochází k tvorbě vazeb mezi molekulami adsorbátu a povrchem adsorbentu. Na rozdíl od fyzikální adsorpce neprobíhá na celém povrchu, ale pouze na aktivních místech, neboť tvorba vazby vyžaduje určitou aktivační energii. Dalším rozdílem je vznik jedné vrstvy, kvůli čemuž hovoříme o chemisorpci jako jednovrstevné neboli monomolekulární. Monomolekulární charakter způsobuje razantně menší adsorpční kapacita u tohoto typu adsorpce. Chemisorpce je ireversibilní děj, jehož rychlost je teplotně dependentní a roste se zvyšující se teplotou. Elektrostatická či iontová adsorpce je další typ adsorpce, kdy je využíváno coulombických sil. Tuto adsorpci může dále dělit na prostou, kdy je na povrch adsorbován pouze jeden iont, který udělí povrchu adsorbentu vlastní elektrický náboj, či výměnnou, kdy dochází k výměně adsorbovaného iontu za iont z roztoku. Mechanismus adsorpce většinou nebývá založen pouze na jednom typu, ve většině případů dochází k vzájemné kombinaci více typů interakcí. (Tuček a kol., 1988; Pitter, 1999; Quinlivan, 2005)

Určit typ interakce při adsorpci není triviální záležitost, neboť závisí na mnoha faktorech jako je vlastnost povrchu aktivního uhlí, adsorbátu i roztoku. Interakce se člení do dvou kategorií na elektrostatické a specifické, též označovány jako neelektrostatické.

Elektrostatické interakce vznikají v důsledku přítomnosti pevných nebo indukovaných nábojů na povrchu částic. V nepolárních médiích může vznikat náboj elektrostrikcí nebo ionizací. V polárních médiích jsou hlavními mechanismy nabíjení: (i) nevratná nebo preferenční adsorpce iontů, (ii) disociace ionogenních skupin chemicky vázaných na povrch. Náboj se často koncentruje na rozhraní částice/elektrolyt a tvoří tenkou zanedbatelného rozměru ve srovnání s velikostí částic. (Newcombe a Drikas, 1997; Bjelopavlic a kol., 1999; Moreno-Castilla, 2004; Newcombe, 2006)

1.3 Pesticidy

Pesticidy označují skupinu syntetických anorganických a organických látek, které jsou využívány pro zvýšení výnosu ze zemědělské produkce. Podle cílového organismu, na který má pesticid působit, dělíme pesticidy do několika kategorií. Podle biologické účinnosti se pesticidy dělí na insekticidy, herbicidy, fungicidy aj. Pesticidy lze dále rozlišovat dle jejich chemické struktury, a to do skupiny chloracetanilidů, triazinů, chlortriazinů, substituované močoviny, nitroderiivátů anilinu a další. Pesticidy jsou používány na většině zemědělské plochy. Půda je těmito látkami do značné míry ovlivněna stejně jako ostatní složky biosféry. *(Bruzzone a kol., 2006)*

Negativní účinky jsou v současné době již známy. Většina pesticidů nemá účinek pouze na specifické druhy, ale mohou mít značný vliv i na ostatní organismy. Zbytky pesticidů mohou zůstat v půdě a postupně se začleňovat do potravního řetězce a mohou se hromadit v mnoha organismech. Kumulace pesticidů může vést v některých případech k poškozování živočichů, které jsou vrcholu potravního řetězce. Použití insekticidů má také značný vliv na snižování populace některých opylovačů, což může vést ke snižování rostlinné populace, které jsou závislé na opylování. *(Bruzzone a kol., 2006; Ormad, 2008)*

Kvůli nevhodné a nadměrné aplikaci některých pesticidů se až tisíce těchto látek dostaly do životního prostředí a způsobovaly značné problémy. Mezi nejznámější pesticid, který způsobil tyto problémy, patří 1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan, zkráceně označován jako DDT. Problémy nezpůsobil pouze samotný pesticid, ale i jeho metabolity. *(Shegunova a kol., 2007)*

1.3.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti pesticidů

Chování pesticidů, ale i jiných chemických látek v životním prostředí částečně závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech dané sloučeniny. Mezi nejčastější parametry, které se při hodnocení používají patří teplota tání / varu, tlak par, různé rozdělovací koeficienty, rozpustnost ve vodě, Henryho konstanta, koeficient sorpce, bioakumulační faktor a difúzní vlastnosti. Dalšími významnými ukazateli ve studiu životního prostředí je znalost mechanismů například biologického rozkladu, hydrolýzy, fotolýzy, popř. oxidace a redukce. *(Bruzzone a kol., 2006; Ormad, 2008)*

Jedním z hlavních faktorů, který ovlivňuje stabilitu a distribuci pesticidů, je rozpustnost ve vodě. Ta může mít široké rozpětí hodnot od jednotek ppm například pro simazin, po statisíce ppm jako u dalaponu. Látky, která mají vysokou hodnotu rozpustnosti nejsou zadržovány

v půdních částicích a kvůli zvýšené mobilitě mohou pronikat až do zdrojů pitné vody. Tyto látky lze také snadno smýt z povrchu rostlin, to však neplatí pro látky lipofilní, u kterých je smytí těžké, někdy i nemožné. U polárních pesticidů dochází v ekosystému k relativně rychlé hydrolýze a oxidace, tím je jejich degradovatelnost jednodušší.

Hydrofobicitu dané látky vyjadřuje rozdělovací koeficient n-oktan-1-ol/voda v literatuře označované jako K_{OW} . Čím vyšší je hodnota K_{OW} , tím větší mají afinitu k tukovým složkám a kumulují se v nich. (*Bruzzonity a kol.*)

Disociační konstanta K_a udává míru schopnosti disociovat ve vodném prostředí. S disociací je úzce spjata sorpce na sedimenty a bioakumulace.

Míru schopnosti vázat se na organickou složku půdy vyjadřuje půdní adsorpční koeficient označovaný K_{oc} . Pokud je hodnota K_{oc} vysoká, je část molekuly navázána na organickou složku půdy. Látka je obtížně biodegradovatelná a je zamezeno i jejímu dalšímu pohybu v půdě. (*Shegunova a kol., 2007*)

Biokoncentrační faktor BCF je uváděn pro hydrofobní kontaminanty a vyjadřuje míru přechodu z vodného prostředí a biokoncentraci v organismu v lipidickém podílu. Hodnota biokoncentračního faktoru je přímo úměrná hodnotě pK_{OW} . (*Ormad, 2008*)

Perzistence je schopnost látek zůstat v prostředí v nezměněném stavu a vyjadřuje ji poločas rozpadu látek, tedy doba, za kterou obsah látek klesne o polovinu. Podle hodnoty poločasu rozpadu dělíme látky na 3 kategorie: neperzistentní, které mají poločas menší než 30 dní, středně perzistentní, s poločasem 30–100 dní a vysoce perzistentní, jež mají poločas větší. (*Shegunova a kol., 2007*)

1.3.2 Možnosti odstraňování pesticidů při úpravě vody

Pro odstranění pesticidů z vody při její úpravě může být využito celé řady různých procesů, které se velice liší účinností. Účinnost jednotlivých procesů nezáleží pouze na zvolené metodě, ale také na charakteru odstraňovaného mikropolutantu. V posledních dekádách se koagulace stala běžně používanou metodou pro úpravu vody, jejíž účinnost je pro některé pesticidy až 50 %. V případě chloracetamidových pesticidů je účinnost odstranění pouze 10 %, proto je tento proces považován za málo účinný. Pro zvýšení účinnosti se může proces koagulace zkombinovat s ozonizací nebo chlorací. (*Ormad, 2008; Hladík, 2005*)

Při chloraci může být odstraněno až 60 % sledovaných polutantů, avšak při tomto procesu vznikají různé karcinogeny, například trihalogenmethany a halogenderiváty kyseliny octové.

Další metodou je ozonizace, při které lze odstranit až 75 % některých pesticidů. Na tuto metodu se však pohlíží jako na ekologicky rizikovou a problematickou, převážně kvůli vzniku organických peroxidů. (Ormad, 2008; Hladik, 2005, Pivokonský, 2006)

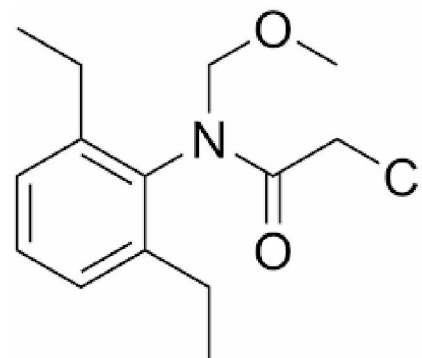
Membránové procesy patří mezi další metody, kterými je možné odstraňovat pesticidy z vod, zejména pak nanofiltrace, která může dosahovat vysokých účinností. Mimo membránové procesy může být použita adsorpce na aktivní uhlí, která při odstranění pesticidů vykazuje značnou účinnost zejména díky heterogenní pórovité struktuře a vysokému vnitřnímu povrchu. Jedním z hlavních parametrů, ovlivňujících účinnost odstranění je volba aktivního uhlí. Účinnost odstranění nezáleží pouze na aktivním uhlí, nýbrž i na chemických vlastnostech látky, například na její polaritě, hydrofobicitě a struktuře. Pro zvýšení účinnosti odstranění se může využít kombinace různých procesů, kdy se v kombinaci s adsorpcí na aktivní uhlí může použít koagulace případně oxidace. Účinnost takto kombinovaných procesů může dosahovat až 95 %. (Agbekodo, 1996; Van der Brugen a Vandecasteele, 2003; Sutti, 2004)

1.3.3 Alachlor

Alachlor patří mezi nejvýznamnější zástupce organochlorových pesticidů. Tento zástupce chloracetanilidových pesticidů se nejčastěji používá při pěstování olejnin jako je slunečnice a řepka olejka. Také se využíval při pěstování obilovin, konkrétně kukuřice a čiroku. Největší využití alachloru je při hubení

jednoletých trav a širokolistých plevelů v plodinách. Na trh byl uveden společností Monsanto v roce 1965 pod názvem Lasso. Prodával se ve směsi s jinými herbicidy jako je atrazin, glyfosfát aj.. Mechanismus účinku je inhibice cyklizačních enzymů geranylgeranylpyrofosforátu. Spotřeba v České republice činila v roce 2005 127 t. Na konci roku 2007 došlo ke změně v legislativě, čímž došlo k zákazu používání tohoto pesticidu a od poloviny roku 2008 tato změna vešla v platnost. (Badriyha a kol., 2003)

Mobilita alachloru je značná a klesá s rostoucím podílem jílu a organického uhlíku v půdě. Pokud se dostane do půd, probíhá jeho odstranění do dvou měsíců a to bakteriálními či fotochemickými procesy. Problémem však nastává v případě, kdy dojde k znečištění podzemních vod. Zde totiž nedochází k procesům jeho odbourávání jako v případě vod



Obrázek 4: Strukturální vzorec alachloru

povrchových, které jsou podobné či identické procesům výše zmíněným pro jeho rozklad v půdě. U exponovaného člověka dochází už při dávkách 2 $\mu\text{g/l}$ k podráždění kůže a sliznice očí a při dlouhodobém vystavení dochází k poškození ledvin, jater, slinivky. V nejhorších případech může způsobit i nádorová onemocnění. (*WHO, 1996*)

Jeden z výzkumů zaměřených na odstraňování alachloru z půd se zabýval možností využití pilin cedru himalájského jako zdroje biomasy na výrobu aktivního uhlí. Adsorpční kapacity jednotlivých půd pro alachlor se lišily zejména v závislosti na fyzikálně-chemických vlastnostech půdy. Hodnoty adsorpčního koeficientu K_d byly v rozmezí od 12 do 31 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, nejvyšší hodnota adsorpčního koeficientu byla pro půdu s nejvyšším obsahem organických látek (1,4 %) a pro nejnižší hodnotu pH (5,62). Při adsorpci alachloru na aktivní uhlí bylo dosaženo odstranění 66 % z původního množství alachloru v půdě při koncentraci 5 ppm a 64 % při původní koncentraci 7,5 ppm. Aktivní uhlí z pilin cedru himalájského se tedy jeví jako účinný a udržitelný způsob pro odstraňování alachloru z půd. Využití pilin, vydávaných jako odpad z trhu s nábytkem, učinil tento proces vysoce ekonomickým, nákladově efektivním a vhodným pro nakládání s odpady. (*Ahmad, 2018; Ahmad, 2018*)

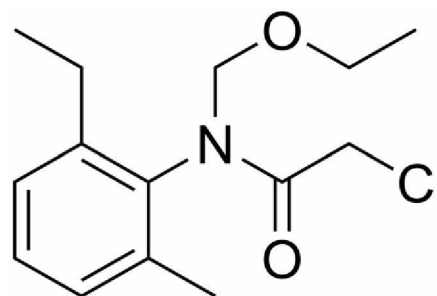
Jednou z dalších možností odstraňování alachloru z vod je využití tenkých nanovláken oxidu hlinitého ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), který je modifikován nanesením oktyl-triehoxysilanu (OTES). Tvorba organických skupin během funkcionalizačního procesu vytvoří hydrofobní místa na povrchu nanovláken. Daná hydrofobní skupina vytvořila na povrchu nanovláken vyčnívající adsorpční místa, která usnadňují těsný kontakt se znečišťujícími látkami. Výzkum ukázal, že substrát OTES je selektivní pro alachlor, avšak podle kinetické studie dochází k adsorpci alachloru pomalu. (*Paul, 2011*)

Tabulka 1: Fyzikální, chemické a toxikologické vlastnosti alachloru (zdroj: Internet 2)

název podle IUPAC	2-chlor-N-(2,6-diethylfenyl)-N-(methoxymethyl)acetamid
skupina	chloroacetanilid
strukturní vzorec	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂
molekulární hmotnost	269,8
forma	bílá krystalická látka
rozpuštnost ve vodě při 25 °C	242 mg·l ⁻¹
bod tání	40 °C
bod varu	100 °C–135 °C
hustota při 25 °C	1,133 g·ml ⁻¹
K_{ow} oktanol/voda	2,63
Henryho konstanta	1,3·10 ⁻⁶
LD₅₀	
krysa orálně	0,93 g·kg ⁻¹
králík dermálně	13 g·kg ⁻¹
králík inhalačně	> 5,1 mg·l ⁻¹

1.3.4 Acetochlor

Acetochlor je herbicid, který je široce používán po celém světě, zejména v Číně, kde se jeho spotřeba pohybovala okolo 103 t v roce 2003. V České republice jde po glyfosfátu a chlormekvátu o třetí nejpoužívanější pesticid vůbec. Řadíme jej do skupiny chloracetanilidových širokolistých herbicidů a aplikuje se do půdy jako pre-emergentní a post-emergentní ošetření. Jeho absorpce do rostlin je zajištěná především kořeny a listy, čímž inhibuje fotosyntetický transport elektronů hostitele. (Internet 1)



Obrázek 5: Strukturní vzorec acetochloru

I když je molekula acetochloru neiontové povahy a vykazuje malou polaritu, je zde předpoklad, že na rozdíl od glyfosfátu bude na sorpci mít největší vliv příspěvek půdního organického uhlíku. Při pozorování sorpce acetochloru do půd a sedimentů s různými vlastnostmi byla zjištěna významná korelace mezi hodnotami K_d a obsahem organického uhlíku. Hodnoty K_{OC} se pro jednotlivé půdy značně lišily, tyto odchylky se vysvětlily značným

rozdílem složek humusu v jednotlivých půdách, avšak není vyloučen ani vliv dalších podmínek. (Hiller, 2008)

Jednou z metod využitelných k odstraňování acetochloru je možnost použití magneticky podporovaného aktivního uhlí. Jako magnetický podporovatel lze použít MnFe_2O_4 , který lze připravit jednoduchou solvotermální metodou v jedné nádobě. Podle pozorování se jeví jako nejlepší poměr pro MnFe_2O_4 /aktivní uhlí 1:2, při tomto poměru má adsorbent dobré magnetické vlastnosti a vysokou adsorpční kapacitu v širokém rozmezí pH. Acetochlor byl na MnFe_2O_4 @AC adsorbován především díky vodíkovým vazbám a π - π interakci. Bylo dosaženo adsorpční kapacity přibližně 226 mg acetochloru na g absorbentu při koncentraci adsorbentu 0,2 g/l roztoku, měření bylo prováděno při 25 °C. Nevýhodou bylo, že adsorpční kapacita regenerovaného adsorbentu se snížila o 50 % jeho původní kapacity. (Wang Y., 2021)

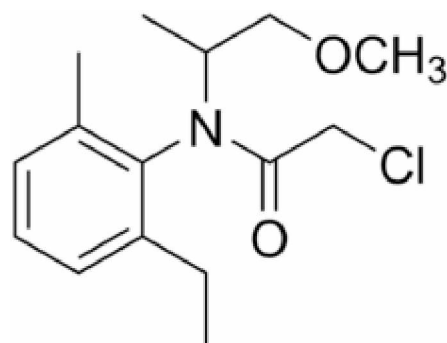
Při jedné ze studií byl jako adsorbent použit bis(trifluormethyl)fenylisokyanát (BTP), který byl ukotven na stěny Cr-MIL-101 pomocí kovalentní vazby. Při studii byla zjišťována kinetika adsorpčního procesu, adsorpční izotery a možnost regenerace adsorbentu. Díky π - π interakci a vodíkovým vazbám adsorpční kapacita Cr-MIL-101-BTP dosáhla hodnoty 312,5 mg/g adsorbentu. Vysoká adsorpční kapacita byla zachována v širokém rozmezí pH. Při regeneračních experimentech bylo zjištěno, že nedochází k významné ztrátě adsorpční kapacity minimálně do šesti regenerací. (Wang B., 2020)

Tabulka 2: Fyzikální, chemické a toxikologické vlastnosti acetochloru (Zdroj: Internet 2)

název podle IUPAC	2-chlor-N-(ethoxymethyl)-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)acetamid
skupina	chloroacetanilid
strukturní vzorec	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂
molekulární hmotnost	269,8
forma	bílá krystalická látka
rozpuštnost ve vodě při 25 °C	233 mg·l ⁻¹
bod tání	10 °C
bod varu	134 °C při 0,4 torr
hustota při 25 °C	1,136 g·ml ⁻¹
K_{ow} oktanol/voda	4,14
Henryho konstanta	2,66·10 ⁻¹⁰
LD₅₀	
krysa orálně	2148 mg·kg ⁻¹
krysa inhalačně	3,99 mg·l ⁻¹ 4 h

1.3.5 Metolachlor

Metolachlor, jehož chemický název je 2-chlór-N-(6-ethyl-o-tolyl)-N-[(1RS)-2-metoxy-1-metyletyl]acetamid je herbicid ze skupiny chloroacetanilidových pesticidů. Obsahuje asymetrický uhlík a vykazuje axiální chiralitu, která neovlivňuje účinnost tohoto pesticidu. S forma chirálního uhlíku je aktivnější než R forma. Racemická směs všech 4 izomerů se označuje jako metolachlor a byl požíván v zemědělství. V současné době je však jeho používání zakázané ve všech zemích Evropské unie. Pokud směs obsahuje více jak 80 % S-formy, je jeho užívání ve většině zemí Evropské unie povoleno a tato směs se označuje jako S-metolachlor. (Liu 2022, Gomis-Berenguer2020)



Obrázek 6: Strukturní vzorec metolachloru

Při sledování sorpce na 33 vzorcích půdy byla prokázána souvislost mezi sorpčním a rozdělovacím koeficientem a množstvím organické hmoty v půdě s obsahem jílovitých a prachovitých částic. Výsledné izotermy byly jak konkávního, tak konvexního typu, bez zjevného vztahu k půdnímu složení. Počáteční strmost křivky byla tím větší, jak rostl obsah

organické hmoty. Získané hodnoty naznačují středně velkou mobilitu a relativně nízkou tendenci k sorpci na půdu. (Crisanto 1995)

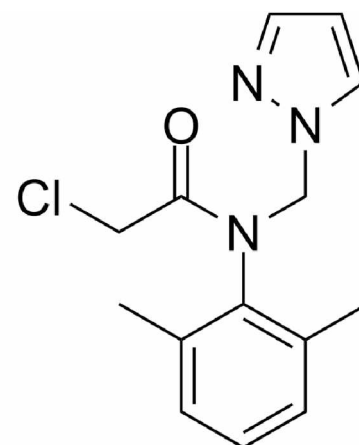
Jednou z nových možností odstraňování metolachloru je použití organokřemičitanů, které mají pravidelné póry. Díky hydrofobním pórům a velkému povrchu mají organokřemičitany vlastnosti umožňující adsorpci organických sloučeniny. Při porovnání účinnosti adsorpce na vybrané organokřemičitanů, konkrétně ethanu a benzenu jež byly navázané na oxid křemičitý se došlo k závěru, že tyto organokřemičitany vykazují vyšší adsorpční kapacitu, než samotný oxid křemičitý. Adsorbované množství metolachloru se liší u jednotlivých organokřemičitanů v závislosti na pH. Maximální adsorpce pro ethan sorbovaný na křemičitan byla při pH 2, pro benzen sorbovaný na křemičitan pak pH 4. Ukázalo se že hydrofobní póry a aromatické π - π interakce mají důležitou roli v adsorpci metolachloru. Adsorpční kapacita byla vysoká a dosahovala $0,5 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ sorbentu. (Otero, 2013)

Tabulka 3 Fyzikální, chemické a toxikologické vlastnosti metolachloru (Zdroj: Internet 2)

název podle IUPAC	2-chlor-N-(6-ethyl-o-tolyl)-N-[(1RS)-2-metoxy-1-metyletyl]acetamid
skupina	chloroacetanilid
strukturní vzorec	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2$
molekulární hmotnost	283,8
forma	kapalina
rozpuštnost ve vodě při 25 °C	$480 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$
bod tání	-51 °C
bod varu	100 °C
hustota při 25 °C	$1,1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$
K_{ow} oktanol/voda	3,13
Henryho konstanta	$9\cdot 10^{-9}$
LD₅₀	
krysa orálně	$3,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
králík dermálně	$>2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$

1.3.6 Metazachlor

Metazachlor je organochlorový pesticid, který se široce využívá v Evropě včetně České republiky. Často se využívá k hubení plevelů při pěstování brambor, řepky olejky, tabáku a cukrové třtiny. Metazachlor patří k endokrinním disruptorům. Široké používání tohoto pesticidu může způsobovat znečištění povrchových a podzemních vod díky jeho rozpustnosti, která je $430 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Taktéž vykazuje střední mobilitu, ale jeho perzistence ve vodě je mnohem vyšší než v půdě. Metazachlor vykazuje střední toxicitu pro vodní organismy, zvláště citliví na tento pesticid jsou pstruzi, u



Obrázek 7: Strukturální vzorec metazachloru

kterých může dojít k poškození ledvin a jater. Podle WHO je maximální povolená koncentrace v pitné vodě $0,1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. (Bednárek, 2022; Karier, 2017; Solis, 2017)

Jednou z možností odstraňování tohoto pesticidu z vod je využití oxidu chloričitého jako degradačního činidla. Metazachlor se degraduje na 1H-pyrazol-1-karboxylovou kyselinu a 2-hydroxyacetamid. Oxid chloričitý atakuje v molekule metazachloru 3 vazby, a to obě vazby N-C a N-C=O. Pokud oxid chloričitý prvně atakuje vazbu N-C blíže pyrazolu vznikne 1H-pyrazol-1-karboxylová kyselina. Naopak druhý produkt 2-hydroxiacetamin vznikne pokud oxid chloričitý prvně atakuje vazbu N-C=O a následně atakuje vazbu N-C dále od pyrazolu. Degradace probíhala při koncentraci ClO_2 $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ nebo $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ po dobu 0,5; 1; 2; 3; 6; nebo 24 hodin, hodnota pH byla 3; 7 nebo 9 a degradace probíhala buď za tmy nebo za světla. Produkty degradace byly analyzovány pomocí plynové chromatografie a určeny byly na základě hmotnostních spekter. Největší degradace bylo dosaženo při světelných podmínkách po dobu 3 h a koncentraci oxidu chloričitého $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a to 46,5 %. Ukázalo se, že změna hodnoty pH nemá vliv na účinnost degradace. (Kodranov, 2020)

Biouhly jsou uhlíkaté materiály připravené pyrolýzou bez použití dalších chemických látek. Jedná se o porézní materiály schopné adsorbovat znečišťující látky z povrchových vod. Jako vstupní surovinu lze použít celou řadu materiálů vystupujících jako odpady ze zemědělství. V jedné ze studií byly jako prekurzory použity banánové odpady, kukuřičné klasy, kakaové lusky a kávové lusky. Jednotlivé prekurzory byly nejprve sušeny při $80 \text{ }^\circ\text{C}$, následně rozdrceny pomocí nožového mlýnu, prosety a následovala pyrolýza při $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Z výsledků je patrné, že nejlepší účinnosti při adsorpci metolachloru bylo dosaženo

biouhlem z banánového odpadu. Daný biouhel měl velké prodloužené póry a největší objem mikropórů a také jeden z nejvyšších obsahů polárních funkčních skupin. Maximální adsorpční kapacita, vypočtená z Langmuirovy izotermy, dosahovala hodnoty $146,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Adsorpční kapacita v rovnováze pak byla $27,25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. (Bednárek, 2022)

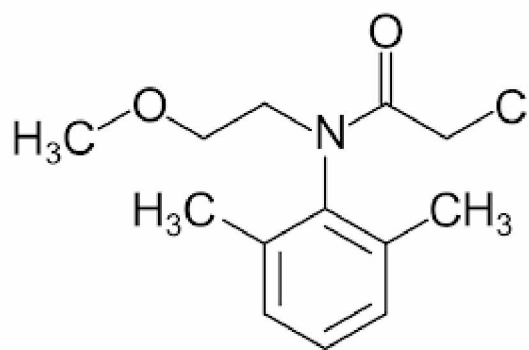
Heterogenní fotokatalýza je velmi účinná metoda pro rozklad celé řady látek znečišťujících vodu. Jednou z možností je příprava fotokatalyzátorů TiO_2 dopovaných lanthanoidy. Oxid titaničitých lze připravit metodou sol-gel při různých teplotách (450; 550; 650 °C) a reakčních časech (4; 8; 12 h). Nejvyšší míry odstranění lze dosáhnout pomocí TiO_2 , který byl připraven při 450 °C po dobu 8 hodin, při těchto podmínkách totiž vzniká fotokatalyzátor s největší specifickým povrchem. (Kralova, 2015)

Tabulka 4: Fyzikální, chemické a toxikologické vlastnosti metazachloru (Zdroj: Internet 2)

název podle IUPAC	2-chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)acetamid
skupina	chloroacetanilid
strukturní vzorec	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}$
molekulární hmotnost	277,75
forma	pevná látka
rozpustnost ve vodě při 20 °C	$430 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$
bod tání	78-83 °C
bod varu	100 °C
hustota při 25 °C	$1,31 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$
K_{ow} oktanol/voda	2,13
Henryho konstanta	$5,67\cdot 10^{-10}$
LD₅₀	
krysa orálně	$1000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
králík dermálně	$> 6800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

1.3.7 Dimethachlor

Dimethachlor je selektivní herbicid ze skupiny chloracetamidů. Byl poprvé popsán v roce 1979, v současné době je v Evropě používán pro hubení širokolistých plevelů při pěstování řepky olejky. Prodává se pod obchodní značkou Teridox, nebo se prodává ve směsi



Obrázek 8: Strukturální vzorec dimethachloru

s naproamidem a klobazonem, tato směs se prodává pod značkou Colzor trio. V plevelích funguje na principu inhibice syntézy dlouhého řetězce mastné kyseliny a tím i buněčného dělení. Do rostlin je přijímán zárodky, kořeny nebo děložními listy a působí především jako inhibitor klíčení. Má dlouhodobý reziduální účinek v půdě a jeho aplikace je omezena na řepku, může se aplikovat maximálně 10krát za 3 roky. Poločas rozpadu dimethachloru v půdě je mezi 2 a 16 dny. Nicméně ve specifických typech půd může být poločas rozpadu i delší než 50 dní. (Medo, 2021; López-Ruiz 2020)

Tabulka 5: Fyzikální, chemické a toxikologické vlastnosti dimethachloru (zdroj: Internet 2)

název podle IUPAC	2-chlor-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2-methoxyethyl)acetamid
skupina	chloroacetanilid
strukturální vzorec	C ₁₃ H ₁₈ ClNO ₂
molekulární hmotnost	255,74
forma	pevná látka
rozpustnost ve vodě při 25 °C	480 mg·l ⁻¹
bod tání	46 °C
bod varu	320 °C
hustota při 25 °C	1,23 g·ml ⁻¹
LD₅₀	
krysa orálně	1600 mg·kg ⁻¹
králík dermálně	>3170 mg·kg ⁻¹

1.3.6 Legislativa

V České republice je hlavním legislativním nástrojem nařízení vlády č. 61/2003 Sb., který upravuje zastoupení pesticidů ve vodném prostředí. Jde o ukazatel hodnot přípustného znečištění povrchových a odpadních vod. Evropská unie taktéž vydala směrnici 2000/60/ES, jejíž primárním úsilím je ochrana lidského zdraví. A to pomocí postupného omezování emisí, vypouštění a úniku nebezpečných látek do vod po Evropě. Tato směrnice je zabývá všemi typy vod ať už povrchovými tak i podzemními a pobřežními. V případě povrchových vod byly vymezeny limity koncentrací daných látek, které mají význam pro EU, tyto látky jsou známy jako prioritní polutanty. V příloze dané směrnice pak byly stanoveny seznamy prioritních látek a jejich limitní koncentrace. Státy EU jsou pak povinné provádět taková opatření, aby v konečném důsledku docházelo k sanaci povrchových vod od daných látek. Jako příklad látek, které jsou uvedeny v seznamu prioritních látek je alachlor, atrazin, DDT, diuron a isoproturon.

Směrnice 98/83/ES o jakosti vod určené pro lidskou spotřebu se zabývá oblastí pitných a teplých vod. Tato směrnice stanovuje limit pro celkový obsah pesticidů na $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a limity jednotlivých pesticidů a jejich metabolitů na $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, v této směrnici jsou také uvedeny výjimky, a to pro aldrin, dieldrin, heptachlor a heptachloreoxid, pro tyto pesticidy je povolen limit $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. U podzemních vod je požadován taktéž dobrý chemický stav, na ten je kladen důraz ve Směrnici Evropského parlamentu a Rady 2006/118/ES o ochraně podzemních vod proti znečištění a zhoršování stavu. Pro jednotlivé pesticidy je zde opět stanoven limit $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a limit pro součet stanovovaných pesticidů je $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Pomůcky

- Erlenmayerovy baňky (500 ml)
- Odměrné baňky (2000 ml, 250 ml, 100 ml)
- Váženky
- Automatická pipeta
- Špičky

2.2 Přístroje

- Rotační míchačka (výrobce VWR)
- HPLC (výrobce Agilent Technologies)

2.3 Chemikálie a reagensie

V tabulce 6 a 7 je uveden seznam použitých chemikálií a seznam použitých aktivních uhlí.

Tabulka 6: Seznam použitých chemikálií

Název	Výrobce
Deionizovaná voda	Univerzita Pardubice
Acetochlor	Chromservis s.r.o.
Metolachlor	Chromservis s.r.o.

Tabulka 7: Seznam použitých aktivních uhlí

Název	Výrobce
WG 12	ENVIPUR s.r.o.
Filtrisorb 300	Chemviron
Filtrisorb 400	Chemviron
Filtrisorb 830	Chemviron

5.3 Pracovní postup

Ze zásobního roztoku příslušného pesticidu (metolachlor, acetochlor) o koncentraci $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ bylo odpipetováno 200 ml do odměrné baňky o objemu 2000 ml. Roztok pesticidu byl doplněn po rysku deionizovanou vodou a roztok byl zhomogenizován. Z tohoto roztoku bylo do 4 Erlenmayerových baněk odpipetováno 400 ml roztoku. Na analytických vahách bylo odváženo 0,4; 0,8; 2,4; 4 g aktivního uhlí Filtrasorb 400 a navážky aktivního uhlí byly vpraveny do Erlenmayerových baněk. Erlenmayerovy baňky byly umístěny na míchačku a bylo zapnuto míchání na otáčky $300 \text{ ot} \cdot \text{s}^{-1}$ za laboratorní teploty. Postupně byly z Erlenmayerových baněk odebírány vzorky pro analýzu obsahu daného pesticidu, a to v čase 0; 30; 60; 90; 120; 150; 180; 210; 240; 270 a 300 minut. Stejný postup byl opakován i pro aktivní uhlí Filtrasorb 300, Filtrasorb 830 a WG 12. Koncentrace příslušného pesticidu v daných časech byl změřen pomocí HPLC. Analýza byla provedena servisně na katedře analytické chemie.

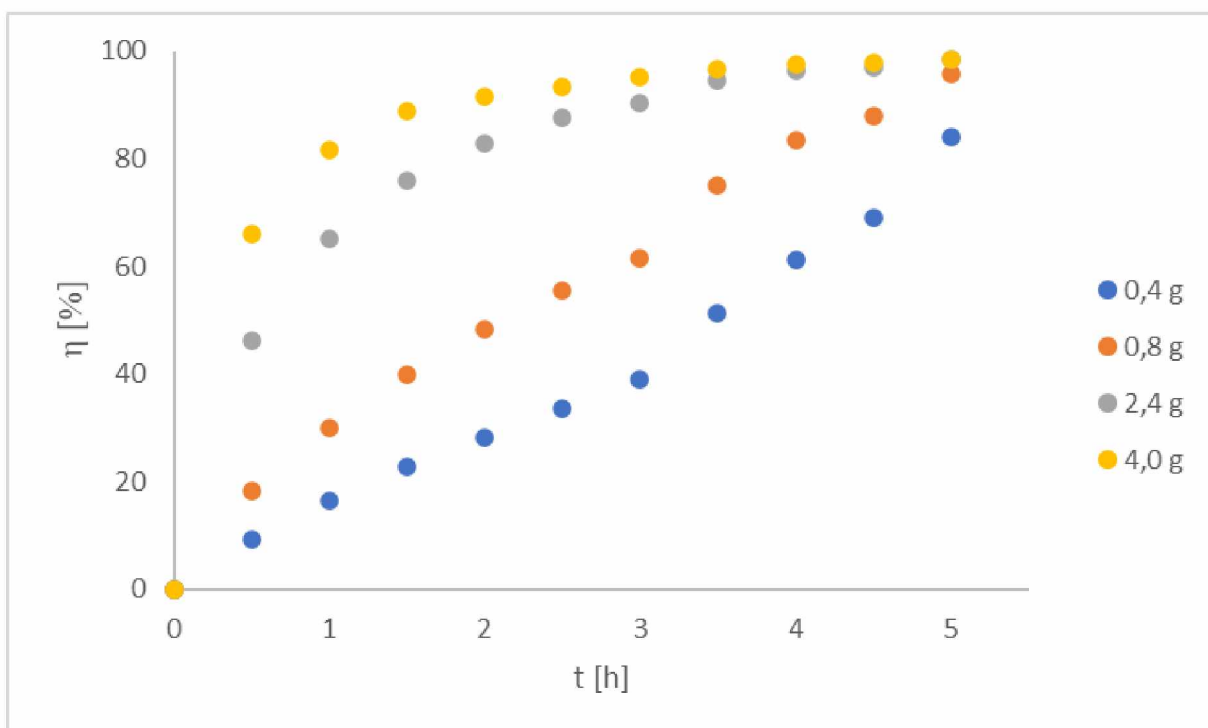
3 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Adsorpce metolachloru

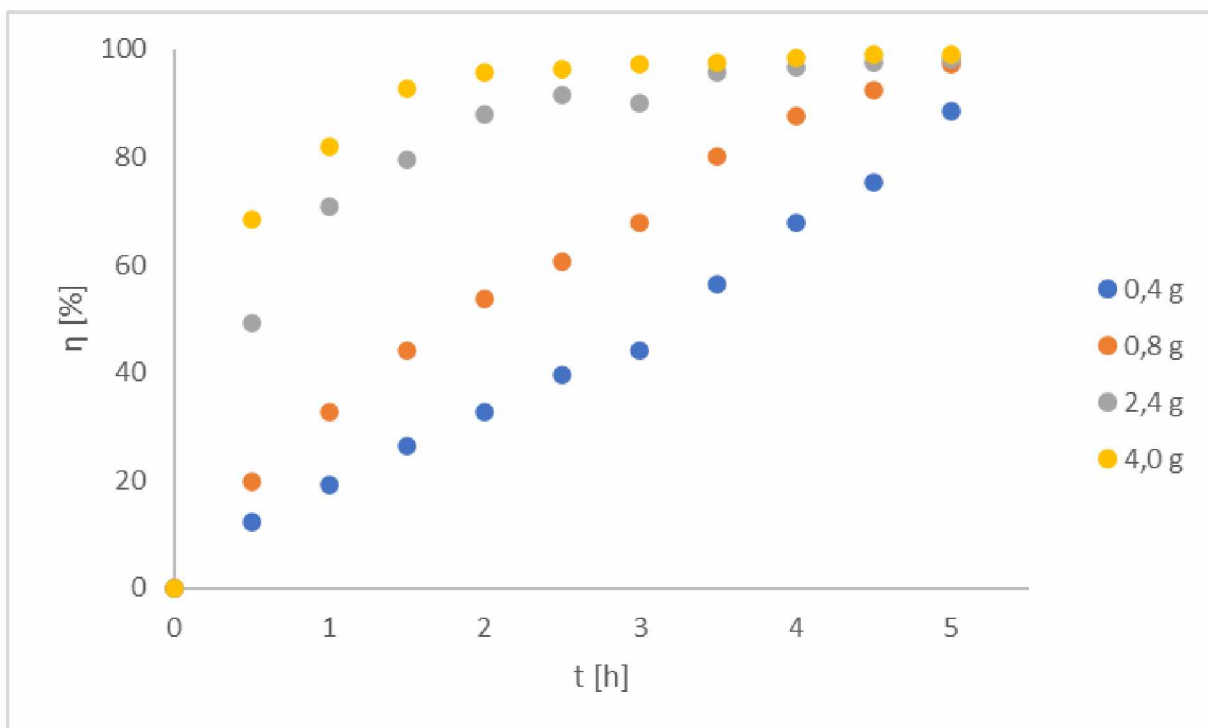
Na obrázcích č. 4-7 jsou znázorněny grafické závislosti účinnosti odstranění metolachloru při adsorpci na jednotlivé typy aktivního uhlí. Z grafických závislostí je patrné, že všechny adsorpce mají podobný průběh. Na obrázku č. 8 je znázorněn graf adsorpce metolachloru při navážce 0,8 g pro jednotlivá aktivní uhlí a na obrázku č. 9 je obdobný graf pro navážku 4,0 g.

Z obrázku č. 8 je patrné že, metolachlor se z počátku nejrychleji adsorbuje na aktivní uhlí Filtrasorb 300 až do času 1,5 h, zde začne adsorbovat více aktivní uhlí Filtrasorb 400 a toto aktivní uhlí adsorbuje více metolachloru i v konečném čase 5 h. Z dané grafické závislosti je též patrné že aktivní uhlí LW 12 adsorbuje metolachlor nejméně. Z obrázku č. 9 je zřejmé, že adsorpce metolachloru na aktivní uhlí Filtrasorb 300 proběhla v čase 0,5 h z 90 %, oproti tomu ostatní aktivní uhlí adsorbovali v tomhle čase adsorbovaly 66; 68 a 70 %. Postupem čase 5 h se účinnost adsorpce na aktivní uhlí Filtrasorb 300 pozvolna zvyšuje z 96 na 99 %, v konečném čase je účinnost 99,25 %. Této hodnotě se z ostatních aktivních uhlí nejvíce blíží Filtrasorb 400, který v čase 5 h dosahuje účinnosti 99,18 %. Zbylá aktivní uhlí tedy LW 12 a Filtrasorb 830 dosáhly účinnosti odstranění 98,57 % a 98,97 %.

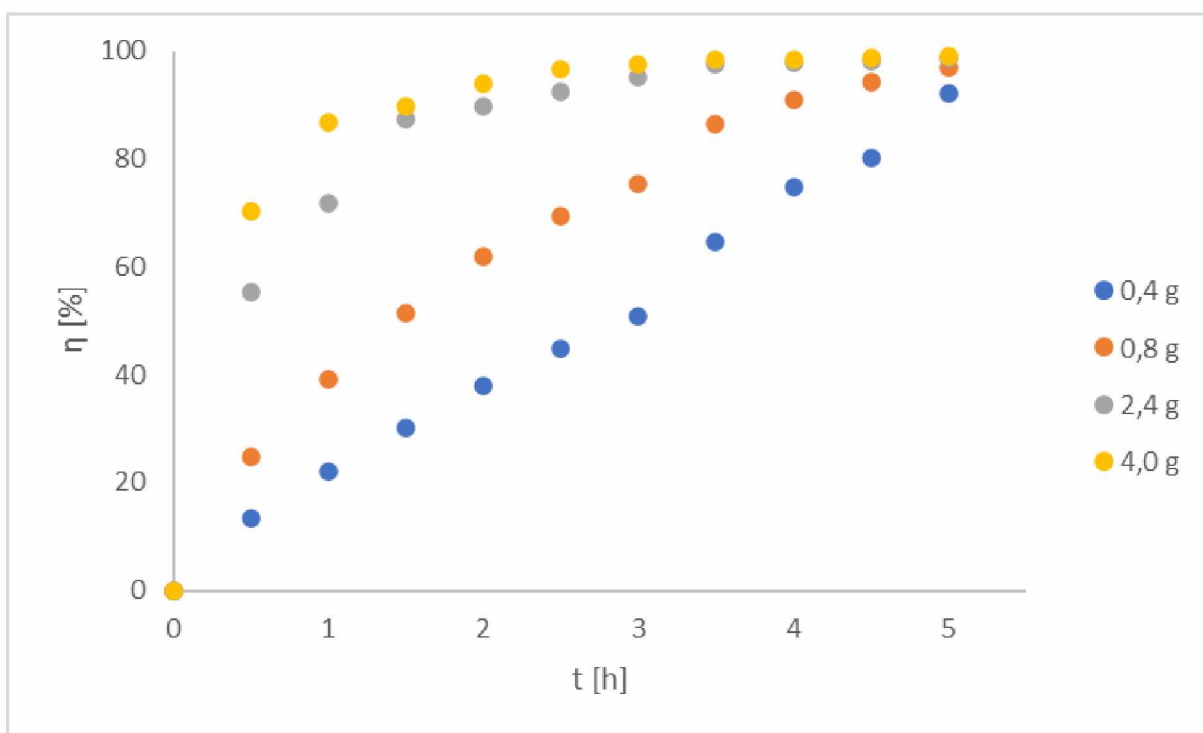
Při porovnání s prací (Liu, 2022) kdy byla prováděna adsorpce na biouhel modifikovaný pomocí FeCl_3 a bylo dosaženo účinnosti odstranění 81,38 % je účinnost adsorpce na biouhlu v porovnání s naší menší. Při studii (Gomis-Berenguer, 2020) byla prováděna adsorpce metolachloru na 3 druhy komerčního granulovaného aktivního uhlí L27, AQ630 a S21, granule měly velikost $<80 \mu\text{m}$. Adsorpce probíhala ve 100 ml, koncentrace metolachloru byla $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a navážky adsorbentu činily 5 mg. Adsorpce byla prováděna při laboratorní teplotě při 400 ot/min. K Při porovnání s prací (Liu, 2022) kdy byla prováděna adsorpce na biouhel modifikovaný pomocí FeCl_3 bylo dosaženo účinnosti odstranění 81,38 %. Což je v porovnání s naší menší. Při studii (Gomis-Berenguer, 2020) byla prováděna adsorpce metolachloru na 3 druhy komerčního granulovaného aktivního uhlí L27, AQ630 a S21, granule měly velikost $<80 \mu\text{m}$. Adsorpce probíhala ve 100 ml, koncentrace metolachloru byla $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a navážky adsorbentu činily 5 mg. Adsorpce byla prováděna při laboratorní teplotě při 400 ot/min po dobu 24 h. Koncentrace metolachloru byla jako v našem případě měřena pomocí HPLC. Co se týče účinnosti adsorpce tak pro aktivní uhlí L27 to bylo 85 %, AQ630 77 % a S21 51 %. Účinnosti odstranění jsou zřetelně menší než v našem případě, ale musíme brát zřetel na daleko menší použití navážky aktivních uhlí.



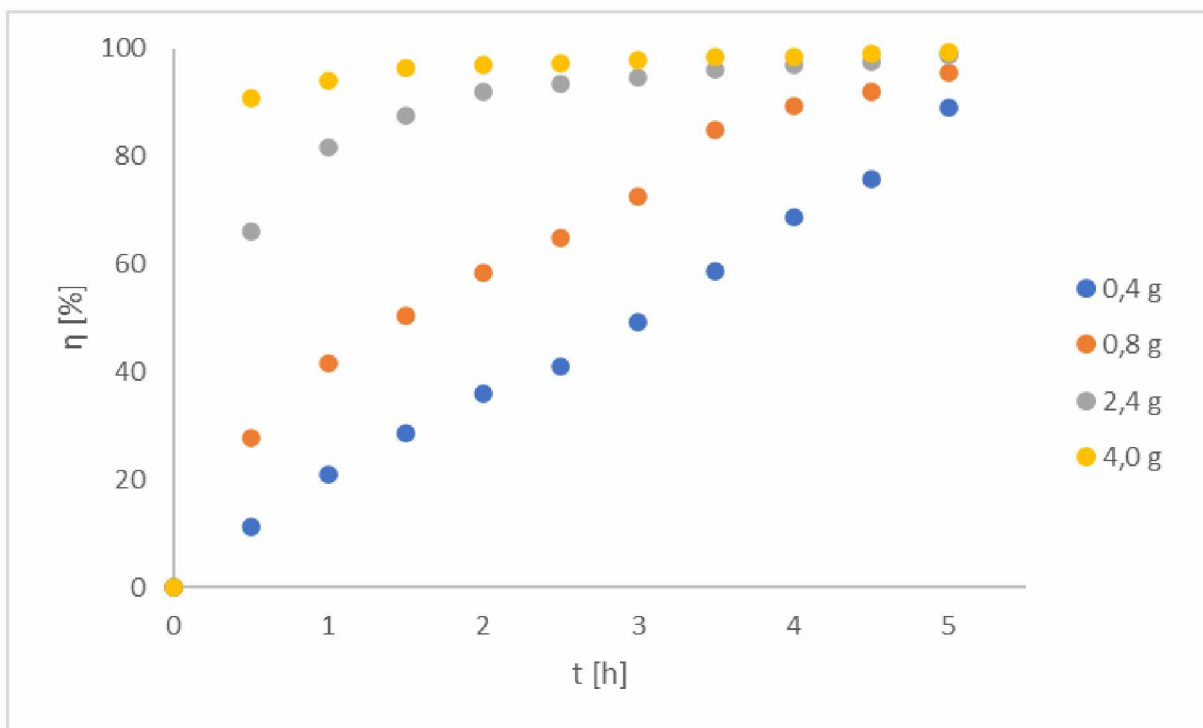
Obrázek 9: Graf závislosti účinnosti odstranění metolachloru při použití aktivního uhlí LW 12



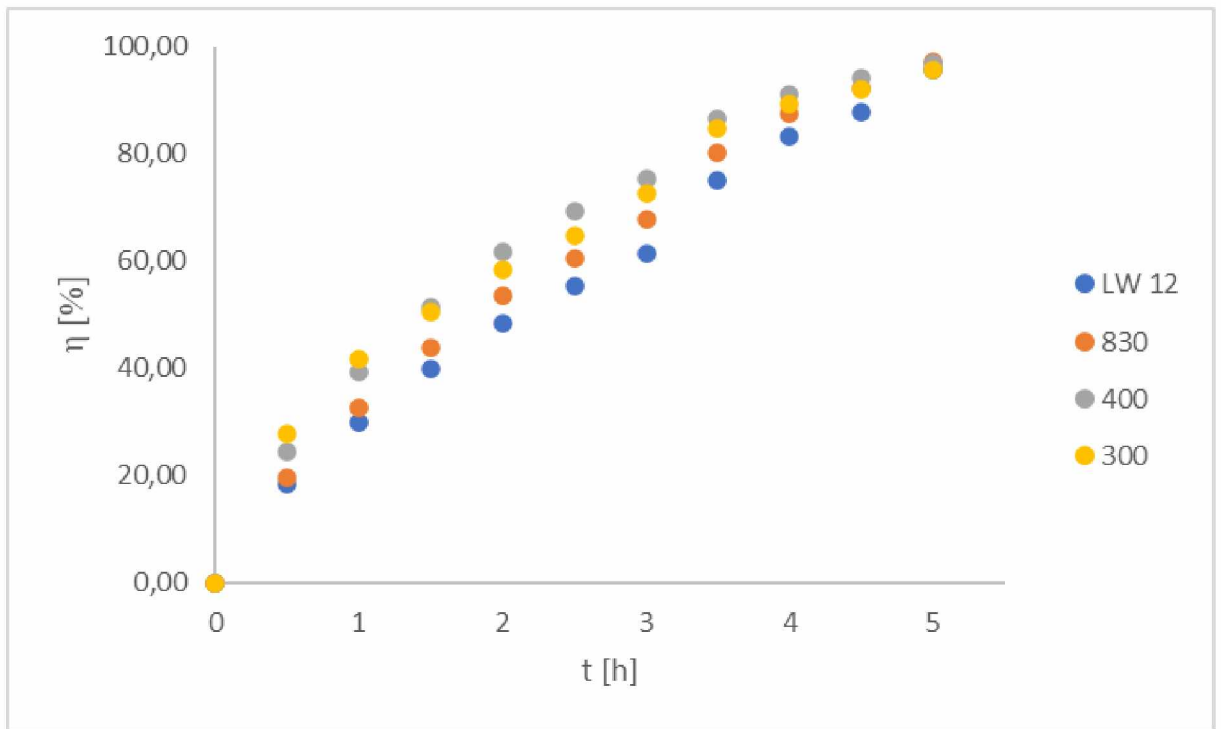
Obrázek 10: Graf závislosti účinnosti odstranění metolachloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 830



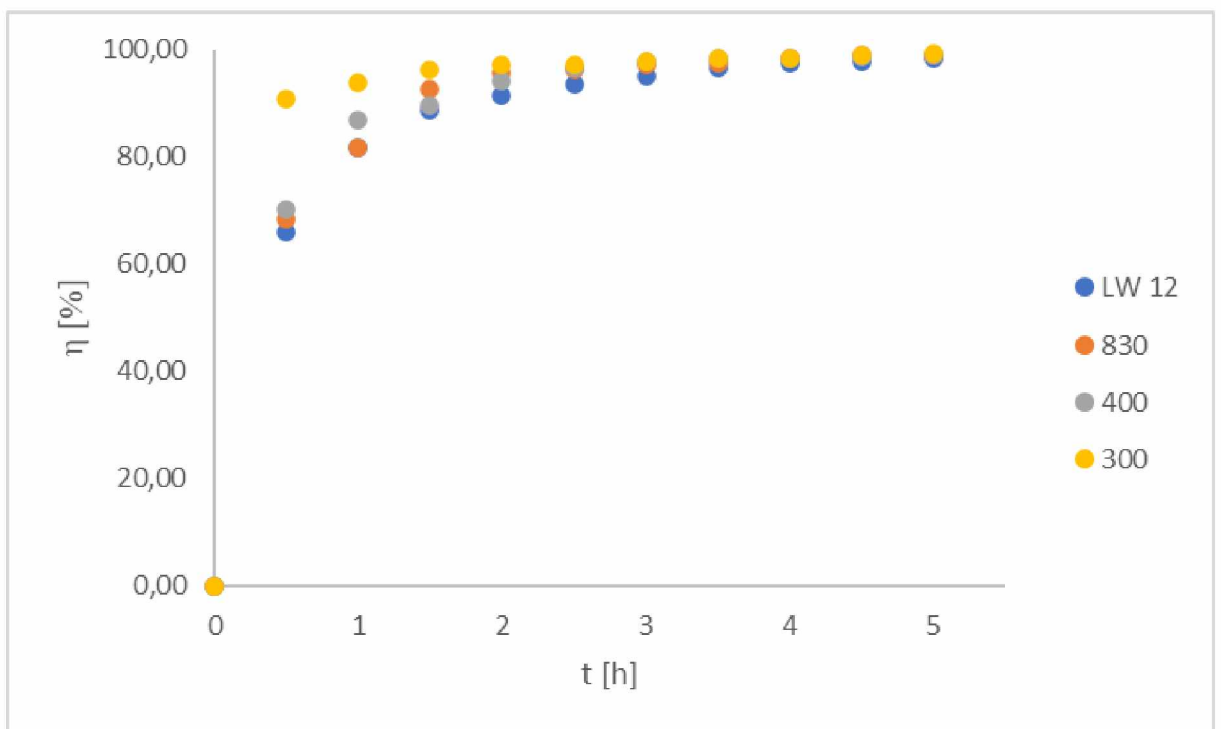
Obrázek 11: Graf závislosti účinnosti odstranění metolachloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 400



Obrázek 12: Graf závislosti účinnosti odstranění metolachloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 300



Obrázek 13: Graf závislosti účinnosti odstranění metolachloru na jednotlivá aktivní uhlí při navážce 0,8 g

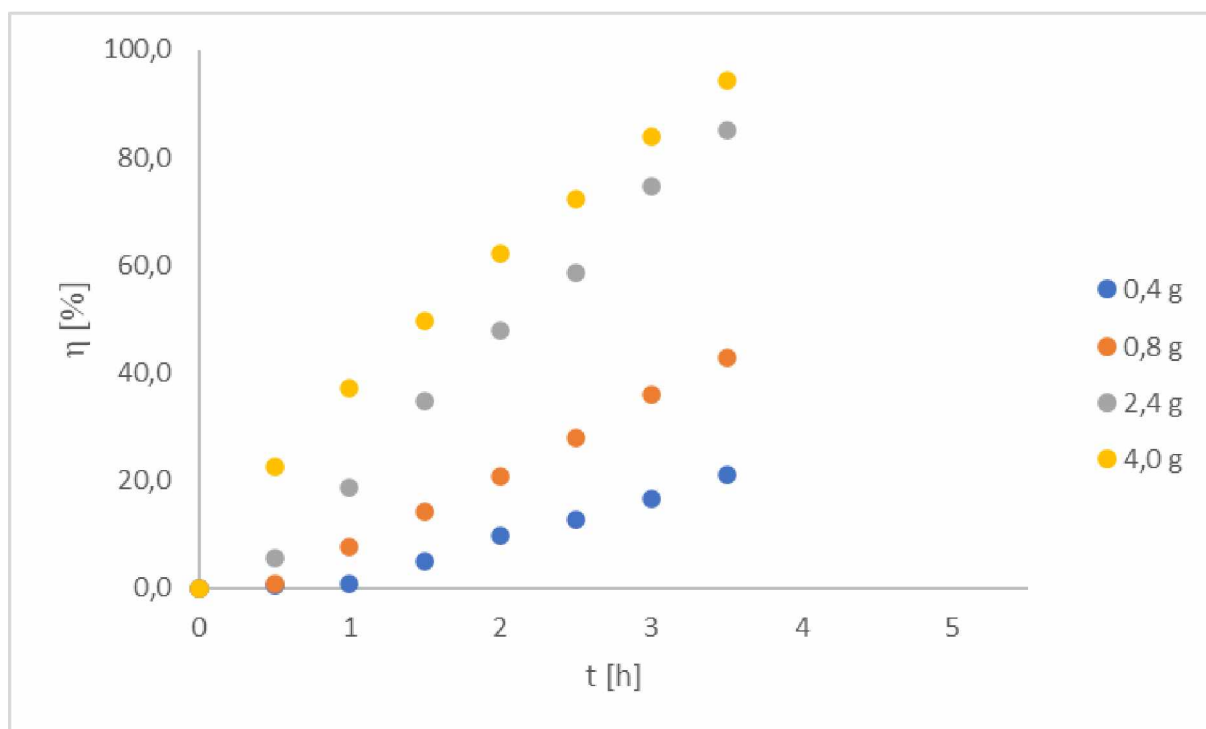


Obrázek 14: Graf závislosti účinnosti odstranění metolachloru na jednotlivá aktivní uhlí při navážce 4,0 g.

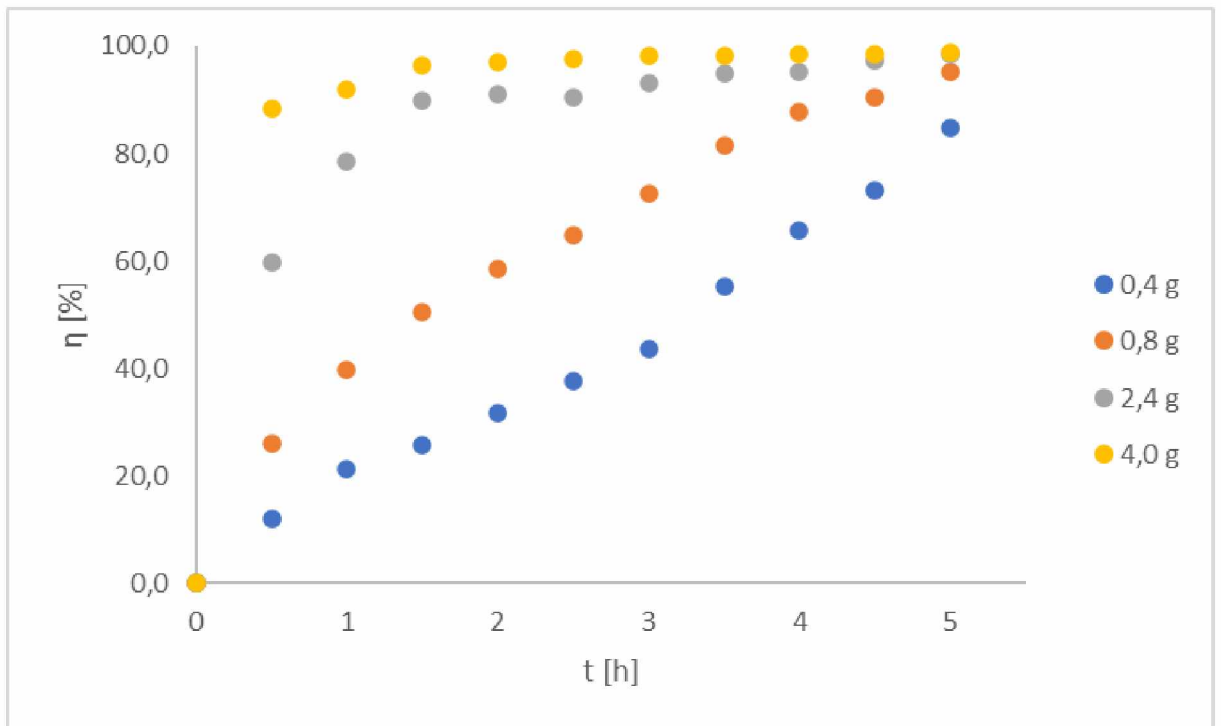
3.2 Adsorpce acetochloru

Na obrázku č. 10-13 jsou znázorněny grafické závislosti účinnosti odstranění acetochloru pro jednotlivá aktivní uhlí. Ze srovnání adsorpce na jednotlivá aktivní uhlí, které lze vidět na obrázku č. 14, je patrné, že adsorpce na Filtrasorb 400 a Filtrasorb 300 probíhá takřka stejně. U adsorpce na Filtrasorb 830 byla účinnost odstranění acetochloru v čase 0,5 h přibližně o 5 % vyšší. Pokud se zvýší navážka aktivního uhlí, jak lze vidět na obrázku č. 15, lze vidět obdobný trend s adsorpcí na Filtrasorb 300 a Filtrasorb 400 jako na předchozím grafu a míra odstranění pomocí Filtrasorb 830 po 0,5 h už činila 88 %, u Filtrasorb 300 a 400 byla tato hodnota 72 %. V konečném čase 5 h došlo při navážce 0,8 g aktivního uhlí takřka ke stejnému odstranění pro typ Filtrasorb 830, 300 i 400, účinnost odstranění se pohybovala v rozmezí 95,2-98,4 %. U navážky 4,0 g byla tato účinnost 99-99,8 %.

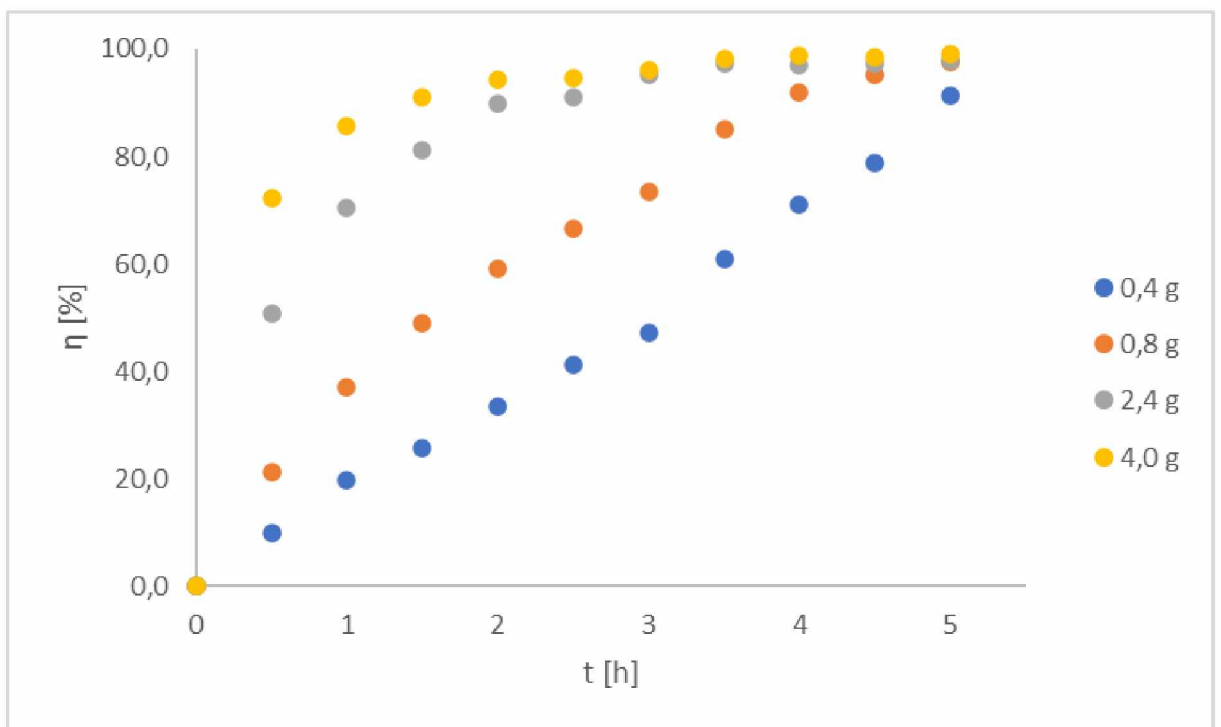
Podle studie (Wang, 2021), kde byla prováděna adsorpce na aktivní uhlí dopované MnFe_2O_4 , bylo dosaženo účinnosti odstranění acetochloru (počáteční koncentrace $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), 85 % při navážce adsorbentu $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, 94 % při navážce $0,2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a 95,3 % při navážce $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Tato adsorpce byla účinnější než v našem případě, neboť stačilo použít $10\times$ menší navážky adsorbentu aby bylo dosaženo stejné účinnosti odstranění jako v našem případě.



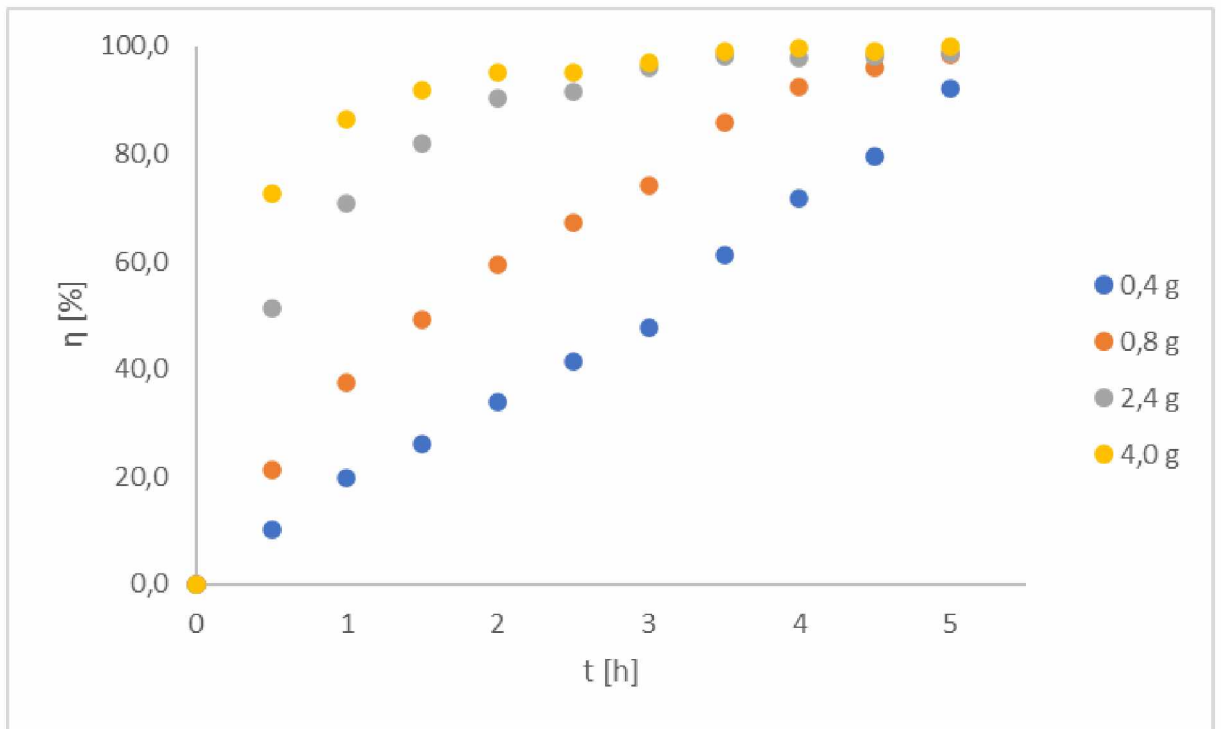
Obrázek 15: Graf závislosti účinnosti odstranění metolachloru při použití aktivního uhlí LW 12



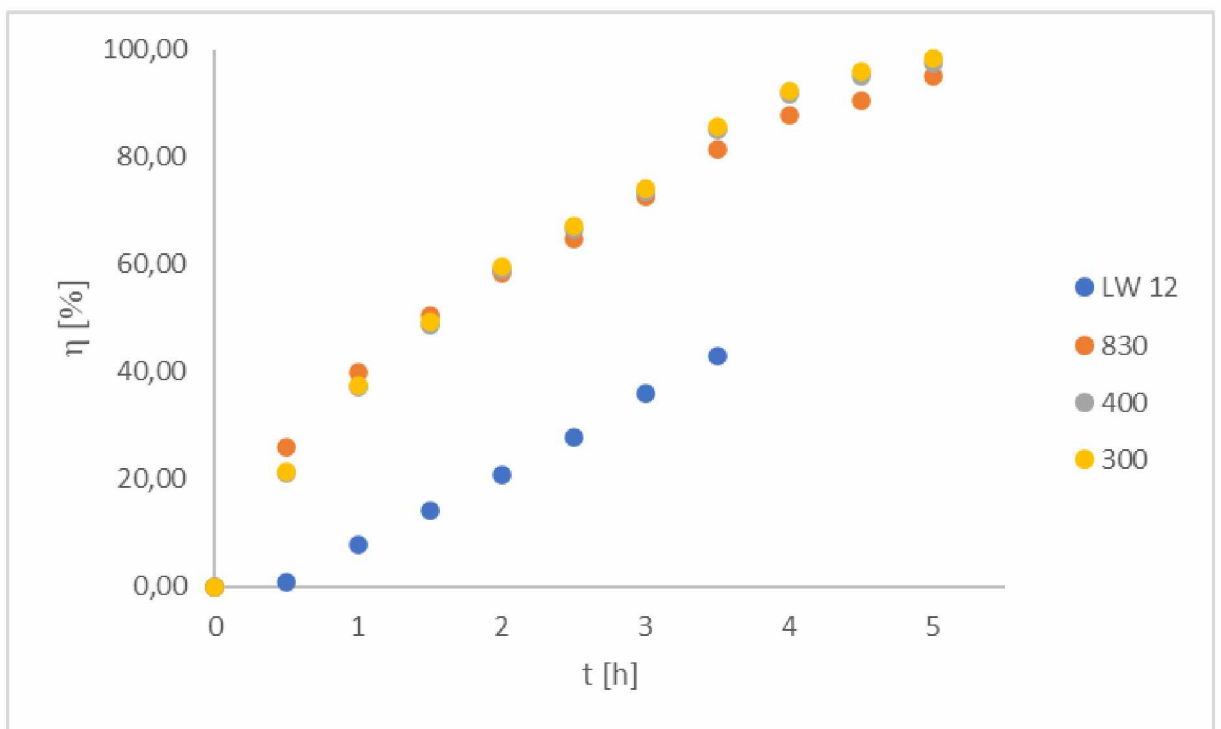
Obrázek 16: Graf závislosti účinnosti odstranění acetochloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 830



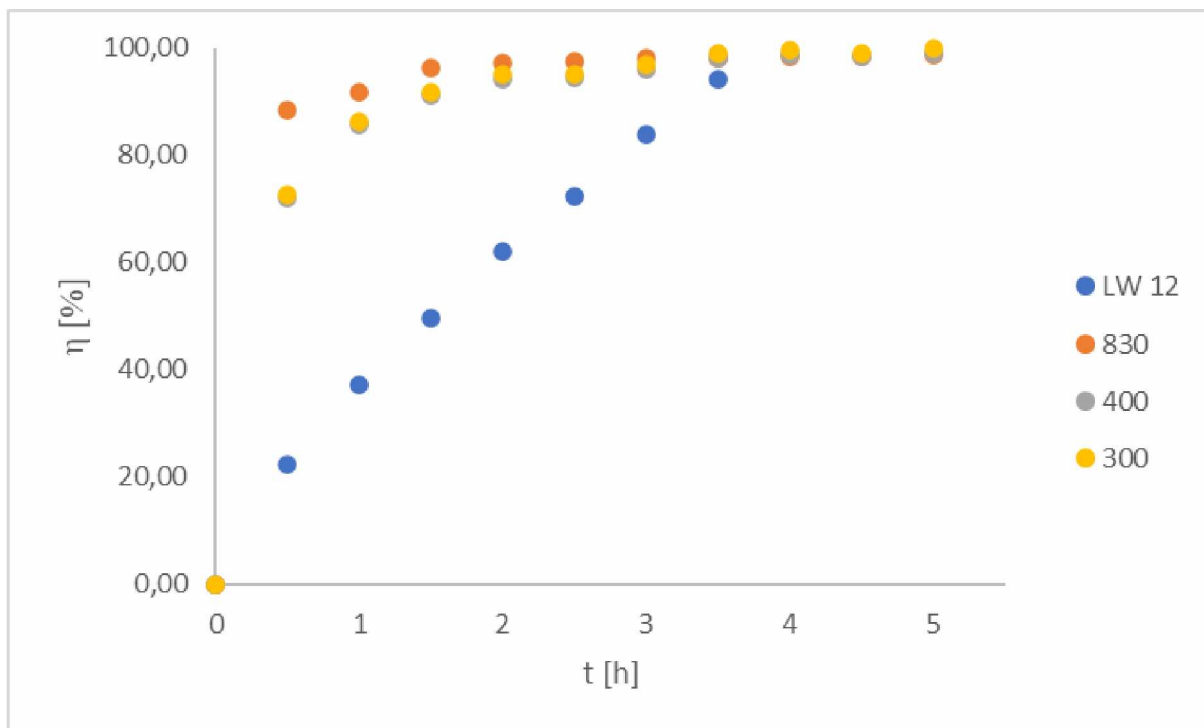
Obrázek 17: Graf závislosti účinnosti odstranění acetochloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 400



Obrázek 18: Graf závislosti účinnosti odstranění acetochloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 300



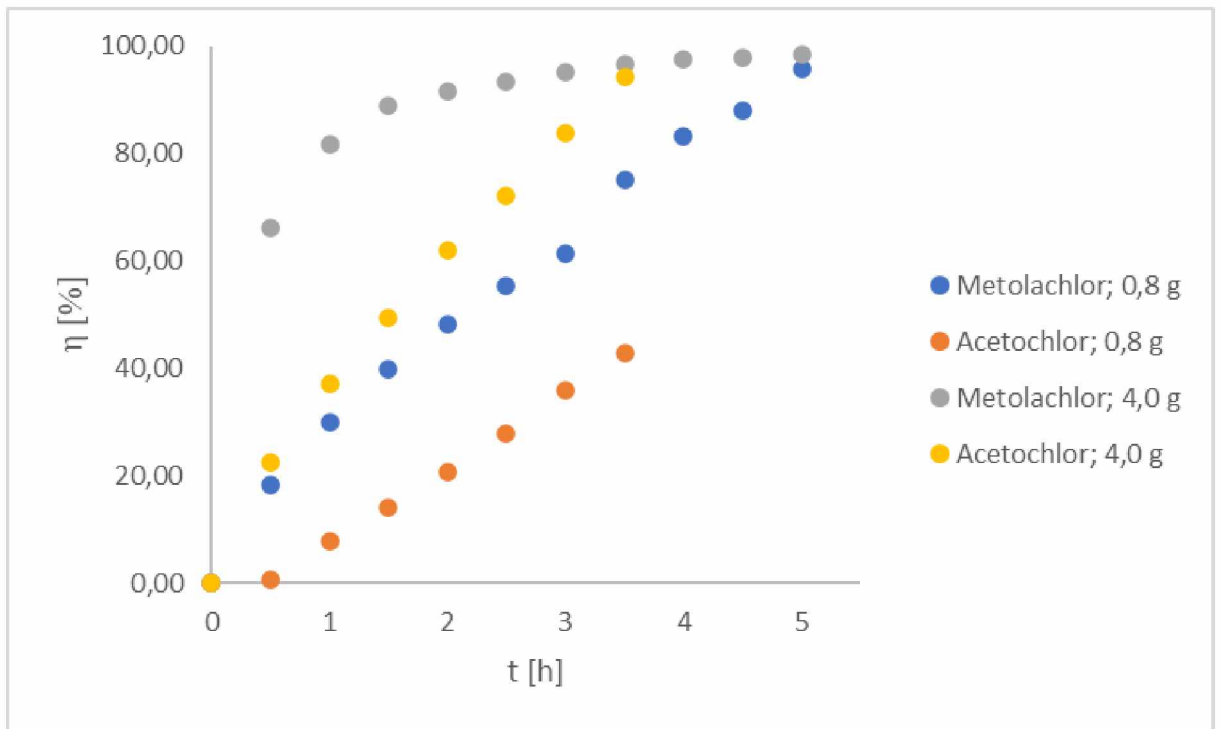
Obrázek 19: Graf závislosti účinnosti odstranění pro jednotlivá aktivní uhlí při navážce 0,8 g



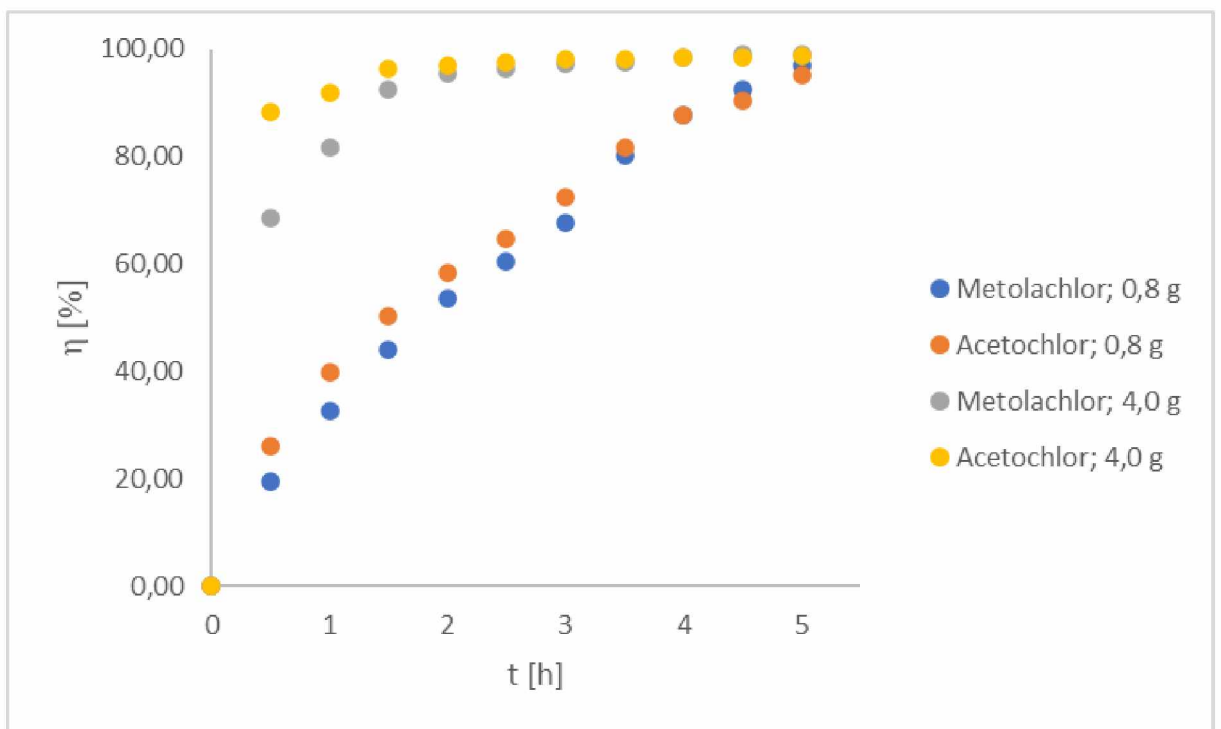
Obrázek 20: Graf závislosti účinnosti odstranění acetochloru pro jednotlivá aktivní uhlí při navážce 4,0 g

4.2 Srovnání adsorpce metolachloru a acetochloru

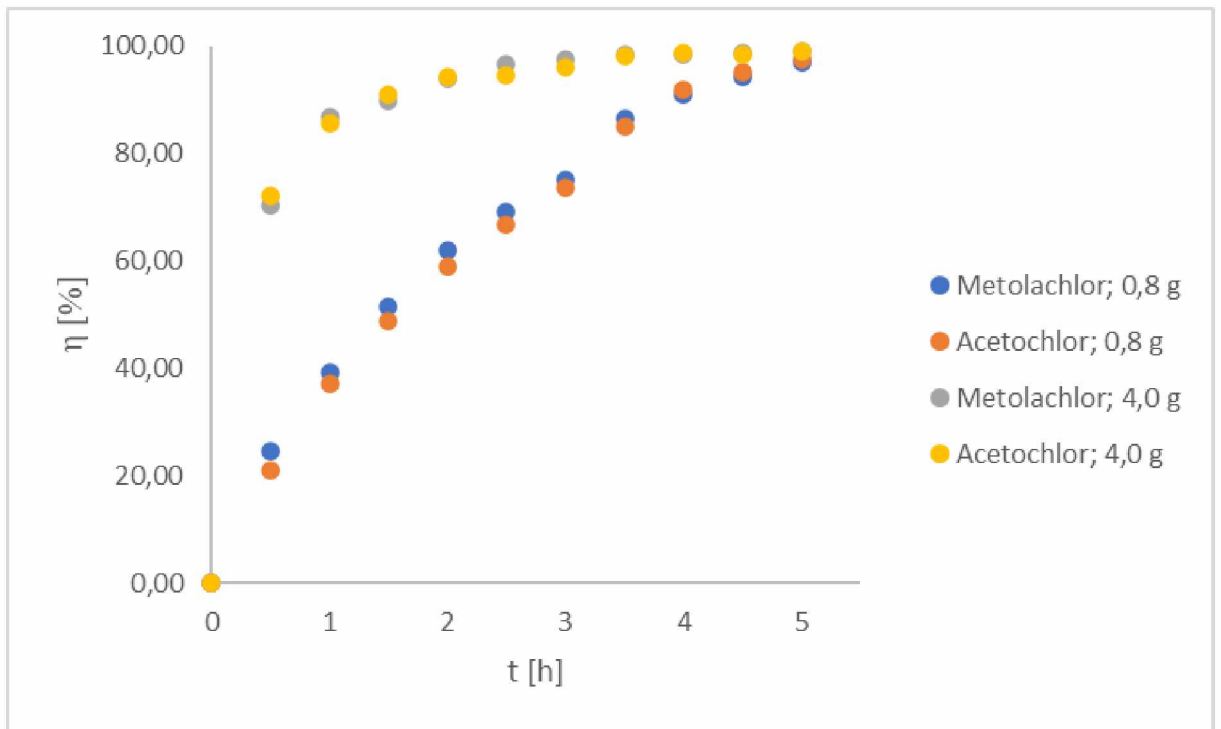
Z obrázku č. 16 lze pozorovat že adsorpce metolachloru na aktivní uhlí LW 12 probíhá výrazně rychleji a lépe než adsorpce acetochloru. Z obrázku č. 17 znázorňující adsorpci na Filtrasorb 830, vidíme že adsorpce acetochloru je ze začátku rychlejší než metolachloru, postupem času se však účinnosti adsorpce srovnají. Obrázek č. 18 znázorňuje takřka totožný průběh adsorpce metolachloru a acetochloru a na obrázku č. 19 kdy probíhala adsorpce na Filtrasorb 300, lze pozorovat že adsorpce acetochloru probíhala ze začátku rychleji ale postupce se účinnosti adsorpce srovnaly.



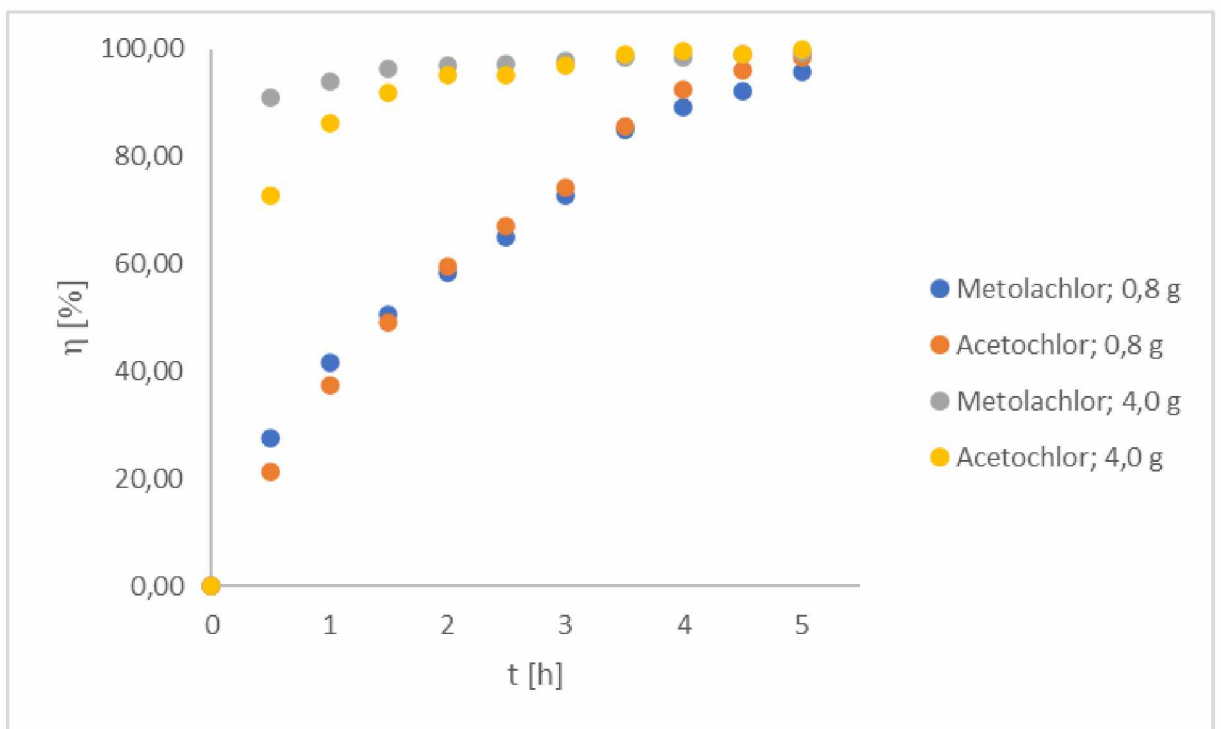
Obrázek 21: Grafické srovnání účinnosti odstranění metolachloru a acetochloru na aktivní uhlí LW 12



Obrázek 22: Grafické srovnání účinnosti odstranění metolachloru a acetochloru na aktivní uhlí Filtrasorb 830



Obrázek 23: Grafické srovnání účinnosti odstranění metolachloru a acetochloru na aktivní uhlí Filtrasorb 400



Obrázek 24: Grafické srovnání účinnosti odstranění metolachloru a acetochloru na aktivní uhlí Filtrasorb 300

4 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo rešeršně zpracovat možnosti odstranění pesticidů z vod. Teoretická část je zaměřena na popis aktivního uhlí, konkrétně jeho výrobu, strukturu, povrchový náboj a regeneraci. Teoretická část je dále zaměřena na adsorpci, popis typů adsorpce, kinetiku adsorpce a s tím související Langmuirovu a Freundlichovu adsorpční izotermu. Významná část je také věnována pesticidům, konkrétně alachlor, acetochlor, metalochlor, metazachlor, dimethachlor, a s tím i související možnosti odstraňování pesticidů z vod.

V experimentální části byla provedena adsorpce metolachloru a acetochloru na vybrané druhy aktivního uhlí v deionizované vodě. Z výsledků je patrné, že nejlepší účinnosti odstranění metolachloru bylo dosaženo za použití Filtrasorbu 300 a to 98,3 % pro navážku 0,8 g aktivního uhlí a 99,8 % pro navážku 4 g aktivního uhlí. Co se týče účinnosti odstranění u ostatních typů tak Filtrasorb 400 dosáhl 97 % pro 0,8 g a 99 % pro 4 g, Filtrasorb 830 dosáhl 97,13 % pro 0,8 g a 98,9 % pro 4 g a typ LW 12 dosáhl 95,7 % pro 0,8 g a 98,5 % pro 4 g.

Při adsorpci acetochloru bylo dosaženo také nejlepší účinnosti odstranění pomocí typu Filtrasorb 300. Účinnost zde dosahovala 98,3 % pro navážku 0,8 g a 99,8 % pro 4 g. U typů Filtrasorb 400 a Filtrasorb 830 byly hodnoty účinnosti obdobné jako pro předchozí typ aktivního uhlí. U typu LW 12 při navážce 0,8 g adsorpce probíhala znatelně pomalu oproti předchozím typům a účinnost adsorpce dosahovala přibližně polovičních hodnot. Konkrétně pro čas 3 h a navážku 0,8 g byla míra odstranění pro typ LW 12 35 %, pro zbývající typy uhlí byla v tomto čase míra odstranění 75 %.

V další části výzkumu bude prováděna adsorpce ve skutečných odpadních vodách, bude prováděna adsorpce směsi metolachloru s acetochlorem, bude sestrojena Langmuirova a Freundlichova adsorpční izoterma, popřípadě bude výzkum zaměřen na vliv pH a přírodních organických látek na adsorpci pesticidů na dané typy aktivního uhlí.

POUŽITÁ LITERATURA

- Agbekodo K. M., Legube B., Dard S. (1996): Atrazine and simazine removal mechanism by nanofiltration influence of natural organic matter concentration. *Water Research* 30, 2535-2542
- Ahmad, K. S. (2018). Evaluating the adsorption potential of alachlor and its subsequent removal from soils via activated carbon. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 27(4), 249-266.
- Ahmad, K. S. (2018). Sorption and Juglans regia-derived activated carbon-mediated removal of aniline-based herbicide Alachlor from contaminated soils. *Environmental Earth Sciences*, 77(12), 1-10.
- Bednárek, J., Matějová, L., Jankovská, Z., Vaštyl, M., Sokolová, B., Peikertová, P., ... & Vráblová, M. (2022). The Influence of Structural Properties on the Adsorption Capacities of Microwave-assisted Biochars for Metazachlor Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 108003.
- Bjelopavlic M., Newcombe G., Hayes R., (1999): Adsorption of NOM onto activated carbon: Effect of surface change, ionic strength, and pore volume distribution. *Journal of Colloid and Interface of American Chemical Society* 60, 309 - 319
- Bruzzoniti M.C., Sarzanini C., Constantino G., Fungi M. (2006): Determination of herbicides by solid phase extraction gas chromatography-mass spectrometry in drinking waters. *Analytica Chimica Acta* 578, 241-249.
- Ciahotný K. (2005): Vlastnosti, výroba a použití uhlíkatých adsorbentů. VŠCHT, Praha.
- Crisanto, T., Sánchez-Camazano, M., Arienzo, M., Sánchez-Martín, M. J. (1995). Adsorption and mobility of metolachlor in surface horizons of soils with low organic matter content. *Sci. Total Environ.* 166, 69-76
- Faust S.D., Aly O. M. (1998): *Chemistry of water treatment*, 2 nd edition. Lewis Publisher USA, 581 s.
- Girish, C. R. (2017). Various isotherm models for multicomponent adsorption: a review. *Int. J. Civ. Eng. Technol*, 8(10), 80-86.
- Gomis-Berenguer, A., Laidin, I., Renoncial, S., & Cagnon, B. (2020). Study of enantioselective metolachlor adsorption by activated carbons. *RSC advances*, 10(66), 40321-40328.

Hladik M. L., Lynn Roberts A., Bouwer E. J. (2005): Removal of natural chloroacetamide herbicide degradates during simulated unit processes for drinking water treatment. *Water Research* 39, 5033-5044.

Internet 1: <http://www.irz.cz/latky-v-irz/alachlor> (internetové stránky Integrovaného registru znečištění MŽP ČR, citace ze dne 25. 6. 2022)

Internet 2: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (citace ze dne 27. 6. 2022)

Karier, P., Kraus, G., & Kolber, I. (2017). Metazachlor traces in the main drinking water reservoir in Luxembourg: a scientific and political discussion. *Environmental Sciences Europe*, 29(1), 1-8.

Kodranov, I. D., Pergal, M. V., Avdin, V. V., & Manojlović, D. D. (2020). Examination of degradation and ecotoxicology of pethoxamid and metazachlor after chlorine dioxide treatment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(7), 1-17.

Kralova, M., Levchuk, I., Kasperek, V., Sillanpaa, M., & Cihlar, J. (2015). Influence of synthesis conditions on physical properties of lanthanide-doped titania for photocatalytic decomposition of metazachlor. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(10), 1679-1684.

Liu, L., Wang, X., Fang, W., Li, X., Shan, D., & Dai, Y. (2022). Adsorption of metolachlor by a novel magnetic illite–biochar and recovery from soil. *Environmental Research*, 204, 111919.

López-Ruiz, R., Romero-González, R., Ortega-Carrasco, E., Martínez Vidal, J. L., & Garrido Frenich, A. (2020). Degradation studies of dimethachlor in soils and water by UHPLC-HRMS: putative elucidation of unknown metabolites. *Pest management science*, 76(2), 721-729.

Medo, J., Maková, J., Medová, J., Lipková, N., Cinkocki, R., Omelka, R., & Javoreková, S. (2021). Changes in soil microbial community and activity caused by application of dimethachlor and linuron. *Scientific Reports*, 11(1), 1-13.

Moreno-Castilla C. (2004): Adsorption of organic Molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42, 83-94.

Newcombe G. (2006): Removal of natural organic material and algal metabolites using activated carbon. *Interface science on drinking water treatment. Theory and applications.*

Interface Science and Technology – Volume 10. *Newcombe G. a Dixon D. (edit.)*, Elsevier LTd., 133-153.

Ormad M. P., Miguel N., Clacer A., Maresanz J. M., Ovelleior J. L. (2008): Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere* 71, 97-106.

Otero, R., Esquivel, D., Ulibarri, M. A., Jiménez-Sanchidrián, C., Romero-Salguero, F. J., & Fernández, J. M. (2013). Adsorption of the herbicide S-Metolachlor on periodic mesoporous organosilicas. *Chemical engineering journal*, 228, 205-213.

Paul, B., Martens, W. N., & Frost, R. L. (2011). Surface modification of alumina nanofibres for the selective adsorption of alachlor and imazaquin herbicides. *Journal of colloid and interface science*, 360(1), 132-138.

Pitter P. (2015): *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 568 s.

Pivokonský M., Klouček O., Pivokonská L. (2006): Evaluation of the production, composition and aluminium and iron complexation of algal organic matter. *Water Research* 40 (16), 3045-3052.

Quinlivan P. A., Li L., Knappe D. R. U. (2005): Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Research* 39, 1663-1673.

Shegunova P., Klanova J., Holoubek I., (2007): Residues of organochlorinated pesticides in soil from the Czech Republic. *Environmental Pollution*, 146 (1), 257-261.

Solis, R. R., Rivas, F. J., & Gimeno, O. (2017). Removal of aqueous metazachlor, tembotrione, tritosulfuron and ethofumesate by heterogeneous monopersulfate decomposition on lanthanum-cobalt perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 83-92.

Sutty H., Traversay C., Cast M. (2004): Applications of advanced oxidation processes: present and future. *Water Science and Technology* 49 (4), 227-233.

Tuček F., Chudoba J., Koniček Z. a kol. (1988) *Základní procesy a výpočty v technologii vody*. SNTL, Praha, 640 s.

Van der Bruggen B., Vandecasteele C., (2003): Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible application on the drinking water industry. *Environmental Pollution* 122,435-455.

Wang, Y., Lin, C., Liu, X., Ren, W., Huang, X., He, M., & Ouyang, W. (2021). Efficient removal of acetochlor pesticide from water using magnetic activated carbon: Adsorption performance, mechanism, and regeneration exploration. *Science of The Total Environment*, 778, 146353.

Wang, B., Yang, Y., Lu, Y., Wang, W., Wang, Q., Dong, X., & Zhao, J. (2020). Rapid and efficient removal of acetochlor from environmental water using Cr-MIL-101 sorbent modified with 3, 5-Bis (trifluoromethyl) phenyl isocyanate. *Science of The Total Environment*, 710, 135512.

WHO (1996): Alachlor in Drinking-water. Guidelines for Drinking-water Quality, 2nd ed. Addendum to Vol. 2. *Health criteria and other supporting information*. World Health Organisation, Geneva, 10 s.

PŘÍLOHY

Tabulka 8: Hodnoty koncentrace metolachloru v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí LW 12

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
0,4 g	9,49	8,63	7,93	7,34	6,82	6,30	5,81	4,61	3,68	2,93	1,53
0,8 g	9,48	7,74	6,64	5,71	4,91	4,23	3,66	2,36	1,58	1,14	0,40
2,4 g	9,41	5,07	3,32	2,28	1,63	1,18	0,92	0,51	0,36	0,28	0,15
4,0 g	9,42	3,19	1,73	1,05	0,80	0,61	0,45	0,31	0,24	0,20	0,14

Tabulka 9: Hodnoty účinnosti odstranění metolachloru při použití aktivního uhlí LW 12

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
0,4 g	0,00	9,06	16,52	22,69	28,20	33,69	38,82	51,43	61,20	69,13	83,91
0,8 g	0,00	18,35	30,02	39,85	48,31	55,46	61,46	75,09	83,36	87,97	95,75
2,4 g	0,00	46,16	65,08	75,96	82,84	87,54	90,32	94,61	96,24	97,07	98,41
4,0 g	0,00	66,11	81,67	88,89	91,56	93,47	95,24	96,72	97,45	97,90	98,57

Tabulka 10: Hodnoty koncentrace metolachloru v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí Filtrasorb 830

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
0,4 g	9,44	8,29	7,63	6,96	6,37	5,70	5,27	4,13	3,03	2,34	1,09
0,8 g	9,35	7,51	6,30	5,24	4,33	3,69	3,02	1,85	1,16	0,71	0,27
2,4 g	9,34	4,75	2,72	1,91	1,13	0,79	0,93	0,40	0,32	0,23	0,18
4,0 g	9,11	2,87	1,66	0,67	0,40	0,32	0,25	0,22	0,14	0,09	0,09

Tabulka 11: Hodnoty účinnosti odstranění metolachloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 830

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
0,4 g	0,00	12,15	19,11	26,25	32,50	39,63	44,13	56,25	67,87	75,25	88,49
0,8 g	0,00	19,65	32,62	43,96	53,73	60,56	67,74	80,18	87,58	92,40	97,13
2,4 g	0,00	49,11	70,86	79,51	87,88	91,53	90,06	95,71	96,62	97,59	98,09
4,0 g	0,00	68,48	81,83	92,63	95,63	96,43	97,23	97,56	98,51	99,02	98,97

Tabulka 12: Hodnoty koncentrace metolachloru v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí Filtrasorb 400

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
0,4 g	9,33	8,09	7,27	6,51	5,78	5,14	4,59	3,30	2,35	1,85	0,74
0,8 g	9,29	7,00	5,64	4,51	3,54	2,85	2,30	1,24	0,83	0,54	0,28
2,4 g	9,33	4,18	2,63	1,19	0,96	0,70	0,44	0,23	0,20	0,17	0,11
4,0 g	9,20	2,73	1,21	0,94	0,54	0,30	0,21	0,15	0,13	0,11	0,08

Tabulka 13: Hodnoty účinnosti odstranění metolachloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 400

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
0,4 g	0,00	13,27	22,04	30,28	38,07	44,93	50,82	64,62	74,79	80,13	92,07
0,8 g	0,00	24,61	39,27	51,45	61,90	69,30	75,27	86,61	91,07	94,22	97,00
2,4 g	0,00	55,17	71,82	87,27	89,67	92,54	95,26	97,50	97,88	98,22	98,87
4,0 g	0,00	70,30	86,86	89,76	94,12	96,73	97,73	98,41	98,59	98,81	99,18

Tabulka 14: Hodnoty koncentrace metolachloru v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí Filtrasorb 300

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
0,4 g	9,31	8,27	7,37	6,64	5,97	5,48	4,73	3,84	2,92	2,24	1,02
0,8 g	9,42	6,80	5,49	4,66	3,91	3,31	2,57	1,42	1,00	0,75	0,41
2,4 g	9,29	3,15	1,69	1,14	0,75	0,60	0,50	0,36	0,26	0,21	0,12
4,0 g	9,43	0,86	0,57	0,33	0,27	0,25	0,19	0,15	0,14	0,09	0,07

Tabulka 15: Hodnoty účinnosti odstranění metolachloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 300

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
0,4 g	0,00	11,17	20,92	28,71	35,94	41,12	49,20	58,77	68,65	75,93	89,00
0,8 g	0,00	27,76	41,71	50,52	58,51	64,89	72,70	84,90	89,34	92,06	95,69
2,4 g	0,00	66,08	81,83	87,71	91,94	93,53	94,56	96,09	97,17	97,74	98,66
4,0 g	0,00	90,87	93,95	96,47	97,13	97,35	97,98	98,36	98,54	99,00	99,25

Tabulka 16: Hodnoty koncentrace acetochloru v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí LW 12

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
0,4 g	10,923	10,881	10,827	10,377	9,871	9,528	9,097	8,606
0,8 g	10,874	10,784	10,026	9,333	8,614	7,837	6,961	6,207
2,4 g	8,369	7,903	6,809	5,459	4,356	3,455	2,112	1,257
4,0 g	7,752	6,012	4,865	3,91	2,942	2,149	1,247	0,442

Tabulka 17: Hodnoty účinnosti odstranění acetochloru při použití aktivního uhlí LW 12

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
0,4 g	0,00	0,38	0,88	5,00	9,63	12,77	16,72	21,21
0,8 g	0,00	0,83	7,80	14,17	20,78	27,93	35,98	42,92
2,4 g	0,00	5,57	18,64	34,77	47,95	58,72	74,76	84,98
4,0 g	0,00	22,45	37,24	49,56	62,05	72,28	83,91	94,30

Tabulka 18: Hodnoty koncentrace acetochloru v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí Filtrasorb 830

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
0,4 g	10,772	9,489	8,473	7,989	7,350	6,715	6,065	4,814	3,707	2,900	1,648
0,8 g	10,812	7,991	6,508	5,361	4,484	3,807	2,966	1,990	1,319	1,031	0,518
2,4 g	10,862	4,369	2,329	1,099	0,990	1,049	0,731	0,539	0,513	0,281	0,169
4,0 g	10,933	1,277	0,885	0,408	0,317	0,259	0,209	0,195	0,176	0,155	0,133

Tabulka 19: Hodnoty účinnosti odstranění acetochloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 830

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
0,4 g	0,000	11,915	21,348	25,832	31,770	37,660	43,695	55,307	65,587	73,082	84,703
0,8 g	0,000	26,094	39,810	50,418	58,529	64,787	72,571	81,594	87,803	90,466	95,213
2,4 g	0,000	59,780	78,563	89,879	90,889	90,340	93,268	95,035	95,278	97,414	98,441
4,0 g	0,000	88,324	91,903	96,268	97,098	97,633	98,086	98,213	98,392	98,578	98,786

Tabulka 20: Hodnoty koncentrace acetochloru v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí Filtrasorb 400

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
0,4 g	10,542	9,499	8,477	7,821	7,006	6,208	5,571	4,133	3,047	2,224	0,921
0,8 g	10,739	8,466	6,753	5,490	4,398	3,579	2,840	1,607	0,881	0,517	0,262
2,4 g	10,658	5,247	3,162	2,003	1,096	0,966	0,504	0,288	0,319	0,275	0,215
4,0 g	10,612	2,958	1,524	0,939	0,606	0,586	0,406	0,191	0,125	0,175	0,104

Tabulka 21: Hodnoty účinnosti odstranění acetochloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 400

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
0,4 g	0,000	9,890	19,592	25,806	33,546	41,109	47,150	60,792	71,095	78,902	91,263
0,8 g	0,000	21,168	37,118	48,880	59,049	66,675	73,552	85,036	91,796	95,187	97,561
2,4 g	0,000	50,774	70,328	81,206	89,721	90,936	95,274	97,296	97,011	97,424	97,979
4,0 g	0,000	72,124	85,643	91,154	94,286	94,481	96,178	98,204	98,819	98,352	99,024

Tabulka 22: Hodnoty koncentrace acetochloru v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při adsorpci na aktivní uhlí Filtrasorb 300

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
0,4 g	11,281	10,156	9,052	8,346	7,465	6,605	5,918	4,366	3,194	2,306	0,900
0,8 g	11,494	9,041	7,193	5,830	4,651	3,768	2,971	1,640	0,857	0,464	0,189
2,4 g	11,407	5,567	3,318	2,067	1,088	0,948	0,449	0,217	0,250	0,202	0,138
4,0 g	11,356	3,098	1,550	0,919	0,560	0,538	0,344	0,112	0,041	0,095	0,018

Tabulka 23: Hodnoty účinnosti odstranění acetochloru při použití aktivního uhlí Filtrasorb 300

t [h]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
0,4 g	0,000	9,972	19,756	26,022	33,826	41,452	47,543	61,299	71,687	79,560	92,024
0,8 g	0,000	21,342	37,421	49,279	59,532	67,221	74,154	85,732	92,547	95,966	98,359
2,4 g	0,000	51,193	70,908	81,876	90,461	91,686	96,059	98,098	97,811	98,227	98,787
4,0 g	0,000	72,721	86,352	91,909	95,066	95,263	96,974	99,017	99,637	99,166	99,844