

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: BOZP



Markéta Plachá

Vedlejší produkty dezinfekce vznikající z pesticidních látek

Disinfection by-products originating from pesticides

Bakalářská práce

Vedoucí práce: RNDr. Jana Načeradská, Ph.D.

Praha, 2023

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně na základě informací a literatury, na které se odkazuji. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného či stejného akademického titulu.

V Praze 12.5.2023

.....

Markéta Plachá

Poděkování

Především bych chtěla poděkovat své vedoucí bakalářské práce RNDr. Janě Načeradské, Ph.D. za spolupráci, trpělivost a vedení při psaní této práce.

Poté bych také chtěla poděkovat blízkým přátelům za cenné rady.

Abstrakt

Při úpravě pitné vody je důležitým krokem dezinfekce, která slouží k odstranění patogenních látek. Při tomto procesu mohou vznikat vedlejší produkty dezinfekce, které jsou produkovány především z organických přírodních látek reagujících s dezinfekčním činidlem. Avšak v upravované vodě mohou být obsaženy i antropogenní látky, jako jsou například pesticidy, jejichž vzniklým vedlejším produktům dezinfekce se věnuje právě tato práce. Z přístupných dat dosud realizovaných studií, byl vytvořen základní souhrn o jejich vzniku a charakteristických vlastnostech, které jsou podstatné pro zhodnocení neblahých vlivů na lidské zdraví a životní prostředí. Z oblasti organofosforových pesticidů bylo zjištěno, že pesticidy obsahující fosforothioátovou část, mohou být snadno oxidovány chlorem na odpovídající oxonový derivát, zatímco organofosforové pesticidy s fosfátovou částí jsou v přítomnosti chloru velmi stabilní. Vzniklé oxonové formy mohou být působivější inhibitory acetylcholinesterázy než jejich mateřské sloučeniny a zároveň být dostatečně stabilní (více jak 24 h), aby se dostaly ke spotřebiteli, na kterého mohou negativně působit. Zároveň mohou být vedlejší produkty dezinfekce vznikající z pesticidů toxičtější než původní sloučeniny. Mezi tyto nově vznikající spadá např. chloroxon, diazoxon a malaoxon, jejichž toxicita byla 10 až 100krát vyšší než toxicita mateřských pesticidů (chlorpyrifos, diazinon a malathion). Navíc jsou oxonové formy více rozpustné, hydrofilnější a odolnější oxidaci než jejich mateřské formy, proto mohou být hůře odstranitelné. V důsledku těchto zjištění by bylo v budoucnu vhodné v úpravách pitné vody zavést limity pro oxonové a oxidační formy, a to především těch, jejichž stabilita přesahuje 24 h v distribuční síti. Sledování by mělo být upřednostněno u oxonových forem, které mají vliv na AChE, jako byl například chloroxon, diazoxon a paraoxon etyl. Detekce by měla být zavedena pro ty vedlejší produkty dezinfekce, jejichž mateřské sloučeniny byly obsaženy v původní upravované vodě, nebo jsou tyto mateřské pesticidy užívány v lokaci, kde je odebírána zdrojová voda.

Klíčová slova: vedlejší produkty dezinfekce, pesticidy, pitná voda, oxony, chlorace

Abstract

An important step in the treatment of drinking water is disinfection, which serves to remove pathogenic substances. During this process, disinfection by-products can be formed, which are mainly produced from organic natural substances reacting with the disinfectant. However, treated water may also contain anthropogenic substances, such as pesticides, whose disinfection by-products are the subject of this work. From the accessible data of the studies carried out so far, a basic summary of their creation was created, and characteristic properties that are essential for the evaluation of adverse effects on human health and the environment. From the field of organophosphorus pesticides, it was found that pesticides containing a phosphorothioate part can be easily oxidized by chlorine to the corresponding oxone derivative, while organophosphorus pesticides with a phosphate part are very stable in the presence of chlorine. The resulting oxon forms can be more effective inhibitors of acetylcholinesterase than their parent compounds and at the same time be stable enough (more than 24 h) to reach the consumer, on whom they can, however, have a negative effect. At the same time, disinfection by-products from pesticides can be more toxic than the original compounds. These include chloroxon, diazoxon and malaoxon, whose toxicity was 10 to 100 times higher than the toxicity of parent pesticides (chlorpyrifos, diazinon and malathion). Additionally, oxon forms are more soluble, more hydrophilic, and more resistant to oxidation than their parent forms, so they may be more difficult to remove. As a result of these findings, in the future it would be appropriate to introduce limits for oxon and oxidation forms in drinking water treatment plants, especially those whose stability exceeds 24 h in the distribution network. Monitoring should be prioritized for oxon forms that affect AChE, such as chloroxon, diazoxon and paraoxon ethyl. Detection should be established for those disinfection by-products whose parent compounds were present in the original treated water, or if these parent pesticides are used at the location where the source water is drawn.

Key words: disinfection by-products, pesticides, drinking water, oxones, chlorination

Obsah

Úvod	
Vedlejší produkty dezinfekce	
Dezinfekce vody	
. Chlorace	
. Chloraminace	
. Oxid chloričitý	
. Ozonizace	
. UV záření	
Pesticidy	
. Vznik vedlejších produktů dezinfekce z pesticidů	
. . Organofosforové pesticidy	
. . . Toxicita mateřských organofosforových pesticidů a jejich oxonů	
. . . Vliv přítomnosti bromidů na vznik DBPs	
. . . Odstranitelnost vzniklých oxidačních produktů	
. . . Závěr organofosforové pesticidy	
. . Karbamáty	
. . . Závěr karbamátové pesticidy	
. . Heterocyklické pesticidy	
Závěr	
Seznam obrázků	
Použitá literatura	

Seznam zkratek

AChE = acetylcholinesterase - acetylcholinesteráza

AOM = algal organic matter - organické látky produkované fytoplanktonem

AOPs = advanced oxidation processes - pokročilé oxidační procesy

BCAA = bromochloroacetic acid - bromchloroctová kyselina

BDCAA = bromodichloroacetic acid - chlordibromoctová kyselina

DBAA = dibromoacetic acid - dibromoctová kyselina

DBCAA = dibromochloroacetic acid - bromdichloroctová kyselina

DBPs = disinfection by-products - vedlejší produkty dezinfekce

DCAA = dichloroacetic acid – dichloroctová kyselina

DCMA = chloranocryl - dimethylchloramin

FC = free available chlorine – volný chlor

HAAs = Haloacetic acids - halogenoctové kyseliny

HAN = haloacetonitrils - haloacetonitrily

HNM = halonitromethans - halonitromethany

LC = letal concentration - letální koncentrace

MBAA = monobromoacetic acid – monobromoctová kyselina

MCAA = monochloroacetic acid - monochloroctová kyselina

NOM = natural organic matter - přírodní organické látky

OP = organophosphorus - organofosforové

PAC = powdered activated carbon - práškové aktivní uhlí

PAC-CSF = powdered activated carbon - coagulation, sedimentation, filtration - práškové aktivní uhlí spolu s koagulací-sedimentací-filtrací

TBAA = tribromoacetic acid - tribromoctová kyselina

TCAA = trichloroacetic acid - trichloroctová kyselina

THMs = trihalogenmethans - trihalometany, haloformy

Úvod

Posledním stupněm úpravy pitné vody je její dezinfekce, která slouží k eliminaci patogenních látek, které mohou být přenášeny vodou a způsobovat nemoci. Mezi tyto nemoci patří břišní tyfus, cholera, salmonelóza a mnoho dalších (National Research Council (USA), 1980).

Mezi nejobvyklejší dezinfekční prostředky se řadí chlor, chloraminy, oxid chloričitý, ozon a UV záření (Richardson *et al.*, 2007). Nevýhodou dezinfekce je vznik vedlejších produktů dezinfekce, které vznikají reakcí dezinfekčního činidla a látkami přítomnými v upravované vodě. Tyto nově produkováné sloučeniny mohou vykazovat toxicitu, mutagenitu nebo i karcinogenitu. Mohou být anorganické či organické povahy (jsou to například trihalomethany, sloučeniny bromu, chloritany apod.), přičemž ty organické vznikají zejména působením dezinfekčních činidel na přírodní organické látky (huminové látky, produkty fytoplanktonu apod.) (Janda, Pech a Pechová, 2004).

V oboru úpravy pitné vody jsou více prozkoumanou skupinou vedlejší produkty dezinfekce vznikající právě z těch přírodních látek. Koncentrace některých z nich jsou regulovány legislativou a z toho důvodu jsou sledovány v úpravách pitné vody.

Podstatně méně prostudovanou problematikou jsou vedlejší produkty dezinfekce vznikající z antropogenních látek, které jsou obsaženy ve zdroji surové vody a pronikají úpravou až k závěrečné dezinfekci. Mezi prekurzory antropogenního původu patří např. léčiva, produkty osobní péče a pesticidní látky, které jsou užívány za účelem hubení škůdců, především hmyzu, hlodavců, hub a plevelu. Díky těmto účinkům a vysoké dostupnosti jsou hojně využívány především v zemědělství, a to zejména za záměrem navýšení produkce plodin a eliminace daných škůdců, jež značně ovlivňují kvalitu, ale i kvantitu vzešlé úrody. Jejich další uplatnění můžeme najít v lesnictví, vodním hospodářství, ale také ve veřejném zdravotnictví, kde se využívají k hubení přenašečů chorob jako jsou například komáři (Pitter, 2015).

Při aplikaci pesticidních látek na zemědělské plochy dochází ke splachům z polí do povrchové vody. Následně může dojít k infiltraci do podzemních vod a tím k ohrožení studen, které mnohdy slouží jako zdroj pitné vody (Water Science School, 2018). Rezidua těchto pesticidních látek se tak nacházejí v celé řadě zdrojů surové vody a dostávají se až do úpraven vody, kde mohou působit jako prekurzory pro vznik vedlejších produktů dezinfekce (Pitter, 2015).

Tato práce se tedy zaměřuje na problematiku vznikajících vedlejších produktů dezinfekce z pesticidních látek. Tyto produkty mohou mít jiné vlastnosti než původní mateřské látky. Mohou se například lišit v síle toxicity nebo odolnosti vůči rozkladu či odstranitelnosti apod.

Cílem této práce je podat ucelený přehled o produktech, které vznikají při dezinfekci vody chlorací z pesticidních látek a zhodnotit, zda vzniklé produkty mohou být rizikové z hlediska lidského zdraví.

Z hlediska těchto rizik se práce nejprve zaměří na typy dezinfekčního zabezpečení pitné vody a s tím spojená možná rizika vznikajících vedlejších produktů dezinfekce. Poté bude detailně

rozebrána oblast organofosforových pesticidů, které jsou zároveň i nejvíce aplikovány. Následně se zaměřím na pesticidy karbamátové a poté heterocyklické. V průběhu práce se budu věnovat shrnutí vlivu aspektů ovlivňujících danou tvorbu vedlejších produktů dezinfekce. Na závěr se text zaměří na vyhodnocení možných rizik s touto tvorbou spojených.

1 Vedlejší produkty dezinfekce

Obecně vznikají vedlejší produkty dezinfekce (dále jen DBPs=disinfection by-products) při výrobě pitné vody, kdy dochází k reakci dezinfekčních prostředků (jako je chlor, ozón, chloraminy a oxid chloričitý) s běžně se vyskytujícími přírodními organickými látkami (NOM), antropogenními kontaminanty, bromidy a jodidy. Roku 1974 byly DBPs poprvé identifikovány. Jednalo se tehdy o trichlormethan (chloroform) a další trihalogenmethany (haloformy, THMs) (Bellar *et al.*, 1974, Grünwald *et al.*, 2002). Od té doby byla zjištěna existence více než 700 DBPs. Problematika DBPs tkví v jejich toxicitě, potencionální teratogenitě, tj. schopnosti negativně působit na vyvíjející se plod, karcinogenitě a mutagenitě, tedy schopnosti látky vyvolat genetickou mutaci. Jejich koncentrace, ve které se mohou v pitné vodě vyskytovat, se pohybují v řádech $\text{mg}10^{-3}\text{L}^{-1}$ (ppb) (Richardson *et al.*, 2007).

Tvorba DPBs je obecně ovlivněna několika přítomnými proměnnými aspekty týkajícími se kvality vody. Mezi tyto proměnné patří koncentrace bromidu a jodidu, koncentrace a charakter NOM, pH a typ a dávka použitého dezinfekčního prostředku (Richardson *et al.*, 1999; Richardson, 2003; Krasner *et al.*, 2006; US EPA, 2022).

Mezi nejčastěji detekované DBPs v pitných vodách patří THMs a halogenoctové kyseliny (HAAs). Mezi jejich prekurzory v přírodních vodách spadají látky NOM, které jsou převážně tvořeny huminovými látkami (huminové kyseliny a fulvokyseliny) anebo látkami produkovanými fytoplanktonem (AOM = algal organic matter) (Matilainen *et al.*, 2011).

Do skupiny legislativou regulovaných THMs spadá chloroform, bromoform, bromdichlormethan a chlorodibrommethan. Tyto čtyři sledované látky byly prokázány jako karcinogeny hlodavců při produkci nádoru jater a ledvin. Bromoform může navíc způsobit i střevní nádory. Chloroform vykazoval karcinogenitu pouze při výrazně vysokých dávkách, které však způsobují význačnou buněčnou toxicitu až smrt. (Richardson *et al.*, 2007). Ve studii z roku 2006 bylo také potvrzeno spojení mezi THMs a zvýšeným rizikem rakoviny močového měchýře, a to při požití, inhalaci a dermální absorpci těchto látek. Studie naznačovala, že THMs působí nejvýrazněji při inhalaci a dermální absorpci, tedy při sprchování, koupání a plavání v bazénech (Villanueva *et al.*, 2006). Jiná studie ze stejného roku uvádí, že zvýšené riziko rakoviny se může vyskytovat u lidí s genem GSTT1-1 (Cantor *et al.*, 2006). U další velmi diskutované skupiny DBPs byla potvrzena mutagenita, jednalo se o bromované THMs (Richardson *et al.*, 2007). Existují i studie zabývající se vlivem DBPs na reprodukční funkce, avšak tyto studie se rozcházejí ve výsledcích. Žádná zcela nepotvrdila negativní vliv těchto látek na lidskou reprodukční soustavu (Kramer *et al.*, 1992; Swan *et al.*, 1998; Waller *et al.*, 2001).

HAAs jsou organické sloučeniny odvozené od kyseliny octové. Mezi HAAs patří devět kyselin (HAAs9): kyselina monochloroctová (MCAA), kyselina dichloroctová (DCAA), kyselina trichloroctová (TCAA), kyselina monobromoctová (MBAA), kyselina dibromoctová (DBAA), kyselina tribromoctová (TBAA), kyselina bromchloroctová (BCAA), kyselina bromdichloroctová

(BDCAA) a kyselina chlordibromoctová (DBCAA) (Grünwald et al, 2002). Legislativou EU je regulováno pět z nich (HAA5): MCAA, DCAA, TCAA, MBAA a TBAA DCAA je dle systému IARC zařazena do skupiny 2B – pravděpodobný lidský karcinogen (Grünwald et al., 2002). Mezi další možné vznikající DBPs spadají halogenacetonitrily (HAN), furanony, chlorfenoly, halogenamidy, halogenacetonitrily, chloraminy, nitrosaminy a karcinogenní neregulovaný nitrosodimethylamin (NDMA). Pokud upravovaná voda obsahuje bromidy, mohou vznikat bromované vedlejší produkty, jako je například regulovaný karcinogenní bromičnan. Jejich vznik je nejvíce pozorován při použití ozonizace. Pokud dezinfikovaná voda obsahuje jód, tak mohou vznikat jodované DBPs (Richardson *et al.*, 2007; Kučera, 2012).

Z hlediska nebezpečnosti těchto nově vznikajících látek, lze dle Richardson *et al.* (2007) obecně charakterizovat jodované DBPs jako nejvíce genotoxické. Další z pohledu genotoxicity jsou bromované DBPs, které zároveň zahrnují i některé karcinogenní látky, a poté chlorované DBPs.

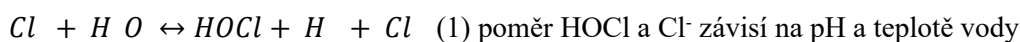
Přestože nejvýznamnějšími prekurzory vzniku vedlejších produktů dezinfekce jsou přírodní organické látky, mohou DBPs vznikat i z látek produkovaných člověkem. Vznik DBPs byl prokázán např. u pesticidů, kterým se věnuji níže.

2 Dezinfekce vody

2.1 Chlorace

Celosvětově i v ČR se k dezinfekci pitné vody nejčastěji využívá chlor a jeho sloučeniny. Užívá se ve formě chlorové vody, která je aplikována přímo do upravované vody, případně ve formě chlornanu sodného. Chlor má vysokou sílu oxidace, navíc je možné získat tuto látku na trhu poměrně za nízkou cenu. Mezi jeho další přednosti spadá vysoká účinnost pro deaktivaci mikroorganismů. Právě díky těmto přínosným vlastnostem může být chlor zvolen jako nejlepší možný dezinfekční prostředek.

Obecně se proces chlorace dá popsat následujícími kroky. Chlorovaná voda vzniká dle níže uvedených reakcí, kdy reaguje plynný chlor (Cl_2) s vodou (H_2O) za vzniku kyseliny chlorné (HOCl) a kyseliny chlorovodíkové (HCl) (reakce č. 1). V druhém kroku dochází k ionizaci kyseliny chlorné na chlornanový anion (OCl^-) a vodíkový kation (H^+) (reakce č. 2):



Aktivní formy chloru (Cl_2 , HOCl , OCl^-) jsou pak ve vodě postupně spotřebovávány na oxidaci organických a anorganických látek. Avšak tyto formy mají rozličnou sílu dezinfekce. Poměr aktivních forem se samovolně mění, a to v závislosti na teplotě a pH vody. Proto je zapotřebí udržovat podmínky podporující co nejvyšší účinnost dezinfekce. Nejeefektivnější formou je molekulární chlor (Cl_2), který je přítomný při hodnotách pH nižších než 3. Udržet takto nízké pH je náročné z technologického i finančního hlediska, takže se v upravené pitné vodě ani v úpravně prakticky nevyskytuje (White, 1986). Při pH okolo = 5 je největší podíl aktivního chloru ve formě kyseliny chlorné (HOCl). Ta je jako dezinfekční činidlo silnější než chlornanový anion (OCl^-), který je v maximálních koncentracích přítomný při pH okolo = 10. V praxi je právě díky této přednosti HOCl obecně dominantním reaktantem s mikropolutanty (Deborde a von Gunten, 2008). Při pH 7,5 jsou obě látky v rovnováze (při teplotě 25 °C). Optimální pH pro největší podporu dezinfekce se pohybuje v rozmezí 5,5 až 7,5 (National Research Council (USA), 1980; Janda, Pech a Pechová, 2004).

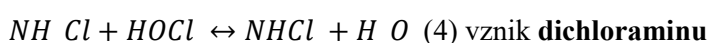
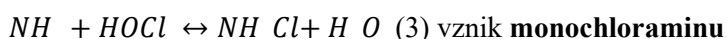
V praxi se dále užívá pojem volný chlor ($\text{FC} = \text{free available chlorine}$). Jedná se o zbytkový chlor, který se užívá ke zdravotnímu zabezpečení dodávané pitné vody v celé distribuční síti, tedy až ke spotřebiteli. Jeho koncentrace v pitné vodě je v ČR stanovena na max. $0,3 \text{ mgL}^{-1}$. Překročením této hranice nedojde k ohrožení zdraví spotřebitele, pouze k negativnímu ovlivnění jakosti vody z hlediska pachu a chuti (Krajská hygienická stanice Pardubického kraje, 2020).

Jak již bylo výše zmíněno mezi nejvýznamnější DBPs vznikající chlorací spadají THM, které bývají nazývány i jako haloformy, poté HAAs, halogenacetonitrily (HAN), furanony, chlorpikrin

a chlorfenoly. Pokud se ve vodě vyskytuje brom, může docházet ke vzniku bromovaných DBPs (Kučera, 2012).

2.2 Chloraminace

Chloraminace je dalším možným dezinfekčním procesem, který probíhá přidávkem nadbytku amoniaku (NH_3) do upravované vody ještě před chlorací, kde následně reaguje s kyselinou chlornou. Díky tomu dochází k produkci anorganických chloraminů, které mají menší oxidační a dezinfekční schopnosti než chlornanový anion i kyselina chlorná. Výhodou ovšem je, že jsou stabilnější. Vznik chloraminů probíhá dle rovnice:



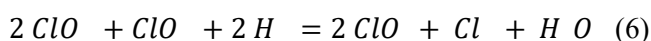
Při reakci závisí na poměru amoniaku a kyseliny chlorné, dále také na pH, teplotě a době kontaktu. Při poměru 1:1 a pH nižším než 5 převládá vznik dichloraminu (NHCl_2). Při stejném poměru, ale s vyšším pH než 7 dominuje monochloramin (NH_2Cl). Monochloramin je slabší dezinfekční prostředek než chlor, proto je potřeba vyšší koncentrace NH_2Cl a delší kontaktní doba pro dosažení stejných účinků jako má chlor (National Research Council (USA), 1980; Donnermair a Blatchley, 2003).

Chloraminace je hojně využívána ve vodovodních sítích, kde hrozí delší doba zadržení pitné vody a s tím související negativní důsledky. Mezi další přednosti této metody se řadí oproti chloraci menší produkce některých DBPs. Jedná se např. o trihalometany (THMs) a halogenoctové kyseliny (HAAs) při reakci organických látek přírodního původu ve vodě s anorganickými chloraminy (Janda, Pech a Pechová, 2004; Richardson *et al.*, 2007). Avšak US EPA (2022) uvádí, že oproti chloraci může docházet k větší tvorbě jiných skupin DBPs, než jsou legislativou regulované THMs a HAAs. Při vyšších koncentracích chloraminů může být problematický vznik nitrosodimethylaminu (NDMA), který je dle US EPA (2022) považován za možný lidský karcinogen. Mezi další uváděné DBPs vzniklé chloraminací dle WHO (2022) patří halo ketony, chlorkyan, chlorpikrin (Cl_3CNO_2), aldehydy, haloacetonitrily a chlorofenoly. Studie z roku 2006 porovnávající dezinfekci ozónem, oxidem chloričitým a chloraminací, uvedla, že po chloraminaci byly detekovány jodované THMs a vysoké koncentrace dichloroacetaldehydu (Krasner *et al.*, 2006). Studie zaměřující se na dusíkaté vedlejší produkty popisuje, že monochloramin může být zdrojem dusíku pro produkci dusíkatých DBPs, tzv. N-DBPs (Kimura *et al.*, 2013; Le Roux, Nihemaiti a Croué, 2016). Přidaný amoniak pro chloraminaci může být pak zdrojem dusíku pro tvorbu dusitanů a dusičnanů.

Další nevýhodou chloraminace je riziko způsobení methemoglobinemie, jelikož v jejím důsledku může dojít k biologické nitrifikaci amonných iontů na dusitany ve vodovodní síti (Janda, 1992).

2.3 Oxid chloričitý

Dalším, avšak méně často uplatňovaným typem hygienického zabezpečování vody je užívání oxidu chloričitého (ClO_2). Oxid chloričitý má ve srovnání v aktivním chlorem slabší chlorační a silnější oxidační účinky. Díky této skutečnosti je znemožněn vznik THMs, které byly problematické u výše zmíněných metod. Sloučeniny kyseliny halogenoctové (HAAs) vznikat mohou, avšak oproti chloraci v minimální koncentraci. Z důvodu explozivnosti daného plynu (ClO_2) je v úpravách pitné vody připravován reakcí chloru nebo kyseliny chlorovodíkové s chloritanem sodným (v rovnicích uváděn chloritan, tedy ClO^-) (Janda, Pech a Pechová, 2004). Průběh popsané reakce viz rovnice níže: $5 \text{ClO}^- + 4 \text{H}^+ = 4 \text{ClO}_2 + \text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$ Výroba ClO_2 z chloritanu v kyselém prostředí (5)



Významným činitelem ovlivňujícím průběh těchto reakcí je pH. Například reakce č. 6 (viz výše) může probíhat s rostoucím pH obráceně, čímž se zvyšuje koncentrace nezreagovaného chloritanu. Problematika daného typu dezinfekce tkví v nezreagovaném (nebo opětovně vzniklém) chloritanu, který je toxický a může způsobit methemoglobinemii (Janda, Pech a Pechová, 2004).

Studie zaměřující se na tvorbu aldehydů při použití ClO_2 k dezinfekci pitné vody uvádí, že nejčastěji vznikajícími anorganickými DBPs jsou chloritany a chlorečnany. Při reakci s organickou huminovou frakcí autoři dané studie pozorovali reakce převážně na aromatické části molekuly, kdy dochází ke vzniku aldehydů a karboxylových kyselin. Mezi nejvíce detekované aldehydy spadá formaldehyd, acetaldehyd, glyoxal a methylglyoxal (Richardson *et al.*, 1994; Ivancev-Tumbas a Dalmacija, 2001; Dąbrowska, Świetlik a Nawrocki, 2003). Mezi hlavní organické DBPs také patří karboxylové kyseliny s dlouhými řetězci. Ze skupiny HAAs může docházet i ke vzniku kyseliny dichlor-, bromchlor- a dibromoctové (Richardson, 2003; Krasner *et al.*, 2006). Pokud je daná úprava vody aplikována za přítomnosti slunečního světla, je zde možnost vzniku karcinogenního bromičnanu (Richardson *et al.*, 2003).

2.4 Ozonizace

Ozon je považován za silné dezinfekční a oxidační činidlo. Je efektivnější než chlor. Jeho jedinečnou vlastností je rozklad na OH radikály, které jsou silné neselektivní oxidanty ve vodě (Staelin a Hoigne, 1985). Stabilita ozonu v upravované vodě není jednoznačná, jelikož záleží na složení vody, obsahu NOM, pH, teplotě a koncentraci rozpuštěných látek. Při nižším kyselejších pH totiž převládá oxidace molekulami ozonu (O_3) a při vyšších alkalických hodnotách pH zase oxidace hydroxylovými radikály ($\text{OH}\cdot$) (Hoigné, 1998).

Ozon reaguje velmi rychle s dvojnými vazbami aktivovanými aromatickými sloučeninami a deprotonovanými aminy, zatímco OH radikály s mnohem širším spektrem sloučenin ve vodě. Obecně dle von Gutena (2003) elektron – donorové skupiny podporují oxidaci ozonem, kdežto

elektron-akceptorové skupiny zpomalují reakční rychlosti. U sloučenin odolných ozonizaci jsou využívány pokročilejší oxidační procesy na bázi ozonu. Tyto procesy se obecně nazývají AOPs = advanced oxidation processes. Jedná se vlastně o přidavek peroxidu vodíku (H_2O_2) nebo UV záření k ozonu. Mezi odolné sloučeniny, pro které se tyto procesy používají, patří např. některé pesticidy, aromatické sloučeniny a chlorovaná rozpouštědla (von Gunten, 2003).

Rozklad ozonu je na rozdíl od chloru velice rychlý, jelikož s rostoucím pH a teplotou roste jeho rychlost rozkladu v řádech sekund až hodin. S tím je spojena nutnost hygienicky zabezpečit vodu až ke spotřebiteli, proto je potřeba ji dochlorovat. To může způsobit vznik širšího spektra vedlejších produktů dezinfekce, jelikož ozonizačním štěpením organických látek dochází k tvorbě prekurzorů trihalogenmethanů apod. (Janda, Pech a Pechová, 2004).

Pokud je v upravované vodě zvýšená koncentrace NOM nebo uhličitánových iontů, může docházet k inhibici rozkladu ozonu, jelikož jsou vychytávány OH radikály, které podporují rozklad ozonu. NOM však může působit i jako iniciátor a promotor rozkladu O_3 (Westerhoff *et al.*, 1999; Rositano *et al.*, 2001).

Jako u všech již zmíněných hygienických způsobů zabezpečení vody je důležité množství aplikovaného činidla při vzniku DBPs. Obecně se zvyšujícím se množstvím použitého ozonu hrozí vznik většího množství DBPs. Velmi důležitý legislativou regulovaný DBP vzniklý ozonizací je toxický a karcinogenní bromičnan, který vzniká ozonizací vod obsahujících brom. Často využívanou biologickou filtrací není bromičnan po ozonizaci z upravené vody odstraněn, může se tedy dostat až ke spotřebiteli. Dané filtry obsahují mikroorganismy, které dokáží rozkládat organické látky (von Gunten, 2003; Richardson *et al.*, 2007). Mezi další DBPs vzniklé ozonizací patří jodičnany, (ne)bromované organické sloučeniny, aldehydy (formaldehyd a acetaldehyd), karboxylové sloučeniny s krátkým řetězcem, ketony, ketoaldehydy, glyoxal, methylglyoxal. Prekurzorem těchto sloučenin je přirozeně se vyskytující organická hmota (NOM) v upravované vodě (Kuo, 1998; Gagnon *et al.*, 1997; Griffini *et al.*, 1999; Westerhoff *et al.*, 1999; Dąbrowska, Świetlik a Nawrocki, 2003; von Gunten, 2003).

2.5 UV záření

Ultrafialové (UV) ozařování bylo zavedeno jako typ dezinfekce díky svým výhodným vlastnostem jako je absence chemických látek, účinná inaktivace většiny patogenů, minimální tvorba DBPs, nízké náklady a relativně malé rozměry zařízení (Song, Mohseni a Taghipour, 2016; Chen, Loeb a Kim, 2017; Z. Sun *et al.*, 2022). Dezinfekce probíhá pomocí částic UV fotonů, které mohou poškodit biomolekuly, mezi něž patří například nukleové kyseliny, lipidy a proteiny, které se přirozeně vyskytují ve vodě. Tímto poškozením může dojít k omezení reprodukce mikroorganismu a tím ke znemožnění infekce (Hijnen, Beerendonk a Medema, 2006). Nevýhoda tohoto typu dezinfekce tkví v neschopnosti zajistit hygienicky zabezpečenou vodu až ke spotřebiteli, proto je

potřeba dodat již výše zmíněné typy chemických dezinfekčních prostředků jako jsou chlor nebo chloramin. Avšak jsou i úpravy kde je aplikována pouze dezinfekce UV zářením (Bolton a Cotton, 2008).

Jak již bylo zmíněno, jak ozonizací, tak UV zářením není zajištěna hygienická bezpečnost upravené vody po celou délku distribuční sítě, tudíž jsou tyto metody často kombinovány s chlorací či chloraminací. Proto se v tomto odstavci zabýváme vznikajícím DBPs kombinací UV záření a chloru. V praxi se tato metoda označuje jako UV-chlorace. Studie pozorovala zvýšení tvorby THMs poté, co byla ošetřená voda UV zářením vzápětí ošetřena chlorací (Guo *et al.*, 2016). To lze vysvětlit změnami prekurzorů THMs, mezi které patří NOM. Tyto změny byly způsobené UV zářením, které zvýšilo reaktivnost prekurzorů vůči chloru (Frimmel, 1998).

Dále tato studie (Guo *et al.*, 2016) pozorovala, že ke snížení koncentrací THMs docházelo se zvyšujícím se pH při kombinaci UV-chlorace. Dávka chloru byla v přebytku $20,9 \text{ mgL}^{-1}$ pro dosažení maximální přeměny DBPs. Stejný princip byl užit i u UV-chloraminace kde byla použita dávka v přebytku $9,54 \text{ mgL}^{-1}$. Původní hodnota byla $303,86$ a klesla na $205,41 \text{ mg} \cdot 10^{-3} \text{L}^{-1}$ poté, co bylo pH během dezinfekční úpravy zvýšeno z 5 na 9. Tedy při kyselém pH bylo vytvořeno více prekurzorů THM, které mohly reagovat s chlorem. Výše hodnot THMs byla 6krát až 7krát vyšší, než při UV-chloraminaci, což je vysvětleno větším oxidačním účinkem chloru než chloraminu (Hua a Reckhow, 2007). Při stejné kombinaci dezinfekčních metod, avšak při měnícím se pH, bylo pozorováno kolísání koncentrací halonitromethanů (HNM). Koncentrace HNM stouply při zvýšení pH z 5 na 7, přičemž maximální dosažená hodnota byla $7,20 \text{ mg} \cdot 10^{-3} \text{L}^{-1}$. Následně se však tato hodnota snížila, jakmile pH vzrostlo na hodnotu 9. Výsledné koncentrace HAN byly minimálně ovlivněny změnami pH jak při UV-chloraci, tak při UV-chloraminaci.

Novější studie (2020) zaměřující se na tvorbu DBPs UV – chlorací zjistila zvýšenou tvorbu THMs oproti užití pouze chlorace. V daném měření byla použita dávka chloru $1,94 \text{ mgL}^{-1}$ a pH okolo $= 7$, tedy po celou dobu experimentu zůstalo pH konstantní. Zvýšení koncentrace THMs proběhlo z hodnoty $86,92$ (pouze chlorace, žádné UV) na hodnotu $94,47 \text{ mg} \cdot 10^{-3} \text{L}^{-1}$ (kombinace s UV-chlorací). Dále v průběhu měření koncentrace N-DBPs minimálně klesly, a to z $3,36$ na $3,08 \text{ mg} \cdot 10^{-3} \text{L}^{-1}$ při použití kombinace UV záření a následné chlorace. Při stejné kombinaci daných procesů nebylo způsobeno zvýšení koncentrací HAAs v porovnání se samostatnou chlorací (Ao *et al.*, 2020).

Obě studie (Guo *et al.*, 2016; Ao *et al.*, 2020) se shodly, že pokud byl zvýšen střední tlak UV lampy (MP), byla zvýšena i tvorba DBPs. V obou uvedených výzkumech byla použita středotlaká UV lampa (MPUV), po které byla provedena chlorace. Avšak uvedené výsledky se rozcházejí v trendu hodnot THMs. Toto mohlo být ovlivněno silou použitého tlaku UV lampy.

Při změnách pH a ošetřením upravované vody UV-chloraminací zůstaly koncentrace THMs skoro nezměněné. Tedy pH má bezvýznamný vliv na tvorbu prekurzorů THMs, které mohou reagovat s chloraminem. Dále byl v dané studii zaznamenán větší vzrůst koncentrací haloacetonitrilů (HAN) při užití UV-chloraminace než při UV-chloraci. Koncentrace HNM stouply až do pH okolo

6, po překlenutí hodnoty pH = 6 byl pozorován významný pokles množství těchto látek. Tedy dle výsledků mohlo UV záření podpořit tvorbu HNM prekurzorů, které mohly reagovat s chloraminem (Guo *et al.*, 2016). Souhrnně lze tedy říci, že tvorba C-DBPs je vyšší při UV-chloraci a produkce N-DBPs je větší při UV-chloraminaci.

S UV dezinfekcí se můžeme setkat v konvenčních úpravkách, kde jsou při tomto typu zabezpečení využívány výbojky plněné rtuťovými parami v křehkém křemenném obalu. Zde ovšem hrozí riziko uvolnění rtuti, která je toxická, navíc vyžaduje specifickou likvidaci a je nebezpečná pro životní prostředí. Z těchto důvodů jsou doporučovány UV-LED jako náhradní zdroj UV záření, které jsou považovány za bezpečnější (Song, Mohseni a Taghipour, 2016; Chen, Loeb a Kim, 2017).

Produkce DBPs je tedy u tohoto typu dezinfekce minimální. Mezi tyto látky patří karboxylové kyseliny a aldehydy s nízkou molekulovou hmotností (Liu *et al.*, 2002). Dané látky mohou následně sloužit jako prekurzory pro další vznikající C- a N-DBPs, pokud je následně užit chlorace nebo chloraminace (Lyon, Cory a Weinberg, 2014). Autoři studie (Guo *et al.*, 2016) uvádí, že UV záření podstatně zvyšuje tvorbu haloacetonitrilů (HAN), čímž potvrzují vlastnost UV záření pozměňovat struktury a reaktivitu prekurzorů HAN. Díky tomu jsou pak výrazně citlivější k reakci s chlorem či chloraminem. U chloraminace se jedná o dvojnásobné navýšení tvorby HAN a při užití chloru dokonce o 6 – 8krát větší zvýšení.

3 Pesticidy

Pesticidy byly definovány zdravotnickou světovou organizací WHO (2020) jako chemické sloučeniny, které jsou užívány za účelem hubení škůdců, především hmyzu, hlodavců, hub a plevelu. Díky těmto účinkům a vysoké dostupnosti jsou hojně využívány především v zemědělství, a to zejména za účelem zvýšení produkce plodin a eliminace daných škůdců, jež značně ovlivňují kvalitu, ale i kvantitu vzešlé úrody. Jejich další uplatnění můžeme najít v lesnictví, vodním hospodářství, ale také ve veřejném zdravotnictví, kde se využívají k hubení přenašečů chorob jako jsou například komáři (Pitter, 2015).

Pesticidy jsou z hlediska početnosti poměrně rozsáhlou skupinou. Pod pojem pesticidy tedy spadají insekticidy (prostředky k hubení hmyzu), herbicidy (pesticidy proti plevelům), fungicidy (proti parazitickým houbám), nematocidy (proti háďátkům) a rodenticidy (jedy pro obratlovce) (Pesticide Environmental Stewardship, 2023).

Množství uvolněných pesticidů do vodních zdrojů závisí na sezonním aplikovaném množství (udává se za rok), místu, způsobu a době aplikace, vlastnostech pesticidu, síle sorpce půdou a na rychlosti rozpadu v kořenové zóně. Dle Pittera (2015) kolísá koncentrace pesticidů v pitných vodách v širším koncentračním rozmezí. Jedná se o koncentrace pohybující se pod mezí stanovitelnosti až po stovky $\text{mg}\cdot 10^{-6}\text{L}^{-1}$. Nejčastěji nalézané koncentrace jsou v jednotkách až desítkách $\text{mg}\cdot 10^{-6}\text{L}^{-1}$. Některé pesticidy se mohou vyskytovat pouze sezónně (Trautmann et al., 1989; Pitter, 2015).

3.1 Vznik vedlejších produktů dezinfekce z pesticidů

Velká část pesticidů vyskytujících se v upravované vodě není odstraněna pomocí fyzikálně – chemické úpravy (koagulace, flokulace, sedimentace a filtrace). Jedním z hlavních důvodů je malá velikost jejich molekul a vysoká rozpustnost ve vodě (Miltner *et al.*, 1989; Jiang a Adams, 2006; Li *et al.*, 2016). Proto je pro jejich eliminaci při úpravě vody nutno aplikovat účinnější procesy, kterými jsou chemická oxidace (např. ozonem nebo chlorem) nebo adsorpce na aktivní uhlí, které má velmi porézní strukturu. Díky té má aktivní uhlí velkou adsorpční kapacitu (Kopecký, 2003; Acero *et al.*, 2008). Některé oxidační procesy, které jsou využívány k dezinfekci pitné vody, jsou zároveň využívány i k odstraňování pesticidů a jejich metabolitů z pitné vody. Nejčastěji takto využívaným procesem dezinfekce pitné vody je chlorace. Proto se většina studií zkoumajících vznik vedlejších produktů dezinfekce z pesticidů nebo zkoumajících odstraňování pesticidů oxidačními metodami zaměřuje právě na chloraci. Efektivita odstraňování pesticidů z pitné vody procesem chlorace závisí především na stabilitě chloru v upravované vodě a na reaktivitě chloru vůči samotnému pesticidu. Stabilita chlóru je navíc ovlivněna parametry kvality vody (koncentrace a charakter NOM, koncentrace amoniaku a bromidu), podmínkami úpravy (teplota a pH) a dobou kontaktu. Tyto

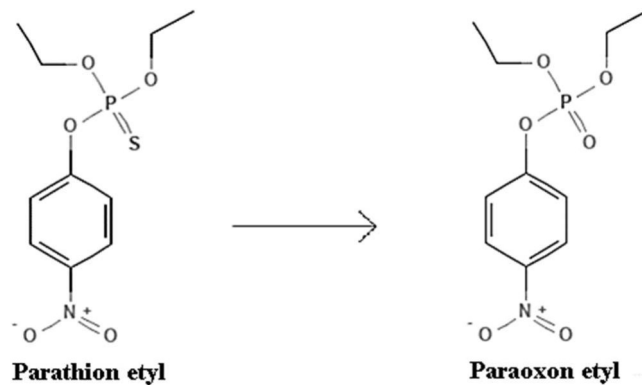
podmínky úpravy mají vliv i na vznik následných produktů, ať už se jedná o rychlost přeměny či jejich vzniklé množství (Acero *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2013).

3.1.1 Organofosforové pesticidy

Velice rozšířenou a aplikovanou skupinou pesticidů jsou organofosforové pesticidy (OP). Jedná se především o deriváty kyseliny fosforečné a fosfonové, (di)thiofosfáty (malathion, parathion-etyl apod.), alkylfosfáty (např. dichlorvos) (Pitter, 2015). Jelikož jsou převážně rozpustné ve vodě, bývají často detekované v povrchových i v podzemních vodách (Ohno *et al.*, 2008). Co se týče jejich vlastností, jedná se o skupinu pesticidů, které jsou perzistentní v životním prostředí a mohou mít negativní vliv na centrální nervovou soustavu, a to hlavně u dětí (Pehkonen a Zhang, 2002).

V americkém průzkumu vodního systému z roku 2000, zaměřeného na odstranění pesticidů z pitné vody, bylo zjištěno, že v hotové pitné vodě nebyly detekovány organofosforové insekticidy. Studované pesticidy byly detekované v tamějších povrchových zdrojích vody. V daném výzkumu byly jako zdroje pro studování výskytu pesticidů použita malá jezera a nádrže, které se vyskytují v oblastech s častým používáním pesticidních látek. Navíc půda daného okolí naznačovala vysoký odtokový potenciál. Mezi nejčastěji detekované mateřské pesticidy ve zdrojové vodě patřily triazinové (například prometon, atrazin, cyanazin a simazin) a chloracetanilidové herbicidy (alachlor, acetochlor a metolachlor). Z organofosforových pesticidů se jednalo o chlorpyrifos a malathion, přičemž maximální koncentrace, ve kterých byly pesticidy detekovány ve zdrojích vody, byla pro chlorpyrifos $c = 0,011 \text{ mg} \cdot 10^{-3} \text{ L}^{-1}$ a pro malathion $c = 0,10 \text{ mg} \cdot 10^{-3} \text{ L}^{-1}$ (Coupe a Blomquist, 2004). I když daný průzkum navrhuje, že by organofosforové insekticidy mohly být odstraněny úpravou vody, jiná studie se spíše přiklání k variantě přeměny původních pesticidů na oxonové formy, které nebyly v původním průzkumu měřeny. Z tohoto důvodu je podstatné hlouběji porozumět přeměnám samostatných pesticidů, ale i chování vznikajících oxonů (Duirk a Collette, 2006). Vzniku oxonů a dalším přeměnám pesticidů při oxidačních/dezinfekčních procesech se věnovalo několik studií popsaných níže.

Studie (Kamel *et al.*, 2009) zaměřená konkrétně na chování organofosfátových (OP) pesticidů při chloraci potvrdila problematiku vzniku oxonů z OP pesticidů a zároveň prokázala stálost vybraných oxonů. Více o této studii níže. Stejným tématem se zabýval výzkum (Acero *et al.*, 2008), kde byly nejznámější organofosforové pesticidy jako chlorpyrifos (insekticid), chlorfenvinos (insekticid) a diazinon (insekticid) testovány při reakci s chlorem (dávka 3 mgL^{-1}) v povrchové přírodní vodě při různých teplotách ($11\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$) a pH (rozmezí 5-9). Koncentrace DOC v použitém vzorku přírodní vody byla $6,7 \text{ mgL}^{-1}$. Uvedená dávka chloru byla dle měření dostatečná pro téměř úplnou oxidaci chlorpyrifosu (koncentrace $4 \text{ } \mu\text{M}$) a diazinonu ($10 \text{ } \mu\text{M}$) při které došlo ke vzniku THMs (ty vznikaly zejména z přírodních organických látek obsažených ve vodě) pod normu danou EU pro pitnou vodu. Celková koncentrace všech THMs vyšplhala po 1 h chlorace na asi $60 \text{ mg} \cdot 10^{-3} \text{ L}^{-1}$. Další podmínkou této reakce byla teplota $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $\text{pH} = 7$. Převažujícím THM byl chloroform,



Obrázek 3: Přeměna OP pesticidu parathion ethylu oxidací na paraoxon ethyl
(Převzato z PubChem a upraveno)

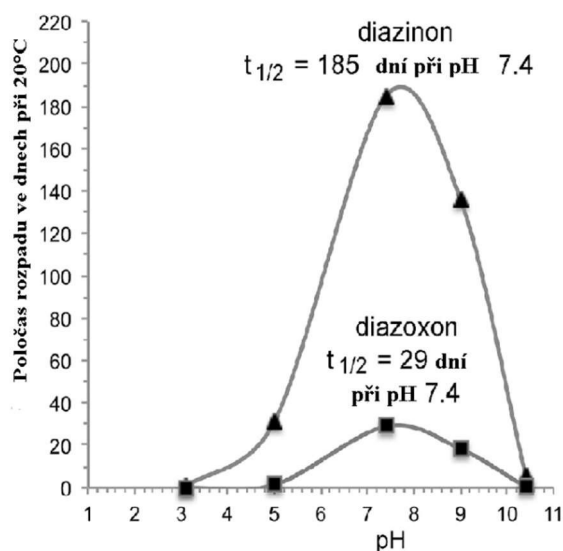
Vznik oxonů může být značně ovlivněn hodnotou pH. Studie již výše zmíněná (Acero *et al.*, 2008), věnující se chloraci organofosforových pesticidů zkoumala vliv pH na rychlost přeměny mateřských pesticidů na oxonové formy. Z tohoto měření vyplývá, že zvýšení pH (pH vyšší než 8) mělo negativní vliv na rychlost degradace pesticidů – v dané studii se jednalo o chlorpyrifos, diazinon a chlorfenvinfos. Přeměna chlorpyrifosu při teplotě 20 °C a hodnotách pH 6 – 7 probíhala v rádech minut. Avšak při zvýšení pH nad 8 se doba přeměny prodloužila v řádu hodin. Obecně byla oxidace pesticidů nejrychlejší při nízkých hodnotách pH, tedy 5-7, kdy reakce probíhá především s molekulou HOCl. Toto tvrzení bylo podloženo i již existujícími poznatky z americké studie (Duirk a Collette, 2006). Reakce mezi molekulou pesticidu a molekulou OCl⁻ jsou dle autorů zanedbatelné, avšak dle (Duirk, Desetto a Davis, 2009) jeho přítomnost urychluje hydrolyzu. Tedy pro zaručení dostatečného odstranění pesticidů z upravované vody musí být pH v průběhu chlorace pod hodnotami 7,5-8 tak, aby byla nejvíce podpořena reakce pesticidu s formou chloru HOCl (Acero *et al.*, 2008).

Předešlou výzkumnou prací o chloraci organofosforových pesticidů (Acero *et al.*, 2008) předcházela studie z Tokia (Tahara *et al.*, 2006), kde se vědci zabývali vytvořením metody pro kvantitativní analýzu devíti OP pesticidů a jejich oxonových forem. Byly zde testovány organofosforové pesticidy (s thio vazbou P=S) – isoxathion (insekticid), isofefos (inhibitor acetylcholinesterázi a insekticid), EPN (Etyl p-nitrofenyl benzenthiofosfonát), chlorpyrifos, diazinon, tolclofos-metyl (inhibitor biosyntézy fosfolipidů, fungicid), fenitrothion (insekticid), butamifos (herbicid) a prothiofos. Z uvedených pesticidů se nejrychleji po chloraci přeměnil na oxony: diazinon (cca 12 min), poté tolclofos-metyl (cca 14 min), pak isofefos (cca 15 min). Transformace všech zbylých sledovaných mateřských pesticidů proběhla do 27 minut. V daném měření byly vždy následující podmínky: koncentrace každého zkoumaného pesticidu byla vždy 10 mg.10⁻⁶L⁻¹, aplikovaná dávka chloru byla 1 mgL⁻¹ a teplota byla 20 °C. pH nebylo autory uvedeno a také nebyla zkoumána stabilita daných oxonů (Tahara *et al.*, 2005).

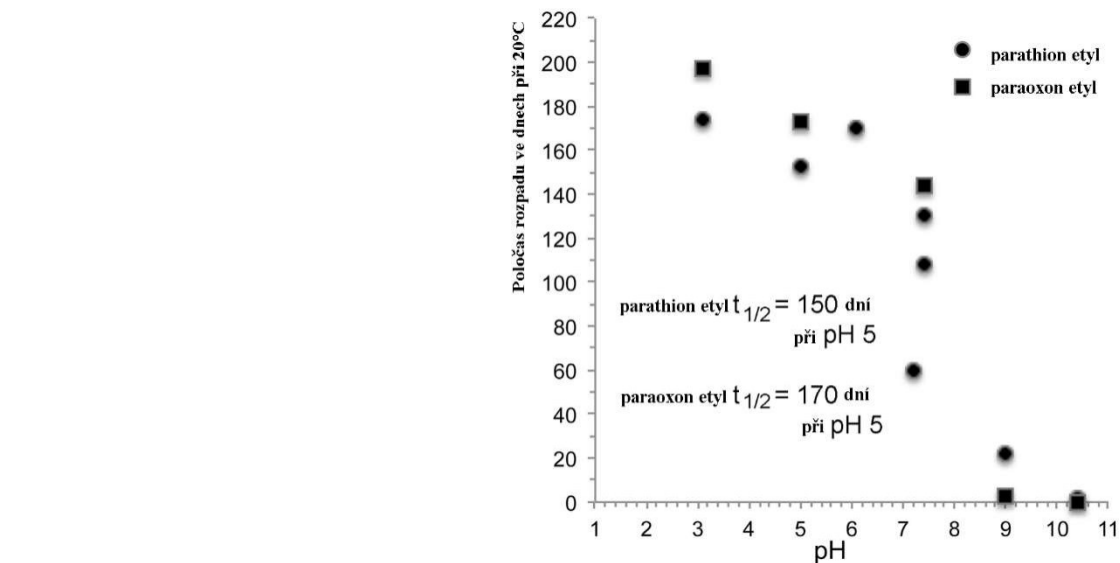
V jiné studii (Duirk a Collette, 2006), kde byl chlorpyrifos využit jako modelová sloučenina pro vývoj experimentálních metod, autoři uvádí, že přeměna chlorpyrifosu

na chlorpyrifos oxon proběhla do 5 minut měření a po 35 minutách již nebyl původní pesticid detekován. Zároveň výzkum potvrdil odolnost chlorpyrifos oxonu vůči další oxidaci. To bylo potvrzeno pomocí experimentu, kdy došlo k úbytku méně než 1 % chlorpyrifos oxonu v přítomnosti 100 μM volného chloru v rozmezí pH 4–7 po dobu 6 h při teplotě 25 °C. Dle pH byl experiment prováděn s molekulou HOCl, která je silnější oxidant než OCl⁻. Dále bylo prokázáno, že při zvýšeném pH nad 8, došlo k podpoře degradace jak mateřského pesticidu, tak nově vzniklé oxonové formy. Tento rozklad probíhal alkalickou hydrolyzou. Konečným vzniklým stabilním produktem byl 3,5,6-trichlor-2-pyridinol (označovaný TCP). Poločasy rozpadu vzniklého oxonu bez přítomnosti chloru (teplota 25 °C) při pH 9, resp. 10 a 11 byly 80,5 h; resp. 17,7 h a 2,8 h. Tato hydrolyza byla urychlena, pokud byl přítomný volný chlor, především aktivní forma OCl⁻ (Duirk a Collette, 2006). Dle novější studie (Lockridge, Verdier a Schopfer, 2019) je poločas rozpadu chlorpyrifos oxonu 21 dní při 23 °C v pufru pH 8. Při stejné teplotě, ale vyšším pH = 9 se poločas rozpadu zmenšil na 7 dní. Stabilita chlorpyrifos oxonu je tudíž vysoce závislá na pH.

Dalším studovaným oxonem ve výzkumu (Tahara *et al.*, 2005) byl diazoxon (= diazinon oxon). Dle měření (Lockridge, Verdier a Schopfer, 2019) je poločas rozpadu oxonu diazoxonu 29 dní viz obrázek 4 (při teplotě 20 °C a pH = 7,4). S rostoucím, či klesajícím pH poločas rozpadu klesá. Toxicita diazoxonu viz níže. U dalších oxonů z dané studie (Tahara *et al.*, 2005) nebyl nalezen čas rozpadu, avšak studie (Chambers a Carr, 1993), která je více rozebrána níže v textu, se zabývala problematikou pesticidu parathionu a jeho oxidační formy (obrázek 3). Tato oxidační forma může být dostatečně stabilní, aby se dostala vodní sítí až ke spotřebiteli.



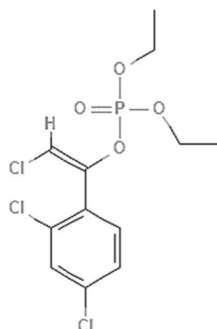
Obrázek 4: Graf poločasu rozpadu diazonu a diazoxonu (Převzato z Lockridge, Verdier a Schopfer, 2019 a upraveno)



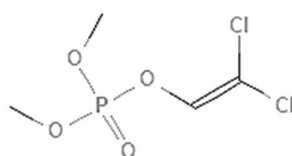
Obrázek 5: Graf poločasu rozpadu parathion etylu a paraoxon etylu (Převzato z Lockridge, Verdier a Schopfer, 2019 a upraveno)

Jak již bylo výše zmíněno studie (Acero *et al.*, 2008) zaměřující se na chloraci OP pesticidů došla k závěru, že „organofosforové pesticidy s fosforothioátovou částí (vazba P=S) mohou být oxidovány chlorem na odpovídající oxonový derivát (vazba P=O), zatímco organofosforové pesticidy s fosfátovou částí jsou v přítomnosti chloru velmi stabilní“. Vzniklé oxony (z OP pesticidů s fosforothioátovou částí) jsou na rozdíl od mateřských pesticidů náchylnější k neutrální a alkalické hydrolyze. V takovýchto podmínkách (pH neutrální až alkalické) může tudíž následně dojít k jejich úplnému rozložení (Wolfe, 1980).

Mezi dobře odstranitelné OP pesticidy s P=S vazbou se řadí chlorpyrifos, diazinon, malathion, butamifos, EPN, fenitrothion (MEP), isoxathion, isofenfos, tolclofos-metyl, prothiofos, parathion (celým názvem parathion etyl) atd. (Tahara *et al.*, 2005). Avšak pesticidy obsahující fosfátovou část nelze tímto způsobem odstranit. Mezi takto problematické patří například dichlorvos (obrázek 7), edifenfos, fosetyl, iprobenfos, trichlorfon (Tahara *et al.*, 2005) a chlorfenvinfos (obrázek 6), který je rizikový i z hlediska své stálosti. Ta může dosáhnout až 100 dnů. Pro odstranění takovýchto pesticidů je potřeba začlenění jiných oxidačních procesů, jako je například aplikace ozonu nebo pokročilé oxidační procesy (AOPs). Pokud nejsou přidány, vyžaduje daná přeměna vysokou koncentraci chloru, která může vést k tvorbě THMs nad normu EU pro pitné vody (Maldonado *et al.*, 2006; Acero *et al.*, 2008; Kamel *et al.*, 2009).

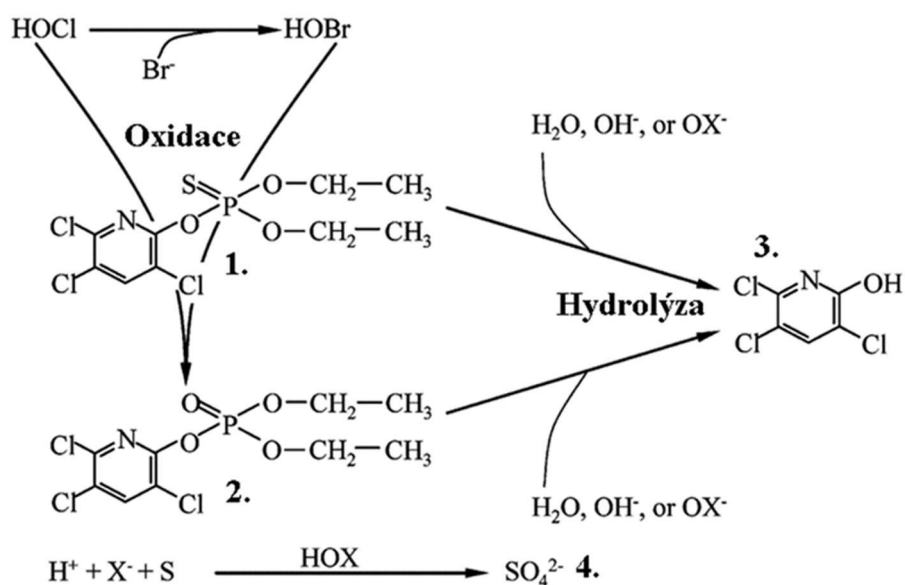


Obrázek 6: Struktura chlorfenvinfos (Převzato z PubChem)



Obrázek 7: Struktura dichlorvos (Převzato z PubChem)

Při chloraci některých organofosforových pesticidů s fosforothioátovou částí může docházet k uvolnění síry, která může být oxidována na síran. Tato přeměna je znázorněna na obrázku 8 spolu s oxidační přeměnou chlorpyrifosu a hydrolyzou jeho oxonu (Duirk, Tarr a Collette, 2008). Uvolnění a oxidace síry byly také potvrzeny už v experimentu (Zhang a Pehkonen, 1999), kdy při oxidaci diazonu byla uvolněna síra, která byla následně oxidována na síran. Reakční podmínky byly při pH 10,5, teplotě 27 °C a s dávkou chlornanu sodného 7,8.10⁻⁴ M.

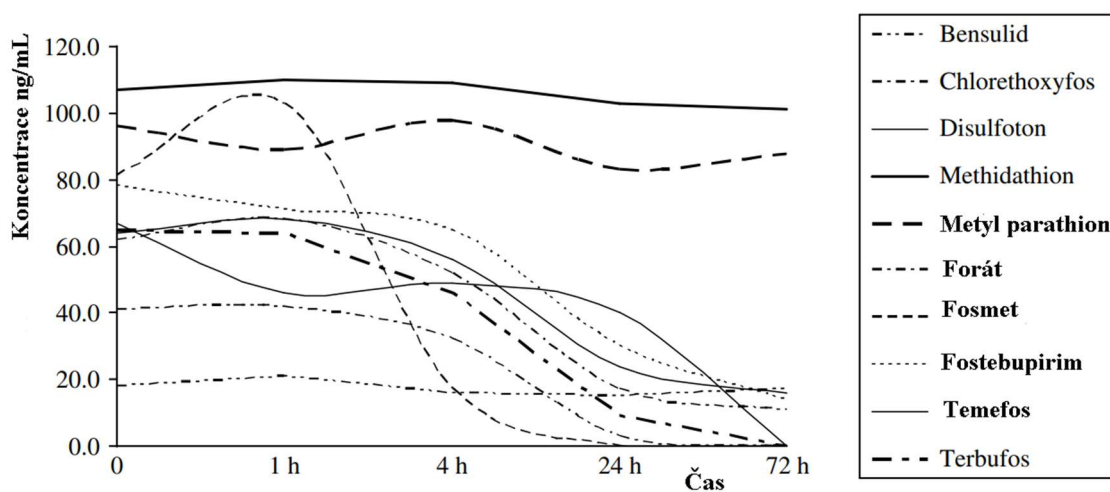


Obrázek 8: Transformace pesticidu chlorpyrifos (1) pomocí oxidace na chlorpyrifos oxon (2) a hydrolyzou na 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (3) a spolu s oxidací uvolněné síry na síran(4) (Převzato z Duirk, Tarr a Collette, 2008 a upraveno)

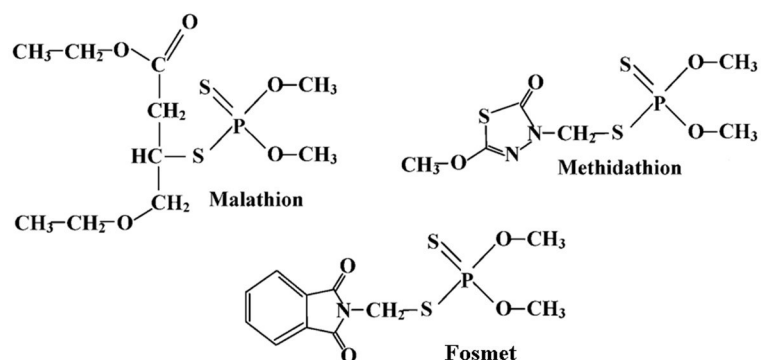
V dalším výzkumu byla zkoumána oxidace OP pesticidů při chloraci simulované pitné vody. V experimentu (Kamel *et al.*, 2009) byla využita směs OP pesticidů o koncentraci 0,1 mgL⁻¹, přičemž se jednalo o koncentraci každého pesticidu. Zkoumaná směs se skládala z pesticidů: bensulid, disulfoton, methidathion (struktura je znázorněna na obrázku 10), chlorethoxyfos, metyl parathion, forát, fostebupirim, temefos (struktura a přeměny znázorněny na obrázku 11), terbufos a fosmet. Tyto pesticidy byly vybrány z důvodu potencionální oxidační přeměny na oxony nebo jiné oxidační produkty, ale i z důvodu jejich častého využití a s tím zvýšené možnosti nalezení těchto látek ve zdrojích vody. Před chlorací vybraných pesticidů byl proveden test jejich stability v nechlorované vodě (viz obrázek 9) pro zjištění, zda se vybrané pesticidy mohou účastnit úpravy pitné vody. Níže uvedená tabulka 1 přináší přehled jejich stability. Pesticid fosmet (viz jeho struktura a struktura dalších dvou fosforodithionátových pesticidů na obrázku 10) nebyl stabilní v nechlorované vodě. Studie tedy došla k závěru, že je nepravděpodobné, aby se vyskytoval v úpravě pitné vody, jelikož doba potřebná k tomu, aby pesticid prošel distribučním systémem, je více než 4 h, což daná sloučenina nesplňuje. V průběhu měření stálosti daných pesticidů nebyly detekovány žádné oxony.

Tabulka 1: Stálost OP pesticidů v (ne)chlorované vodě (Převzato z Kamel *et al.*, 2009 a upraveno)

STUDOVANÝ PESTICID	Stálost pesticidu v nechlorované vodě			Stálost pesticidu v chlorované vodě		
	<5h	24h	>72h	<1h	<4h	>72h
Bensulid	detekován	detekován	detekován	detekován	detekován	-
Chlorethoxyfos	detekován	-	-	detekován	---	-
Methidathion	detekován	detekován	detekován	detekován	detekován	-
Disulfoton	detekován	detekován	detekován	-	-	-
Metyl parathion	detekován	detekován	detekován	detekován	detekován	detekován
Forát	detekován	detekován	detekován	detekován	detekován	----
Fostebupirim	detekován	detekován	detekován	detekován	-	-
Temefos	detekován	detekován	detekován	detekován	-	-
Terbufos	detekován	detekován	-	detekován		
Fosmet	-	-	-	-		



Obrázek 9: Graf vývoje OP pesticidů v nechlorované vodě (Převzato z Kamel *et al.*, 2009 a upraveno)



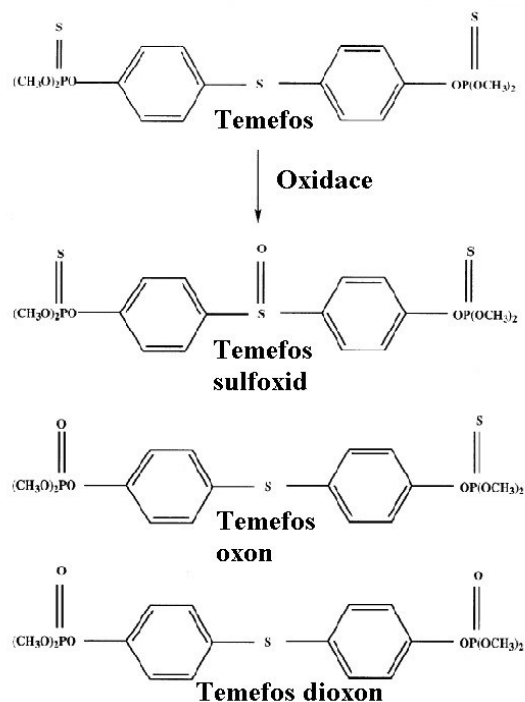
Obrázek 10: Molekuly fosforodithioátových pesticidů - Malathion, Methidathion a Fosmet (Převzato z Duirk, Desetto a Davis, 2009 a upraveno)

V průběhu experimentu byl vývoj látek sledován po dobu 72 h od chlorace, přičemž odběr vzorků proběhl nejprve před chlorací a následně po chloraci v časových intervalech 1 h, 4 h, 24 h a 72 h po chloraci. Koncentrace chloru, která byla použita, byla $c_{Cl_2} = 4 \text{ mgL}^{-1}$. Daná koncentrace po přidání reakční směsi pesticidů ihned klesla na $2,5 \text{ mgL}^{-1}$ a takto zůstala konstantní po celou dobu měření, tedy 72 h. Přídavek dalších 5 mgL^{-1} pesticidu temefosu, jehož oxidační přeměny jsou zobrazeny na obrázku 11, zmenšilo po 4 h koncentraci Cl_2 na 1 mgL^{-1} . Po 24 h již chlor nebyl detekován vůbec. V průběhu experimentu došlo k přeměně všech OP pesticidů – to znamená, že všechny mateřské pesticidy byly nestabilní po dobu chlorace 72 h, přehled jejich stálosti na obrázku 13 (Kamel *et al.*, 2009).

Tabulka 2: Přehled přeměny pesticidů na oxonové produkty spolu s jejich stabilitou v chlorované vodě (Převzato z Kamel et al., 2009 a upraveno)

Mateřský pesticid	Oxonová forma	Stálost oxidačních produktů v chlorované vodě			
		<1h	<4h	<24h	72h
Bensulid	Benzulid oxon	detekován	detekován	detekován	detekován
Chlorethoxyfos	Chlorethoxyfos oxon	detekován	detekován	detekován	detekován
Methidathion	Methidathion oxon	detekován	detekován	detekován	detekován
Fostebupirim	Fostebupirim oxon	detekován	detekován	detekován	detekován
Metyl parathion	Metyl paraoxon	detekován	detekován	detekován	detekován
Temefos	Temefos dioxon	v dané studii nedetekován			
	Temefos sulfoxid	detekován	-	-	-
	Temefos oxon sulfoxid	detekován	detekován	detekován	-
	Temefos dioxon sulfoxid	detekován	detekován	detekován	detekován
	Temefos dioxon sulfon	detekován	detekován	detekován	detekován
Disulfoton	Disulfoton oxon	v dané studii nedetekován			
	Disulfoton sulfon	v dané studii nedetekován			
	Disulfoton sulfoxid	v dané studii nedetekován			
	Disulfoton oxon sulfoxid	detekován	detekován	-	-
	Disulfoton oxon sulfon	detekován	detekován	detekován	detekován
Forát	Forát oxon	v dané studii nedetekován			
	Forát sulfon	v dané studii nedetekován			
	Forát sulfoxid	v dané studii nedetekován			
	Forát oxon sulfon	detekován	detekován	detekován	-
	Forát oxon sulfoxid	detekován	detekován	detekován	-
Terbufos	Terbufos oxon	v dané studii nedetekován			
	Terbufos sulfon	v dané studii nedetekován			
	Terbufos sulfoxid	v dané studii nedetekován			
	Terbufos oxon sulfoxid	v dané studii nedetekován			
	Terbufos oxon sulfon	detekován	detekován	detekován	-
Fosmet	Fosmet oxon	detekován	detekován	-	-

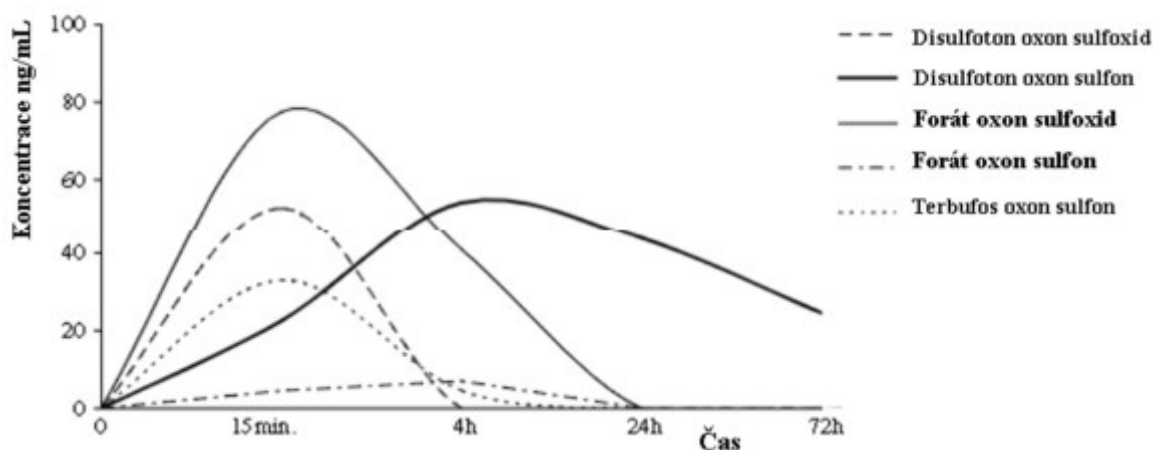
V tabulce 2 jsou uvedeny oxidační produkty studovaných pesticidů i z jiných studií (Lacorte a Barceló, 1995; Lacorte *et al.*, 1997). Jedná se oxony, sulfony a sulfoxidy pesticidů forát, disulfoton, temefos a terbufos. Ve studii (Kamel *et al.*, 2009) nebyly detekovány. Nejvíce pravděpodobným důvodem proč nebyly detekovány je vyšší aplikovaná dávka chloru, která u (Kamel *et al.*, 2009) byla 4 mgL⁻¹, zatímco u (Lacorte a Barceló, 1995; Lacorte *et al.*, 1997) byla užitá menší dávka 1 mgL⁻¹. S tím je spojen rychlý rozklad transformačních produktů na nedetekovatelnou úroveň po chloraci.



Obrázek 11: Oxidační přeměna pesticidu temefos (Převzato z Lacorte et al., 1997 a upraveno)

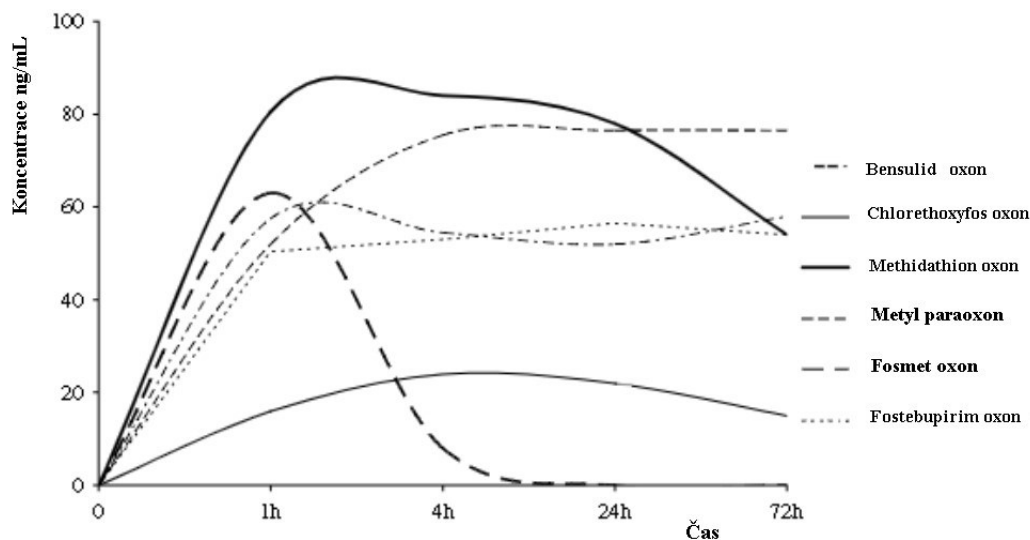
V průběhu experimentu bylo zjištěno, že OP pesticidy methidathion a metylparathion byly perzistentní v nechlorované vodě až 72 h. Toto je důležité z důvodu jejich přeměny chlorací na stabilní oxony (více než 72 h) (Kamel *et al.*, 2009).

Oxidací OP pesticidu forát, disulfotonu a terbufosu vznikly oxidační produkty: sulfoxidoxony, sulfoxidy, sulfonoxony a sulfony. Mateřské pesticidy nebyly detekovány ani v jednom čase odběru, tudíž k úplné přeměně muselo dojít během první hodiny, viz obrázek 12. Vzniklé oxon sulfoxidy nebyly stabilní více než 4 h, což dle studie potvrzuje skutečnost, že jsou jedním z meziproductů oxidace na oxon sulfony. V tomto experimentu se konkrétně jednalo o oxony: disulfoton oxon sulfoxid, disulfoton oxon sulfon, forát oxon sulfoxid, forát oxon sulfon a terbufos oxon sulfon. Z těchto sloučenin by se ke spotřebiteli mohl dostat forát oxon sulfon, jehož stabilita byla až 24 h a disulfoton oxon sulfon. Koncentrace disulfoton oxon sulfonu v průběhu experimentu kolísala (viz obrázek 12). Jeho koncentrace v průběhu experimentu byla velice nízká a prvně detekována po 0,25 h, avšak jeho koncentrace se zvýšila po 4 h a následně v průběhu 72 h klesala. Ve stopových koncentracích byl detekován forát-sulfonoxon, a to v časech 4 h a 24 h. Ovšem v čase 72 h již nebyl detekován (Kamel *et al.*, 2009).



Obrázek 12: Stabilita oxidovaných produktů pesticidů forate, disulfoton a terbufos (Převzato z Kamel et al., 2009 a upraveno)

Jako identifikované oxidační produkty temefosu po chloraci byly v této studii uvedeny temefos oxon sulfoxid a temefos sulfoxid, které byly detekovány už po 0,25 h. Následně však jejich koncentrace do 24 h klesla na nedetekovatelnou míru. Tyto oxidační produkty byly poté oxidací přeměněny na temephos dioxon sulfon a temephos dioxon sulfoxid, které byly stále po dobu 72 h. Další OP pesticidy, které vytvořily oxony stabilní po dobu 72 h, byly například bensulid, chlorethoxyfos, methidathion, methyl parathion nebo phostebupirim (Kamel *et al.*, 2009).



Obrázek 13: Stabilita OP oxonů v chlorované vodě (Převzato z Kamel et al., 2009 a upraveno)

Závěrem této studie je zde přehled oxonů (viz tabulka 2 a obrázek 13), které mohou být problematické kvůli své perzistenci. Ta dosahuje 24 až 72 h, čímž je prokázáno, že se mohou dostat vodní sítí až ke spotřebiteli. Mezi tyto problematické oxony patřil bensulid, methidathion, metyl parathion (potvrzena toxicita a vliv na AChE jako u oxonové formy parathion etylu), chlorethoxyfos, fotebupirim a poté také další vedlejší produkty vzniklé oxidací, a to disulfoton sulfon oxon, temefos dioxon sulfoxid a temefos dioxon sulfon (Kamel *et al.*, 2009).

3.1.1.1 Toxicita mateřských organofosforových pesticidů a jejich oxonů

Některé oxony vzniklé z pesticidů s fosforothioátovou částí mohou mít nepříznivý vliv na fungování lidského organismu. Navíc dle in vitro studií působí určité oxony více jako inhibitory acetylcholinesterázy (AChE), než jejich původní sloučeniny. Tato látka je nepostradatelná pro regulaci přenosu nervových vzruchů. Princip této inhibice tkví v navázání oxonů s acetylcholinesterázou (AChE), čímž dojde k akumulaci acetylcholinu v synaptických štěrbinách. V jejím důsledku dochází k nervosvalové paralýze a v extrémních případech může dojít ke smrti udušením (Monnet-Tschudi *et al.*, 2000; Tahara *et al.*, 2005; Sparling a Fellers, 2007).

Při určování toxicity látek pro organismy se používají termíny „smrtná dávka“ (LD = Letal Dose) a „smrtná koncentrace“ (LC = letal concentration). Tyto termíny bývají udávány i s hodnotou 50, jedná se o „střední letální dávku“ (LD50 nebo LC50), což značí dávku/koncentraci, po které zahynulo 50 % ze 100 % pokusných jedinců (Bezpečnost potravin).

Studie srovnávající toxicitu chlorpyrifosu, diazonu, malathionu a jejich oxonů na úmrtnosti pulců *R. boylei* poukázala na různý vliv těchto látek. Úmrtnost se lišila dle množství a typu pesticidu nebo jejich oxonu a času. V této konkrétní studii byla LC50 stanovena po 24h – 96h expozice (Sparling a Fellers, 2007).

U měření toxicity chlorpyrifosu bylo zjištěno, že pulci přežili pouze při dávce 0,5 mgL⁻¹. Avšak při zvýšení koncentrace došlo k úmrtí do 48h expozice. Z tohoto důvodu byla LC50 stanovena po 24 h expozice na 3,005 mgL⁻¹. U chloroxonu (oxon od mateřského pesticidu chlorpyrifosu) nebylo možno určit LC50, jelikož došlo k úmrtí skoro všech testovaných jedinců během prvních 24 h bez ohledu na koncentraci expozice. Toxicita chloroxonu byla nejméně 100krát vyšší než nejnižší testované koncentrace chlorpyrifosu (0,5 mgL⁻¹), které nevedly k úmrtnosti (Sparling a Fellers, 2007).

S podobnými výsledky přišla studie porovnávající toxicitu oxonů parathionu a chlorpyrifosu na krysách. Zde (Chambers a Carr, 1993) však naznačují o 1 řád menší toxicitu chloroxonu oproti mateřskému pesticidu chlorpyrifosu (tedy 10násobnou). Z výsledků měření (Sparling a Fellers, 2007) byla po 96 h stanovena LC50 diazinonu na 7,488 mgL⁻¹ a diazoxonu na 0,760 mgL⁻¹. Toxicita nově vzniklého oxonového derivátu diazoxonu tudíž stoupla přibližně 10krát oproti mateřskému diazonu.

Obdobné výsledky byly zaznamenány už při studii, která porovnávala toxicitu mateřské a oxonové formy pesticidu diazinonu na japonské rýžové rybě halančíkovi (*Oryzias latipes*). Pro diazinon byla po 48 hodinách stanovena LD50 4,4 mgL⁻¹ a pro diazoxon 0,22 mgL⁻¹ (Tsuda *et al.*, 1997). Což odpovídá výsledkům studie (Sparling a Fellers, 2007), která je výše rozebrána. Dále dle (Tsuda *et al.*, 1997) LD50 malathionu byla 1,8 mgL⁻¹ a oxonové formy 0,28 mgL⁻¹.

Podobné závěry byly zjištěny i u dalšího pesticidu, a to malathionu, kdy po expozici 96 h byla LC50 malathionu 2,137 mgL⁻¹. U malaxonu bylo LC50 stanoveno na 0,023 mgL⁻¹. Nově vzniklá oxonová forma byla tím pádem 100krát toxicitější než původní forma – v tomto případě pro žáby žlutonohé podhorské (*Rana boylei*). Studie (Cui *et al.*, 2023) zabývající se toxicitou

malathionu a malaoxonu zjistila, že malaoxon byl oproti své mateřské sloučenině malathionu pro zebřičku (*Danio rerio*) 32krát toxičtější. Dle měření chronická toxicita malathionu i malaoxonu může vyvolat oxidační poškození (poškození buněk či tkání v důsledku reaktivních kyslíkových druhů), neurotoxicitu v játrech, mozku a žlázech. Autoři také uvádí, že na poškození mozku *Danio rerio* se výrazně podílí malaoxon.

Ve studii od Sparlinga a Feller (2007) byl dále porovnán vliv pesticidů a jejich oxonů na aktivitu acetylcholinesterázy (AChE). Studie prokázala, že inhibice AChE byla u oxonových forem vyšší než u mateřských pesticidů. Nejrychlejší inhibici vykazoval malaoxon a chloroxon, až poté diazoxon. U mateřských sloučenin naopak chlorpyrifos snižoval aktivitu AChE rychleji než malathion (Sparling a Fellers, 2007). Vliv chlorpyrifos oxonu na inhibici AChE uvádí a potvrzuje výzkum zaměřující se na neuronální diferenciaci v buňkách PC12, kdy byl porovnáván chlorpyrifos a jeho metabolity. Autoři uvádějí, že daný oxon měl o 3 řády vyšší účinnost inhibice AChE než mateřský chlorpyrifos (Das a Barone, 1999; Chambers a Carr, 1993).

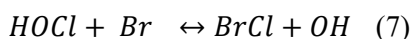
Co se týče dynamiky inhibice AChE, bylo vědci předloženo porovnání pro chloroxon a paraoxon, kdy nižší koncentrace chloroxonu (1 pM) i paraoxonu měla o 3 řády vyšší sílu inhibice než vyšší koncentrace (1-100 nM) daných oxonů v mozku potkana. Hodnota pH byla 7,4, teplota se pohybovala v rozmezí 18-25 °C. Tímto zjištěním vědci apelují na problematiku nízkých koncentrací oxonů v životním prostředí a jejich možný vliv. Dalším alarmujícím aspektem těchto oxonů (chloroxon a paraoxon) je jejich stabilita, jež může dosáhnout až několika desítek dní dle pH (viz stabilita paraoxonu na obrázku 5) (Kousba, 2004). Obdobnou tematikou se zabývala dřívější studie (Chambers a Carr, 1993), kdy zkoumaným tématem byl vliv paraoxonu a chloroxonu na acetylcholinesterázu a aliesterázy (karboxylové esterázy). Aliesterázy jsou enzymy důležité pro regulaci neurotransmiterů v nervovém systému. Zkoumané mateřské pesticidy (parathion a chlorpyrifos) a jejich oxony byly v tomto konkrétním experimentu aplikovány do břišní dutiny krys. Výsledky měření byla potvrzena rychlejší inhibice AChE danými oxonovými formami. Aliesterázy byly inhibovány ve větší míře než AChE jak mateřskými pesticidy, tak jejich oxonovými formami.

Obecně lze tedy rychlost inhibice AChE určit mnoha faktory, mezi které spadá rychlost asimilace pesticidu, rychlost přeměny na oxonovou formu, afinita molekuly organofosfátového pesticidu k AChE a rychlost regenerace AChE (Richardson, Chambers a Chambers, 2001; Kousba, 2004).

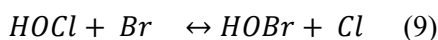
Sparling a Feller (2007) dále uvádějí zjištění o rychlosti konverze původních forem pesticidů na oxonové, kdy z použitých pesticidů uvádějí jako nejrychlejší konverzi chlorpyrifosu, poté malathionu a jako poslední diazinonu. Dále naznačují, že na základě předchozích získaných dat by diazoxon mohl mít nejnižší afinitu k AChE.

3.1.1.2 Vliv přítomnosti bromidů na vznik DBPs

Ve studii (Tian *et al.*, 2014) byl insekticid dimethoát (DMT) zkoumán při reakci s chlorem v rozmezí koncentrací bromidu od 0 do 5 mgL⁻¹. Reakční podmínky byly pH cca 7,6; t = 26 °C, koncentrace pesticidu DMT = 7,9 μM a koncentrace chloru 211 μM. Byl detekován vedlejší anorganický produkt síran a mezi organickými vedlejšími produkty byl omethoát (OMT), kyselina fosforothioová a N-methyl-2-(methylthio)acetamid, avšak některé organické vedlejší produkty, které obsahovaly síru, nebyly identifikovány. V průběhu experimentu bylo pozorováno, že rozpad DMT byl závislý na pH, kdy se zvyšujícím se pH klesala rychlost degradace DMT. Výjimkou bylo rozmezí pH 7 – 8,3; kde bylo pozorováno kolísání. To lze vysvětlit různou reaktivitou aktivních forem chloru. Vliv bromidu byl testován v jeho koncentracích od 0 do 5 mgL⁻¹, při pH 8,3 a t = 28 °C. Z měření vyplývalo, že se zvyšující se koncentrací bromidu rostla rychlost degradace DMT. Obdobné výsledky byly pozorovány ve studii (Duirk, Tarr a Collette, 2008), kde byla pozorována transformace chlorpyrifosu chlorací. Z obou studií (Duirk, Tarr a Collette, 2008; Tian *et al.*, 2014) vyplývá, že došlo k oxidaci bromidu na kyselinu bromnou (HOBr), která je silnější oxidant než kyselina chlorná (HOCl). Tato přeměna viz reakce níže (Duirk, Tarr a Collette, 2008):



V přítomnosti přebytku chloru se veškerý bromid oxiduje na HOBr:



Americká studie (Duirk, Tarr a Collette, 2008) uvádí, že reakční rychlost mezi HOCl a bromidem je třikrát rychlejší než HOCl s pesticidem chlorpyrifos. Avšak studie (Bousher, Brimblecombe a Midgley, 1986) uvádí až 10krát rychlejší reakci mezi HOCl a bromidem než HOCl s DMT. Dále autoři (Duirk, Tarr a Collette, 2008) uvádějí, že při koncentraci 10 μM chloru, přídatku 10 μM bromidu a při pH 8-9 došlo k 20 až 30 násobnému zvýšení rychlosti degradace chlorpyrifosu.

Tedy v úpravách pitné vody, kde je přítomný bromid, může jeho oxidací dojít k urychlení degradace pesticidů přítomných v upravované vodě (Duirk, Tarr a Collette, 2008; Tian *et al.*, 2014).

3.1.1.3 Odstranitelnost vzniklých oxidačních produktů

Studie (Ohno *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2016) se zabývali způsoby odstraněním OP pesticidů a jejich oxonových forem. Jednalo se o prechloraci a adsorpci na aktivní uhlí. První studie (Ohno *et al.*, 2008) se zabývá prechlorací, která se využívá k omezení provozních problémů při úpravě pitné vody, jako je biologický růst, a ke zlepšení organoleptických vlastností vody (Edzwald a American Water Works Association, 2011). Benefitem této předúpravy je možnost oxidace mikropolutantů na meziproducty. Mezi tyto mikropolutanty se řadí ony pesticidy, dále léčiva, kosmetické přípravky apod. Princip prechlorace tkví v aplikaci chloru do surové vody, před hlavní dezinfekcí vody, která má zajistit hygienické zabezpečení pitné vody. Při prechloraci mohou OP pesticidy reagovat s chlorem za vzniku transformačních produktů, které spolu s mateřskými pesticidy mohou jít obtížně

odstranit při následující úpravě pitné vody. Zbytkový nezreagovaný chlor může mít pokračující účinky v dalších procesech úpravy.

Studie (Li *et al.*, 2016) se zabývala bezpečností vzniklé pitné vody a zkoumala odstranitelnost a toxicnost transformačních produktů (TP). Autoři se především zaměřili na vliv prechlorace na rozklad čtyř OP pesticidů: chlorpyrifosu, diazonu, malathionu a toclofos – metylu. Ve studii se také zaměřili na jejich následné odstranění při použití práškového aktivního uhlí spolu s koagulací-sedimentací-filtrací (PAC-CSF). Experiment byl zahájen obohacením přírodní vody koncentrací pesticidů (10 mgL^{-1}), dále byla prechlorována $0\text{-}3 \text{ mgL}^{-1}$ při pH kolem 6,8. Poté bylo přidáno 10 mgL^{-1} PAC, avšak studie neuvádí po jak dlouhé době od prechlorace. Následovala koagulace, sedimentace, filtrace a měření. Výsledky dané studie uvádí, že se zvyšující se dávkou prechloru klesala koncentrace OP pesticidů a navyšovalo se množství vznikajících oxonů. Avšak poměr mateřské a oxonové formy nezáležel na dávce chloru, ale na druhu OP pesticidu. Po prechloraci mohou současně probíhat tři různé reakce:

1. koagulace a adsorpce mateřských pesticidů a oxonů na PAC
2. oxidace pesticidů zbytkovým chlorem a s tím spojená nových oxonů
3. a reakce již adsorbovaných mateřských pesticidů na PAC a chlorem přítomným v roztoku, této problematice se věnuje již zmíněná studie (Ohno *et al.*, 2008).

Surová voda zde byla obohacena pesticidy diazinon, isoxathion, malathion a toclofos-metyl, jejichž koncentrace byla $0,1 \text{ mgL}^{-1}$. Následně byl přidán PAC 10 mgL^{-1} na bázi dřeva. Po uplynutých 30 minutách nebyly detekovány mateřské pesticidy, jelikož se navázaly na PAC. Díky tomu byly pouze detekovány již přeměněné oxonové formy. Proto následovala chlorace (dávka chloru 2 a 5 mgL^{-1}) při pH kolem 7,4. Z měření bylo zpozorováno, že adsorbované mateřské pesticidy byly na PAC oxidovány chlorem na oxony a následně uvolněny z adsorpčního místa. Avšak počet těchto adsorpčních míst je kvůli přítomnosti chloru snížen, což může negativně zpomalit readsorpci oxonů. Dalším výsledkem studie bylo potvrzení klesající koncentrace desorbovaných oxonů s dobou chlorace, jelikož byly readsorbovány pomocí PAC. Avšak readsorpce oxonových forem byla pomalejší než adsorpce mateřských pesticidů. Proto by měla být v úpravách zavedena delší doba kontaktu mezi PAC a desorbovanými oxony pro resorpci (Ohno *et al.*, 2008). Ve výše zmíněné studii (Li *et al.*, 2016) byl malathion a diazinon více chlor-reaktivní a chlorpyrifos a toclofos-metyl více adsorbovatelné. Navíc odstranění těchto oxonů pomocí PAC bylo obtížnější než u jejich mateřských pesticidů. To daná studie odůvodňuje vyšší rozpustností oxonů ve vodě a jejich větší hydrofilností než jejich mateřských látek.

Dále autoři apelují, aby v úpravách používajících prechloraci, byly upřednostněny alternativní postupy pro odstranění pesticidů a jejich oxonů, jelikož prechlorace může produkovat méně odbouratelné (adsorpcí PAC a koagulací) a toxičtější vedlejší produkty (Li *et al.*, 2016).

3.1.1.4 Závěr organofosforové pesticidy

Vyšší účinnost degradace OP pesticidů byla naměřena při nižších hodnotách pH, kdy převažuje forma aktivního chloru HOCl (Duirk a Collette, 2006; Acero *et al.*, 2008) a při zvýšené koncentraci bromidů (Duirk, Tarr a Collette, 2008; Tian *et al.*, 2014). Bylo také pozorováno, že při pH nad 8, se doba přeměny pesticidu na oxidovanou formu prodloužila v řádu hodin. Tedy pro zaručení dostatečného odstranění pesticidů z upravované vody musí být pH v průběhu chlorace pod hodnotami 7,5-8, aby byla nejvíce podpořena reakce pesticidu s formou chloru HOCl (Acero *et al.*, 2008). Přeměna pesticidu je urychlena přítomností bromidu, jež je chlorem oxidován na kyselinu bromovou (HOBr), která je silnější oxidační činidlo než kyselina chlorná (HOCl).

Z mnoha studií již uvedených v této práci vyplývá, že při chloraci OP pesticidů s fosforothioátovou částí (P=S) dochází ke vzniku oxonů, při reakci pesticidu s HOCl. Dále dle studií došlo k transformaci OP pesticidů na oxonové formy do 30 minut chlorace. Tyto nově vzniklé oxonové formy mohou být toxičtější než původní mateřská sloučenina.

Oxony vzniklé z OP pesticidů s fosforothioátovou částí jsou na rozdíl od mateřských pesticidů náchylnější k neutrální a alkalické hydrolyze. V takovýchto podmínkách (pH neutrální až alkalické) může tudíž následně dojít k jejich úplnému rozložení (Wolfe, 1980). Mezi dobře odstranitelné OP pesticidy s P=S vazbou se řadí chlorpyrifos, diazinon, malathion, butamifos, EPN, fenitrothion (MEP), isoxathion, isofenfos, tolclofos-metyl, prothiofos, parathion (celým názvem parathion etyl) atd. (Tahara *et al.*, 2005).

Naopak OP pesticidy obsahující fosfátovou část (P=O) jsou v přítomnosti chloru velmi stabilní, a proto je jejich odstranění ztíženo. Mezi takto problematické patří například dichlorvos, edifenfos, fosetyl, iprobenfos, trichlorfon (Tahara *et al.*, 2005) a chlorfenvinfos, který je rizikový i z hlediska své stálosti. Ta může dosáhnout až 100 dnů. Pro odstranění tohoto typu OP pesticidů je doporučeno zavést pokročilé oxidační procesy (AOPs) nebo aplikaci ozonu. Pokud nejsou přidány, daná přeměna vyžaduje vysokou koncentraci chloru, která je využívána k urychlení přeměny. To však může vést k tvorbě THMs nad normu EU pro pitné vody (Maldonado *et al.*, 2006; Acero *et al.*, 2008; Kamel *et al.*, 2009).

Alarmujícím zjištěním je že některé oxony, vzniklé z pesticidů s fosforothioátovou částí (P=S) dle *in vitro* studií mohou být působivější inhibitory acetylcholinesterázy (AChE) než jejich původní sloučeniny a zároveň stabilní dostatečnou dobu, aby se dostali až ke spotřebiteli, na kterého mohou působit negativně (Tahara *et al.*, 2005; Sparling a Fellers, 2007). Inhibice AChE může vést k nervosvalové paralýze, což může dále vést k smrti udušením. Co se týče dynamiky inhibice AChE bylo vědci předloženo porovnání pro chloroxon a paraoxon, kdy nižší koncentrace chloroxonu (1 pM) i paraoxonu měla o 3 řády vyšší sílu inhibice než vyšší koncentrace (1-100 nM) daných oxonů v mozku potkana. Tímto zjištěním vědci apelují na problematiku nízkých koncentrací oxonů v životním prostředí a jejich možný vliv (Kousba, 2004).

Studie prokázala, že rychlost inhibice AChE byla u oxonových forem vyšší než u mateřských pesticidů (chlorpyrifos, diazinon, malathion) (Chambers a Carr, 1993; Sparling a Fellers, 2007).

Obecně lze rychlost inhibice AChE určit mnoha faktory, mezi které spadá rychlost asimilace pesticidu, rychlost přeměny na oxonovou formu, afinita molekuly organofosfátového pesticidu k AChE a rychlost regenerace AChE (Richardson, Chambers a Chambers, 2001; Kousba, 2004).

Vzniklé oxonové formy z OP pesticidů mohou být toxičtější než původní mateřská forma. Zde je pár příkladů vyšší toxicity oxonových forem. Jedná se například o chlopyrifos oxonu který může být 10krát až 100krát vyšší než toxicita mateřského pesticidu (Chambers a Carr, 1993; Sparling a Fellers, 2007). Také toxicita oxonového derivátu diazoxonu tudíž stoupla přibližně 10krát oproti mateřskému diazonu. Obdobné výsledky byly zjištěny i malathionu, kdy oxonová forma byla 100krát toxičtější než původní forma (Tsuda *et al.*, 1997).

Ze studie (Kamel *et al.*, 2009) bylo zjištěno, že OP pesticidy methidathion a metylparathion byly perzistentní v nechlorované vodě až 72 h. Toto je důležité z důvodu jejich přeměny chlorací na stabilní oxony (více než 72 h). Vytvořené oxony z OP pesticidů s fosforothioátovou částí mohou být i stabilní v přítomnosti chloru při pH kolem 7. To bylo potvrzeno ve studii (Acero *et al.*, 2008), kde byly chloroxon a diazoxon rezistentní vůči další oxidaci volným chlorem (Duirk a Collette, 2006). Jejich stálost může dosáhnout 24 až 72 h. Mohou být tedy rizikové a dostat se vodní sítí až ke spotřebiteli. Mezi další takto rizikové sloučeniny patří paraoxon, bensulid oxon, methidathion oxon, metyl parathion oxon (u něj byla potvrzena toxicita a vliv na AChE jako u oxonové formy parathion etylu), chlorethoxyfos oxon, fotebupirim oxon, chloroxon, diazoxon, paraoxon etyl a poté také další vedlejší produkty vzniklé oxidací, a to disulfoton sulfon oxon, temefos dioxon sulfoxid a temefos dioxon sulfon (Kamel *et al.*, 2009).

Odstranění OP oxonů může být náročnější. Tyto formy jsou totiž více rozpustné a hydrofilnější než jejich mateřské formy. Zároveň jejich efektivnost odstraňování mateřských pesticidů a jejich oxonových forem závisí na jejich reaktivitě s chlorem a chemicko-fyzikální adsorbovatelnosti (Li *et al.*, 2016).

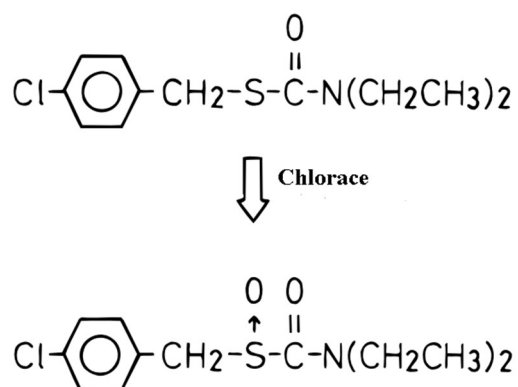
Avšak pro kompletní přehled vzniku vedlejších produktů dezinfekce z organofosforových pesticidů chybí údaje pro posouzení jejich perzistence a toxicity v upravené pitné vodě a s tím možného negativního vlivu na spotřebitele.

3.1.2 Karbamáty

Karbamáty jsou často využívány jako náhrady za OP pesticidy, díky své větší specifitě, nižší toxicitě pro savce a menší stabilitě. Jedná se o deriváty kyseliny karbamové mezi které patří například aldikarb, metomyl, karbaryl, propoxur, thiobenkarb, karbofuran, bendiokarb, benfurakarb, karbosulfan, ethiofenkarb, methiokarb, oxamyl, pirimikarb, thiodikarb a thiofanox (Pitter, 2015; Vale a Bradberry, 2017). Karbamátové pesticidy lze obecně rozdělit dle struktury do několika skupin, a to na fenyلكarbamáty, naftylkarbamáty, karbamát oximové estery a heterocyklické metylaminokaproáty. Zpravidla se využívají jako insekticidy a herbicidy (M. Sun *et al.*, 2022). Tyto

pesticidy se podobají organofosfátovým insekticidům nejen svou strukturou, ale také oblastí jejich uplatnění. Jako OP pesticidy mohou mít vliv na AChE (Klaassen a Watkins, 2017).

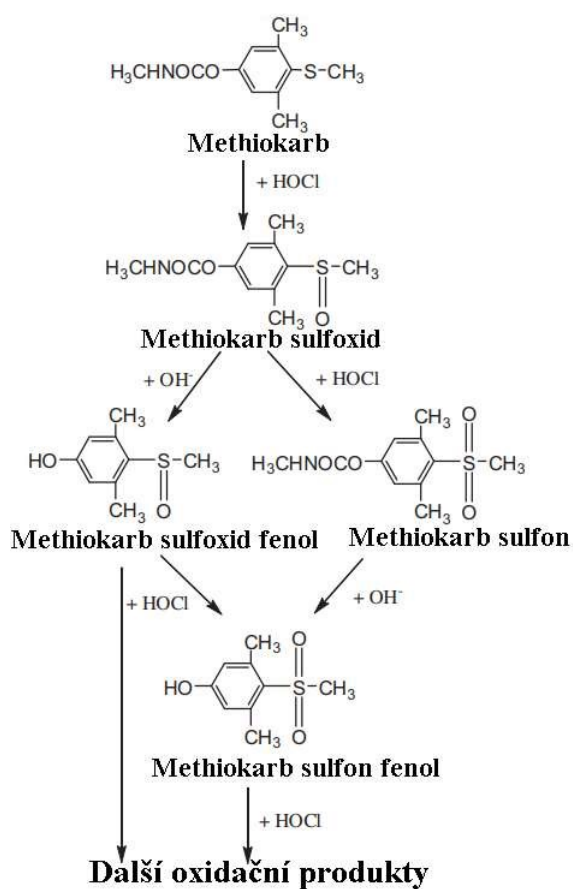
Při experimentech zkoumající přeměny karbamátového herbicidu thiobenkarbu (S – p-chlorbenzyl-diethylthiokarbamat, koncentrace byla $0,1 \text{ mgL}^{-1}$), používaného pro regulaci plevelu při pěstování rýže, chlorací bylo zjištěno, že byl chlorací zcela degradován. Prvním detekovaným DBP byl již při dávce chloru $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ thiobenkarb sulfoxid, jehož koncentrace se zvyšující se dávkou chloru (až 100 mgL^{-1}) rostla. Tato reakce je znázorněna na obrázku 14. Thiobenkarbsulfoxid byl dle autorů méně mutagenní, ale více hydrofilní než mateřský thiobenkarb a stabilní v upravené vodě minimálně po dobu 1 měsíce, avšak nebylo uvedeno, za jakých podmínek. Dále studie uvádí, že thiobenkarbsulfoxid je racemická sloučenina, což znamená, že obsahuje levotočivý i pravotočivý enantiomer, které však mohou mít výrazně rozdílné vlastnosti. Další chlorací thiobenkarb sulfoxidu vznikl p-chlorbenzylalkohol, který byl detekován při koncentraci chloru 10 mgL^{-1} , také p-chlorbenzylchlorid zaznamenaný při koncentraci chloru 30 mgL^{-1} a p-chlorbenzaldehyd, který byl detekován až při dávce chloru 100 mgL^{-1} (Kodama, Yamamoto a Matsunaga, 1997). Dle (Jinno *et al.*, 1997) byl p-chlorbenzylchlorid nejvíce hepatotoxický v porovnání s thiobenkarbem, p-chlorbenzaldehydem a p-chlorbenzylalkoholem. V daném experimentu prováděném na potkanech byla stanovena EC₅₀, což je poloviční maximální efektivní koncentrace účinné látky, která zde byla stanovena pro p-chlorbenzylchlorid jako EC₅₀ = 0,17 mM.



Obrázek 14: Přeměna thiobenkarbu chlorací na thiobenkarb sulfoxid (Převzato z Kodama, Yamamoto a Matsunaga, 1997 a upraveno)

Další studie (Wang *et al.*, 2011) se zaměřovala na degradaci insekticidu aldikarbu při využití různých dezinfekčních prostředků. Prokázala vznik DBPs, a to aldikarb sulfoxidu a N-chlor-aldikarb sulfonu vznikající oxidací volným chlorem. Stejně DBPs potvrdila i studie (Miles, 1991), která navíc uvádí, že vzniklé produkty jsou méně toxické než mateřský pesticid. Experimentální podmínky výzkumu (Wang *et al.*, 2011) byly: teplota kolem 24°C , dávka aldikarbu 5 mgL^{-1} a chloru 10 mgL^{-1} . Autoři dané studie uvádí, že při daných podmínkách došlo k 80% přeměně mateřského pesticidu, zatímco vzniklé DBPs nevykazovaly významné odstranění chlorací (<20%).

Dalším zkoumaným pesticidem byl insekticid methiokarb (3,5-dimetyl-4-(methylthio)fenyl metylkarbamát), který je od roku 2020 v EU zakázán jako prostředek na ochranu rostlin (Juncker, 2019). Avšak v této práci ho zmiňují kvůli zemím, kde omezen není, a jeho možným reziduím. Výzkum (Tian *et al.*, 2013) zabývající se degradací methiokarbu volným chlorem potvrdil vznik DBPs. Jednalo se o methiokarb sulfoxid a methiokarb sulfon. Methiokarb sulfoxid lze dále za kyselých až neutrálních podmínek oxidovat pomocí volného chloru na methiokarb sulfon, který byl odolný další oxidaci. Za zásaditých podmínek lze methiokarb sulfoxid hydrolyzovat na methiokarb sulfoxid fenol, avšak tato reakce je výrazně pomalejší než degradace oxidací. Hydrolyzou methiokarb sulfonu došlo ke vzniku methiokarb sulfon fenolu. Methiokarb sulfoxid fenol a methiokarb sulfon fenol byly okamžitě oxidovány volným chlorem, tedy byly skoro nedetekovatelné. Všechny tyto přeměny jsou znázorněny na obrázku 15. Reakční podmínky daného



Obrázek 15: Transformace pesticidu methiokarbu (Převzato z Tian *et al.*, 2013 a upraveno)

měření byly pH 5,6 – 7,5; teplota 25 °C, koncentrace methiokarbu 0,01 mM a dávka chloru 0,42 mM. Byla zde potvrzena reakce pesticidu především s molekulou HOCl, reakce s OCl⁻ byly zanedbatelné, kvůli jeho slabší oxidační síle. Dále bylo zaznamenáno zvýšení toxicity reakčního roztoku po chloraci. Jako hlavní důvod byl uveden vznik methiokarb sulfoxidu, který je toxicitější než mateřská forma methiokarb (Tian *et al.*, 2013).

Výzkum od autorů (E *et al.*, 2019) zabývající se chlorací čtyř karbamátových pesticidů – metomyl, thiodikarb, karbofuran a karbaryl, zjistil vznik těkavého dichlormethylaminu (DCMA).

Tento DBPs byl produkován všemi čtyřmi zmíněnými pesticidy, z čehož autoři výzkumu naznačují, že by prekurzorem vznikajícího DCMA mohly být všechny organické sloučeniny s funkční skupinou – NCH₃. Reakční podmínky daného experimentu byly teplota 25 °C, pH 7, koncentrace pesticidů 2.10⁻⁵ molL⁻¹. Se zvyšujícím se poměrem chlor/pesticid se zvyšoval výtěžek DCMA, např. při zvýšení molárního poměru chloru/pesticidu - metomyly z 2 na 20, bylo po 20 h chlorace naměřeno navýšení výtěžku z 5% na 60%. Mezi nejúčinnější prekurzory patřil metomyl a thiodikarb, z něhož se tvorba DCMA během prvních 8 h reakce zvyšovala až dosáhla maximální koncentrace cca 1,6 x 10⁻⁵ molL⁻¹, poté následoval stálý rozpad hydrolyzou. Thiodikarb byl zároveň nejreaktivnější s chlorem, cca 90 % aplikovaného chloru degradovalo po 8 hodinách této reakce, druhým nejreaktivnějším byl metomyl, který má podobnou strukturu thiodikarbu. Reakce karbofuranu a karbarylu s chlorem byly velice pomalé, po 96 h chlorace zůstalo stále přítomno cca 60 % aplikovaného chloru. Autoři experimentu se také zabývali stálostí vzniklého DCMA, bylo zjištěno, že okolo 61 % zmizelo po 48 h, při teplotě 25 °C a pH 7,0, bez přítomnosti detekovatelného chloru. Za těchto podmínek byl odhadnut poločas rozpadu na 35 h. Také zde byl zkoumán vliv teploty na rychlost transformace. Teplota zde byla zvýšena z 15 °C na 35 °C. Rychlost tvorby DCMA se zvýšila 5krát (pro metomyl), 2krát (karbofuran), 2,5krát (karbaryl) a 6krát (pro thiodikarb). Dále se zabývali toxicitou vzniklého DMCA pomocí testu inhibice bakteriální bioluminiscence. Výsledkem bylo zjištění toxicity DCMA o cca 3 řády větší, než toxicita chloroformu, který může vznikat chlorací přírodních organických látek (E *et al.*, 2019).

3.1.2.1 Závěr karbamátové pesticidy

Reakce karbamátových pesticidů s chlorem se výrazně liší dle jejich rozdílných struktur. Mezi karbamátové pesticidy dobře rozložitelné chlorem patří thiobenkarb, aldikarb, methiokarb, metomyl a thiodikarb. Zatímco mezi obtížně odstranitelné se řadí karbofuran a karbaryl.

Ke vzniku DBP thiobenkarb sulfoxidu může dojít již při koncentraci chloru 0,1 mgL⁻¹, v ČR volný chlor v upravené pitné vodě může dosahovat až 0,3 mgL⁻¹. Tedy pokud není thiobenkarb odstraněn v průběhu úpravy (z důvodu nedostatku času reakce, či nedostatečnou dávkou dezinfekčního činidla pro odstranění) může thiobenkarb oxidovat dále ve vodovodní síti. Navíc autoři (Kodama, Yamamoto a Matsunaga, 1997) uvádějí, že je tento DBP mutagenní a stálý minimálně měsíc, může se tedy dostat až ke spotřebiteli. Další oxidací thiobenkarb sulfoxidu vznikl p-chlorbenzylalkohol, p-chlorbenzylchlorid a p-chlorbenzaldehyd, avšak tyto DBPs vznikaly až při vyšších koncentracích chloru (10–100 mgL⁻¹).

Dalšími uvedenými DBPs byly z aldikarbu vznikající aldikarb sulfoxid a N-chlor-aldikarb sulfonu, u kterých není známá stabilita. Dle autorů byly nově vzniklé oxidační produkty těžko odstranitelné chlorací (<20 %)(Wang *et al.*, 2011), avšak byly méně toxické, než mateřský pesticid (Miles, 1991).

Zakázaný methiokarb produkoval chlorací toxičtější methiokarb sulfoxid, jehož další oxidací vznikl methiokarb sulfon. V zásaditých podmínkách oba DBPs hydrolyzovaly na methiokarb sulfoxid fenol a methiokarb sulfon fenol, ty však rychle reagují s chlorem (Tian *et al.*, 2013).

Poslední zmíněnou studií z této kapitoly, byl potvrzen vznik DCMA hlavně z pesticidů metomyl, thiodikarb a v menší míře z karbofuranu a karbarylu. Tato reakce byla ovlivněna teplotou a poměrem chloru ku pesticidu, kdy bylo pozorováno, že se zvyšujícím se poměrem se navyšoval výtěžek DCMA. Poločas rozpadu nově vzniklého DBPs byl stanoven na 35 h a jeho toxicita byla o cca 3řády větší, než toxicita chloroformu, který může vznikat chlorací přírodních látek (E *et al.*, 2019). Může být tudíž značně rizikovým pro spotřebitele.

Reakce karbamátových pesticidů jsou výrazně méně prozkoumány oproti OP pesticidům. Stejně jako u OP pesticidů i zde u mnoho DBPs chybí údaje pro posouzení perzistence a toxicity v upravené pitné vodě a s tím možného negativního vlivu na spotřebitele.

3.1.3 Heterocyklické pesticidy

Pesticidy tohoto typu jsou zastoupeny zejména triaziny a jejich deriváty (Pitter, 2015). Do této skupiny spadá například atrazin, hexazinon, prometryn, symetryn a ametryn. Jediná studie, která se zabývala oxidací těchto pesticidů chlorem je studie (Hu *et al.*, 2021).

Zmíněny prometryn (diamino-1,3,5-triazin) je herbicid, který patří do skupiny triazinů, je chemický stabilní a dobře se hromadí v živých organismech, dále inhibuje syntézu u některých druhů rostlin. Díky svým vlastnostem se využívá se k regulaci například jednoletých trav. (Pubchem, 2023) V Evropě je tento herbicid již od roku 2014 zakázán, avšak problém je, že v některých zemích je stále aplikován. Mezi tyto země patří Austrálie, Kanada, Čína a USA. Při chloraci daného herbicidu bylo detekováno šest DBPs: tři C-DBP (chloroform, dichloraceton a trichloraceton) a tři dusíkaté N-DBP (trichloracetonitril, dichloracetonitril a trichlornitromethan). Přeměna prometrynu byla urychlena přítomností bromidů, zvyšující se teplotou a zvyšující se koncentrací celkového chloru v průběhu chlorace. Dominantním produktem z 1 mgL prometrynu a 4,86 μM chloru byl chloroform, jehož tvorba byla nejvíce podpořena v alkalických podmínkách (hlavně při pH 8 až 10). Při pH 8 byla dosažena jeho maximální tvorba a to 0,22 mgL^{-1} , avšak spolu s reakční dobou stoupala koncentrace. Při prodloužení reakční doby z 24 h na 168 h koncentrace chloroformu stoupla z 22,77 na 146,48 μgL^{-1} . Po vytvoření byl v přítomnosti chloru velice stabilní (Hu *et al.*, 2021). Druhý nejdominantnější DBPs byl dichloraceton, jehož koncentrace s rostoucí reakční dobou (až 168 h) stoupala až na hodnotu 0,004 mgL^{-1} , v průběhu měření se dále dichloraceton oxidoval na trichloraceton. Maxima výtěžku dichloracetonu a trichloracetonu (maximální hodnota po 168 h byla 0,03 mgL^{-1}) byly při pH 6. Se zvyšujícím se pH (alkalické podmínky) roste možnost trichloracetonu hydrolyzovat na kyselinu trichloroctovou a trichlormethan. Může dojít i k hydrolyze dichloracetonu za vzniku dalšího chloroformu (Hu *et al.*, 2021). Z N-DBPs byl dle koncentrace převládající dichloracetonitril, který dále při alkalickém pH snadno hydrolyzoval. Proto jeho

maximální koncentrace dosáhla hodnoty $0,02 \text{ mgL}^{-1}$ po 48 h a postupně s rostoucí reakční dobou klesala, tedy po 168 h byla tato hodnota $0,001 \text{ mgL}^{-1}$. Poslední trichloracetonitril (maximum po 48 h bylo $0,007 \text{ mgL}^{-1}$) a trichlornitromethan (maximum po 72 h bylo $0,007 \text{ mgL}^{-1}$) jsou vysoce stabilní DBPs, navíc nejsou dále hydrolyzovány ani oxidovány, což může být z hlediska odstranitelnosti alarmujícím problémem. Obecně byly u dusíkatých DBPs výtěžky značně vyšší v kyselém pH (Hu *et al.*, 2021). Z hlediska toxicity je vznikající chloroform, dle IARC označen jako možný karcinogen, dichloracetonitril vykazuje značnou genotoxicitu a cytotoxicitu (schopnost ničit buňky) (Dong *et al.*, 2018) o ostatních vzniklých vedlejších produktech z prometrynu nejsou známá data o jejich toxicitě a stabilitě.

Všechna tato data tedy potvrzují, že pH chlorované směsi značně ovlivňuje rozmanitost a množství DBPs.

4 Závěr

Dezinfekce chlorem je vedle eliminace nežádoucích patogenů využívána i pro odstranění mateřských forem pesticidů a může být pro jejich odstraňování vysoce účinná. Avšak interakcí dezinfekčního činidla a pesticidů může dojít ke vzniku produktů označovaných jako vedlejší produkty dezinfekce (DBPs). Jejich produkce a degradace je ovlivněna parametry kvality vody, jako je koncentrace a charakter NOM a koncentrace bromidů, která urychluje jejich přeměnu, díky oxidaci bromidů na silnější oxidační činidlo (HOBr), než kyselina chlorná (HOCl). Poté strukturou oxidované látky a její reaktivitou s chlorem, množstvím aplikovaného činidla a dobou kontaktu s oxidačním činidlem. Vznik DBPs je také ovlivněn podmínkami úpravy jako je teplota a pH. Například byla zjištěna vyšší účinnost oxidace pesticidů při nižších hodnotách pH. Zatímco hydrolyza pesticidů probíhá lépe při silně alkalických podmínkách. Změna pH může ovlivnit degradaci pesticidů až v rádech hodin (Richardson et al., 1999; Richardson, 2003; Krasner et al., 2006; US EPA, 2022). Pro zaručení dostatečného odstranění pesticidů z upravované vody musí být pH v průběhu chlorace pod hodnotami 7,5-8, aby byla nejvíce podpořena reakce pesticidu s formou chloru HOCl (Acero et al., 2008).

Obecně pesticidy obsahující fosforothioátovou část (obsahující vazbu P=S) mohou být snadno oxidovány chlorem (molekulou HOCl) na odpovídající oxonový derivát (vazba P=O), zatímco organofosforové pesticidy s fosfátovou částí jsou v přítomnosti chloru velmi stabilní. To je způsobeno jejich nízkou reaktivitou s chlorem. Pro odstranění takovýchto pesticidů je potřeba začlenění jiných oxidačních procesů, jako je například aplikace ozonu nebo pokročilé oxidační procesy (AOPs). Pokud nejsou přidány, vyžaduje daná přeměna vysokou koncentraci chloru, která může vést k tvorbě THMs nad normu EU pro pitné vody (Maldonado et al., 2006; Acero et al., 2008; Kamel et al., 2009). Mezi tyto pesticidy patří pesticidy obsahující fosfátovou skupinu, jako je například chlorfenvinfos. Důležitou vlastností těchto obtížně odstranitelných pesticidů je jejich pomalý rozpad, který může přesáhnout 72 h, z čehož vyplývá, že se může dostat až ke spotřebiteli a být ze zdravotního hlediska rizikový (Acero *et al.*, 2008).

Vzniklé oxonové formy z organofosforových (OP) pesticidů obsahující fosforothioátovou část mohou být působivější inhibitory acetylcholinesterázy (AChE) než jejich původní sloučeniny a zároveň být dostatečně stabilní, aby se dostaly ke spotřebiteli, na kterého mohou negativně působit. Co se týče síly inhibice bylo pozorováno, že nižší koncentrace (1 pM) chloroxonu a paraoxonu měly o 3 řády vyšší sílu inhibice než vyšší koncentrace (1-100 nM) daných oxonů v mozku potkana. Navíc byla potvrzena hojnější inhibice aliesteráz než AChE jak mateřskými pesticidy, tak jejich oxonovými formami. Také byla zaznamenána vyšší rychlost inhibice AChE oxonovými formami než mateřskými sloučeninami, jednalo se o malaoxon, chloroxon (až o 3 řády) a diazoxon. Tato zjištění jsou alarmující pro životní prostředí, jelikož zde právě může dojít k výskytu nízkých koncentrací. Zároveň je nejasné, jaké důsledky svým vlivem mohou tyto koncentrace způsobit na necílových organismech. Proto tato predikce nemůže být zcela kompletní.

Zároveň mezi toxičtější DBPs (narozdíl od jejich původních mateřských forem) spadá chloroxon (oxonová forma od mateřského pesticidu chlorpyrifosu), diazoxon (oxonová forma od mateřského pesticidu diazinonu) a malaoxon (oxonová forma od mateřského pesticidu malathion). Jejich toxicita byla vyšší, a to pro chloroxon: 10-100krát vyšší, diazoxon: 10krát, malaoxon: 10 až 100krát.

Také bylo pozorováno, že u jednoho z karbamátových pesticidů byl zaznamenán vznik hepatotoxičtějšího vedlejšího produktu dezinfekce než byl původní mateřský pesticid. Jednalo se o thiobenkarb, který byl zoxidován prvně na mutagenní thiobenkarb sulfoxid a poté na p-chlorbenzylchlorid. Obecně tedy může docházet ke vzniku vedlejších produktů dezinfekce, které mohou být mutagenější, genotoxičtější či i hepatotoxičtější než původní mateřské sloučeniny.

Navíc jsou oxonové formy více rozpustné a hydrofilnější než jejich mateřské formy. Také jsou rezistentní vůči další oxidaci volným chlorem, proto může být jejich odstranění obtížné (Tahara et al., 2005; Sparling a Fellers, 2007). Na rozdíl od mateřských pesticidů jsou však tyto formy náchylnější k neutrální a alkalické hydrolyze, tudíž může dojít k jejich úplnému rozložení (Wolfe, 1980). Jejich stálost navíc může dosáhnout až 72 h. Mohou být tedy rizikové a dostat se vodní sítí až ke spotřebiteli. Pokud je v úpravárnách aplikována prechlorace může docházet k přeměně pesticidů na vedlejší produkty (oxidované formy), které jsou pak hůře odstranitelné dalšími procesy úpravy vody, například koagulací s přidaným práškovým uhlím (PAC) (Li et al., 2016).

Mezi další možné vznikající DBPs patří síran, který může být produkován chlorací některých OP pesticidů s fosforothioátovou částí, kdy dojde k uvolnění a oxidaci síry (Zhang a Pehkonen, 1999; Duirk, Tarr a Collette, 2008).

Reakce karbamátových a heterocyklických pesticidů jsou výrazně méně prozkoumány oproti OP pesticidům. Vznikající DBPs z karbamátových pesticidů se značně liší závislost na struktuře mateřského pesticidu.

Dále z dosavadního výzkumu vyplývá, že reaktivita chloru s různými zástupci ve specifické třídě pesticidů se může podstatně lišit z důvodu rozličné chemické struktury. Z toho důvodu je optimální zkoumat osud a transformační přeměny celých chemických tříd pomocí zástupců třídy, které projevují systematické strukturální změny.

Mezi podstatné mezery poznání v této oblasti patří nepostačující výzkum karbamátových pesticidů, které jak již bylo zmíněno, mohou být také inhibitory AChE. Tedy je zde vysoká pravděpodobnost, že jejich oxonové formy vznikající z karbamátů obsahující thio vazbu budou mít vysokou inhibiční sílu AChE. Další výzkumy by měly být zaměřeny na pesticidní látky, které obsahují funkční skupiny, u kterých je známá vysoká reaktivita s chlorem či s jinými oxidačními činidly, která jsou využívána při úpravě pitné vody. Také by měl být zvážěn výzkum dalších již zakázaných pesticidů, jelikož jejich rezidua se stále mohou vyskytovat v životním prostředí.

Jak už jsem zmínila výše, celkové vypracování rešerše na toto téma je poměrně obtížné, a to především z důvodu nedostatku prozkoumaných dat, které jsou pro tuto práci výchozí. Ačkoliv je

na toto téma několik studií, výsledky těchto prací jsou v mnoha případech nedostačující pro celkové zhodnocení rizika spojeného s nově vznikajícími vedlejšími produkty dezinfekce, které mohou mít neblahý vliv na spotřebitele či další necílové organismy. Neznámá data týkající se stability a vlastností těchto látek jsou potřebná pro možné predikce osudu těchto látek v prostředí s měnícími se podmínkami. Současně jsou zásadní pro předpoklad eventuálních interakcí s jinými látkami a s tím spojeným dopadem na životní prostředí.

Problematiku vznikajících DBPs lze řešit mnoha způsoby. Například prostřednictvím optimalizace úpravy surové vody za účelem zajištění minimalizace prekurzorů, ze kterých následně mohou vznikat DBPs. Tato minimalizace by mohla být zajištěna prostřednictvím přidání dalších procesů jako je membránová filtrace, pokročilé oxidační procesy (AOPs) nebo adsorpce na aktivním uhlí.

Dalším možným řešením omezujícím vznik DBPs je využití jiného dezinfekčního způsobu, který neprodukuje takové množství DBPs, nebo zavedení kombinace více dezinfekčních postupů.

Optimalizován by měl být i proces oxidace. Zde se doporučuje minimalizovat množství aplikovaného oxidačního činidla, u něhož z většiny citovaných studií vyplývalo, že s rostoucím množstvím činidla rostla koncentrace vznikajících DBPs. Také doba kontaktu s dezinfekčním činidlem by měla být co nejvíce zkrácena. To však může mít negativní vliv na nedostatečné odstranění mateřských pesticidních látek a hlavně patogenů, ohrožujících spotřebitele.

Navíc by v úpravách pitné vody mělo být zapracováno testování vstupní vody, kdy by se na základě tohoto rozboru daly aplikovat metody pro odstranění prekurzorů a specifikovat úpravu pro danou vodu. Dále je nezbytné stanovit limity a zavést pozorování koncentrací oxonových forem především těch, co přesáhly stabilitu 24 h v distribuční síti. Mezi tyto zástupce se řadí paraoxon, bensulid oxon, methidathion oxon, metyl parathion oxon, chlorethoxyfos oxon, fotebupirim oxon, chloroxon, diazoxon, paraoxon etyl a poté také další vedlejší produkty vzniklé oxidací, a to disulfoton sulfon oxon, temefos dioxon sulfoxid, temefos dioxon sulfon, thiobenkarb sulfoxid a DCMA. Sledování by mělo být upřednostněno u oxonových forem, které měly vliv na AChE, jako byl například chloroxon, diazoxon, paraoxon etyl. Detekce by také měla být zavedena pro vedlejší produkty dezinfekce, pokud jejich mateřské sloučeniny byly obsaženy v původní upravované vodě, nebo jsou tyto mateřské pesticidy užívány v lokaci, kde je odebírána zdrojová voda.

V poslední řadě je zde potřeba zmínit problematiku možného „koktejlu“ DBPs, jelikož tyto látky spolu mohou koexistovat v upravené pitné vodě. Bez znalosti toxicity vzniklých DBP nelze vyhodnotit celkovou toxicitu vzniklé směsi.

Z důvodu nedostatku studií v jiných oblastech pesticidních látek než byly organofosforové pesticidy není tento přehled kompletní. Je možné, že v budoucnu vzniknou studie, které tuto oblast doplní.

Seznam obrázků

- Obrázek 1 :Přeměna pesticidu chlorpyrifos oxidací na chlorpyrifos oxon (Převzato z Wu a Laird, 2003 a upraveno)
- Obrázek 2: Přeměna pesticidu diazinon oxidací na diazoxon (Převzato z Zhang a Pehkonen, 1999 a upraveno)
- Obrázek 3: Přeměna OP pesticidu parathion ethylu oxidací na paraoxon ethyl (Převzato z PubChem a upraveno)
- Obrázek 4: Graf poločasu rozpadu diazonu a diazoxonu (Převzato z Lockridge, Verdier a Schopfer, 2019 a upraveno)
- Obrázek 5: Graf poločasu rozpadu parathion etylu a paraoxon etylu (Převzato z Lockridge, Verdier a Schopfer, 2019 a upraveno)
- Obrázek 6: Struktura chlorfeninfos (Převzato z PubChem)
- Obrázek 7: Struktura dichlorvos (Převzato z PubChem)
- Obrázek 8: Transformace pesticidu chlorpyrifos (1) pomocí oxidace na chlorpyrifos oxon (2) a hydrolyzou na 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (3) a spolu s oxidací uvolněné síry na síran(4) (Převzato z Duirk, Tarr a Collette, 2008 a upraveno).....
- Obrázek 9: Graf vývoje OP pesticidů v nechlorované vodě (Převzato z Kamel et al.,2009 a upraveno)
- Obrázek 10: Molekuly fosforodithioátových pesticidů - Malathion, Methidathion a Fosmet (Převzato z Duirk, Desetto a Davis, 2009 a upraveno)
- Obrázek 11: Oxidační přeměna pesticidu temefos (Převzato z Lacorte et al., 1997 a upraveno)...
- Obrázek 12: Stabilita oxidovaných produktů pesticidů forate, disulfoton a terbufos (Převzato z Kamel et al.,2009 a upraveno).....
- Obrázek 13: Stabilita OP oxonů v chlorované vodě (Převzato z Kamel et al.,2009 a upraveno) ...
- Obrázek 14: Přeměna thiobenkarbu chlorací na thiobenkarb sulfoxid (Převzato z Kodama, Yamamoto a Matsunaga, 1997 a upraveno)
- Obrázek 15: Transformace pesticidu methiokarbu (Převzato z Tian et al., 2013 a upraveno).....

Použitá literatura

ACERO, J.L. *et al.* (2008) 'Chlorination of organophosphorus pesticides in natural waters', *Journal of Hazardous Materials [online]*, 153(1–2), pp. 320–328. [2.2.2023] Dostupné z : <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.051>

AO, X. *et al.* (2020) 'The impact of UV treatment on microbial control and DBPs formation in full-scale drinking water systems in northern China', *Journal of Environmental Sciences [online]*, 87, pp. 398–410. [20.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.08.003>

BELLAR, T. A., LICHTENBERG, J.J., KRONER, R.C.: The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *J. Amer. Water Works Association [online]*. 66, 1974, 703–706. [22.03.2023] Dostupné z: <https://www.jstor.org/stable/41267646>

BOLTON, James R.; COTTON, Christine Anne. The ultraviolet disinfection handbook. American Water Works Association, 2011.

BOUSHER, A., BRIMBLECOMBE, P. a MIDGLEY, D. (1986) 'Rate of hypobromite formation in chlorinated seawater', *Water Research [online]*, 20(7), pp. 865–870. [18.1.2023] Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(86\)90174-0](https://doi.org/10.1016/0043-1354(86)90174-0)

CANTOR K.P., *et al.* (2006): Bladder cancer, disinfection byproducts, and markers of genetic susceptibility in a case-control study from Spain, *Epidemiology [online]*, 17 (2006), p. S150 [29.03.2023] Dostupné z: https://journals.lww.com/epidem/Fulltext/2006/11001/Bladder_Cancer,_Disinfection_Byproducts,_and.375.a.spx

COUPE, R.H. a BLOMQUIST, J.D. (2004) 'Water-soluble pesticides in finished water of community water supplies', *Journal - American Water Works Association [online]*, 96(10), pp. 56–68. [5.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2004.tb10723.x>

CUI, J. *et al.* (2023) 'Bioaccumulation, metabolism and toxicological effects of chiral insecticide malathion and its metabolites in zebrafish (*Danio rerio*)', *Chemosphere [online]*, 318, p. 137898. [5.4.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137898>

DĄBROWSKA, A., ŚWIETLIK, J. and NAWROCKI, J. (2003) 'Formation of aldehydes upon ClO₂ disinfection', *Water Research [online]*, 37(5), pp. 1161–1169. [16.1.2023] Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00536-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00536-5)

DAS, K.P. a BARONE, S. (1999) 'Neuronal Differentiation in PC12 Cells Is Inhibited by Chlorpyrifos and Its Metabolites: Is Acetylcholinesterase Inhibition the Site of Action?', *Toxicology and Applied Pharmacology [online]*, 160(3), pp. 217–230. [3.4.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1006/taap.1999.8767>

DEBORDE, M. a von GUNTEN, U. (2008) 'Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review', *Water Research [online]*, 42(1–2), pp. 13–51. [15.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>

DONG, Y. *et al.* (2018) 'Evaluation of the water disinfection by-product dichloroacetonitrile-induced biochemical, oxidative, histopathological, and mitochondrial functional alterations: Subacute oral toxicity in rats', *Toxicology and Industrial Health [online]*, 34(3), pp. 158–168. [1.5.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1177/0748233717744720>

DONNERMAIR, M.M. a BLATCHLEY, E.R. (2003) 'Disinfection efficacy of organic chloramines', *Water Research [online]*, 37(7), pp. 1557–1570. [20.1.2023] Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00522-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00522-5)

DUIRK, S.E. a COLLETTE, T.W. (2006) 'Degradation of Chlorpyrifos in Aqueous Chlorine Solutions: Pathways, Kinetics, and Modeling', *Environmental Science & Technology [online]*, 40(2), pp. 546–551. [10.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es0516615>

DUIRK, S.E., DESETTO, L.M. a DAVIS, G.M. (2009) 'Transformation of Organophosphorus Pesticides in the Presence of Aqueous Chlorine: Kinetics, Pathways, and Structure–Activity Relationships', *Environmental Science & Technology [online]*, 43(7), pp. 2335–2340. [12.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es802868y>

DUIRK, S.E., TARR, J.C. a COLLETTE, T.W. (2008) 'Chlorpyrifos Transformation by Aqueous Chlorine in the Presence of Bromide and Natural Organic Matter', *Journal of Agricultural and Food Chemistry [online]*, 56(4), pp. 1328–1335. [10.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jf072468s>

E, Y. *et al.* (2019) 'Dichlormethylamin formation from Chlorination of Carbamate Insecticides', *Environmental Science & Technology*, 53(22), pp. 13098–13106. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03891>

EDZWALD, J.K. a American Water Works Association (eds) (2011) *Water quality & treatment: a handbook on drinking water*. 6th ed. New York: McGraw-Hill. Dostupné z: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071630115>

FRIMMEL, F.H. (1998) 'Impact of light on the properties of aquatic natural organic matter', *Environment International [online]*, 24(5–6), pp. 559–571. [17.1.2023] Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(98\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(98)00033-6)

GAGNON, G.A. *et al.*, (1997), Carboxylic acids: formation and removal in full-scale plants. *Journal - American Water Works Association [online]*, 89: 88-97. [15.4.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1997.tb08279.x>

GRIFFINI, O. *et al.* (1999) 'Formation and Removal of Biodegradable Ozonation By-Products during Ozonation-Biofiltration Treatment: Pilot-Scale Evaluation', *Ozone: Science & Engineering [online]*, 21(1), pp. 79–98. [20.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/01919519908547261>

GRÜNWARD A, ŠTASTNÝ B., SLAVÍČKOVÁ K., SLAVÍČEK M. (2002) 'Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters', *Acta Polytechnica [online]*, 42(2), pp. 56–59. [10.5.2023] Dostupné z: <http://ctn.cvut.cz/ap/>.

Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first and second addenda. World Health Organization (WHO) *[online]*. Copyright © 2022 [23.04.2023]. Dostupné z: <https://www.who.int/publications/i/item/9789240045064>

von GUNTEN, U. (2003) 'Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation', *Water Research [online]*, 37(7), pp. 1443–1467. [20.1.2023] Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00457-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00457-8)

GUO, Z.-B. *et al.* (2016) 'Factors affecting THM, HAN and HNM formation during UV-chlor(am)ination of drinking water', *Chemical Engineering Journal [online]*, 306, pp. 1180–1188. [19.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.051>

HIJNEN, W.A.M., BEERENDONK, E.F. a MEDEMA, G.J. (2006) 'Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review', *Water Research [online]*, 40(1), pp. 3–22. [19.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.030>

HOIGNÉ, J. (1998) 'Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes', in J. Hrubec (ed.) *Quality and Treatment of Drinking Water II [online]*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (The Handbook of Environmental Chemistry), pp. 83–141. [21.1.2023] Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-540-68089-5_5

HU, C.-Y. *et al.* (2021) 'Degradation kinetics of prometryn and formation of disinfection by-products during chlorination', *Chemosphere [online]*, 276, p. 130089. [18.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130089>

HUA, G. a RECKHOW, D.A. (2007) 'Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants', *Water Research[online]*, 41(8), pp. 1667–1678. [23.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.032>

CHAMBERS J.E. a CARR R. L., Inhibition Patterns of Brain Acetylcholinesterase and Hepatic and Plasma Aliesterases Following Exposures to Three Phosphorothionate Insecticides and Their Oxons in Rats, *Toxicological Sciences [online]*, Volume 21, Issue 1, July 1993, Pages 111–119, [21.4.2023], Dostupné z: <https://doi.org/10.1093/toxsci/21.1.111>

CHEN, J., LOEB, S. a KIM, J.-H. (2017) 'LED revolution: fundamentals and prospects for UV disinfection applications', *Environmental Science: Water Research & Technology [online]*, 3(2), pp. 188–202. [15.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C6EW00241B>

IVANCEV-TUMBAS, I. a DALMACIJA, B. (2001) 'Effects of coagulation processes on aldehydes formation in groundwater treated with common oxidative agents', *Water Research[online]*, 35(16), pp. 3950–3958. [23.1.2023] Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00111-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00111-7)

JANDA, V.: Amonné ionty-zdroj další možné kontaminace ve vodovodní síti. SOVAK 1, 1992 (4), 5–6.

JANDA, V., PECH, P. a PECHOVÁ, M. (2004) 'Disinfection of water and its undesirable by-products.', *Kvasný Průmysl[online]*, 50(11–12), pp. 335–340. [23.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.18832/kp2004022>

JIANG, H. a ADAMS, C. (2006) 'Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies', *Water Research [online]*, 40(8), pp. 1657–1667. [15.4.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.013>

JINNO, H. *et al.* (1997) 'Comparative cytotoxicity of the aqueous chlorination products of thiobencarb, a thiocarbamate herbicide, in cultured rat hepatocytes', *Toxicology in Vitro [online]*, 11(6), pp. 731–739. [20.2.2023] Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0887-2333\(97\)00033-7](https://doi.org/10.1016/S0887-2333(97)00033-7)

JUNCKER, Jean-Claude. Prováděcí nařízení komise (EU) 2019/1606. *Úřední věstník Evropské unie. [online]*. České vydání: Lucemburk, 30.9.2019, Ročník 62, 53-55 [08.05.2023]. ISSN 1977-0626. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2019:250:FULL&from=EN>

KAMEL, A. *et al.* (2009) 'Oxidation of selected organophosphate pesticides during chlorination of simulated drinking water', *Water Research [online]*, 43(2), pp. 522–534. [10.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.038>

KIMURA, S.Y. *et al.* (2013) 'Chloroacetonitrile and N,2-Dichloroacetamide Formation from the Reaction of Chloroacetaldehyde and Monochloramine in Water', *Environmental Science & Technology[online]*, 47(21), pp. 12382–12390. [23.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es4029638>

KLAASSEN, C. D., & Watkins III, J. B. (2017). Carbamate Toxicity. In *Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons* (9th ed.). McGraw-Hill Education [online]. [19.4.2023] Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK482183/>

KODAMA, S., YAMAMOTO, A. a MATSUNAGA, A. (1997) 'S-Oxygenation of Thiobencarb in Tap Water Processed by Chlorination', *Journal of Agricultural and Food Chemistry [online]*, 45(3), pp. 990–994. [3.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jf960552u>

KOUSBA, A.A. (2004) 'Comparison of Chlorpyrifos-Oxon and Paraoxon Acetylcholinesterase Inhibition Dynamics: Potential Role of a Peripheral Binding Site', *Toxicological Sciences [online]*, 80(2), pp. 239–248. [4.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfh163>

Krajská hygienická stanice Pardubického kraje. Krajská hygienická stanice Pardubického kraje [online]. Copyright © 2020 [22.4.2023]. Dostupné z: <https://www.khspsc.cz/>

KRAMER, M.D. *et al.* (1992) 'The Association of Waterborne Chloroform with Intrauterine Growth Retardation', *Epidemiology [online]*, 3(5), pp. 407–413. [28.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1097/00001648-199209000-00005>

KRASNER, S.W. *et al.* (2006) 'Occurrence of a New Generation of Disinfection Byproducts', *Environmental Science & Technology [online]*, 40(23), pp. 7175–7185. [25.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es060353j>

KUČERA, Tomáš a Tomáš FUKS. Možná rizika plynoucí z dezinfekce pitné vody: *TZB-info [online]*. Brno, 2012 [21.4.2023]. Dostupné z: <https://voda.tzbinform.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/8568-mozna-rizika-plynouci-z-dezinfekce-pitne-vody>

KUO, C. (1998) 'Improved application of ion chromatographic determination of carboxylic acids in ozonated drinking water', *Journal of Chromatography A [online]*, 804(1–2), pp. 265–272. [29.1.2023] Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00089-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00089-2)

LACORTE, S. *et al.* (1997) 'Identification of fenthion and temephos and their transformation products in water by high-performance liquid chromatography with diode array detection and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometric detection', *Journal of Chromatography A [online]*, 777(1), pp. 99–114. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00557-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00557-8)

LACORTE, S. a BARCELÓ, D. (1995) 'Determination of organophosphorus pesticides and their transformation products in river waters by automated on-line solid-phase extraction followed by thermospray liquid chromatography-mass spectrometry', *Journal of Chromatography A [online]*, 712(1), pp. 103–112. [30.1.2023] Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00425-M](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00425-M)

Le ROUX, J., NIHEMAITI, M. a CROUÉ, J.-P. (2016) 'The role of aromatic precursors in the formation of haloacetamides by chloramination of dissolved organic matter', *Water Research [online]*, 88, pp. 371–379. [30.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.036>

LI, W. *et al.* (2016) 'Impact of prechlorination on organophosphorus pesticides during drinking water treatment: Removal and transformation to toxic oxon byproducts', *Water Research [online]*, 105, pp. 1–10. [5.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.052>

LIU, W. *et al.* (2002) 'Comparison of disinfection byproduct (DBP) formation from different UV technologies at bench scale', *Water Supply [online]*, 2(5–6), pp. 515–521. [29.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.2166/ws.2002.0212>

LOCKRIDGE, O., VERDIER, L. a SCHOPFER, L.M. (2019) 'Half-life of chlorpyrifos oxon and other organophosphorus esters in aqueous solution', *Chemico-Biological Interactions [online]*, 311, p. 108788. [20.3.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2019.108788>

LYON, B.A., CORY, R.M. a WEINBERG, H.S. (2014) 'Changes in dissolved organic matter fluorescence and disinfection byproduct formation from UV and subsequent chlorination/chloramination', *Journal of Hazardous Materials [online]*, 264, pp. 411–419. [29.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.065>

MALDONADO, M.I. *et al.* (2006) 'Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor', *Journal of Hazardous Materials [online]*, 138(2), pp. 363–369. [15.4.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.058>

MATILAINEN, A. *et al.* (2011) 'An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment', *Chemosphere [online]*, 83(11), pp. 1431–1442. [29.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.018>

MATSUSHITA, T. *et al.* (2018) 'Removals of pesticides and pesticide transformation products during drinking water treatment processes and their impact on mutagen formation potential after chlorination', *Water Research [online]*, 138, pp. 67–76. [20.4.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.028>

MILES, C.J. (1991) 'Degradation of aldicarb, aldicarb sulfoxide, and aldicarb sulfone in chlorinated water', *Environmental Science & Technology [online]*, 25(10), pp. 1774–1779. [20.4.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es00022a015>

MILTNER, R.J. *et al.* (1989) 'Treatment of Seasonal Pesticides in Surface Waters', *Journal - American Water Works Association [online]*, 81(1), pp. 43–52. [20.1.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1989.tb03321.x>

MONNET-TSCHUDI, F. *et al.* (2000) 'Maturation-Dependent Effects of Chlorpyrifos and Parathion and Their Oxygen Analogs on Acetylcholinesterase and Neuronal and Glial Markers in Aggregating Brain Cell Cultures', *Toxicology and Applied Pharmacology [online]*, 165(3), pp. 175–183. [15.4.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1006/taap.2000.8934>

National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee. Drinking Water and Health: Volume 2. Washington (DC): *National Academies Press (US) [online]*; 1980. II, The Disinfection of Drinking Water. [29.1.2023] Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK234590/>

OHNO, K. *et al.* (2008) 'Effects of chlorine on organophosphorus pesticides adsorbed on activated carbon: Desorption and oxon formation', *Water Research [online]*, 42(6–7), pp. 1753–1759. [25.4.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.040>

PEHKONEN, S.O. a Zhang, Q. (2002) 'The Degradation of Organophosphorus Pesticides in Natural Waters: A Critical Review', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology [online]*, 32(1), pp. 17–72. [10.4.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/10643380290813444>

Pesticide Environmental Stewardship – Promoting Proper Pesticide Use and Handling. *What is a Pesticide? – Pesticide Environmental Stewardship*. [online]. [06.02.2023]. Dostupné z: <https://pesticidestewardship.org/national-pesticide-safety-education-month/what-is-a-pesticide/>

PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. [cit. 14.02.2023] ISBN 978-80-7080-928-0

PubChem. Bethesda (MD): Národní lékařská knihovna (USA), *Národní centrum pro biotechnologické informace [online]*; 2004-. PubChem Compound Summary pro CID 3039, Dichlorvos; [29. 4. 2023]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dichlorvos>

PubChem. Bethesda (MD): Národní lékařská knihovna (USA), *Národní centrum pro biotechnologické informace [online]*; 2004-. PubChem Compound Summary pro CID 5377791, Chlorfenvinfos; [29.4.2023]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chlorfenvinfos>

PubChem. Bethesda (MD): Národní lékařská knihovna (USA), *Národní centrum pro biotechnologické informace [online]*; 2004-. PubChem Compound Summary pro CID 9395, Paraoxon; [29. 4. 2023]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Paraoxon>

PubChem. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), *Národní centrum pro biotechnologické informace [online]*; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 991, Parathion; [29.4.2023]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Parathion>

PubChem. Bethesda (MD): Národní lékařská knihovna (USA), *Národní centrum pro biotechnologické informace [online]*; 2004-. PubChem Compound Summary pro CID 4929, Prometryn; [15. 3 2023]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Prometryn>

Public Water Systems: Disinfection byproducts and use of monochloramine. *US Environmental Protection Agency (EPA)*. [online]. Copyright © 2022 [cit. 23.04.2023]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/dwreginfo/public-water-systems-disinfection-byproducts-and-use-monochloramine>

RICHARDSON, J.R., CHAMBERS, H.W. a CHAMBERS, J.E. (2001) 'Analysis of the Additivity of in Vitro Inhibition of Cholinesterase by Mixtures of Chlorpyrifos-oxon and Azinphos-methyl-oxon', *Toxicology and Applied Pharmacology [online]*, 172(2), pp. 128–139. [20.4.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1006/taap.2001.9140>

RICHARDSON, S. (2003) 'Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water', *TrAC Trends in Analytical Chemistry [online]*, 22(10), pp. 666–684. [10.4.2023] Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01003-3](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01003-3)

RICHARDSON, S. *et al.* (2007) 'Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research', *Mutation Research/Reviews in Mutation Research [online]*, 636(1–3), pp. 178–242. [10.4.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.09.001>

RICHARDSON, S.D. *et al.* (1994) 'Multispectral Identification of Chlorine Dioxide Disinfection Byproducts in Drinking Water', *Environmental Science & Technology [online]*, 28(4), pp. 592–599. [10.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es00053a010>

RICHARDSON, S.D. *et al.* (1999) 'Identification of New Drinking Water Disinfection Byproducts Formed in the Presence of Bromide', *Environmental Science & Technology [online]*, 33(19), pp. 3378–3383. [10.3.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es9900297>

RICHARDSON, S.D. *et al.* (2003) 'Tribromopyrrole, Brominated Acids, and Other Disinfection Byproducts Produced by Disinfection of Drinking Water Rich in Bromide', *Environmental Science & Technology [online]*, 37(17), pp. 3782–3793. [10.3.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es030339w>

ROSITANO, J. *et al.* (2001) 'Ozonation of nom and algal toxins in four treated waters', *Water Research [online]*, 35(1), pp. 23–32. [5.2.2023] Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00252-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00252-9)

SONG, K., MOHSENI, M. a TAGHIPOUR, F. (2016) 'Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review', *Water Research [online]*, 94, pp. 341–349. [10.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.003>

SPARLING, D.W. a FELLERS, G. (2007) 'Comparative toxicity of chlorpyrifos, diazinon, malathion and their oxon derivatives to larval *Rana boylei*', *Environmental Pollution [online]*, 147(3), pp. 535–539. [20.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.10.036>

STAEHELIN, Johannes. a HOIGNE, Juerg. (1985) 'Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions', *Environmental Science & Technology [online]*, 19(12), pp. 1206–1213. [10.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es00142a012>

SUN, M. *et al.* (2022) 'Microbial elimination of carbamate pesticides: specific strains and promising enzymes', *Applied Microbiology and Biotechnology [online]*. [10.4.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00253-022-12141-4>

SUN, Z. *et al.* (2022) 'A review of the fluence determination methods for UV reactors: Ensuring the reliability of UV disinfection', *Chemosphere [online]*, 286, p. 131488. [5.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131488>

Surface and Groundwater – Pesticide Environmental Stewardship.– Promoting Proper Pesticide Use and Handling [online]. [6.2.2023]. Dostupné z: <https://pesticidestewardship.org/water/>

SWAN, S.H. *et al.* (1998) 'A Prospective Study of Spontaneous Abortion: Relation to Amount and Source of Drinking Water Consumed in Early Pregnancy'. *Epidemiology [online]*. 126-133. [10.2.2023] Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/9504279/>

TAHARA, M. *et al.* (2005) 'Use of cholinesterase activity as an indicator for the effects of combinations of organophosphorus pesticides in water from environmental sources', *Water Research [online]*, 39(20), pp. 5112–5118. [10.3.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.042>

TAHARA, M. *et al.* (2006) 'Analysis of Active Oxon Forms of Nine Organophosphorus Pesticides in Water Samples Using Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection', *Journal of Health Science [online]*, 52(3), pp. 313–319. [10.3.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1248/jhs.52.313>

TIAN, F. *et al.* (2013) 'Methiocarb degradation by free chlorine in water treatment: Kinetics and pathways', *Chemical Engineering Journal [online]*, 232, pp. 10–16. [9.3.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.050>

TIAN, F. *et al.* (2014) 'Kinetics and mechanism of dimethoate chlorination during drinking water treatment', *Chemosphere [online]*, 103, pp. 181–187. [11.3.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.061>

Toxicita – Bezpečnost potravin – Informační centrum bezpečnosti potravin, *Ministerstvo zemědělství [online]*. Copyright © 2009 [13.4.2023]. Dostupné z: <https://bezpecnostpotravin.cz/termin/toxicita/>

TRAUTMANN M. N., PORTER S. K., WAGENET J. R.. *Natural resources. [online]*. Cornell Cooperative Extension, 1989. Copyright © [cit. 19.02.2023]. Dostupné z: <https://ecommons.cornell.edu/bitstream/handle/1813/3930/Pesticides%20and%20Groundwater.pdf>

TSUDA, T. *et al.* (1997) 'Acute toxicity, accumulation and excretion of organophosphorous insecticides and their oxidation products in killifish', *Chemosphere [online]*, Volume 35(issue 5). Pages 939-949. [8.3.2023] Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00180-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00180-X)

VALE, J.A. a BRADBERRY, S.M. (2017) 'Organophosphate and Carbamate Insecticide', in J. Brent *et al.* (eds) *Critical Care Toxicology: Diagnosis and Management of the Critically Poisoned Patient [online]*. Cham: Springer International Publishing, pp. 1829–1853. [29.3.2023] Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-319-17900-1_52

VILLANUEVA, C.M. *et al.* (2006) 'Bladder Cancer and Exposure to Water Disinfection By-Products through Ingestion, Bathing, Showering, and Swimming in Pools', *American Journal of Epidemiology [online]*, 165(2), pp. 148–156. [1.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1093/aje/kwj364>

WALLER, K. *et al.* (2001) 'Influence of exposure assessment methods on risk estimates in an epidemiologic study of total trihalomethane exposure and spontaneous abortion', *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology [online]*, 11(6), pp. 522–531. [8.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/sj.jea.7500191>

WANG, T. *et al.* (2011) 'Comprehensive studies of aldicarb degradation in various oxidant systems using high performance liquid chromatography coupled with UV detection and quadrupole ion trap mass spectrometry', *International Journal of Environmental Analytical Chemistry [online]*, 91(1), pp. 97–111. [10.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/03067310902962551>

WATER Science School. Pesticides in Groundwater. In: *United State Government Survey's (USGS) [online]*. 18.7.2018. [14.02.2023] Dostupné z: <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/pesticides-groundwater#overview>

WESTERHOFF, P. *et al.* (1999) 'Ozone-induced changes in natural organic matter (nom) structure', *Ozone: Science & Engineering [online]*, 21(6), pp. 551–570. [7.2.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/01919512.1999.10382893>

WHITE, G.C. 1986. Handbook of Chlorination. Von Nostrand Reinhold Company, New York. 744 pp. ISBN: 0442292856

WOLFE, N. Lee. Organophosphate and organophosphorothionate esters: application of linear free energy relationships to estimate hydrolysis rate constants for use in environmental fate assessment. *Chemosphere [online]*, 1980, 9:571-579. [28.2.2023]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0045653580900752>

World Health Organization (WHO). Chemical safety: Pesticides. [online]. Copyright © 26.10.2020. [cit. 06.02.2023]. Dostupné z: <https://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/chemical-safety-pesticides>

World Health Organization (WHO). *Chemical fact sheets: Dimethoate. [online]*. Copyright © 18.05.2022. [cit. 08.03.2023]. Dostupné z: <https://www.who.int/publications/m/item/chemical-fact-sheets--dimethoate>

WU, J. a LAIRD, D.A. (2003) 'Abiotic transformation of chlorpyrifos to chlorpyrifos oxon in chlorinated water', *Environmental Toxicology and Chemistry [online]*, 22(2), pp. 261–264. [4.3.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/etc.5620220204>

Vyhláška č. 252/2004 Sb., vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody - znění od 27. 4. 2018. In: *Zákony pro lidi.cz [online]*. © AION CS 2010-2023 [cit. 22. 3. 2023]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-252#f6226212>

ZHANG, Q. a PEHKONEN, S.O. (1999) 'Oxidation of Diazinon by Aqueous Chlorine: Kinetics, Mechanisms, and Product Studies', *Journal of Agricultural and Food Chemistry [online]*, 47(4), pp. 1760–1766. [10.3.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jf981004e>

ZHANG, X. *et al.* (2013) 'Formation of disinfection by-products: Effect of temperature and kinetic modeling', *Chemosphere [online]*, 90(2), pp. 634–639. [19.3.2023] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.08.060>