Citace – Liška M., Soukupová K., Koželuh M., Tajč V.: Organické mikrokontaminanty v povrchových vodách pocházející z plošných a bodových zdrojů, nejen v povodích vodárenských zdrojů.
Sborník konference *Pitná voda 2014*, s. 57-70. W&ET Team, Č. Budějovice 2014. ISBN 978-80-905238-1-4

ORGANICKÉ MIKROKONTAMINANTY V POVRCHOVÝCH VODÁCH POCHÁZEJÍCÍ Z PLOŠNÝCH A BODOVÝCH ZDROJŮ, NEJEN V POVODÍCH VODÁRENSKÝCH ZDROJŮ

RNDr. Marek Liška,PhD., Ing. Kateřina Soukupová, Mgr. Milan Koželuh, Ing. Václav Tajč

Povodí Vltavy, státní podnik, Holečkova 8, 158 00 Praha 5, e-mail: marek.liska@pvl.cz

Úvodem

Výskyt cizorodých organických látek ve vodním prostředí představuje široký a závažný problém, který není omezen pouze na oblast vodního hospodářství, ale týká se dalších oblastí lidského života, zejména zemědělství, průmyslu, zdravotnictví, farmacie a v širším slova smyslu socio-ekonomických vazeb. V současné době již na naší planetě nelze oddělit tok vody od „toku chemie", tj. pro Zemi nepůvodních organických látek. Synteticky vyrobené organické látky jsou v současné době již integrální součástí „vodního cyklu", např. i v přírodních vysokohorských jezerech lze nalézt stopy polycyklických aromatických uhlovodíků a dalších látek. V těchto souvislostech snaha o tzv. trvale udržitelný rozvoj („trvale udržitelný stav") již není pouhou frází. Je třeba si uvědomit, že voda v civilizovaných krajinách není většinou originální surovinou, ale je už v širším slova smyslu recyklovanou látkou. Překotný vývoj a aplikace organických látek ve všech oblastech lidské činnosti generují trvale stoupající zátěž planety těmito látkami a s tím i související problémy. Bez nastavení striktních pravidel regulace výroby a užívání široké škály organických látek budou následné náklady na odstranění škod způsobené aplikací těchto látek vyšší než je ekonomický benefit z jejich používání. Právě zde je skutečné místo pro tzv. trvale udržitelný rozvoj. Je zřejmé, že zájem o řešení této problematiky globálně existuje, množství vydaných omezujících regulativ vydaných Evropskou komisí a jednotlivými členskými státy (na národní úrovní) tuto snahu dokládá. Velký problém však představuje nastavení podmínek v praxi, tj. zejména realizace opatření směřujících k omezení producentů a uživatelů v tomto příspěvku popisovaných látek.

Na tomto místě je vhodné připomenout několik stěžejních evropských a národních dokumentů vztahujících se k této problematice. Jedná se zejména o Rámcovou směrnici o vodní politice 2000/60/ES a Směrnici Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES. Oba dokumenty nyní prošly novelizací v podobě Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2013/39/ES, která aktualizuje přehled prioritních látek a jejich tzv. norem environmentální kvality (NEK). Česká legislativa se opírá především o vodní zákon č. 254/2001 Sb., ve znění pozdějších předpisů, vyhlášku o monitoringu č. 98/2011 Sb. a nařízení vlády č. 61/2003 Sb., ve znění pozdějších předpisů. Současně platné nařízení vlády 61/2003 Sb. zahrnuje všechny prioritní látky z původní Směrnice 2008/105/ES a dále uvádí hodnoty NEK pro další látky zařazené do kategorie tzv. specifických znečišťujících látek k hodnocení ekologického stavu.

V roce 2012 byl přijat strategický dokument „Plán na ochranu vodních zdrojů Evropy (Blueprint to Safeguard Europe´s Water Resources)" (dále jen Blueprint), jehož hlavním cílem je odstranění překážek bránících dosažení cílů vytyčených legislativou v oblasti vod, tedy především dosažení dobrého stavu evropských vodních zdrojů. Tento dokument je souborem politických doporučení v oblasti vodního hospodářství EU na následující období.

© W&ET Team, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc., České Budějovice 2014

Zásadním výstupem Blueprintu je, že legislativní rámec ve vztahu k vodní politice je dostačující, je však nezbytné zajistit důsledné provádění jednotlivých legislativních předpisů a zajistit integraci cílů z oblasti vod do dalších souvisejících sektorů - jedná se především o Společnou zemědělskou politiku, oblast obnovitelných zdrojů energie, dopravy atd.

Z hlediska zaměření tohoto příspěvku je důležitá zejména legislativa a dokumenty zaměřené na nakládání s pesticidními látkami, jedná se zejména o Směrnici Evropského parlamentu a Rady 2009/128/ES, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství za účelem dosažení udržitelného používání pesticidů, dále zákon č. 326/2004 Sb., o rostlinolékařské péči a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů (dále také jen „rostlinolékařský zákon"), vyhláška č.32/2012 Sb. o přípravcích a dalších prostředcích na ochranu rostlin, ve znění pozdějších předpisů a Národní akční plán ke snížení používání pesticidů v České republice.

Přehled vybraných mikrokontaminant ve vodním prostředí a jejich zdrojů

V současné době probíhá v povrchových vodách sledování specifických organických látek, které pocházejí jak z bodových, tak z plošných zdrojů znečištění a jsou výhradně antropogenního původu. Jde především o velkou skupinu pesticidních látek a jejich metabolických produktů - triaziny, chloracetanilidy, deriváty kyseliny močové (tzv. urony), pyrethroidy, glyphosat a další látky, které se používají zejména v zemědělství na ochranu rostlin. Velký význam z hlediska možného působení na lidské zdraví mají také polycyklické aromatické uhlovodíky, některé těkavé organické látky, chlorované fenoly a alkylfenoly (bisfenol A), polybromované diphenylethery, anktikoroziva (např.benzotriazol) a v neposlední řadě tzv. látky denní lidské spotřeby, tj. syntetické mošusové látky, léčiva, hormonální látky, popř. radiofarmaka. Určitý problém představují také polychlorované bifenyly (PCB) a organochlorové pesticidy (např. DDT a jeho metabolity), které se dnes již ve vodě téměř nevyskytují, avšak jsou nalézány v měřitelných koncentracích v sedimentech nebo biotě.

Z hlediska transportu do vodního prostředí můžeme organické látky rozdělit zhruba na dvě skupiny: první skupinou jsou látky přicházející do vodního prostředí z plošných zdrojů (zpravidla důsledek zemědělského hospodaření). Jedná se především o přípravky na ochranu rostlin, popřípadě jejich metabolity. Většina těchto látek velmi dobře proniká půdním profilem do podzemních a povrchových vod, kinetika jejich vyplavování do toků je závislá na způsobu aplikace a na srážkovém režimu.

Druhou velmi významnou skupinou jsou tzv. produkty lidské spotřeby. Patří sem zejména léčiva, hormony, mošusové látky a komplexotvorné látky. Zpravidla jsou produkovány v místě lidských sídel, tj. do toků přicházejí kanalizací, většinou přes ČOV. Přirozeným způsobem se téměř neodbourávají a v ČOV se odstraňují jen velmi obtížně. Dále existuje řada látek, které se do vod dostávají jak z bodových zdrojů (městských aglomerací, průmyslu) tak i plošným smyvem, např. polycyklické aromatické uhlovodíky, polybromované difenyletery, ftaláty a další. Řada těchto látek zůstává ve vodě i po její úpravě na vodu pitnou, neboť na jejich odstranění zpravidla nestačí běžná vodárenská technologie. Ke snížení jejich koncentrace ve vodě je nutné využít speciálních technologií, např. sorpce na aktivní uhlí nebo ozonizace.

Stanovení většiny výše uvedených skupin organických látek ve vodě, biotě a v sedimentu vyžaduje použití speciálních analytických technologií, např. plynové nebo kapalinové chromatografie. Za nejcitlivější a nejselektivnější je v současnosti považována kapalinová a plynová chromatografie ve spojení s násobnou hmotnostní detekcí, metoda LC-MS/MS nebo GC-MS/MS. Většina výše uvedených látek je v povrchových vodách a pevných

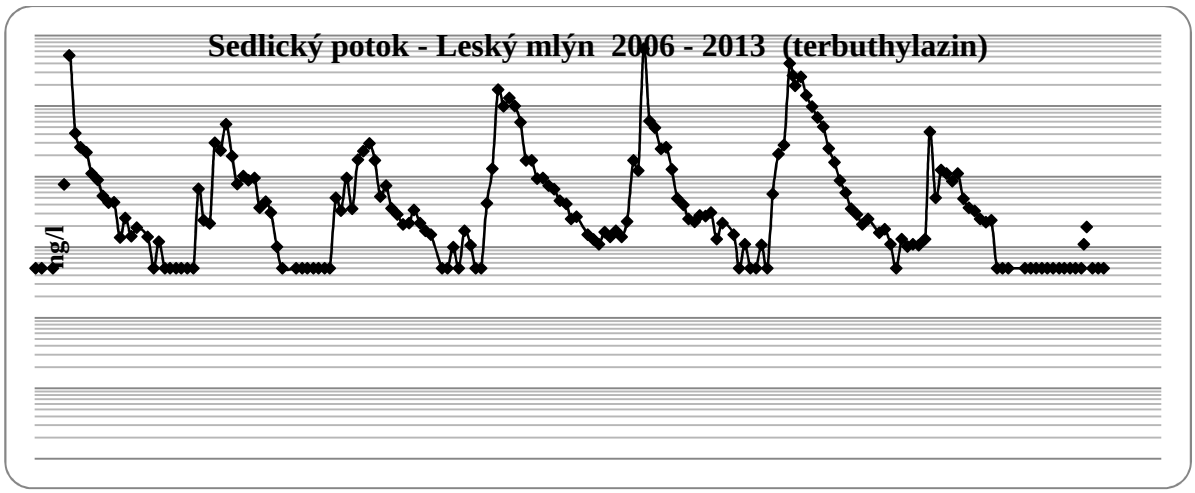
© W&ET Team, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc., České Budějovice 2014

matricích sledována v rámci realizace Programu monitoringu povrchových vod státního podniku Povodí Vltavy. Vodohospodářské laboratoře státního podniku Povodí Vltavy jsou vybaveny potřebnou instrumentací a veškerá prováděná organická stanovení jsou akreditována ČIA.

Pro vyhodnocení vlivu pesticidů, jejich látkové bilance a vyhodnocení funkce ekosystému jsou důležité výsledky z monitoringu povrchových vod, tj. koncentrace a látkové množství ve vodě, ale i informace o aplikovaných množstvích látek, resp. spotřebách a způsobu jejich aplikace. Zde existuje poměrně značný problém spočívající v nedostatku informací o vstupech, tj. o aplikovaných množstvích ve vztahu k určitým územním celkům, resp. uceleným hydrologickým povodím nebo jednotlivým zemědělským subjektům.

Pesticidní látky pocházející z plošných zdrojů

Dusíkaté pesticidy se v povrchových vodách sledují v laboratořích státního podniku Povodí Vltavy již od roku 2005. V posledních letech přibylo sledování i jejich nejvýznamnějších metabolitů. Dále jsou sledovány uronové pesticidy, fenoxyalkanové kyseliny, glyfosát jako účinná látka prostředků používaných k likvidaci plevelů (např. Roundup), atd. Pesticidy představují skupinu látek, která se do povrchových vod dostává většinou z plošných zdrojů znečištění. Nejvíce se používají jako selektivní herbicidy v zemědělství, zejména při pěstování plodin s kombinovaným využitím nebo k ošetřování povrchů infrastruktur (parkoviště, železniční koridory atd.). Z hlediska vlivu uvedených látek na vodní toky je důležitá doba a způsob jejich aplikace. V zemědělství se obvykle aplikují ve dvou obdobích, tj. na jaře a na podzim. Výskyt těchto látek v povrchových vodách je závislý na srážkovém režimu a hydrologických podmínkách daného roku. V suchých letech se z půdy vyplavují delší dobu v nižších koncentracích, v období intenzivních srážek je situace obrácená. Obr.1 ilustruje vývoj koncentrace terbuthylazinu (používá se k likvidaci plevelů v kukuřici) v toku v intenzivně zemědělsky obhospodařovaném povodí v různě vodných letech (2007, 2008 - suché roky, 2006, 2010 vodné roky, 2009, 2011 průměrně vodné roky). V letech 2012-2013 došlo k výraznému snížení koncentrace terbuthylazinu ve vodě. Je to pravděpodobně důsledkem přerušení aplikace uvedené látky na polích v povodí, zřejmě v důsledku změny osevních postupů nebo obměny užívaných pesticidních přípravků.



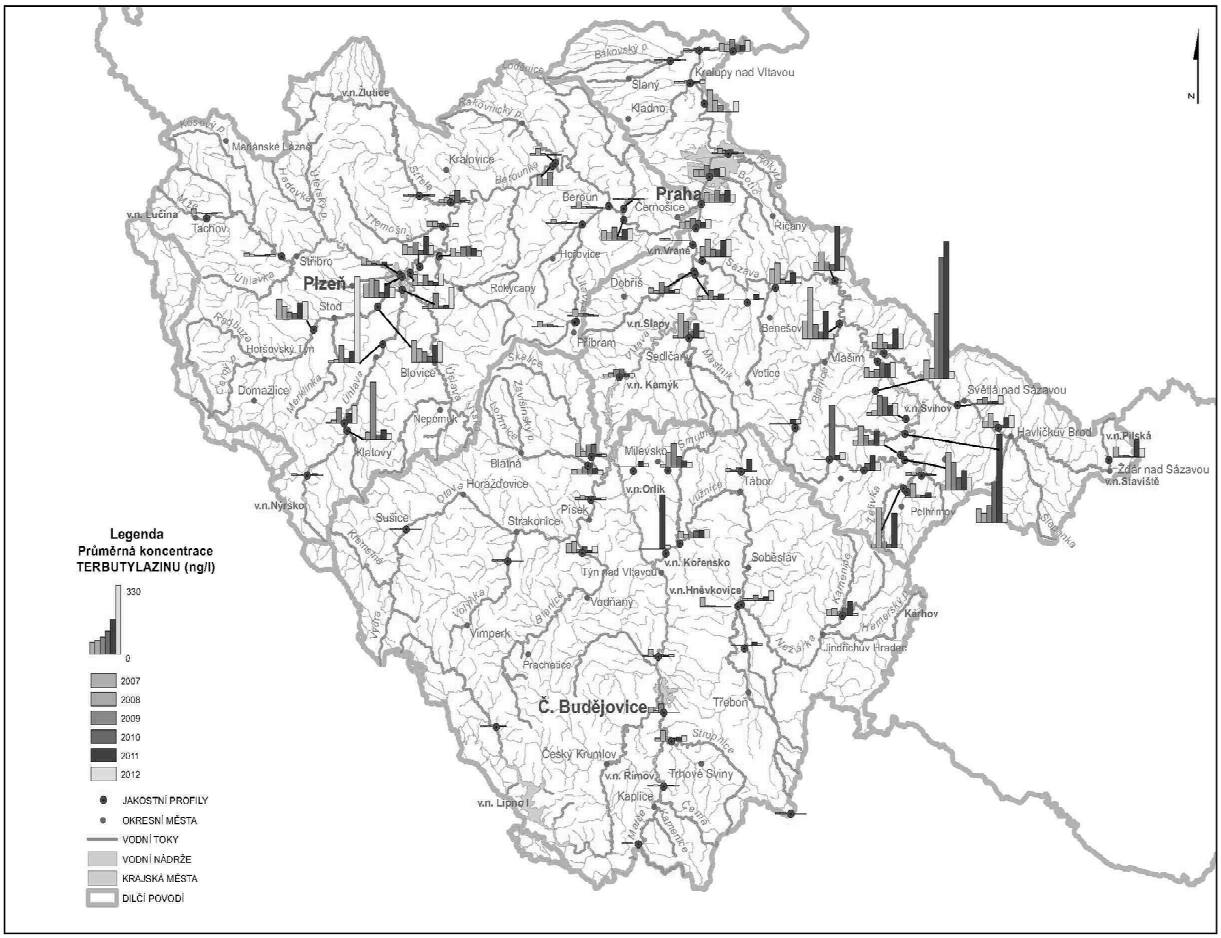
Obr.1. Příklad vývoje koncentrací terbuthylazinu v povodí s intenzivním pěstováním technických plodin (Sedlický potok – povodí Želivky)

V povrchových vodách se v současné době ve významných koncentracích nacházejí a s vysokou frekvencí vyskytují zejména tyto dusíkaté pesticidy a jejich metabolity (terbuthylazin, acetochlor, metolachlor a metazachlor), uronové pesticidy (linuron, diuron,

© W&ET Team, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc., České Budějovice 2014

chlortoluron, isoproturon) a některé repelentní látky např. DEET. Z hlediska indikace výskytu pesticidních látek věnují laboratoře státního podniku Povodí Vltavy největší pozornost povodí Želivky, Úhlavy a Klíčavy. Ilustrativní pohled na rozdíly v kontaminaci jednotlivých oblastech povodí Vltavy poskytuje, na příkladu nejčastěji používané pesticidní látky terbuthylazin, koncentrační mapa Obr.2.

Monitoring pesticidních látek v povodí VN Švihov probíhá již od roku 2005, od roku 2012 byl zahájen intenzivní screeningový monitoring pesticidních látek v povodí řeky Úhlavy. Od září 2012 je intenzivně sledováno také povodí vodárenské nádrže Klíčava, kde byl monitoring zacílen zejména na sledování důsledků vodohospodářské havárie, při které došlo ke kontaminaci přítoků i samotné VN Klíčava pesticidy, zejména atrazinem. Z technologického hlediska pro úpravu vody je velmi důležité, zda je zdrojem vody řeka nebo nádrž, rozdíly jsou patrné ze srovnání povodí řeky Želivky a povodí řeky Úhlavy. Oba „vodárenské" toky jsou zdrojem surové vody pro úpravu na vodu pitnou, avšak s významným rozdílem. V povodí Želivky je surová voda pro její úpravu na vodu pitnou odebírána z vodárenské nádrže Švihov, do které ústí řeka Želivka a další přítoky. Objem nádrže VN Švihov je cca 266 mil m^3, teoretická doba zdržení přibližně 430 dní, což má významný vliv na kvalitu vody z hlediska její stability. Z řeky Úhlavy je surová voda odebírána na úpravnu přímo z toku, kvalita odebírané vody je tak velmi proměnlivá.



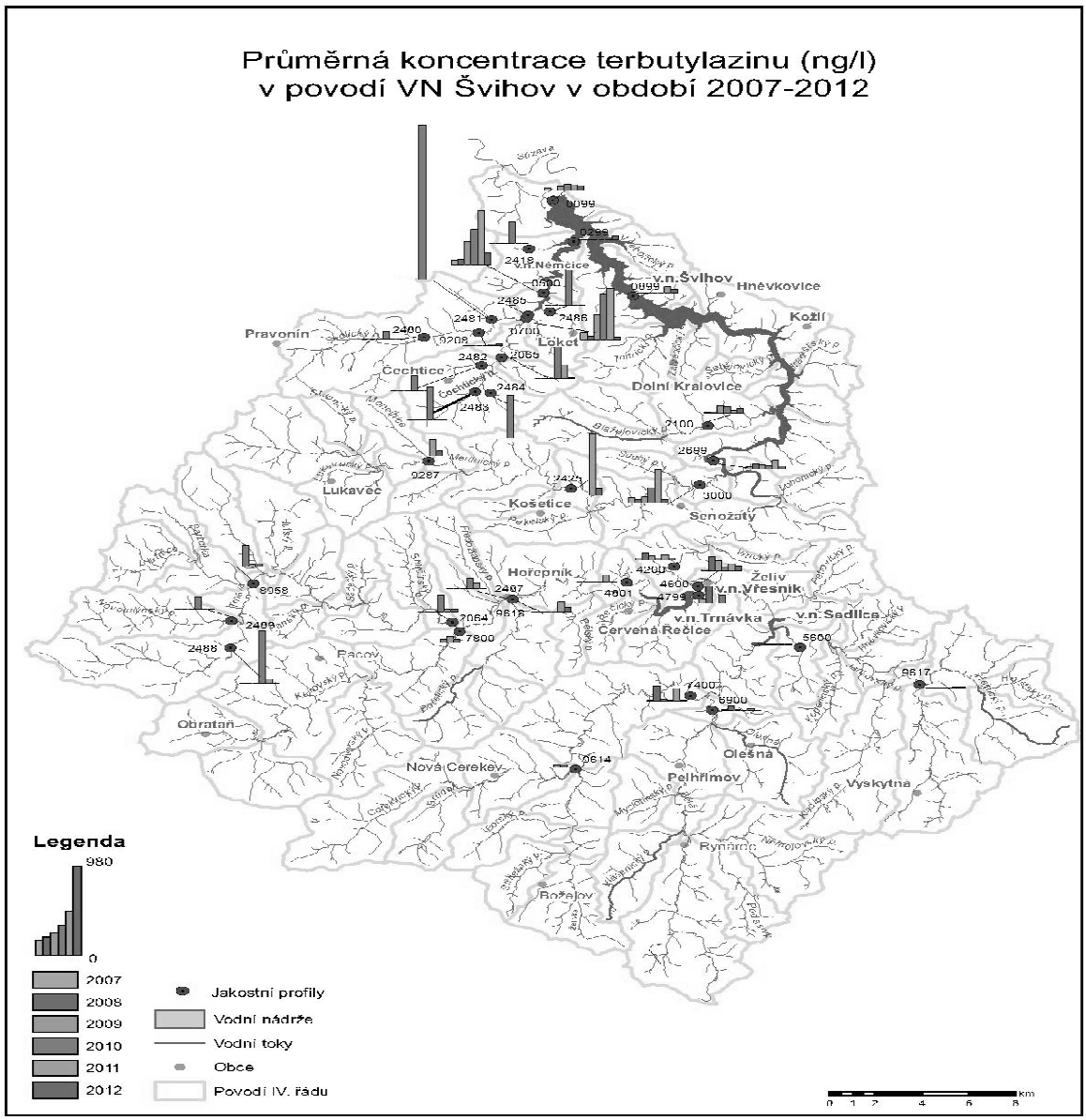
Obr. 2. Koncentrační mapa terbuthylazinu (roční průměry 2006-2012) - území povodí Vltavy

Povodí VN Švihov

Vodárenská nádrž Švihov na Želivce je situována v intenzivně zemědělsky obhospodařované krajině, plocha povodí VN Švihov je 1178 km^2. Podíl zemědělsky

© W&ET Team, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc., České Budějovice 2014

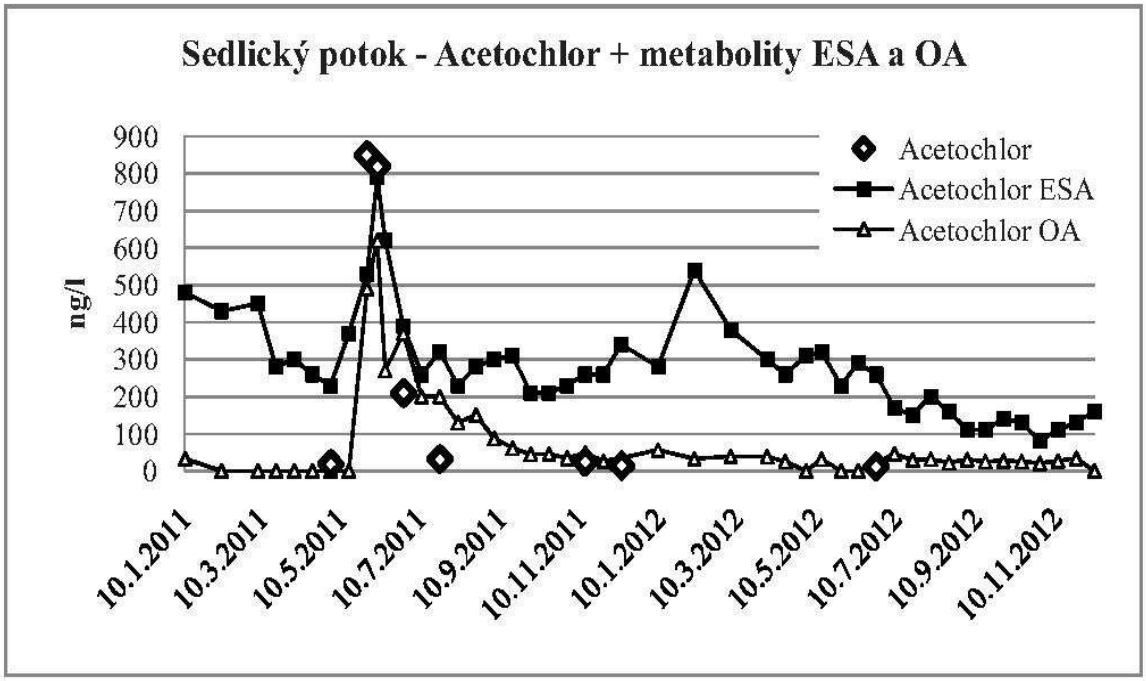
obhospodařovaných ploch v povodích jednotlivých přítoků se pohybuje v rozmezí 50 – 80%. Na velké rozloze se pěstují plodiny s kombinovaným využitím, resp. širokořádkové plodiny, zejména kukuřice, řepka a brambory, přičemž se ve velkém měřítku používají prostředky na ochranu rostlin. Za nejvíce kontaminované toky lze označit řeku Trnavu, Martinický potok a Sedlický potok, který ústí nedaleko hráze nádrže, viz koncentrační mapa Obr 3. Z hlediska vývoje koncentrací pesticidních látek má VN Švihov v systému „nádrž-povodí" tlumící a vyrovnávací funkci, což je dáno dlouhou dobou zdržení cca 430 dní a rozdílnou kvalitou vody v přítocích, která se v nádrži mísí. Ve vzdutí nádrže, v prostoru před hrází, jsou koncentrace pesticidních látek o několik řádů nižší oproti maximálním hodnotám na výše jmenovaných přítocích a nijak výrazně neoscilují. Na příkladu terbuthylazinu je zřejmé, že koncentrace celý rok kolísá v rozpětí cca 30 – 100 ng/l, obdobně je tomu i u metabolizovaných forem pesticidů, avšak jejich koncentrace jsou vyšší. Tento stav je poměrně výhodný pro technologii úpravny vody, protože odebírá surovou vodu s relativně vyrovnanou kvalitou a technologická odezva nemusí být příliš rychlá.



Obr. 3. Koncentrační mapa terbuthylazinu v povodí VN Švihov – roční průměry 2007-2012

© W&ET Team, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc., České Budějovice 2014

Nejvyšší koncentrace pesticidních (rodičovských) látek se na přítocích VN Švihov vyskytují zejména v období jejich aplikace, tj. v pozdním jaru a na počátku léta, u některých látek pak ještě v podzimních měsících. Na jaře jsou zaznamenávány vysoké koncentrace terbuthylazinu, acetochloru, metazachloru, metolachloru a některých uronových pesticidů, např. linuronu. U forem kyselých derivátů pesticidů (formy ESA a OA u chloracetanilidů) je roční vývoj jejich koncentrací v tocích více vyrovnaný a nezávisí v takové míře na velikosti aplikované dávky v sezóně jako u rodičovských látek. Určitá závislost na srážkovém režimu a období aplikace je však zřetelná. Obr.4 znázorňuje roční vývoj koncentrace acetochloru a jeho metabolitů ESA a OA, jako příklad typického zástupce chloracetanilidových pesticidů.



Obr. 4. Vývoj koncentrace acetochloru a jeho metabolizovaných forem ESA a OA v povodí Sedlického potoka (levostranný přítok VN Švihov) v letech 2011 a 2012

Povodí řeky Úhlavy

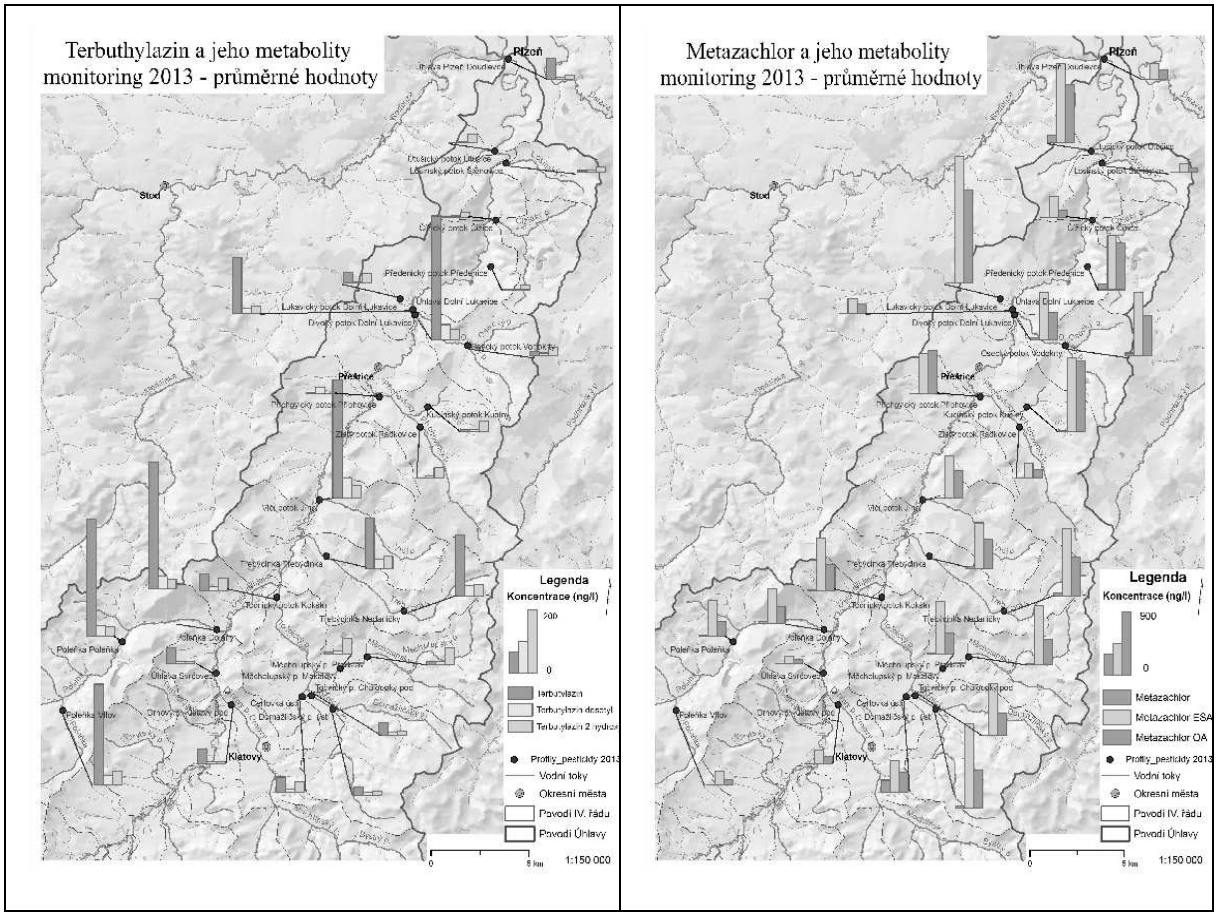
Vodohospodářské laboratoře státního podniku Povodí Vltavy ve spolupráci s Krajským úřadem Plzeňského kraje, Magistrátem města Plzně a Plzeňskou vodárnou začaly v roce 2012 provádět intenzivní screeningový monitoring pesticidních látek v povodí řeky Úhlavy s cílem vymezit pesticidy nejvíce zatížené přítoky v povodí Úhlavy. Plocha povodí Úhlavy je k místu odběru surové vody je cca 915 km^2, míra zornění se v úseku od VN Nýrsko po Plzeň pohybuje v rozmezí 20-60 %. Pozornost byla zaměřena jednak na sledování významných profilů v podélném profilu řeky Úhlavy od VN Nýrsko po odběrový profil surové vody v Plzni-Doudlevcích, ale také na detailní screening významných přítoků (Točnický potok, Třebýcinka, Poleňka, Příchovický potok, Divoký potok, Losinský potok a Drnový potok). Po vyhodnocení výsledků roku 2012 byl v roce 2013 tento monitoring rozšířen do horních oblastí jednotlivých přítoků a o některé další drobné levostranné přítoky Úhlavy. Mezi nejčastěji nalézané pesticidní látky v povodí Úhlavy patří terbutylazin, acetochlor, metolachlor, metazachlor, dimetachlor, atrazin, dále metabolity alachloru, acetochloru, metazacholoru, metalochloru (formy OA a ESA) a některé další látky např. repelent DEET nebo tebuconazol. Průměrné hodnoty vybraných koncentrací terbuthylazinu a jeho metabolitů a metazachloru a jeho metabolitů ilustruje Obr.5. Za

© W&ET Team, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc., České Budějovice 2014

nejvýznamnější zdroje pesticidních látek v povodí Úhlavy lze označit povodí Třebýcinky, Poleňky, Točnického a Losinského potoka. Lze konstatovat, že kvalita surové vody, odebírané plzeňskou vodárnou k úpravě na vodu pitnou je významným způsobem dotčena zemědělským hospodařením v povodí Úhlavy. U některých pesticidních látek jsou v profilu Úhlava-Plzeň Doudlevce překračovány legislativní limity vyhlášky č. 428/2001 Sb., ve znění pozdějších předpisů, příloha č. 13 (Požadavky na jakost surové vody).

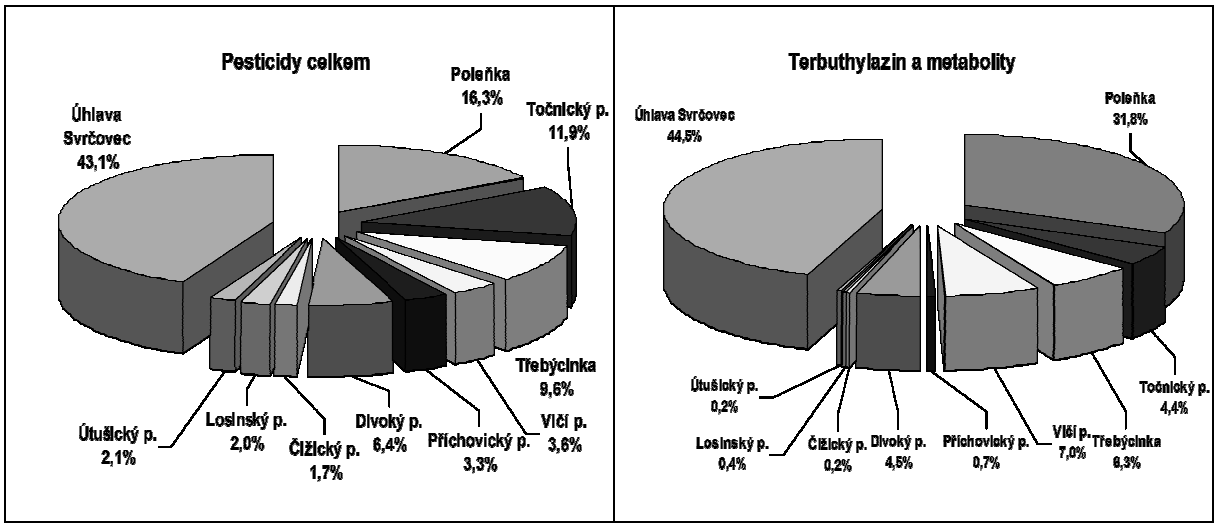
Součástí monitoringu v roce 2013 byl také pokus o odhad látkového odnosu pesticidních látek z jednotlivých mikropovodí přítoků Úhlavy. Pro výpočet látkové bilance je nutné měřit okamžité průtoky v době odběru vzorku. Na drobných přítocích byla tato měření prováděna operativně dvojdimenzionálním ultrazvukovým průtokoměrem Flowtracker, na hlavním toku Úhlavy bylo využito dat ze stacionárních limnigrafických stanic. Ze získaných hodnot průtoků a naměřených koncentrací byl vypočten látkový odnos jednotlivých pesticidních látek a poměr jakým se podílí jednotlivé přítoky Úhlavy na celkové dotaci toku pesticidními látkami Obr.6. Současně bylo pro vybrané pesticidní látky vyhodnoceno jak jejich celkový látkový odnos ovlivňuje intenzita srážek, Obr.7 (příklad - říčka Třebýcinka).

Z hodnocení vyplývá, že pro výpočet bilance je rozhodující hodnota okamžitého průtoku, která vykazuje během období mnohem větší variabilitu, než samotná koncentrace pesticidních látek. Kvalita odhadu látkového odnosu za dané období je významně závislá na množství naměřených dat a především na identifikaci a evidenci významných hydrologických událostí, které vybočují z dlouhodobých průměrů (povodně, dlouhotrvající sucha nebo hlášené aplikace herbicidů v zemědělství).

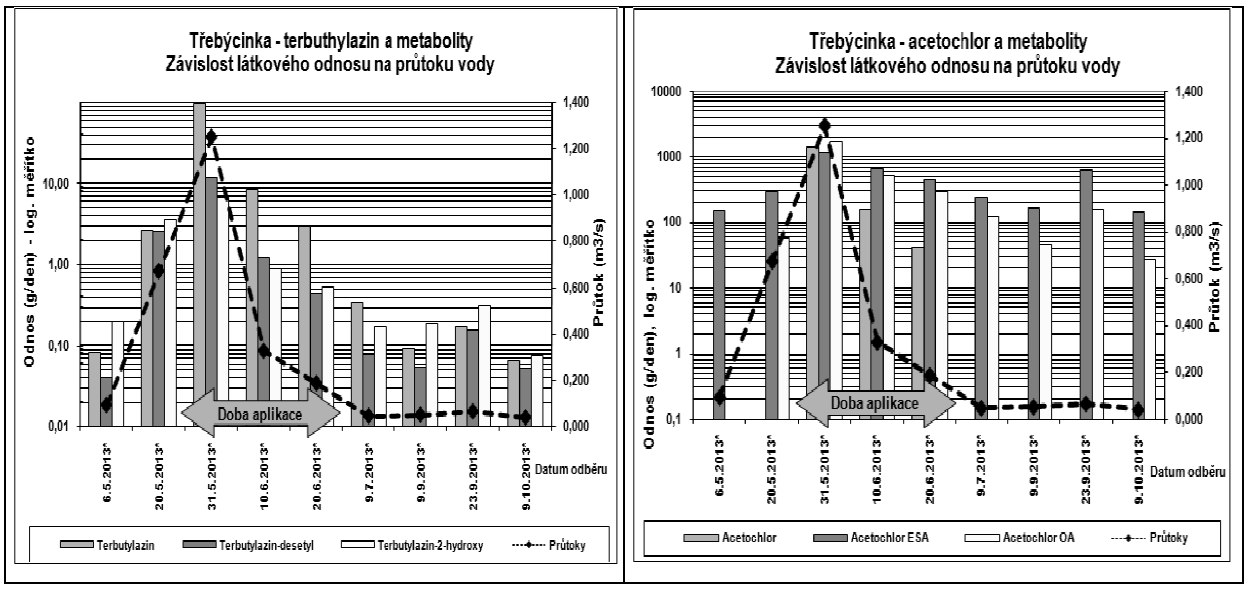


Obr. 5. Průměrné koncentrace terbuthylazinu a jeho metabolitů a metazachloru a jeho metabolitů v roce 2013

© W&ET Team, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc., České Budějovice 2014



Obr. 6. Dílčí příspěvky přítoků na bilanci látkového odnosu celkového množství pesticidních látek (vlevo) a terbuthylazinu a jeho metabolitů (vpravo) v povodí Úhlavy v období od května do října 2013



Obr. 7. Vliv hydrologického režimu v roce 2013 v povodí Třebýcinky na odnos terbuthylazinu a acetochloru a jejich metabolitů z povodí

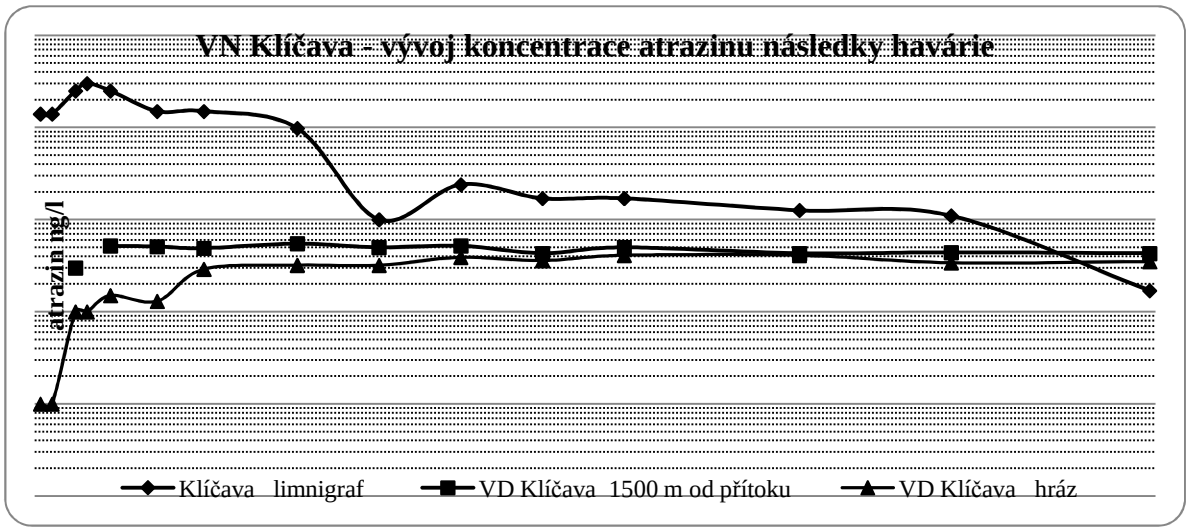
Povodí VN Klíčava

VN Klíčava se nachází ve středních Čechách, leží na dvou nepříliš vodných přítocích-Klíčavě a Lánském potoce. Je využívána jako zdroj surové vody pro úpravu na vodu pitnou pro město Kladno a další obce. Celkově je povodí nádrže z velké části lesnaté, bez intenzivního zemědělského využití, pouze horní část povodí toku Klíčavy je využívána k zemědělské činnosti. V září 2012 byla nahlášena ekologická havárie na přítoku do Klíčavy, v lokalitě Jelení luh (vzdálenost od hráze nádrže cca 5,5 km), kde byly v lese v okolí toku nalezeny pytle s neznámou látkou. Laboratorní analýzy ukázaly, že se z velké části jednalo o účinnou látku atrazin, tj. o látku, jejíž používání bylo již od roku 2005 zakázáno. Většinu závadné látky se přivolané sanační firmě podařilo odstranit, látka byla ještě v obalech, pouze malá část byla smyta deštěm do půdy a do rybníka situovaného níže po směru toku. Monitoring této havárie ukázal, že i poměrně malé množství pesticidní látky postačuje ke kontaminaci velkého množství vody, což je dáno zejména velmi vysokou

© W&ET Team, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc., České Budějovice 2014

rozpustností pesticidů ve vodě. Z grafu (Obr. 8) je zřejmý vývoj koncentrací atrazinu na přítoku do VN Klíčava a postupný vzestup koncentrace atrazinu v celé nádrži. Maximální hodnoty na přítoku do nádrže se v době havárie pohybovaly okolo hodnoty 3 000 ng/l, na počátku vzdutí se maximální koncentrace naředila na cca 55 ng/l, na profilu hráz se pak dlouhodobá koncentrace atrazinu ustálila v rozmezí hodnot cca 5 – 40 ng/l. Díky včasnému zásahu se podařilo výrazně snížit důsledky havárie a ohrožení vlastní nádrže tak bylo minimální. V oblasti hráze nebylo dosaženo ani poloviny limitu vyhlášky č. 428/2001 Sb. pro jednu pesticidní látku (100 ng/l).

Povodí nádrže Klíčava byla věnována intenzivní pozornost i po odeznění důsledků havárie. Oba hlavní přítoky poskytují vzácný pohled na rozdílnou kvalitu vody v rámci jednoho nevelkého povodí. Pravostranný přítok Klíčava obsahuje rezidua pesticidních látek, zejména dusíkatých pesticidů a jejich metabolitů, obdobně jako v povodí Úhlavy, avšak v nižších koncentracích. Lánský potok (levostranný přítok VN Klíčava) přitéká z lesního povodí a jeho voda neobsahuje pesticidní látky používané pro pěstování kukuřice a řepky. V červenci 2013 byly však jednorázově naměřeny překvapivě vysoké koncentrace repelentní látky DEET (1200 ng/l).



Obr. 8. Vývoj koncentrace atrazinu na přítoku do VN Klíčava cca 1500 m od počátku vzdutí a v oblasti hráze, v období po havarijním stavu

Možná opatření vedoucí ke snížení koncentrace pesticidů ve vodárenských zdrojích

Dosáhnout snížení koncentrací pesticidních látek v pitné vodě lze teoreticky více způsoby, resp. jejich kombinací. Zdánlivě nejsnazší cestou je snížení aplikačních dávek, resp. výrazný útlum používání těchto látek v povodích vodárenských zdrojů. Vzhledem k podmínkám zemědělské praxe je však toto opatření těžko realizovatelné… Další možností je přísná restriktivní politika pro používání pesticidních látek v ochranných pásmech a jejich případné rozšíření. Třetí cestou k odstranění pesticidů z pitné vody jsou technologická opatření na vlastní úpravně.

Pesticidní látky jsou většinou velmi dobře rozpustné ve vodě, některé se rychle rozkládají a vytváří metabolické formy, které snadno pronikají půdním profilem. Z uvedeného vyplývá, že úzce vymezená ochranná pásma okolo vodárenských nádrží, případně zóny diferencované ochrany podél toků, nezabrání vstupu pesticidních látek do toků, neboť pesticidy se do povrchových i podzemních vod dostávají povrchovým a podpovrchovým

© W&ET Team, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc., České Budějovice 2014

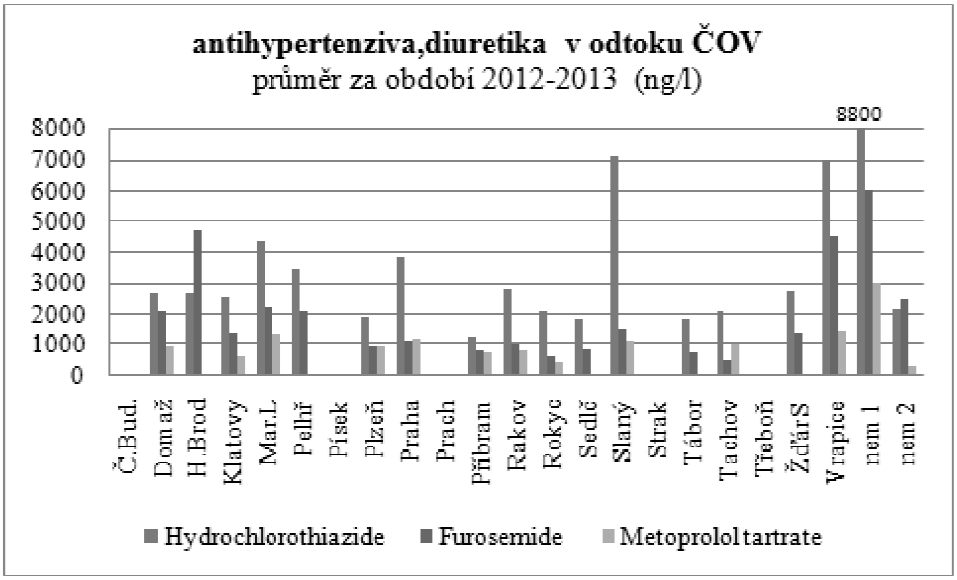
odtokem a to i z velkých vzdáleností. Jsou rozpuštěné ve vodě, nejsou navázané na částice, které by postupně mohly sedimentovat. Jedinou možností, jak zabránit kontaminaci vodárenských zdrojů pesticidními látkami, je velkoplošné omezení používání prostředků na ochranu rostlin v povodích drobných přítoků vodárensky využívaných toků. V tomto bodě je nutná účinná spolupráce správců toků, pracovníků Ústředního kontrolního a zkušebního ústavu zemědělského (ÚKZUS) a zemědělců hospodařících v povodích vodárenských zdrojů. Z výsledků monitoringu vyplývá, že na některých tocích v povodí Úhlavy i Želivky (Obr.1) došlo ke snížení koncentrací pesticidních látek, např. terbuthylazinu. Nevíme však, zda se jedná o snížení trvalé a co bylo jeho příčinou, tj. zda v daném povodí proběhlo nějaké restriktivní opatření nebo zda došlo ke změně osevních plánů nebo byl např. terbuthylazin nahrazen jiným pesticidem. Částečná cesta vedoucí k vysvětlení těchto jevů je pravděpodobně ve vyhodnocení satelitních snímků pořízených v jarním a časně letním období (identifikace osetých ploch).

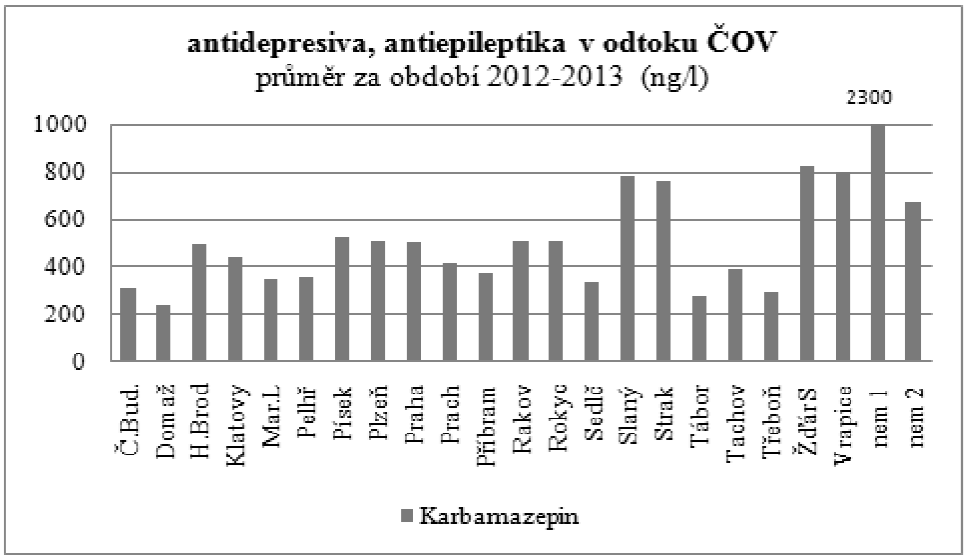
V této oblasti by měla existovat účinná spolupráce všech zúčastněných subjektů s cílem účelného nakládání s pesticidními látkami, vedoucí k minimalizaci jejich negativních důsledků v povrchových vodách. Lze očekávat, že i přes maximální snahu o snížení vstupů těchto látek do půdy, dojde jen k částečnému a pozvolnému poklesu koncentrací ve vodách. Rychle se sníží koncentrace rodičovských (účinných) látek, pomalu a „velmi neochotně" budou klesat koncentrace jejich metabolitů. Metabolizovaná forma tak reprezentuje prodloužení účinku pesticidní látky v půdě. Z tohoto důvodu by měla být ochranná opatření v kombinaci, tj. na opatření v povodí by měl navazovat technologický stupeň na příslušné úpravně vody, využitelný i v době anomálních stavů, např. povodní. V současné době se nejvíce používá dvou účinných technologií vedoucí ke snížení koncentrací reziduí organických látek v pitné vodě a to ozonizace a sorpce na granulovaném aktivním uhlí (tzv. GAU). Je zřejmé, že z hlediska ochrany koncového spotřebitele pitné vody je vhodnější užití sorpce na granulovaném aktivního uhlí, protože tato technologie skutečně rezidua pesticidních látek z vody odstraňuje.

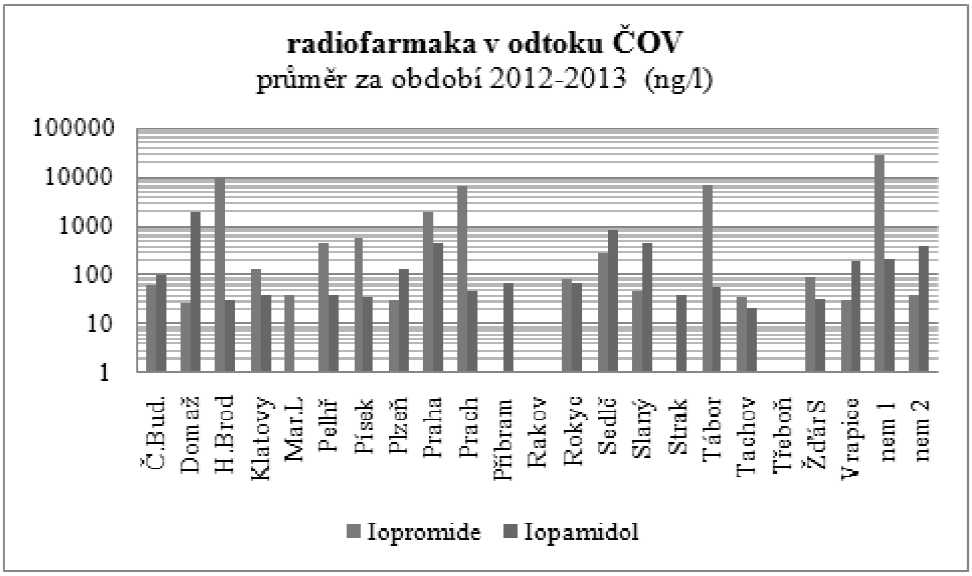
Léčiva a další látky pocházející z bodových zdrojů

Léčiva reprezentují širokou skupinu moderních kontaminantů povrchových vod, do toků se dostávají zejména z bodových zdrojů (tj. z lidských sídel, nemocnic a dalších zařízení). V povrchových vodách analyzují laboratoře státního podniku Povodí Vltavy širokou škálu farmak z různých funkčních skupin, např.: *antiflogistika, antirevmatika* (ibuprofen, diklofenac), *antiepileptika, psychofarmaka* (carbamazepine, cafeine), *rentgenkontrastní radiodiagnostické látky* (iopromide, iopamidol), *sulfonamidová chemoterapeutika* (sulfamethoxazol), *antibiotika* (erythromycin, peniciline G), *antihypertenziva, diuretika, betablokátory* (hydrochlorthiazid, metroprolol tartrate, furosemid). V rámci monitoringu jsou koncentrace uvedených látek sledovány na odtocích vybraných čistíren odpadních vod a na důležitých profilech povrchových vod. Pozitivní nálezy léčiv a syntetických hormonů v povrchových vodách jsou nutnou daní současné „vyspělé" společnosti. Většina technologických postupů na čistírnách odpadních vod tyto látky není schopna odstranit vůbec, nebo jen s malým čistícím efektem (Obr.9), přičemž technologie k jejich eliminaci jsou velmi nákladné. Obdobně jako pesticidní látky se i léčiva rozkládají na jednotlivé metabolity, které však zatím vodohospodářské laboratoře nestanovují. Z níže uvedených grafů (Obr.9) je patrný obsah léčiv v odpadních vodách produkovaných jednotlivými městskými ČOV. Současně jsou uvedeny výsledky analýzy z odpadních vod, které produkují ČOV některých léčebných ústavů. Maximální koncentrace některých účinných látek se ve „vyčištěné" odpadní vodě pohybují v jednotkách či desítkách ug/l.

© W&ET Team, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc., České Budějovice 2014







Obr. 9. Koncentrace vybraných léčiv v odpadních vodách na odtocích z vybraných městských ČOV a ČOV dvou léčebných zařízení (označeno nem1 a nem2)

© W&ET Team, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc., České Budějovice 2014

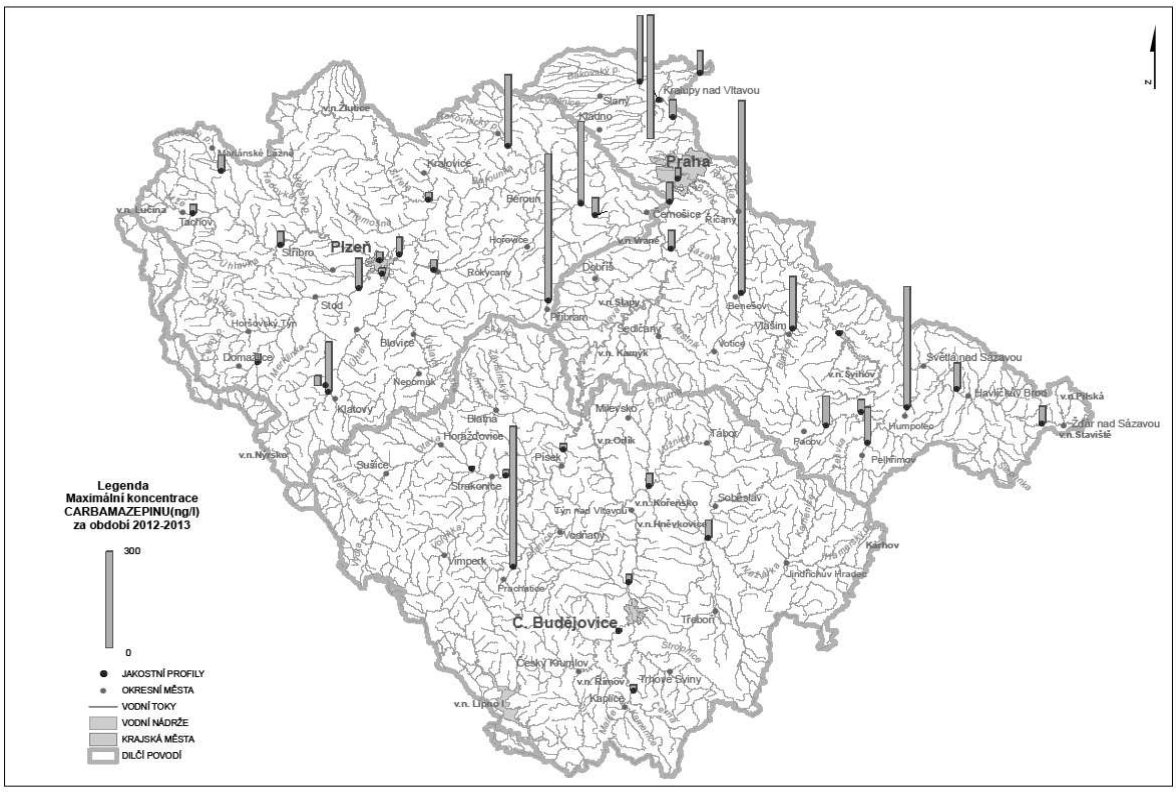
Obecně lze říci, že léčiva a jejich metabolity mají na vodní organismy negativní vliv. Ovlivněním činnosti žláz s vnitřní sekrecí mohou např. způsobit změnu poměru pohlaví v populacích vodních organismů (např. ryb), změny v chování, útlum v motorických reakcích. Pro vodní organismy představují farmaka výrazný vliv, zejména z pohledu dlouhodobé zátěže, z které ve vodním prostředí není úniku. Pro lidskou populaci se negativní důsledky mohou projevit tam, kde se takto kontaminovaná voda používá pro úpravu na vodu pitnou.

Výskyt reziduí farmak ve vodárenském zdroji a jeho přítocích je velmi dobrým markerem procesu „recyklace vody" v systému „uživatel – recipient". Vzhledem k širokému a nekontrolovanému používání farmak a velkému zájmu distributorů i uživatelů těchto a dalších podobných skupin látek se jedná o budoucí velkoplošný problém s rozsáhlými důsledky. Obecně lze říci, že velmi záleží na velikosti toku, do kterého jsou odpadní vody ze sídel zaústěny. Nejlépe asi problém vystihuje pracovní název: **„syndrom velkého města na malém toku"**. Vliv milionové pražské aglomerace na kvalitu vody ve Vltavě pod Prahou je vzhledem k velkému objemu protékající vody (cca 100-150 m^3/s) z tohoto pohledu menší, než např. vliv menších měst, které jsou odvodňovány drobnými toky s průměrným průtokem do $1m^3/s$. Situaci kontaminace povrchových vod léčivy v povodí Vltavy ilustruje např. mapa pro Carbamazepin (Obr.10). Pozitivním faktem je velmi rychlý proces odbourávání a ředění koncentrace farmak v povrchové vodě, kdy na podélném profilu toku je zřetelný velmi rychlý úbytek těchto látek. Obr.11 dobře ilustruje pokles jednotlivých typů farmak na podélném profilu toku Želivky. Profil Bělá – Poříčský dvůr reprezentuje koncentraci léčiv v povrchové vodě pod zaústěním přečištěných odpadních vod aglomerace města Pelhřimov. Profil Želivka Poříčí je situován cca 24 km níže po toku po naředění dalšími přítoky. Ve vlastní nádrži Švihov již tyto látky nejsou měřitelné. Z hlediska prognózy vývoje společnosti nelze předpokládat pokles spotřeby a tím i koncentrace léčiv v odpadních vodách. Z celospolečenského hlediska nelze léčiva a jejich rezidua ve vodě považovat za toxické látky. Proto asi nelze uvažovat o restriktivních opatřeních v jejich užívání. Nadějí pro snížení koncentrací léčiv v povrchových vodách jsou nové technologie čištění odpadních vod.

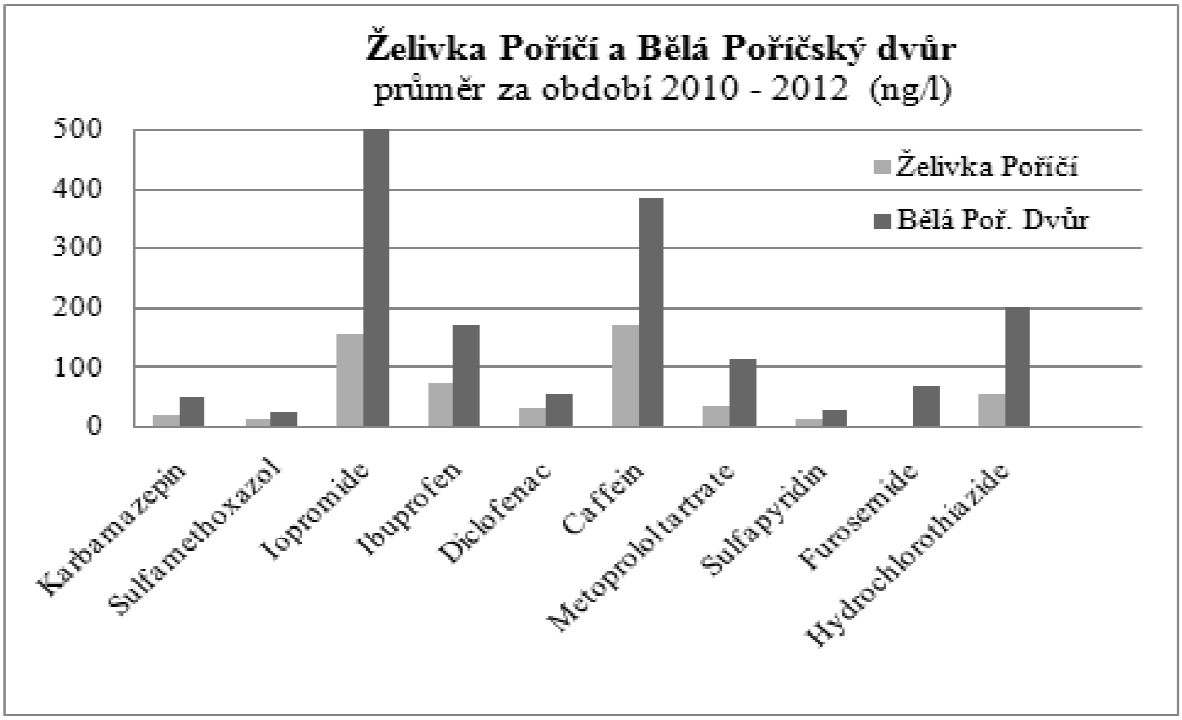
Další důležité skupiny "moderních" látek

Obdobně jako farmaka se chovají i další skupiny látek produkované lidskou denní spotřebou, např. mošusové látky, tj. syntetické vonné látky používané např. v pracích prostředcích a prostředcích osobní hygieny (nejčastěji je v povrchových vodách např. galaxolid). Dále plastifikátory, změkčující látky používané v plastových obalech a podlahových krytinách (ftaláty - DEHP), alkylfenoly (bisfenol A, nonylfenol) a polybromované diphenylethery (látky potlačující hoření přidávané např. do plastů, textilií a polystyrenu). Laboratoře státního podniku Povodí Vltavy neustále aktualizují rozsah sledovaných organických analytů vyskytujících se v povrchových vodách. Poslední nově stanovovanou látkou je benzotriazol a její metabolit benzotriazol methyl - jedná se o aktikorozivní látku, která se obdobně jako farmaka dostává do povrchových vod z bodových zdrojů znečištění.

© W&ET Team, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc., České Budějovice 2014



Obr. 10. Koncentrační mapa pro léčivou účinnou látku carbamazepin v povrchových vodách - území povodí Vltavy (maximální hodnoty za období 2012-2013)



Obr. 11. Koncentrace farmak na profilu Bělá Pořícský Dvůr a Želivka Pořící – pokles koncentrací na podélném profilu toku, vzdálenost obou profilů je cca 24 km (průměr za období 2010-2012)

© W&ET Team, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc., České Budějovice 2014

Závěry a diskuse

- Cílem příspěvku bylo, na příkladu výsledků z monitoringu povrchových vod v územní působnosti státního podniku Povodí Vltavy, poskytnout základní informaci o výskytu syntetických organických látek v povrchových vodách. Pro přehledné osvětlení problematiky byly zvoleny 2 typové skupiny látek. První skupinu reprezentují **pesticidní látky** pocházející především z plošných zdrojů, tj. zejména ze zemědělských povodí s produkcí plodin s kombinovaným využitím (kukuřice, řepka). Druhou skupinu představují **farmaka,** přicházející výhradně z bodových zdrojů (lidských sídel). Vzhledem k rozsáhlé šíři problematiky výskytu organických látek byly další sledované organické látky přítomné v povrchových vodách zmíněny pouze okrajově.
- Z výsledků monitoringu je patrné, že povrchové vody včetně vodárenských zdrojů jsou značně zatížené nepůvodními syntetickými látkami. V zemědělských povodích se jedná zejména o pesticidy obsažené v prostředcích používaných pro tzv. ochranu rostlin. Z porovnání množství pesticidních látek aplikovaných na povrch zemědělské půdy a bilančních výpočtů jejich látkového odnosu je zřejmé, že buď dochází k velkému záchytu v půdě a v rostlinách a/nebo k tvorbě dalších metabolitů, které nejsou dosud měřeny. Z dosavadních výsledků změřených a vyhodnocených látkových odnosů pesticidních látek tedy vyplývá, že se do toků dostává pouze několik % z aplikovaného množství účinných látek. Je však velmi pravděpodobné, že řada metabolických produktů pesticidů uniká naší pozornosti a výsledky odhadu látkového odnosu jsou tak značně podhodnoceny.
- Pro oblast používání pesticidních látek, monitoringu a hodnocení jejich obsahu v povrchových a pitných vodách byla vydána řada legislativních dokumentů na evropské i národní úrovní. Nakládání jednotlivých zemědělských subjektů s pesticidními látkami podléhá kontrolní činnosti k tomu pověřených orgánů. Výsledky kontrol zpravidla neprokazují výrazná pochybení jednotlivých hospodařících subjektů při nakládání s těmito látkami ve vztahu k pokynům uvedených v příbalových informacích k přípravkům na ochranu rostlin, k ustanovením, které uvádí výše uvedená legislativa a k omezením pro hospodaření v ochranných pásmech vodních zdrojů. **Nálezy pesticidních látek v povrchových vodách jsou však i přes realizaci výše uvedených opatření dlouhodobě zvýšené a to i v povodích vodárenských zdrojů**. Současná situace vyžaduje další legislativní a praktická řešení.
- Současná analytická technika dovoluje odhalit nejen nízké koncentrace jednotlivých organických látek, ale i látky dříve nestanovované. Patří mezi ně zejména široká skupina metabolitů pesticidních látek. Metabolity jsou měřeny velmi často ve vysokých koncentracích, které přesahují hodnoty legislativních limitů, např. vyhlášky č. 428/2001 Sb., ve znění pozdějších předpisů, příloha č. 13 - požadavky na jakost surové vody (limit pro jednu pesticidní látku 100 ng/l). Uvedená vyhláška a další související legislativa vznikala v době, kdy tyto látky ještě měřeny nebyly. **V současné době v ČR chybí legislativní předpis, který by zohlednil výše uvedené skutečnosti a zároveň by zahrnoval posouzení škodlivosti těchto nově zjišťovaných látek.**
- Pozornost je nutné věnovat rovněž kontaminaci povrchových vod humánními a veterinárními farmaky a dalšími látkami lidské denní spotřeby. Rostoucí spotřeba a rozšiřující se škála používaných farmaceutických produktů stále více zatěžuje ekosystémy našich povrchových vod a následně může mít vliv i na kvalitu pitné vody.

© W&ET Team, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc., České Budějovice 2014