

VÝSKYT PESTICIDŮ V ÚN KLÍČAVA A JEJICH ODSTRAŇOVÁNÍ NA ÚV KLÍČAVA

Ing. Tomáš Hloušek, Ph.D.

Středočeské vodárny, a.s., U Vodojemu 3085, 272 80 Kladno, tomas.hlousek@svas.cz

Úvod

Údolní nádrž Klíčava leží na stejnojmenném vodním toce v severní části CHKO Křivoklátsko. Vnitřní ochranné pásmo v podstatě kopíruje břehy vodní nádrže a vnější ochranné pásmo potom hranice Lánské obory. Tato obora je oplocena a veřejnosti není přístupná. Zbytek povodí nádrže je převážně v zalesněné krajině, pouze okolí obce Ruda a osady Amálie je zemědělsky využíváno. Historické dotování toku důlní vodou je již dlouhodobě mimo provoz. S ohledem na výše uvedené se výskyt pesticidů v surové vodě nikdy nepředpokládal a výsledky rozborů to pouze potvrzovaly.

Základní sledování

Od znovu obnovení provozu úpravní v roce 2005 se pesticidní látky (PL) vzhledem k výše uvedenému sledovaly sice v souladu s legislativou, ale v minimálním požadovaném rozsahu. V následující tabulce je uveden přehled výsledků z let 2010 – 2012. Každý rok byly provedeny 2 rozborů surové vody a 2 rozborů vyrobené vody.

Tabulka 1. Přehled koncentrací PL 2010 – 2012 (ng/l)

Rok	Maximum	Název PL	PL celkem (max)	PL celkem (prům)
2010	8	4,4´ - DDE	8	3
2011	48,6	metazachlor	80,6	37,2
2012	11,8	terbutylazin	11,8	3,2
Limit PV	100	jednotlivě	500	v sumě všech PL

Obdobné a nižší hodnoty byly měřeny i před rokem 2010, a pokud nebude bráno v potaz dále uvedené, pak v letech 2013 a 2014 byly všechny výsledky pod mezí stanovitelnosti jednotlivých PL (obvykle 10 – 20 ng/l). Potud tedy všechno v pořádku a pesticidy nejsou na Klíčavě problém.

Problém č. 1: Havarijní znečištění

Prvním okamžikem, kdy bylo nutné se na Klíčavě věnovat pesticidům, bylo havarijní znečištění jednoho z přítoků Klíčavy. To bylo zjištěno v neděli 23.9.2012 na „Prvním luhu“. Na cestě podél toku, břehovém svahu a přímo v toku byly nalezeny pytle s neznámými látkami v originálním i neoriginálním balení a sud s „vazelinou“. Díky rozhodnému jednání vedoucí oddělení vodního hospodářství vodoprávního úřadu Rakovník se podařilo znečištění omezit na minimum. Ještě v den havárie (neděle) byly všechny látky odstraněny, včetně částečného odtěžení kontaminované zeminy. Po výsledcích kontrolního odběru vody z toku byl jako hlavní polutant identifikován Atrazin. V nejhorších vzorcích se jeho koncentrace blížily **1mg/l!** Dané znečištění bylo způsobeno rozpouštěním Atrazinu ve vodním toku po dobu až 3 dnů kdy v místě havárie nikdo nebyl.

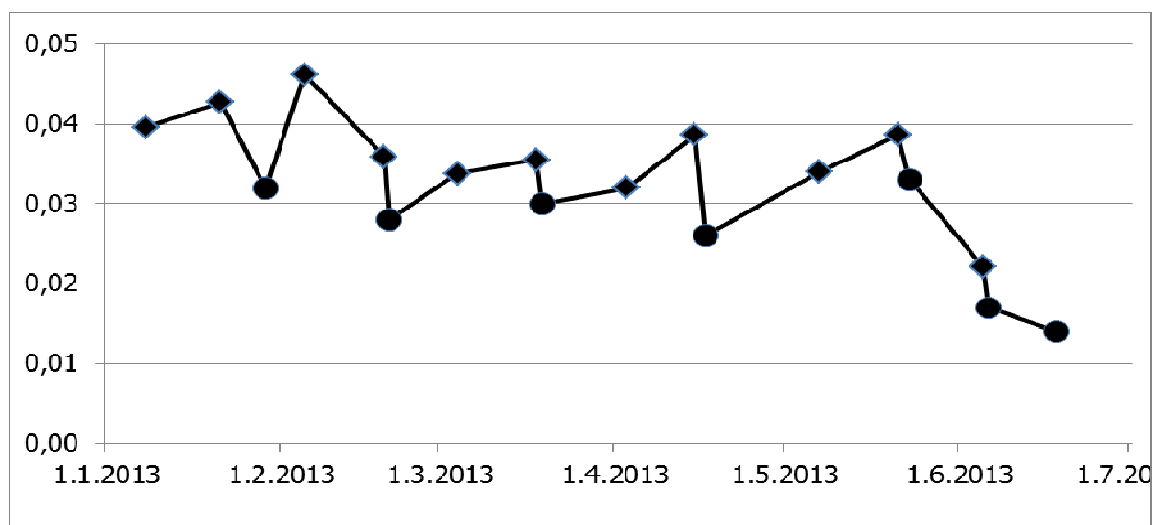
Opatření v terénu

Po prvotním úklidu pokračovalo řešení havárie, už pouze na byrokratickém poli. Přestože bylo havárií postiženo i území další ORP, odmítal zpočátku případ převzít Krajský úřad. Odborná firma navrhla i řešení úpravy vody ještě nad nátokem do nádrže. Byť jsme my jako Středočeské vodárny, tak příslušný podnik Povodí a ČIŽP doporučovali opatření

realizovat, bylo po několika jednáních nakonec rozhodnuto o nicnedělání v terénu. KÚ k tomuto řešení dospěl na základě ceny za opatření, odhadu koncentrací po naředění v nádrži a informaci o tom, že ÚV Klíčava je vybavena technologií pro odstranění Atrazinu ze surové vody. S ohledem na odstranění zdroje, množství vody v nádrži a předpokládané cirkulaci v nádrži (k té ovšem na Klíčavě nedochází vždy) se v místě odběru (u hráze) nepředpokládaly koncentrace nad hygienickým limitem pro pitnou vodu (PV). Přestože se kontaminovaná voda zpočátku nemíchala a dle své teploty si vybrala svůj horizont v nádrži, nakonec k rozmíchání došlo a koncentrace se udržely pod limitem pro PV, který je 100 ng/l.

Opatření na ÚV

Povodí Vltavy provádělo pravidelný monitoring situace na přítoku do nádrže i v nádrži. V okamžiku, kdy v odebírané vodě překročily koncentrace mez stanovitelnosti, bylo na ÚV zahájeno odstraňování Atrazinu. Na ÚV bylo při rekonstrukci připraveno zařízení pro dávkování práškového aktivního uhlí (PAU). Důvodem nebyly PL, ale historický výskyt sulfanu při významných záklesech hladiny v nádrži při vysokých odběrech v minulosti. Na základě konzultací s dodavatelem bylo vybráno regenerované PAU Pulsorb PWX HA. Během 4 prvních odběrů byla zjištěna optimální dávka. Jak bylo již uvedeno, ani v surové vodě nebyly překročeny limity PV. Z rozhodnutí vedení společnosti jsme PV upravovali tak, aby Atrazin byl pod mezí detekce. Dávka PAU byla relativně nízká: necelých 6 g/m³ (37,5 kg/d). Tato dávka byla udržována a v PV nebyl Atrazin stanoven. Vývoj koncentrací Atrazinu (v µg/l) v surové vodě je uveden v následujícím grafu. Tvar značek odlišuje dvě různé laboratoře.



Obr. 1. Pokles Atrazinu v surové vodě (v µg/l)

Přes určité kolísání, je v grafu vidět nárůst koncentrací, jejich pokles, následný nárůst při červnové povodni a následně díky výrazné obměně vody v nádrži jeho pokles pod mez detekce. V té době jsme však již věděli, že Atrazin není, a v podstatě ani nebyl hlavní problém.

Problém č. 2: Metabolity PL

V březnu 2013 Povodí Vltavy nechalo stanovit ve vodě z Klíčavy nejen Atrazin a další základní PL, ale všechno co jejich laboratoř umí. V květnu nám pak výsledky rozborů oznámilo. Tím nám vznikl opravdový problém.

V tabulce 2 je uveden přehled výsledků vybraných PL obdržných od Povodí Vltavy a první výsledek metabolitů PL ve vyrobené vodě.

Tabulka 2. Přehled koncentrací metabolitů PL – první výsledky (ng/l)

poznámka	PL / datum	surová - horní odběr				vyrobená
		19.3.2013	17.4.2013	23.5.2013	5.6.2013	5.6.2013
zakázán 2005	atrazin	30	26	33	17	0
zakázán 2012	acetochlor ESA	52	47,8	56,8	32,6	24,1
	acetochlor OA	30	30,8	32,8	21,6	0
používá se	alachlor ESA	48	50,8	66,6	37,9	20,1
	alachlor OA	0	0	0	0	0
používá se	metazachlor ESA	263	249	439	225	173
	metazachlor OA	124	74,3	149	116	108
používá se	DEET	0	75,1	23,4	0	0
	suma	547	554	801	450	325

Vzhledem k tomu, že na počátku června byly v surové vodě stále měřitelné koncentrace Atrazinu, dávkování PAU stále probíhalo. První výsledky ukázaly, že dávka postačující k eliminaci Atrazinu je pro eliminaci některých metabolitů nedostatečná. Prvním opatřením bylo navyšování dávky PAU, výsledky jsou v tabulce 3.

Tabulka 3. Přehled koncentrací metabolitů PL – zvyšování dávky (ng/l)

PL / datum	surová - spodní odběr				
	18.6.2013	8.7.2013	18.7.2013	6.8.2013	3.9.2013
atrazin	14	12	0	0	0
acetochlor ESA	32,2	33,5	45	33,4	41,4
acetochlor OA	0	0	0	0	0
alachlor ESA	54,6	41,0	52,7	41,7	38,1
alachlor OA	0	0	0	0	0
metazachlor ESA	341	282	314	236	249
metazachlor OA	109	125	87,7	76,9	69,3
DEET	23,1	38,9	30,4	539	248
suma	573,9	532,4	529,8	927	645,8
PL / datum	vyrobená				
	18.6.2013	8.7.2013	18.7.2013	6.8.2013	3.9.2013
atrazin	0	0	0	0	0
acetochlor ESA	0	0	0	0	20,6
acetochlor OA	0	0	0	0	0
alachlor ESA	23,9	0	0	0	27,3
alachlor OA	0	0	0	0	0
metazachlor ESA	177	140	136	177	180
metazachlor OA	69	67,8	46,8	86,5	70,9
DEET	0	0	33,4	735	229
suma	269,9	207,8	216,2	998,5	527,8
Dávka PAU (g/m ³)	11,5	15,5	19,3	19,3	11,5

Dávka PAU 20 g/m³ je za současného stavu nejvyšší možná za rozumných provozních podmínek. Protože ani tato dávka nevedla ke splnění cílů, bylo vyzkoušeno neregenerované PAU. S ohledem na jeho cenu jsme na první odhad dávky použili poměr cena/výkon. Tato dávka však nebyla dostatečná (odběr 3.9.). V dalších testech na konci září byla vyzkoušena maximální dávka neregenerovaného PAU. Surová voda byla

obdobná jako na počátku září, pouze odezněla vlna aplikace insekticidu DEET a jeho koncentrace v surové vodě klesly pod 30 ng/l. Koncentrace metazachloru ESA byla sice nejnižší měřená, ale stále vysoká 125 ng/l.

Provizorní řešení

Pro další odběr vzorků byla vyzkoušena varianta provozu 6 filtrů místo dosavadních 4, tím jsme o třetinu zvýšili dobu zdržení vody ve filtrech, dávka PAU byla 15,5 g/m³. Při tomto nastavení byl získán první výsledek zcela vyhovující legislativě. Pro další odběr jsme pokusně snížili dávku. Tento krok byl chybný, a proto jsme se vrátili k vyšší dávce (tabulka 4). Přehled nákladů odstraňování PL je v tabulce 5, v roce 2013 byly náklady na odstranění PL 0,76 Kč/m³.

Tabulka 4. Přehled koncentrací metabolitů PL – poslední výsledky (ng/l)

PL / datum	25.9.2013	29.10.2013	10.12.2013	12.2.2014	13.3.2014
atrazin			0	0	0
acetochlor ESA	0	0	0	0	0
acetochlor OA	0	0	0	0	0
alachlor ESA	0	25,7	0	25,3	0
alachlor OA	0	0	0	0	0
metazachlor ESA	71,8	153	75,6	131	104
metazachlor OA	0	77,3	31,9	57,9	40,9
suma	71,8	256	107,5	214,2	164,7
Dávka PAU (g/m ³)	15,5	11,5	15,5	15,5	15,5

Tabulka 5. Přehled nákladů spojených s odstraňováním PL

rok	PAU	rozbory	celkem
2012	43 750	6 328	53 882
2013	1 432 041	91 690	1 653 000
1Q 2014	350 534	12 800	376 176

Závěr

Zvýšením dávky PAU a úpravou doby zdržení se podařilo nastavit proces odstraňování PL tak aby bylo možno plnit hygienické limity pro pitnou vodu. Jak ukazují poslední vzorky, ani toto nastavení není zcela spolehlivé a pravděpodobně budeme nuceni ještě navýšit dávku PAU. Účinnost separace PL na regenerovaném PAU je srovnatelná s účinností nového PAU. Vzhledem k vysokým nákladům na PAU, které od počátku dávkování byly přes 2 miliony Kč, je nyní zpracována studie na instalaci GAU do nyní odstavené dvojice stavebně odlišných filtrů.

Otázky za závěrem

S ohledem na výše popsané lze předpokládat výskyt metabolitů PL v surové vodě i v minulosti před jejich stanovováním. První otázkou je, zda nastavení normy 100 ng/l pro každou PL není příliš přísné (americká EPA norma pro atrazin je 3 000 ng/l)? Je správné, aby norma pro zakázané PL byla stejná jako pro ty povolené (jsou zakázané s ohledem na vliv na lidský organismus, nebo z jiného důvodu)? Bylo by určitě užitečné zpracování hodnocení zdravotních rizik pro jednotlivé PL, zakázané i povolené. Je správné, aby bylo možno legálně používat látky, které mají řádově přísnější limity než má například rtuť a kadmium?