

Výskyt mikro-polutantů ve vodních zdrojích ČR

mikro = málo? 😊

Pesticidy

Farmaka

„Technologické přísady“

Marek Liška
Povodí Vltavy, státní podnik

ZDROJE ORGANICKÝCH LÁTEK

Referenční hodnota = 0

100% antropogenní původ

Příklady: 3 typy látek, 3 typy zdrojů

plošné i bodové zdroje
PAU, „Technologická aditiva“

plošné zdroje POLE
Pesticidy

bodové zdroje ČOV
Farmaka, hormony, MUSK



organické látky s častým výskytem povodích vodních zdrojů

- **Pesticidní látky:** zemědělství - pěstování plodin s kombinovaným využitím (kukuřice, řepka, brambory), bioplyn.stanice , technologická infrastruktura
- **Glyfosát** (Roundup): totalní herbicid, k desikaci („předsklizňovému dosoušení“) obilovin, bezorebné technologie (místo podmítky), likvidace plevelů, infrastruktura
- **Farmaka + antikoncepční hormony:** humánní a veterinární medicína
- **PAU** – látky vznikající při spalování fosilních paliv (topeniště doprava)
- **Bisfenol A:** „endocrine disruptor“, užití při výrobě polykarbonátových plastů, při výrobě papíru z recyklovaného papíru, **?, „VODOPRÁVNÍ ROHODNUTÍ“? – příklad skryté látky**
- **Benzotriazol:** (1-H-benzotriazol and 5-methyl-1-H-benzotriazol, LOQ: 20 ng/l), široké užití v inhibitech koroze, nemrznoucích kapalinách, hydraulických kapalinách atd...., vyšší
- **PFOS:** - **perfluorované sloučeniny** impregnační látky, součást hydraulických kapalin
- **DEET:** „insect repelent“, účinná látka používaná ve Vietnamské válce, místně vysoké koncentrace v povrchových vodách
- **MUSK:** **syntetické vůně** (Galaxolide + 5),
- **Komplexony EDTA** – aktivační přísady v pracích práscích
- **PBDE** - zpomalovače hoření

Jak a kde se tyto látky analyzují?
Povodí Vltavy – VHL Plzeň
www.pvl.cz



2 systémy: LC – MS/MS, 1 systém GC-MS/MS + další GC, LC
LC – MS/MS: pesticidy a metabolity (cca 200 látek)
farmaka a metabolity (cca 35 + 8 metabolitů)
MUSK látky, bezotriazol, PFOS



POVODÍ VLTAVY

Pesticidy často nalézané v tocích povodí Vltavy: *vody povrchové, podzemní a drenážní*

Přehled nejčastěji nalézaných pesticidních látek a jejich metabolitů

1. Dusíkaté pesticidy:

- terbutylazin a metabolity (ESA, OA)
- acetochlor a metabolity (ESA, OA)
- metolachlor a metabolity (ESA, OA)
- metazachlor a metabolity (ESA, OA)
- dimethachlor a metabolity (ESA, OA)
- metabolity alachloru a atrazinu (zbytkově)
- metamitron, metribuzin
- **isofaflutol, cyprosulfamid, thiencarbazon**
- mancozeb
- propiconazol
- tebuconazol
- hexazinon
- chloridazon a metabolity

2. Uronové pesticidy:

- **diuron**
- **isoproturon**
- **chlorotoluron**
- **linuron**
- **nicosulfuron**

3. Totální herbicidy:

- **glyfosát**
- **AMPA**

4. Insekticidy:

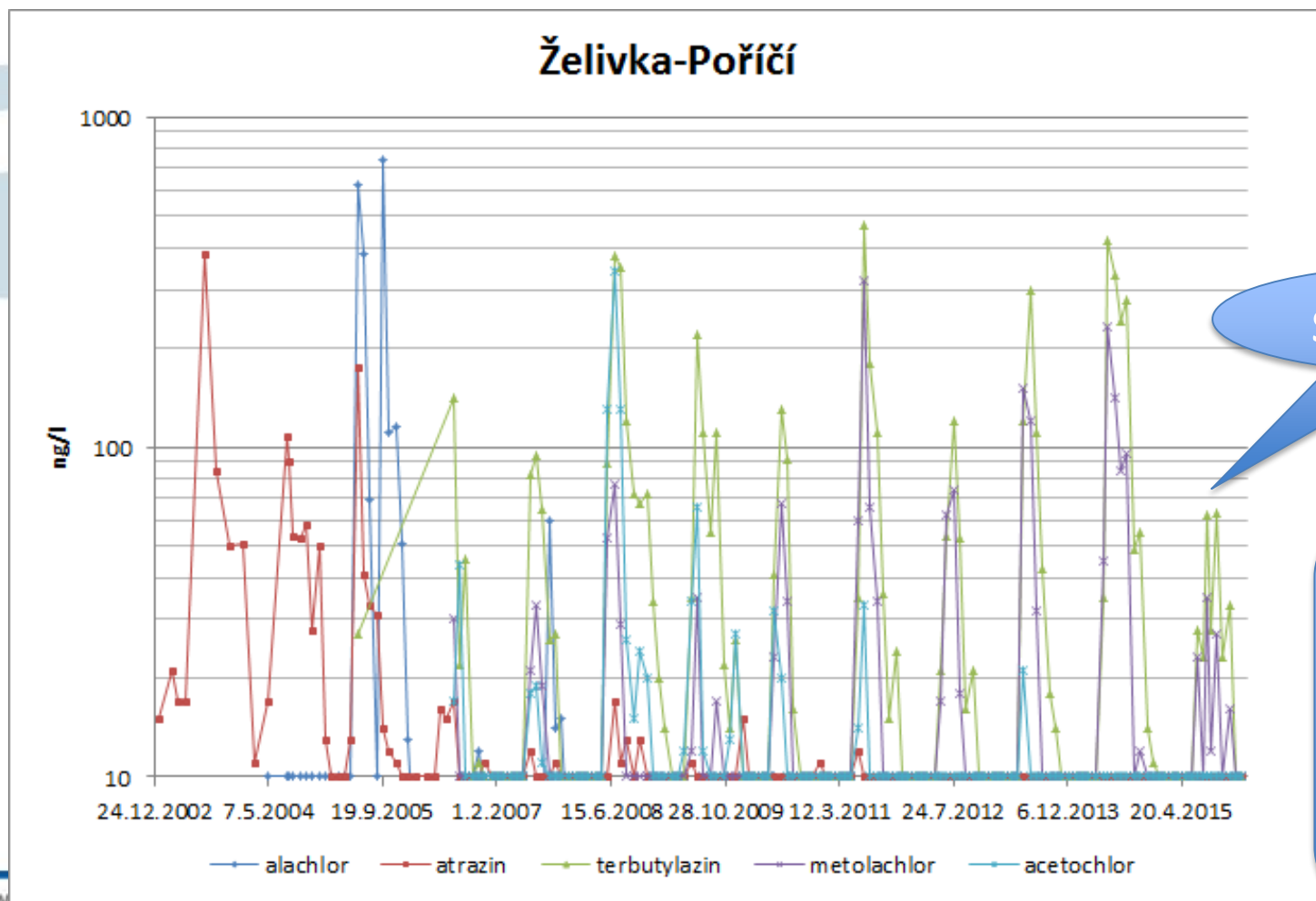
- **DEET**



Spektrum pesticidů se v čase mění

Koncentrace pesticidních látek na hlavním přítoku VN
Švihov 2002 - 2015

pokles atrazinu, alachloru, nárůst terbutylazinu a metolachloru

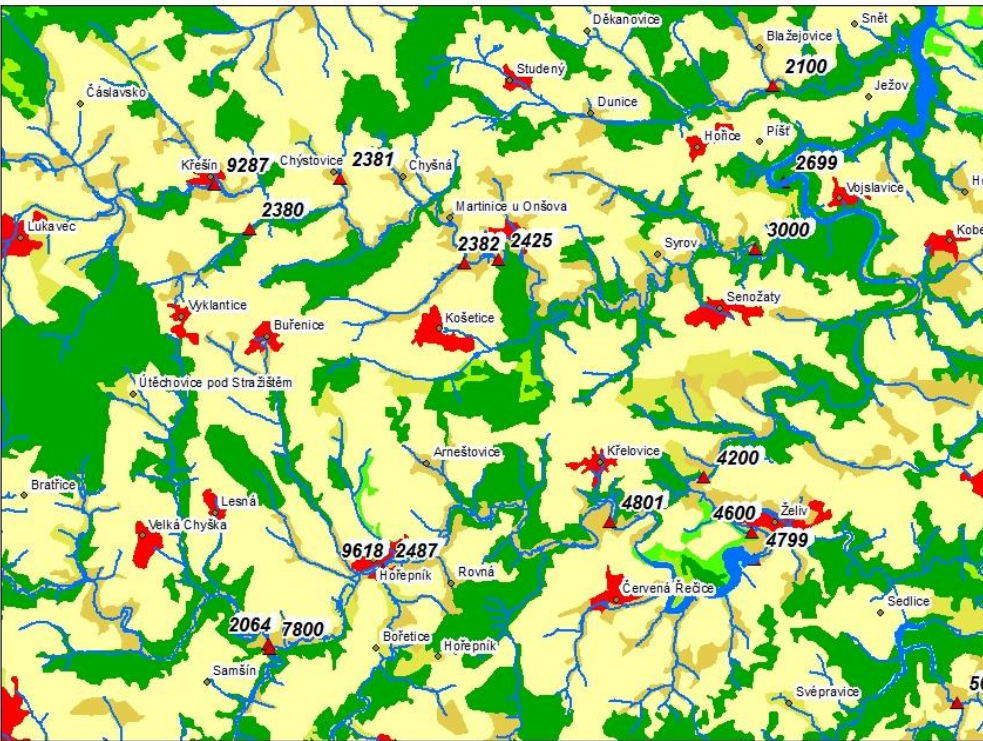


suchý rok

nové
„chytré“
pesticidy
ADENGO

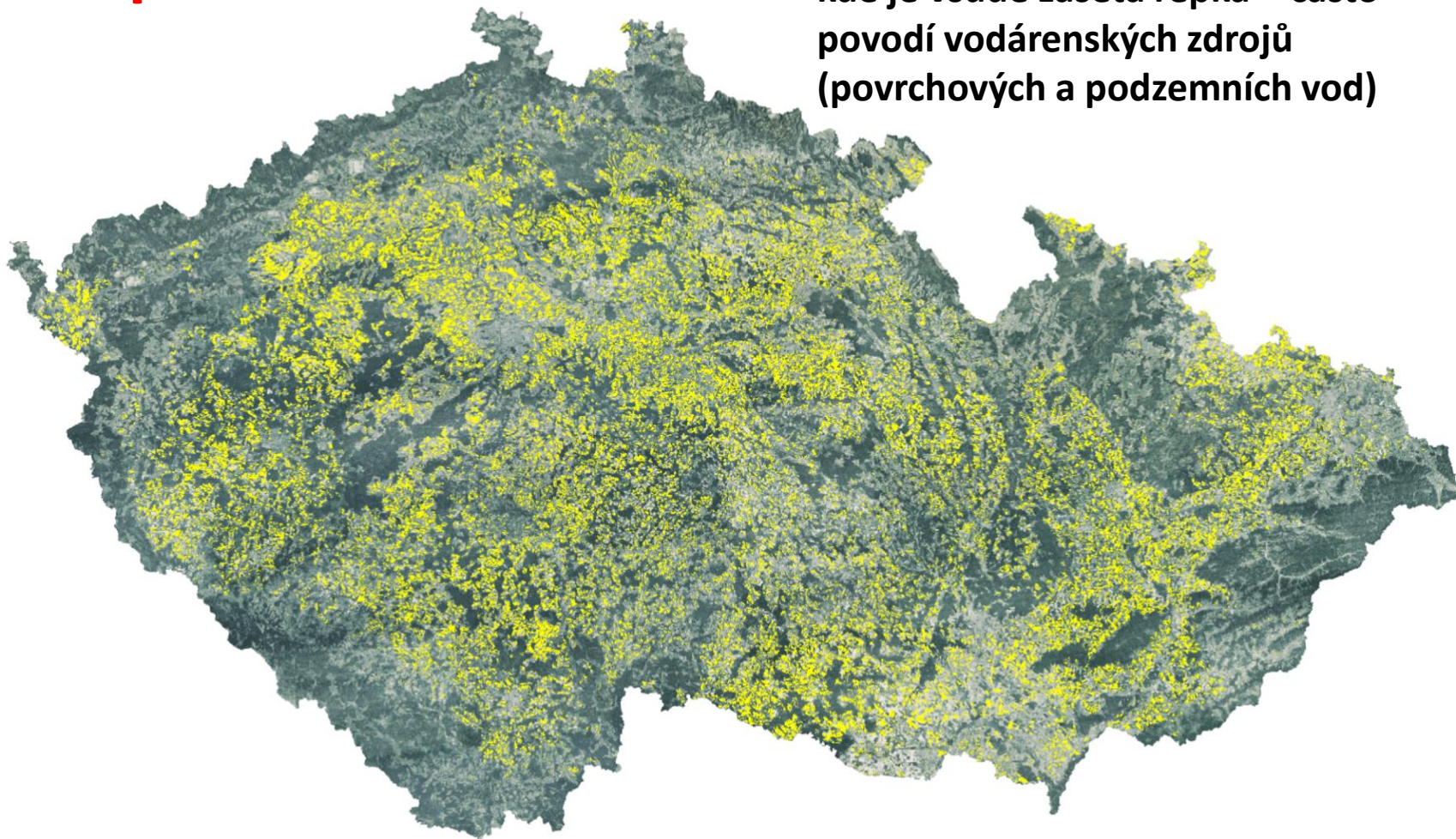
Pesticidy DNES/ZDROJE

- KUKUŘICE = **terbuthylazin**, **isoxaflutole**, cyprosulfamid...
- ŘEPKA = **metazachlor**...
- ŘEPA = **chloridazon**



Řepka - DPZ

Snímek dálkového průzkumu Země –
kde je všude zasetá řepka – často
povodí vodárenských zdrojů
(povrchových a podzemních vod)



Převzato z prezentace Mgr. Víta Kodeše: Aktuální výsledky celostátního monitoringu pesticidů v podzemních vodách, ČHMU, 2017

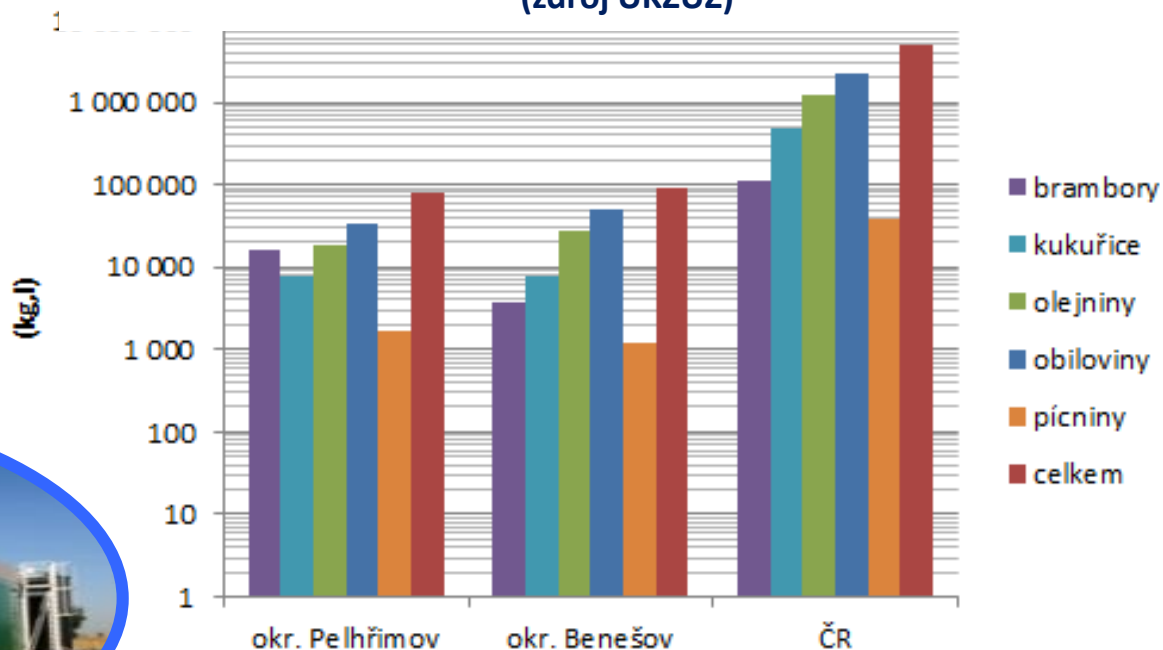
Motivace/Dotace: výrobce PL, distributor PL, Zemědělec

Bioplynová stanice , Biopaliva

Spotřeby účinných látek pesticidů r.2014

okr: Benešov, Pelhřimov, ČR

(zdroj ÚKZUZ)



Třikrát větší šance
v boji proti plevelům

Kukuřice čistá až do sklizně.

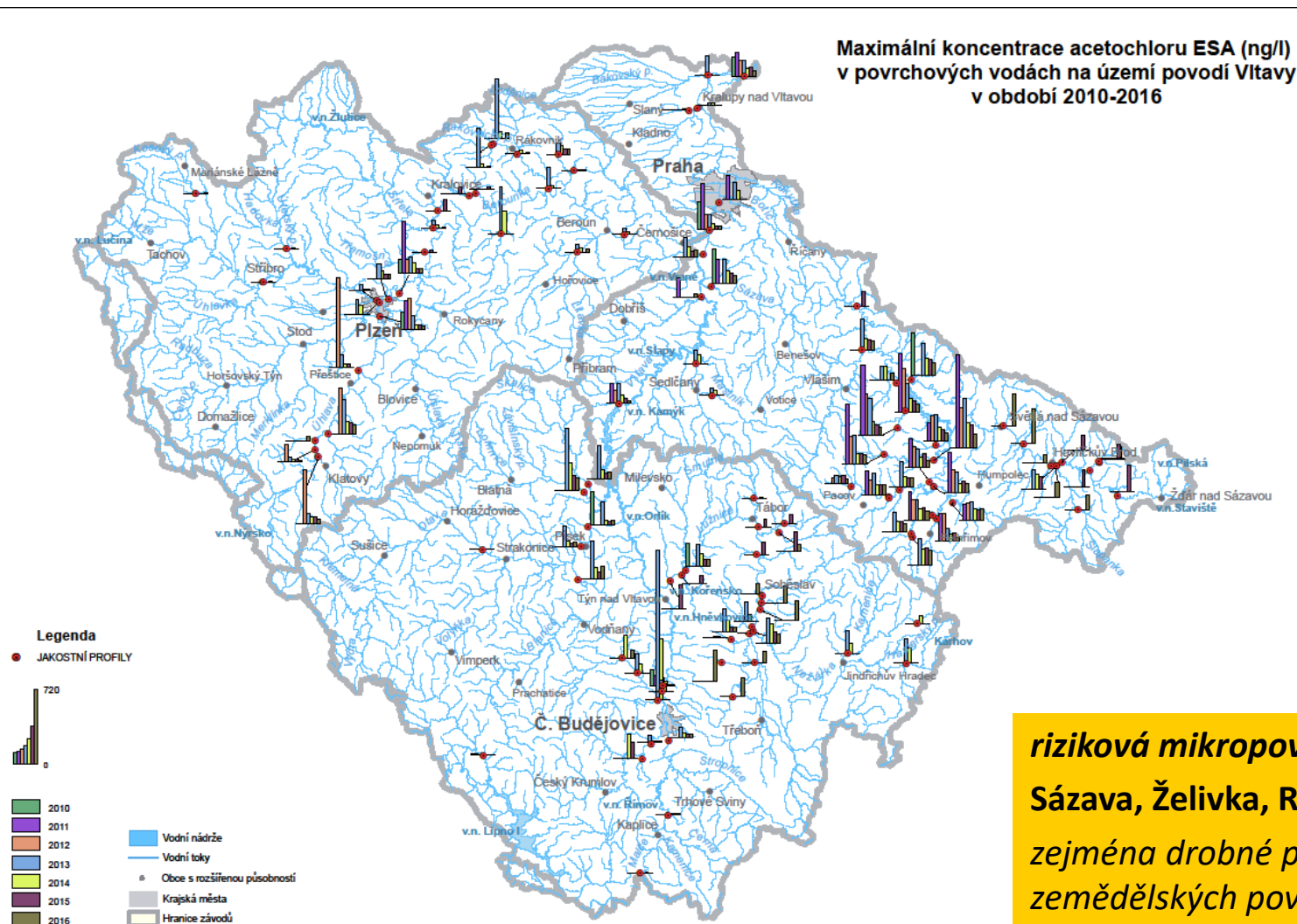


Dusíkaté pesticidy – potoky, říčky a řeky

Acetochlor ESA ng/l

roční průměry 2010-2016

Zdroje: zemědělské oblasti s
pěstováním kukuřice a řepky

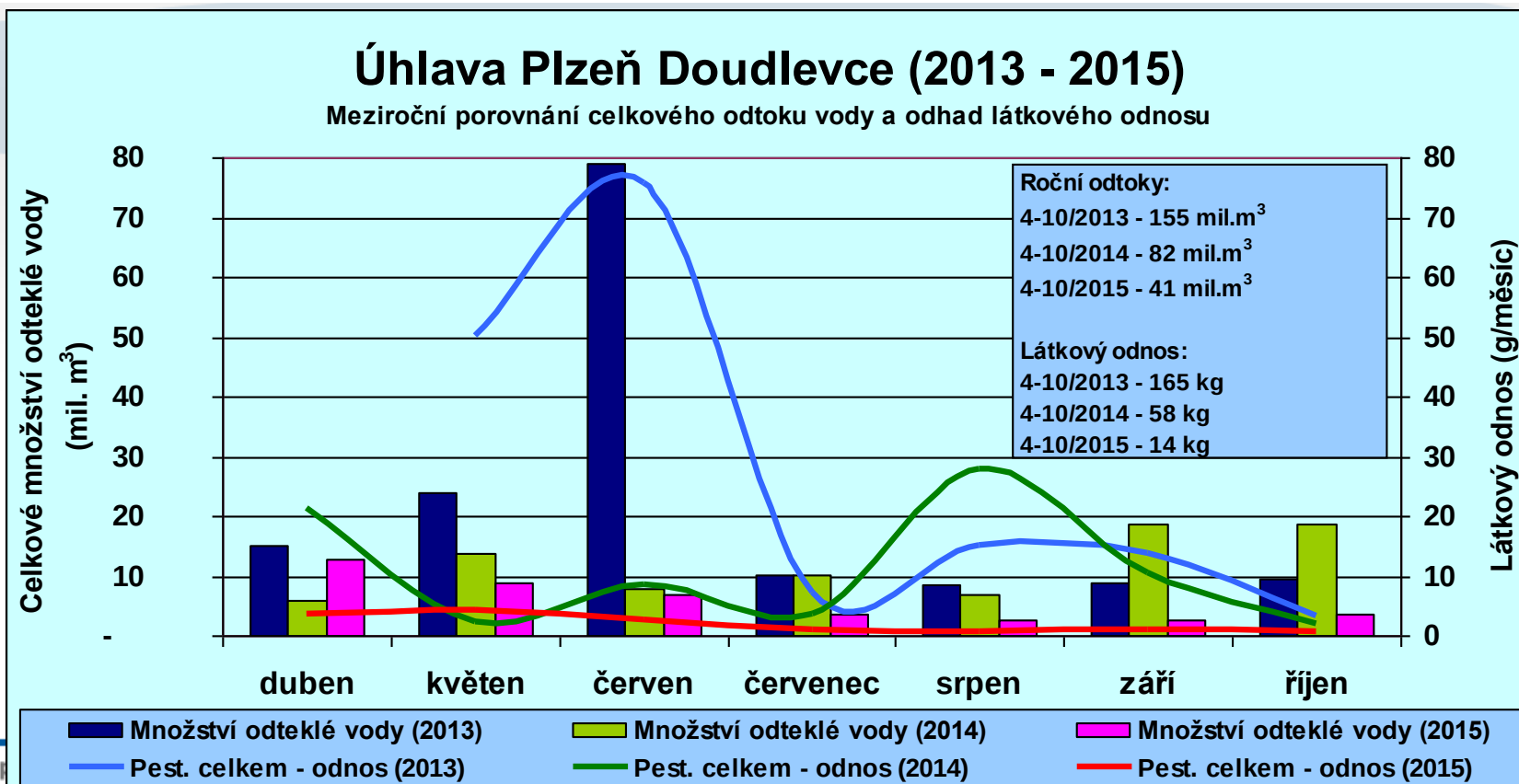


***riziková mikropovodí v povodích řek
Sázava, Želivka, Radbuza, Úhlava
zejména drobné přítoky v
zemědělských povodích, pod velkými
plochami technických plodin***

Pesticidy:

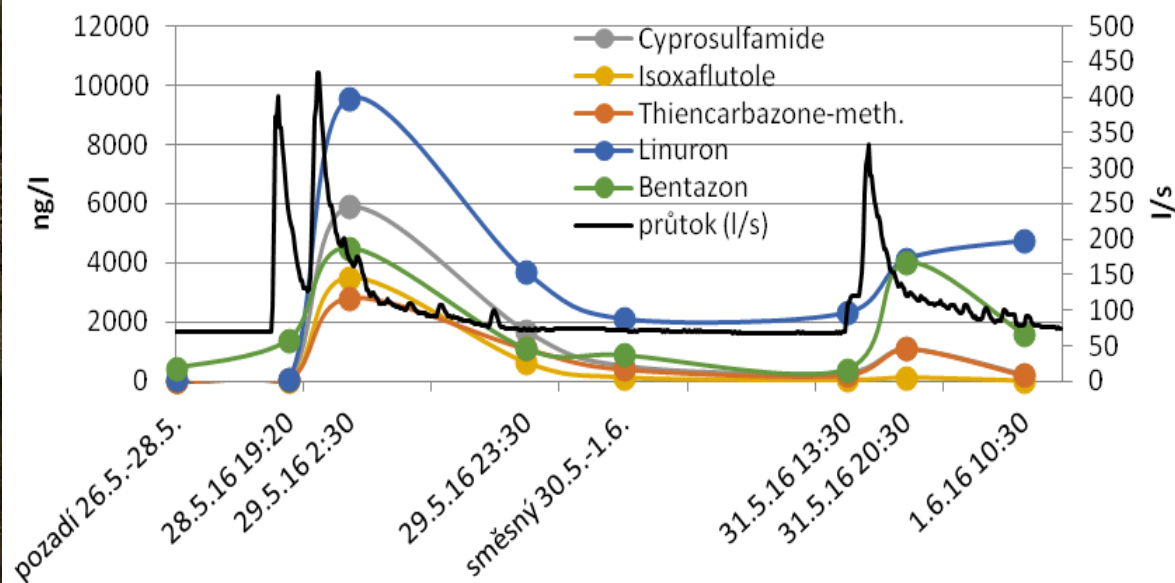
Koncentraci, dynamiku a látkovou bilanci ovlivňuje:

- 1) Aplikace: způsob, rozsah
- 2) Typ půdy: *adsorbční charakteristika pesticidu*
- 3) Velikost a režim srážek

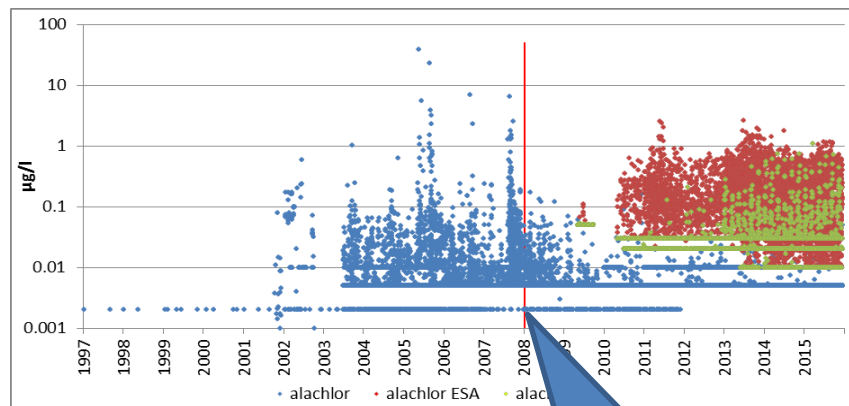
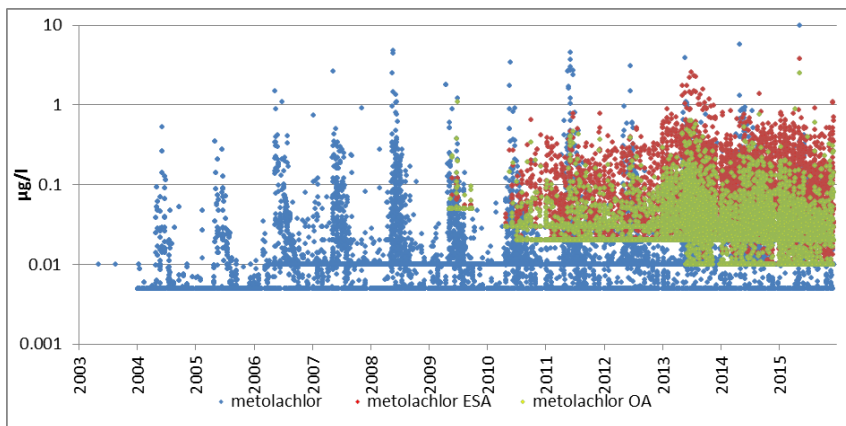
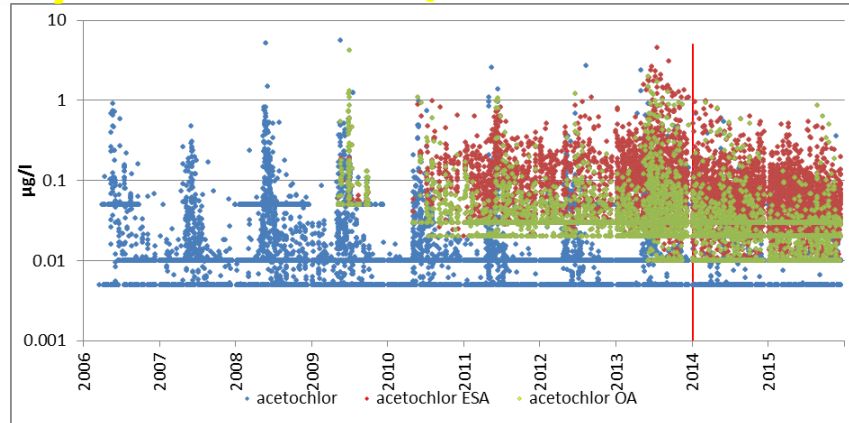
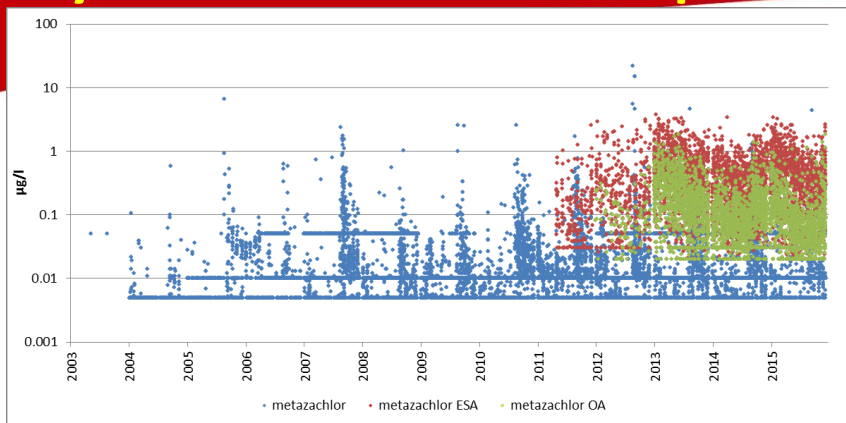


hodně vody = hodně pesticidů

Čechtický potok - Leský Mlýn



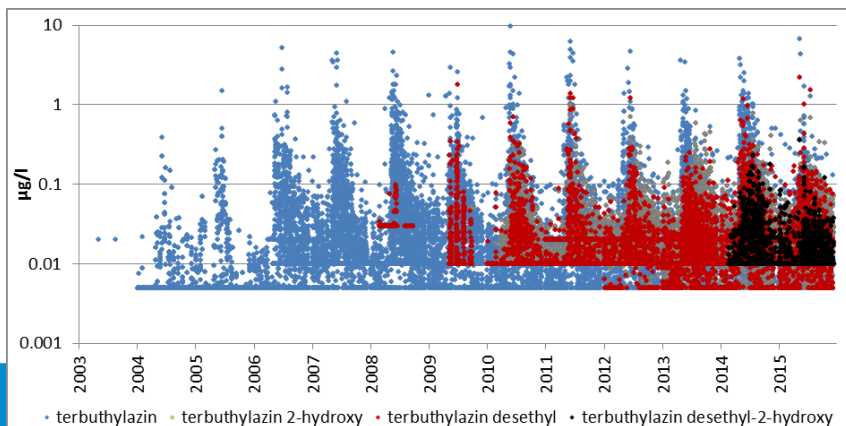
Dynamika koncentrací v povrchových vodách ČR/rodiče a metabolity



Zákaz
používání

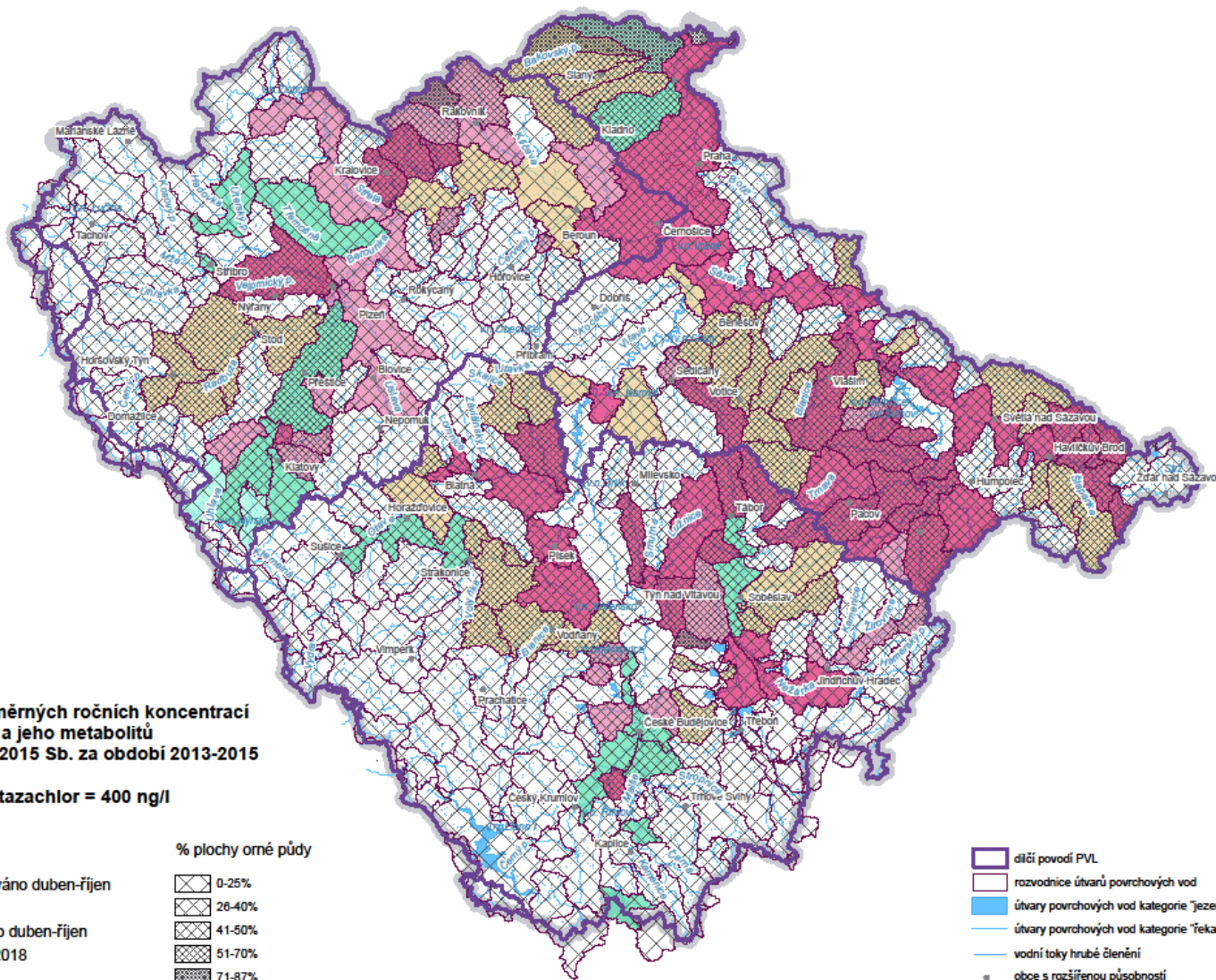
Převzato z prezentace Mgr. Vít Kodeše: Aktuální výsledky celostátního monitoringu pesticidů v podzemních vodách, ČHMU, 2017

www.chmi.cz



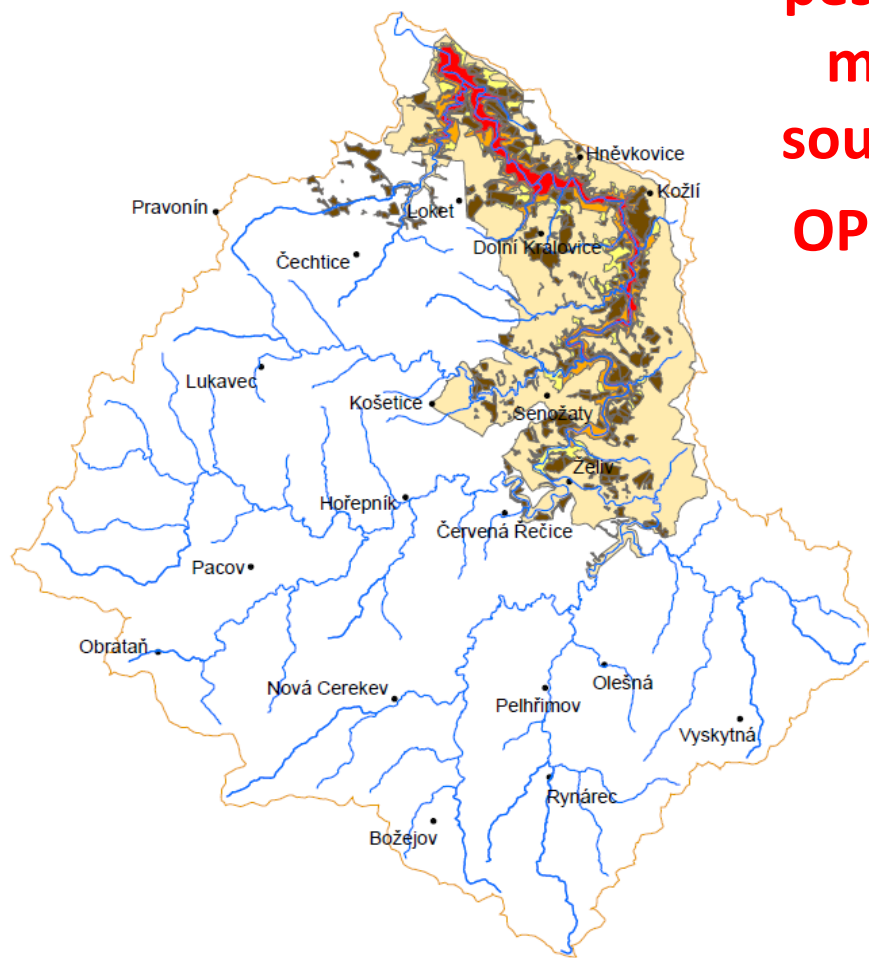


Metazachlor a jeho metabolity – překročení limitu NV 401/2016 (období 2013-2016)

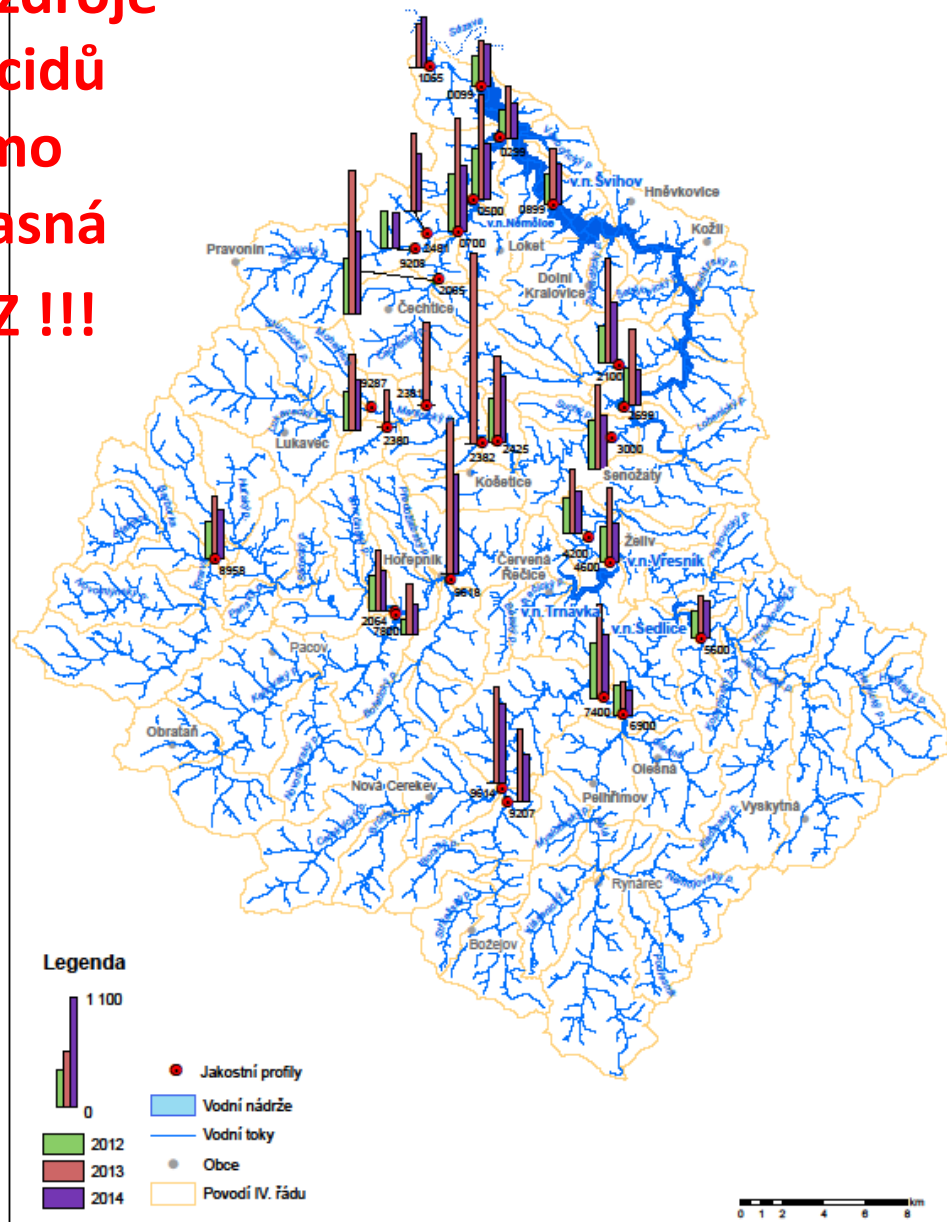


Ochranná pásma - OPVZ

**Hlavní zdroje
pesticidů
mimo
současná
OPVZ !!!**



Průměrná koncentrace metazachloru ESA (ng/l)
v povodí VN Švihov v období 2012-2014



Vyhláška surová a pitná voda

- **Vyhláška 428/2001 – surová voda**, organické kontaminanty řeší jen částečně (relevance)
- **Vyhláška 252/2004 – pitná voda**, organické kontaminanty řeší jen částečně (**relevance**)

Obecně platí limit 100 ng/l jedna látka, 500 ng/l suma látek

- **Seznam posouzených nerelevantních metabolitů pesticidů a jejich doporučené limitní hodnoty v pitné vodě: 8 látek (ESA, OA), 1 – 6 ug/l**

Metodické doporučení SZÚ – Národního referenčního centra pro pitnou vodu pro hodnocení relevantnosti metabolitů pesticidů v pitné vodě

Legislativní souvislosti

Pokud je v pitné vodě analyzován a nalezen metabolit pesticidní látky (nad hodnotu 0,1 µg/l nebo v sumě s ostatními pesticidy či relevantními metabolity nad hodnotu 0,5 µg/l) a tento metabolit je posouzen jako relevantní – a trvá-li překročení této limitní hodnoty déle než 30 dní v roce – postupuje se dále jako v případě nadlimitního nálezu „mateřské“ pesticidní látky čili podle § 3a zákona o ochraně veřejného zdraví: provozovatel vodovodu musí příslušný orgán ochrany veřejného zdraví požádat o určení mírnějšího hygienického limitu (výjimku), kterou lze udělit nevyše na tři roky atd. Pro relevantní metabolity platí limitní hodnota 0,1 µg/l, dočasný mírnější hygienický limit se stanovuje pro konkrétní zásobovanou oblast na základě hodnocení zdravotních rizik.

Pokud je v pitné vodě analyzován a nalezen metabolit pesticidní látky (nad hodnotu 0,1 µg/l nebo v sumě s ostatními pesticidy či relevantními metabolity nad hodnotu 0,5 µg/l) a tento metabolit není posouzen jako relevantní (jedná se o nerelevantní metabolit) – a trvá-li překročení této limitní hodnoty déle než 30 dní v roce – postupuje se dále podle § 4 odst. 6 zákona o ochraně veřejného zdraví čili jako v případě nálezu jakékoliv další látky neupravené prováděcím právním předpisem (vyhláškou 252/2004 Sb.): provozovatel vodovodu oznámí tuto skutečnost příslušnému orgánu ochrany veřejného zdraví, který na základě hodnocení zdravotních rizik určí hygienický limit pro výskyt takové látky. Pokud je obsah této látky ve vodě nižší než stanovený hygienický limit, není třeba žádat (udělovat) výjimku.

Farmaka

bodový zdroj znečištění

„motorem“ koloběhu je člověk

in the environment can have adverse effects on animals and other organisms, which raises questions about how humans can be affected by continuous, long term exposure to low concentrations of pharmaceuticals.

Drinking water can contain pharmaceuticals

- Up to 25 different pharmaceuticals and their metabolites have been detected in drinking water around the world (4).
- Lipid-lowering and analgesic drugs have been found in drinking water in Germany (5).
- Anti-epileptic and anti-hypertensive drugs have been found in drinking water in Italy (6).
- Antibiotic, antiepileptic and beta-blocking drugs have been found in drinking water in the Netherlands (7).

Vegetables can take up pharm. from water and sludge

- Some countries in Europe use wastewater for irrigation and waste-fertilise agricultural land.
- Carrots and lettuce have been found to take up quinolones from wastewater with manure (11).
- Carbamazepine has been found to concentrate in root tissues of vegetables grown with above-ground parts in soil irrigated with reclaimed water (12).

Fish can bio-accumulate pharmaceuticals

- Fluoxetine, sertraline and other metabolites have been found to bio-accumulate in fish (13).

→ Common patient disposal practices: toilet, sink and household rubbish.

hlavní zdroj farmak v povrchových vodách je lidská moč



Farmaka: hlavní sledované látky v rámci monitoringu povrchových vod

Terapeutické skupiny

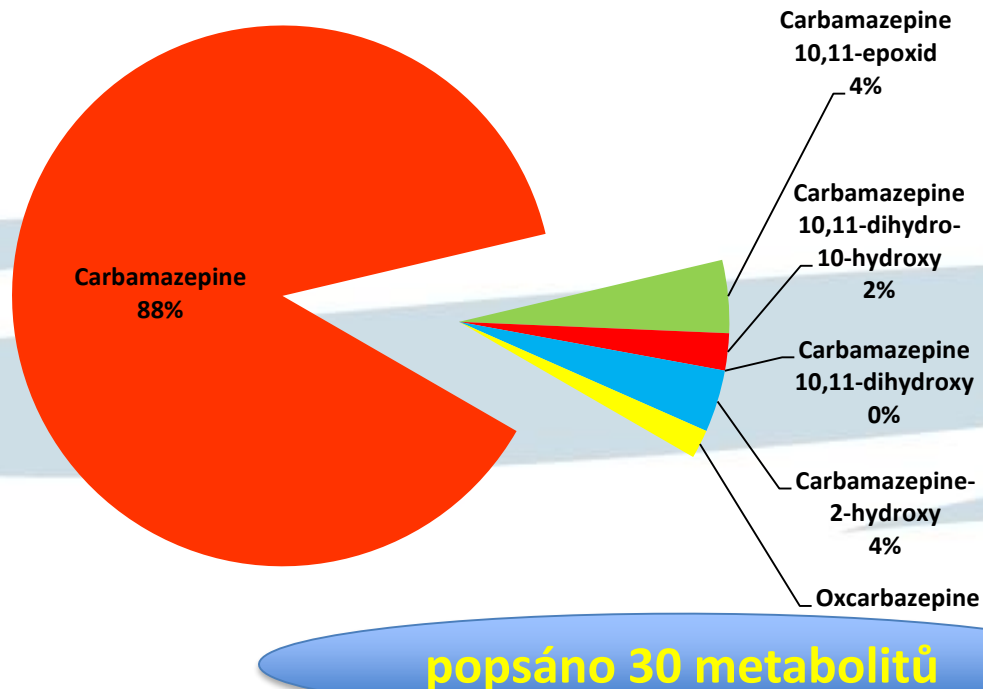
vodohospodářské laboratoře - Povodí Vltavy

- léky proti zánětu a protirevmatické: **naproxen, diklofenak, ibuprofen, paracetamol, ketoprofen**,
- léky na vysoký krevní tlak: **atenolol, hydrochlorthiazid, furosemid, metoprolol**
- léky snižující tělní tuk a cholesterol (hypolipidemika): **benzafibrate, gemfibrozil**
- antibiotika: **klaritromycin, erytromycin, chloramfenikol, penicilin G, roxithromycin, trimetoprim, sulfamerazin (veterinární)**
- sulfonamidy (léčba infekcí): **sulfamethazin, sulfamethoxazol, sulfanilamid, sulfapyridin**
- léky na epilepsii: **karbamazepin**
- léky na epilepsii a neuropatickou bolest: **gabapentin**
- opioidy: **tramadol**
- léky proti srážlivosti krve: **warfarin**
- rentgendiagnostické látky: **iohexol, iopamidol, iopromid**
- umělá sladidla: **sacharin**
- antibakteriální a antimykotické látky: **triclocarban a triclosan**
- stimulancia: **cafein**



metabolity léčiv, výzva budoucnosti (brufen 30 met.)
(velká fin. náročnost - drahé analytické standardy)

Metabolity farmak !výzva budoucnosti!



Carbamazepine

Carbamazepine 10,11-epoxid

Carbamazepine 10,11-dihydro-10-hydroxy

Carbamazepine 10,11-dihydroxy

Carbamazepine-2-hydroxy

Oxcarbazepine

Ibuprofen

Ibuprofen-2-hydroxy

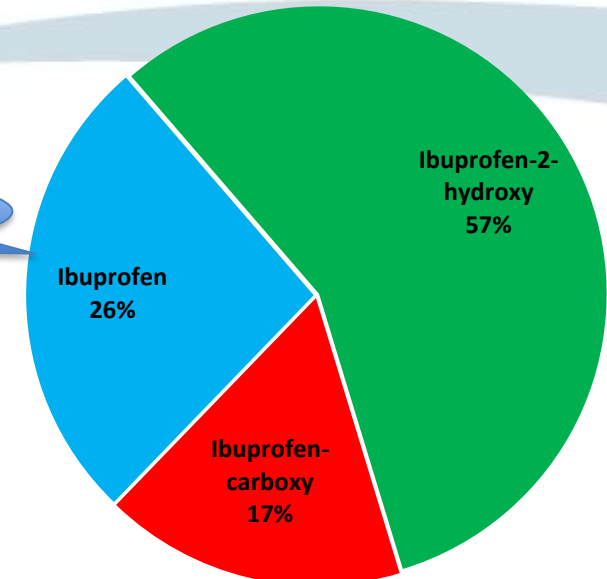
Ibuprofen-carboxy

Diclofenac

Diclofenac-4'-hydroxy

Naproxene

Naproxene-O-desmethyl



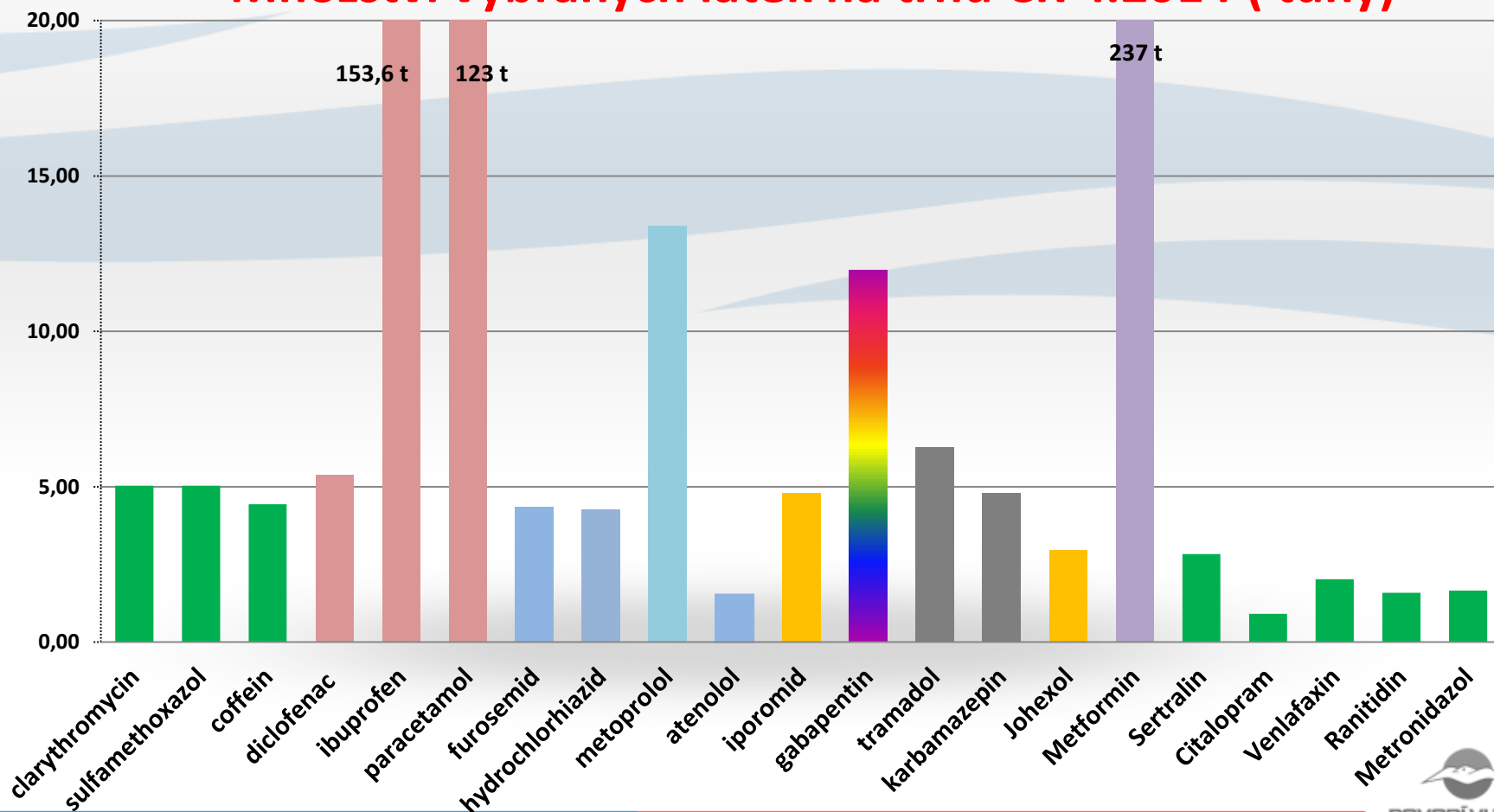
Příklad: Zákolanský potok pod Kladnem
Ibuprofen cca 400-700 ng/l,
Ibuprofen-2-hydroxy 3 800-5 000ng/l

! Vysoká cena laboratorních standardů (200 – 1500 €/látka) !

Zdroje humánních farmak

„která a kolik“ a hodně nám jich ještě chybí ☺

Množství vybraných látek na trhu ČR r.2014 (tuny)



Lékový odpad „použitých léků“- lidská moč

Maximální koncentrace Hydrochlorothiazidu (ng/l)
na odtoku z ČOV na území povodí Vltavy
v období 2013-2014

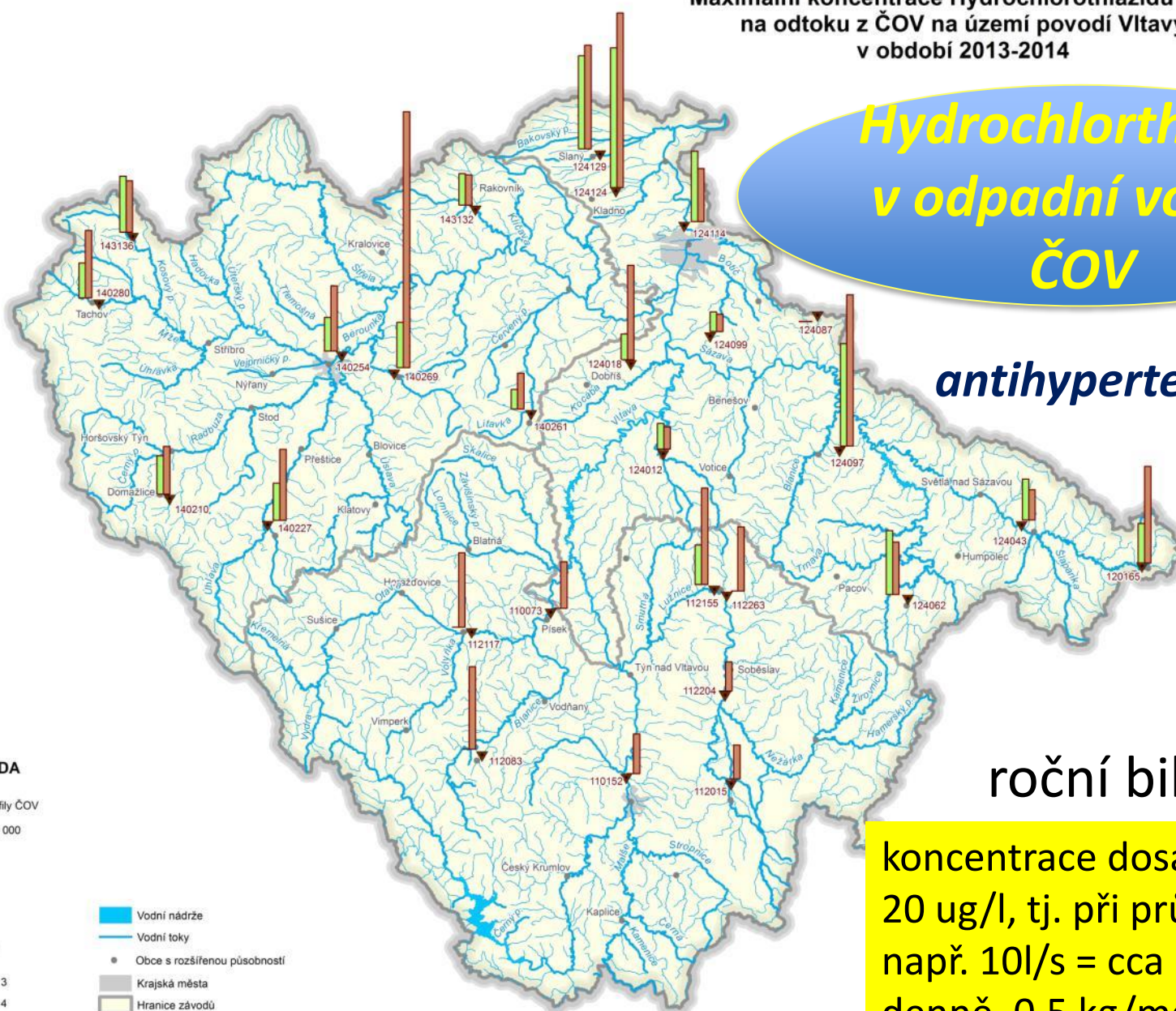
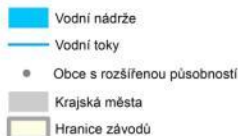
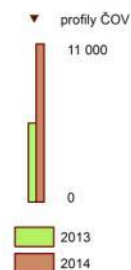
Hydrochlorthiazid
v odpadní vodě z
ČOV

antihypertenzivum

roční bilance

koncentrace dosahující až cca
20 ug/l, tj. při průtoku OV
např. 10l/s = cca 17 gramů
denně, 0,5 kg/měsíc, 6 kg/rok

LEGENDA



Hydrochlorthiazid v povrchové vodě

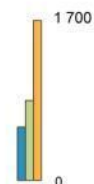
Maximální koncentrace Hydrochlorthiazidu (ng/l)
v povrchových vodách na území povodí Vltavy
v období 2012-2014

*velká sídla
malé toky=hodně léků*

v maximu až cca 3 ug/l

LEGENDA

● Jakostní profily



2012
2013
2014

Vodní nádrže

Vodní toky

● Obce s rozšířenou působností

■ Krajská města

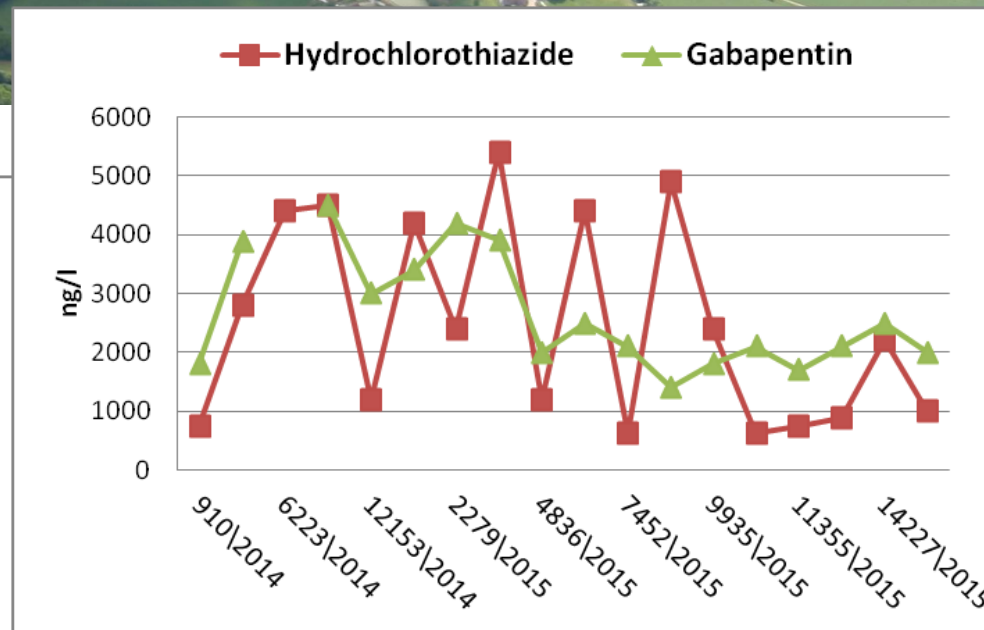
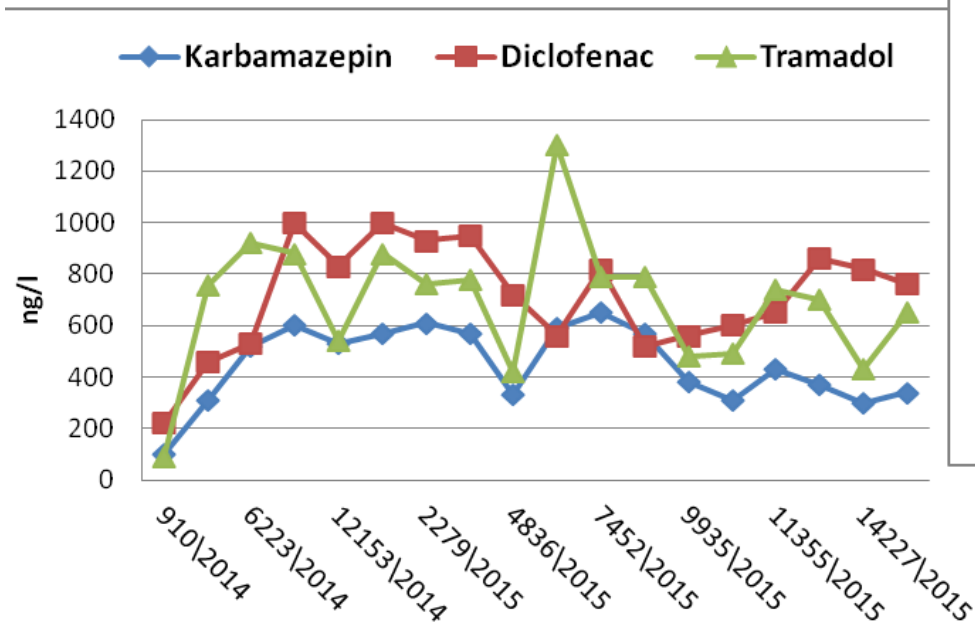
□ Hranice závodů

- 1 Příbram-Příbramský p.
- 2 Prachatice – Živý p.
- 3 Benešov – Benešovský p.
- 4 Humpolec – Pstružný p.
- 5 Kladno – Zákolanský p.

Pelhřimov ČOV 60 – 80l OV/s

16 000 obyvatel, nemocnice, domov pro seniory

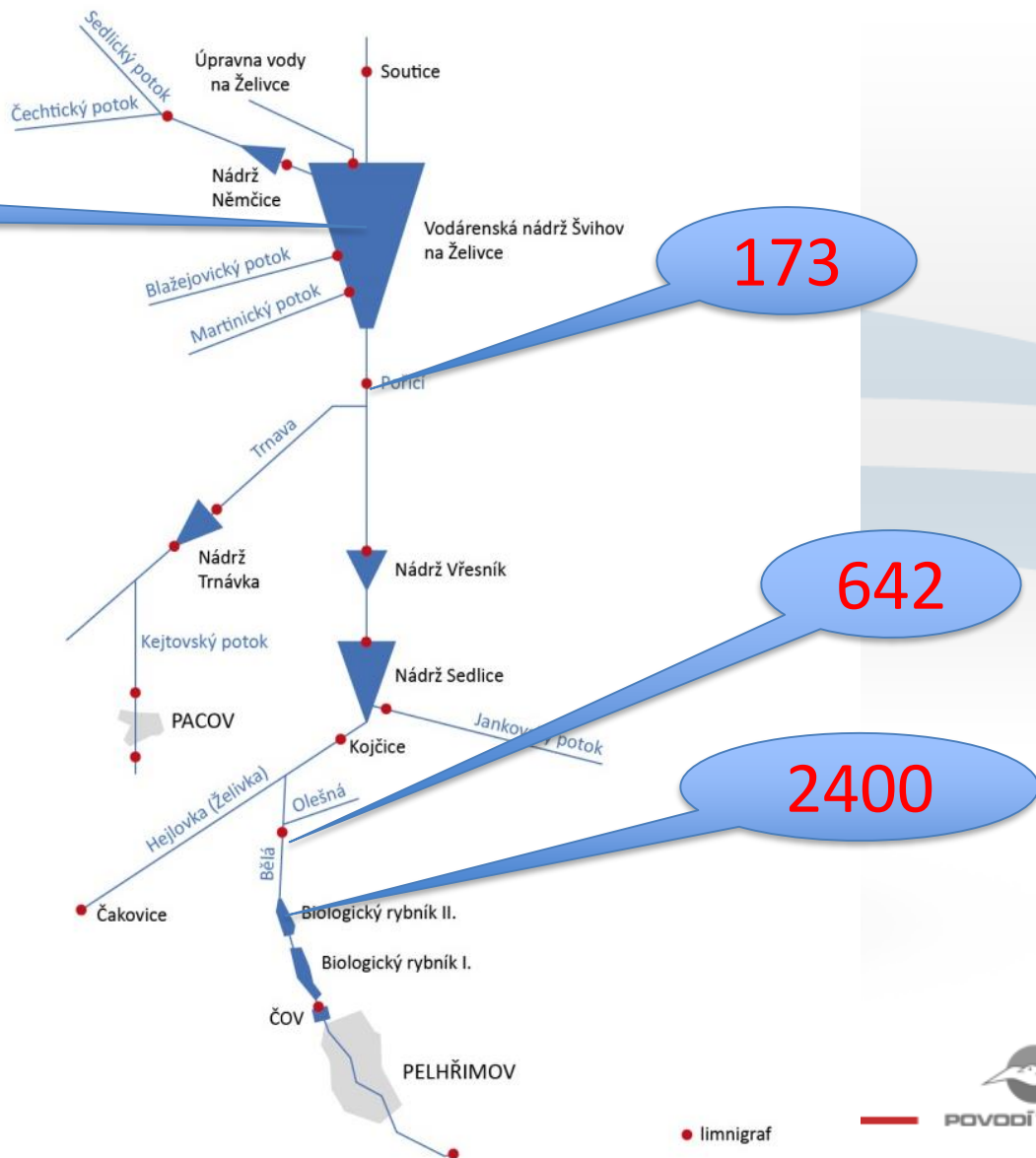
modernizovaná ČOV, P do 0,5mg/l, bez GAU



Gabapentin – povodí VN Švihov (ng/l) *podélný profil „Želivky“ - průměry*

cca 12 tun
uvedeno na
český trh v
roce 2014

„rámcové počty“
Pelhřimov produkce
16,5 g/den
gabapentinu při
průtoku 80l/s,
6kg/ročně



METFORMIN: bilanční teoretická simulace :-)

použití: k léčbě diabetu (lehčí stavy), **!diabetiků 10%!**

Roční prodej v ČR 237 tun

Průměrná denní dávka cca 1,7g/pacient

Počet obyvatel ČR cca 10 000 000

Teoretický výpočet:

Denní spotřeba v ČR = 649 kg : 1,7g = 381 764 denních dávek

10 000 000 : 381 764 = každý 26 občan ČR užívá metformin

Pelhřimov: 16 000 obyvatel : 26 = 615 občanů PE užívá metformin

Produkce Pelhřimova: 615 * 1,7g = 1,05 kg/den

ČOV Pelhřimov 60l OV/s = 5 184 000 l/denně = 202 ug metforminu/l OV

Výpočet pro říčku Bělá (průtok cca 1m³/s) pod soutokem: 202 ng/l

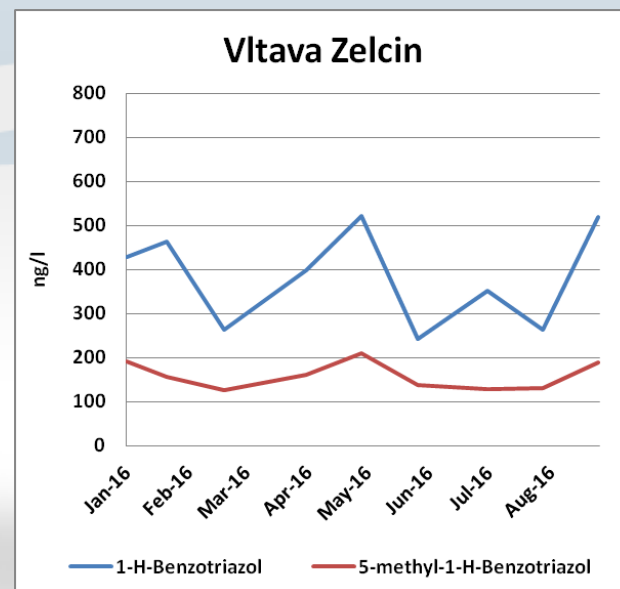
reálné koncentrace v některých řekách: 300 – 1500 ng/l



POVODÍ VLTAVY

„technologické přísady“

- Bisfenol A:** „endocrine disruptor,“ výroba polykarbonátových plastů, při výrobě papíru z recyklovaného papíru 2 – 10 ug/l v odpadní vodě
- Benzotriazol a metabolity:** (1-H-benzotriazol and 5-methyl-1-H-benzotriazol, LOQ: 20 ng/l), Kopaninský a Únětické potok - 10 – 20 ug/l



- PFOS:** impregnační látky, součást hydraul. kapalin – Únětický potok 12 – 480 ng/l
- Komplexony EDTA** – aktivační přísady v pracích práscích



POVODÍ VLTAVY

Snížení koncentrace farmak a „technologických aditiv“ v povrchových vodách

- **END OF PIPE: U důležitých zdrojů farmak: investovat do speciálních technologií úpravy odpadních vod, např. Granulované aktivní uhlí- tj. velké nemocnice, domovy seniorů, LDN, psychiatrické léčebny, rehabilitační ústavy**
- **Sběr „yellow water“ před vstupem do kanalizace– sběr urine bagů z nemocnic, zejména jednotek intenzivní péče a dalších speciálních oddělení**
- **Sběr nepoužitých léčiv**
- **Relevantní předpisy léčiv: jen v reálných indikacích, „start packets“, předpisy environmental NO-RISK látek**
- **Úzká spolupráce: zdravotní pojišťovna- SUKL- lékař-pacient- veřejná správa- vodohospodáři – edukativní kampaně**



POVODÍ VLTAVY



POVODÍ VLTAVY

Snížení koncentrace pesticidů v povrchových vodách a zejména ve vodárenských zdrojích

Možnost uplatnění restriktivních opatření pro zemědělské hospodaření v povodích vodárenských zdrojů (také OPVZ), dodržování zásad GAEC (dlouhodobý výhled a jen pozvolný účinek). Většina zdrojů pesticidů je v bývalém III. (nebo rozšířeném) PHO. Pesticidy jsou látky dobře rozpustné, tj. pocházejí ze vzdálených zdrojů. Problémem je současná zemědělská praxe a vysoká zaměstnanost v zemědělství v oblastech povodí vodních zdrojů.

„Start of PIPE“: nebudeme (nemůžeme) řešit příčinu, ale následek (bohužel)

Doplnění technologie úpravy vody o separační stupeň = řešení okamžité a funkční
jednostupňová úprava vody není schopna organické látky plně odstraňovat

- nejúčinnější je sorpce na granulovaném aktivním uhlí (GAU) – různé druhy,
realizace úpravna vody Plzeň, v přípravě linka GAU pro UV Želivka
- membránové techniky (jen některé látky)
- oxidace ozonem: ! fragmenty organických molekul zůstávají nadále ve vodě.



*děkuji za Váš čas a pozornost
marek.liska@pvl.cz*