

# VÝSKYT PESTICIDŮ, LÉČIV, PRŮMYSLOVÝCH KONTAMINANTŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH VE SPRÁVĚ POVODÍ LABE, s.p.

**Ing. Martin Ferenčík, Ing. Jana Schovánková, Ph.D.,  
Ing. Stanislava Stojanová**

Povodí Labe, státní podnik, Odbor vodohospodářských laboratoří,  
Víta Nejedlého 951, 500 03 Hradec Králové  
[ferencikm@pla.cz](mailto:ferencikm@pla.cz), [schovankovaj@pla.cz](mailto:schovankovaj@pla.cz), [stojanovas@pla.cz](mailto:stojanovas@pla.cz)

## Úvod

Platná legislativa stanovuje rozsah parametrů, které je nutné sledovat v povrchových vodách [1,2]. Existuje mnoho dalších organických kontaminantů, které nejsou v této legislativě obsaženy, protože dosud nejsou známy jejich toxikologické vlastnosti a působení. Povinností analytického chemika je přesto informovat o všech látkách, jejichž přítomnost ve vodním prostředí je prokázána pomocí citlivých a specifických analytických přístrojů, jako jsou plynové a kapalinové chromatografy s hmotnostní nebo tandemovou hmotnostní detekcí (GC/MS, GC/MS/MS, LC/MS/MS). Samozřejmě je nutné ještě posouzení toxikologické a ekotoxikologické, které zvýší důležitost těchto nálezů. Tento přístup preventivní ostražitosti umožňuje předejít případným pozdějším zdravotním problémům při používání takového vodního zdroje pro úpravu pitné vody, případně nějakým negativním ekologickým změnám.

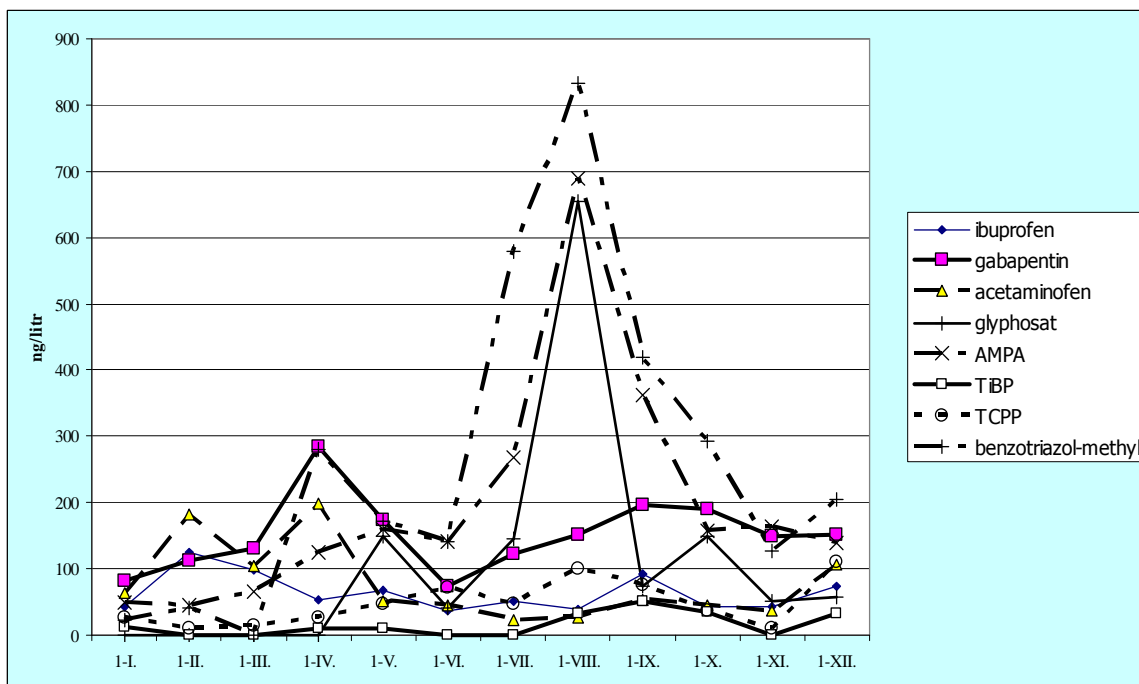
Pesticidy patří k častým organickým kontaminantům povrchových vod. Množství aplikovaných pesticidů pravidelně zveřejňuje Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský [3]. Vedle pesticidů tvoří léčiva, ať již humánní či veterinární, širokou skupinu látek, kterou také nalézáme v povrchových vodách [4,5]. Údaje o výskytech těchto a mnohých dalších organických polutantů lze najít v literatuře. Například výskytem pesticidů a jejich metabolitů v povrchových vodách sloužících jako zdroj surové vody pro pitné účely ve správě Povodí Labe se zabýval Ferenčík [6]. Problematikou léčiv, hormonů a prostředků osobní hygieny (PPCP) ve spojení s čištěním komunálních vod se zabývali autoři Ternes a Joss [7]. V průmyslové oblasti se používají desetitisíce různých látek a směsí. Ve vodách nalézáme ty průmyslové chemikálie, které mají dostatečnou perzistenci. Například plastifikátory (DEHP), antikoroziční přípravky (benzotriazol a methyl-benzotriazol), komplexotvorné látky (EDTA), retardátory hoření (PBDE-209, chlorované alkylfosfáty), atd.

## Metodika měření

V tomto příspěvku se autoři zaměřili na sledování polárních látek (chloracetanilidy, fosfátové insekticidy, triaziny, alkylfosfáty) v povrchových vodách analyzovaných po extrakci dichlormethanem a následnou GC/MS analýzou [8] a dále polárních pesticidů a jejich metabolitů a degradačních produktů, léčiv a benzotriazolů pomocí HPLC/MS/MS metodou přímého nástřiku nebo zkoncentrování na SPE (metabolity OA a ESA chloracetanilidů) nebo po deprivatizaci pomocí FMOCCI (glyfosát, AMPA) [4-6]. Bodové vzorky povrchových vod byly odebírány jednou za měsíc, u vodárenské nádrže Vrchlice v období jaro - podzim.

## Výsledky a diskuze

Na následujícím obr. 1 je prezentován výsledek analýz pesticidů, léčiv a průmyslových chemikálií v profilu Orlice Nepasice v průběhu roku 2013. Z pesticidů dominují glyfosát a AMPA v letních měsících (max. 700 ng/l), ve stejném období jsou zaznamenávány ještě vyšší nálezy methylbenzotriazolu (antikoroziní přípravek) (max. 820 ng/l). Z léčiv nejvyšší nálezy pro gabapentin (antiepileptikum, max. 285 ng/l), dále acetaminofen (max. 198 ng/l v březnu) a ibuprofen celoročně v rozmezí 40-120 ng/l. Průmyslové kontaminanty triisobutylfosfát (TiBP) a retardátor hoření tris(1-chlor-2-propyl)fosfát (TCPP) se vyskytují v desítkách ng/l.

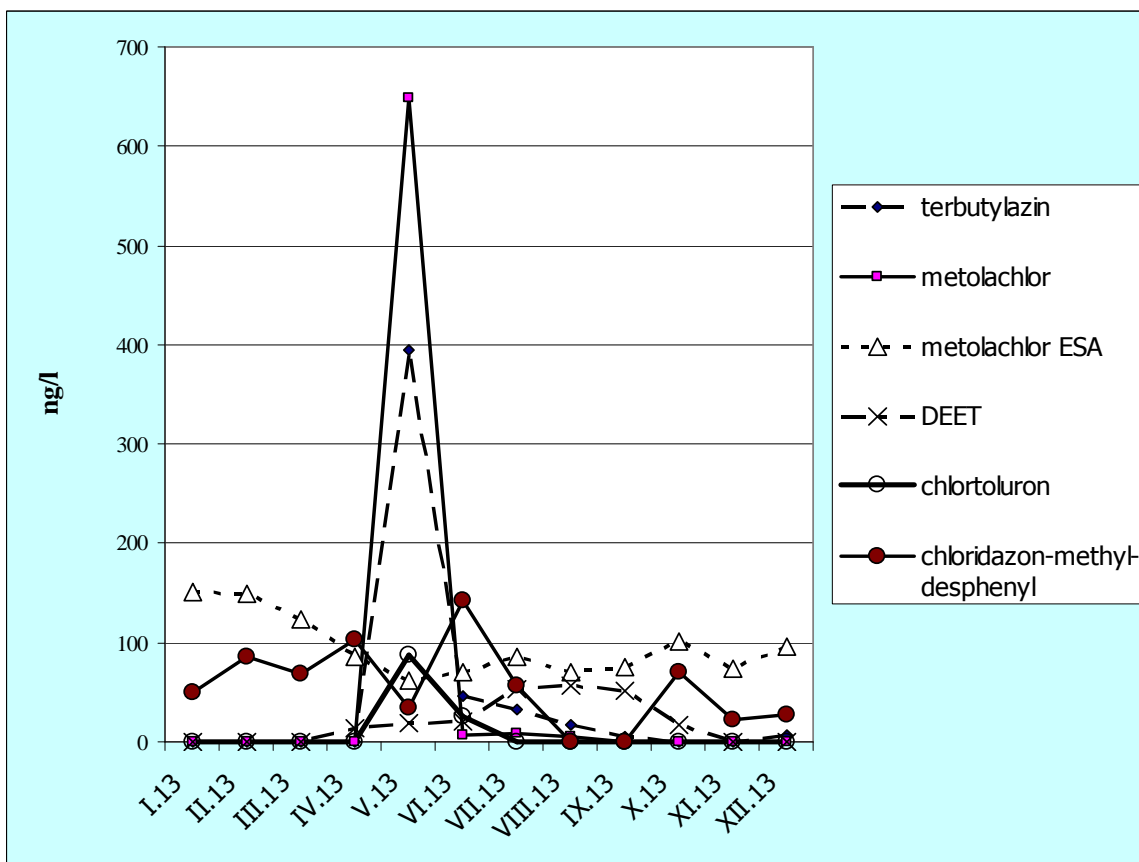


**Obr. 1. Výskyt pesticidů, léčiv a retardátorů hoření v [ng/l] v odběrovém místě Orlice Nepasice v roce 2013**

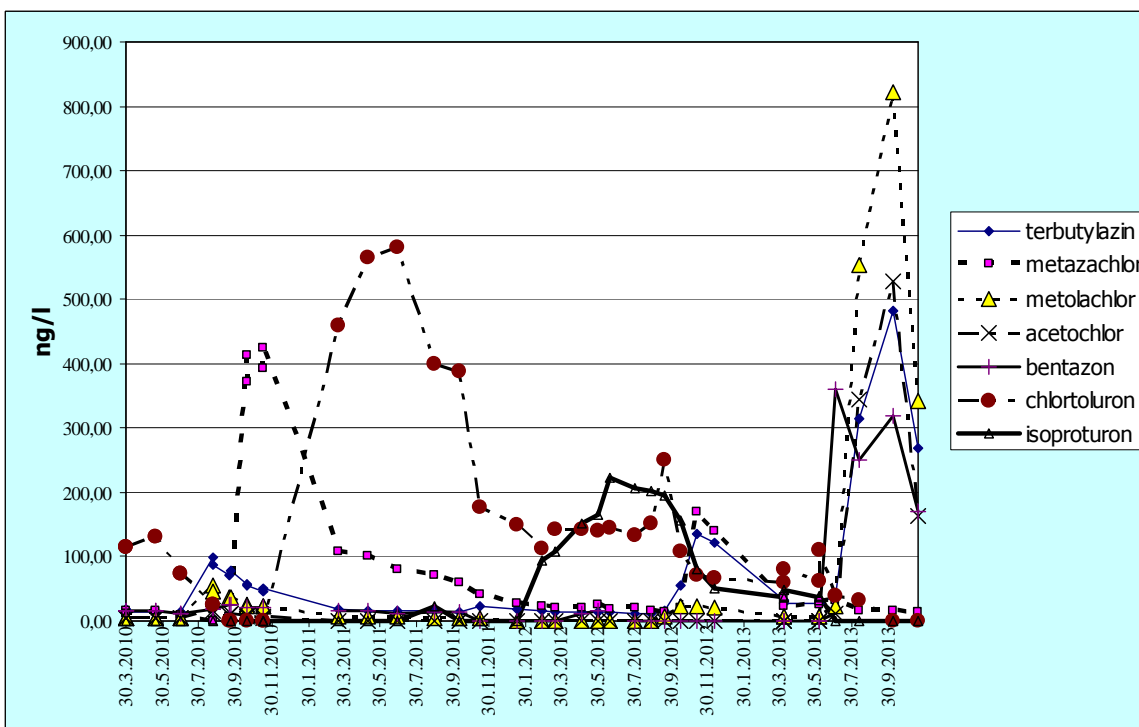
Ostatní pesticidy a repelentní přípravek DEET jsou zobrazeny na obrázku č.2. V jarních měsících dominují herbicidy aplikované na kukuřici a slunečnici. Nejvyšší koncentrace jsou v květnu u metolachloru 648 ng/l, u terbuthylazinu 394 ng/l. Metabolit metolachlor ESA se vyskytuje celoročně od 50-150 ng/l, metabolit chloridazon-desphenyl-methyl téměř po celý rok. Repelent DEET se vyskytuje od března do října, s maximem 60 ng/l. Z grafů je patrný rozdíl v nálezech aktivních pesticidů od metabolitů. Koncentrace aktivních pesticidů se prudce zvýší po aplikaci a u méně perzistentních rychle odezní. Metabolity se vyplachují z půdy postupně a dostávají se do toku v podstatě celoročně. Léčiva se vyskytují celoročně, stejně jako průmyslové kontaminanty (Obr. č. 1). Pro interpretaci maxima methylbenzotriazolu nemáme vysvětlení, zřejmě se jedná o zvýšené používání v letních měsících, kdy byly zaznamenány menší průtoky.

Z hlediska nálezů pesticidů je velmi zajímavá vodárenská nádrž Vrchlice (Obr. 3), jejíž povodí je tvořeno z 57% zemědělskou půdou. Tato nádrž má objem 7,9 mil. m<sup>3</sup>, max. hloubku 31,6 m, průměrný přítok 0,39 m<sup>3</sup>/s, průměrnou dobu zdržení 210 dnů. Tyto charakteristiky determinují, že tato nádrž bude velice zatížena zemědělským působením. To dokumentují dlouhotrvající vysoké nálezy stabilních pesticidů a jejich metabolitů od okamžiku vypláchnutí těchto pesticidů po jejich aplikaci. Odběry jsou

prováděny u hráze v hloubce cca 15 m, kde je po většinu roku odebírána voda pro vodárenské účely.

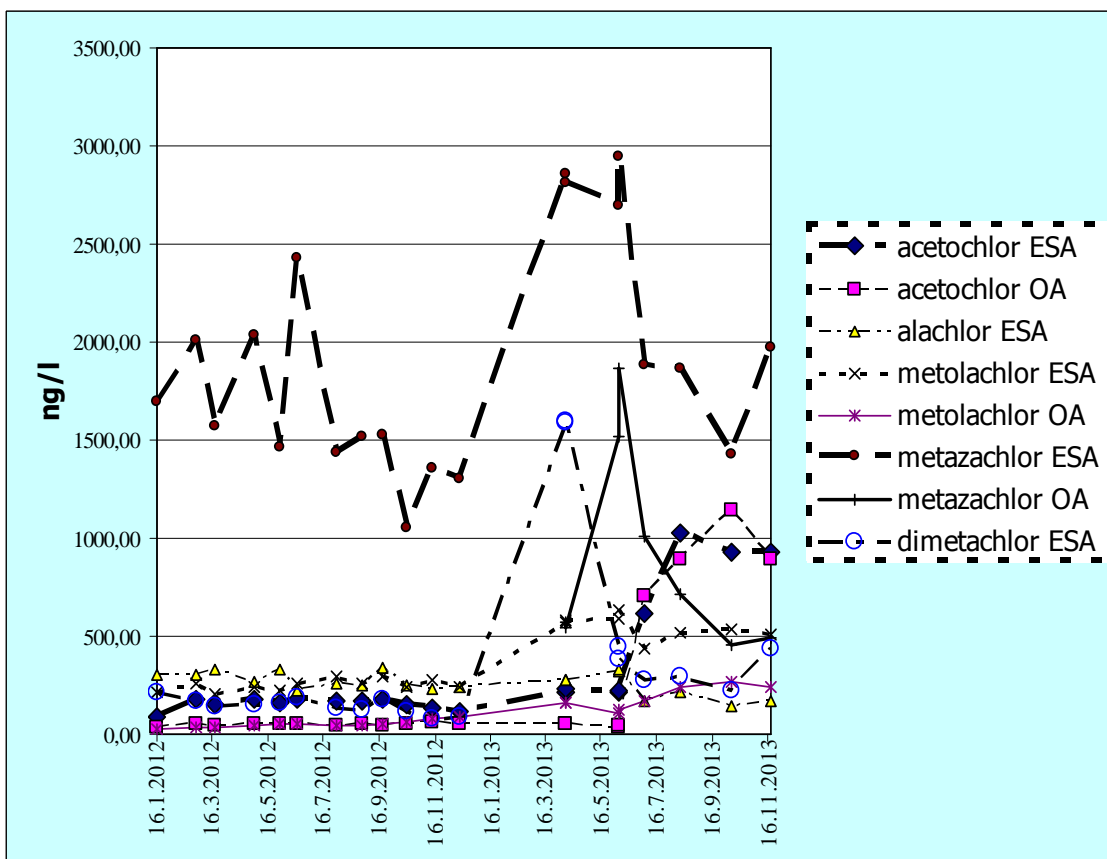


**Obr. 2. Výskyt pesticidů v [ng/l] v Orlici Nepasice v roce 2013**



**Obr. 3. Výskyt pesticidů v [ng/l] ve vodárenské nádrži Vrchlice v období března 2010 až prosince 2013**

Z obrázku č.3 je patrné, na jaké plodiny byly pesticidy aplikovány a střídání jednotlivých pesticidů. Na podzim 2010 byl aplikován na ozimé obiloviny chlortoluron a následně vypláchnut při podzimních srážkách a jarním tání sněhu, zatímco na podzim 2011 byl aplikován isoproturon. Na ozimou řepku bývá aplikován převážně metazachlor a dimetachlor. Vysoké nálezy terbutylazinu a metolachloru v roce 2013 dokumentují zvýšené pěstování kukuřice. Také u bentazonu na jaře 2013 došlo k navýšení koncentrací způsobené aplikací na jarní obiloviny.

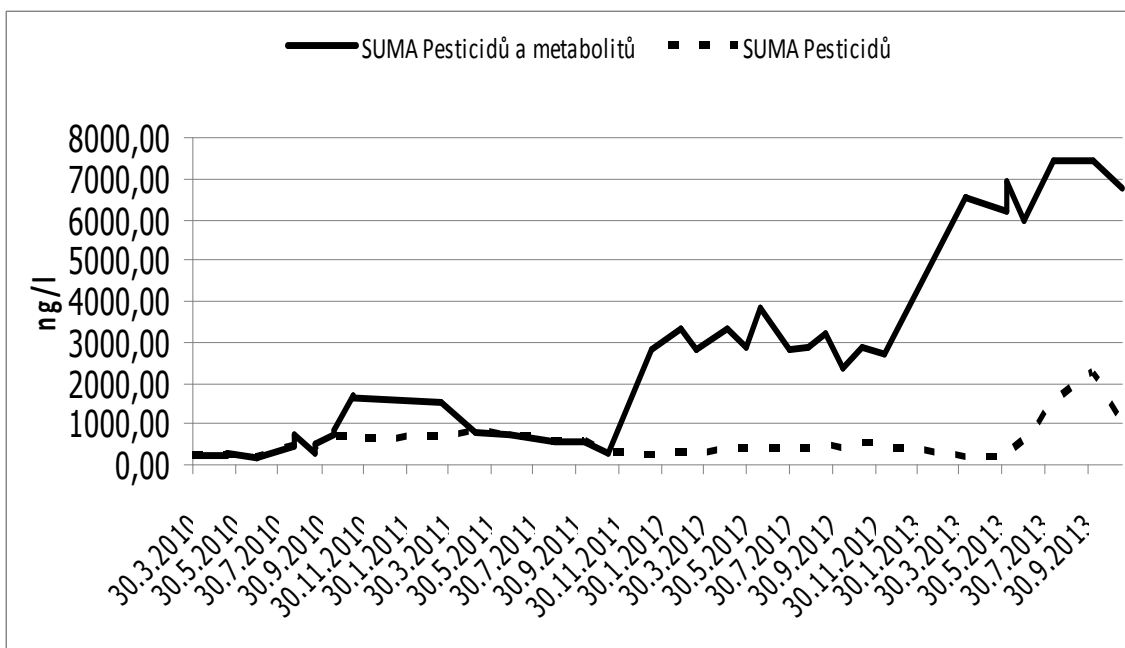


**Obr. 4. Výskyt degradačních produktů chloracetanilidů v [ng/l] ve vodárenské nádrži Vrchlice v letech 2012 až 2013**

Vysoké koncentrace metabolitů chloracetanilidů ve stovkách až tisících ng/l dokumentuje obrázek č. 4. OA metabolity (oxanilic acid) vznikají nejdříve z původního pesticidu, poté vzniká stabilnější ESA forma (ethane sulfonic acid). Tyto degradační produkty od metazachloru a dimetachloru aplikovaných na řepku se významně podílejí na celkových obsazích součtu pesticidů a jejich metabolitů.

Podíl zastoupení sumy pesticidů a sumy součtu pesticidů i jejich metabolitů dokumentuje obrázek č. 5. Trend tohoto grafu je ovlivněn postupným zaváděním analýzy metabolitů (metazachlor OA a dimetachlor OA od března 2013), respektive dvě období, kdy se metabolity chloracetanilidů v letech 2010-2011 nestanovovaly. V letech 2012-13 dosahovaly sumy pesticidů v této nádrži průměru 760 ng/l (min. 300 ng/l, max. 2700 ng/l), zatímco suma pesticidů i jejich metabolitů měla průměr 8890 ng/l (min. 4720 ng/l, max. 14600 ng/l). Přesto je patrný nárůst aplikace pesticidů v roce

2013, způsobený hlavně zvýšením pěstování kukuřice, která je také významně spotřebována v bioplynových stanicích.



**Obr. 5. Výskyt sumy stanovovaných pesticidů a sumy pesticidů a jejich metabolitů v [ng/l] ve vodárenské nádrži Vrchlice v letech 2010 až 2013**

## Závěr

Použité analytické techniky GC/MS a především HPLC/MS/MS poskytují cenné informace o výskytu pesticidů a jejich rozkladných produktů, stejně tak léčiv a polárních průmyslových látek v povrchových vodách. Tyto metody umožňují sledovat nejčastěji používané pesticidy pomocí multireziduálních metod, ale mnoho látek je nutné z důvodu jejich odlišných fyzikálně-chemických vlastností (polarita, zadrž na analytické koloně, schopnost ionizovat za daného složení mobilní fáze) měřit pomocí speciálně vyvinutých metod určených pouze pro úzké skupiny látek. Nejčastěji nalézané pesticidy patří mezi skupinu pesticidů používaných v největších množstvích na hlavní plodiny současnosti: acetochlor, metolachlor a terbuthylazin na kukuřici, metazachlor a dimetachlor na řepku, glyfosát, chlortoluron, isoproturon, MCPA a 2,4-D na obiloviny. V současné době analyzujeme více než 100 pesticidů a jejich metabolitů a tento seznam dále doplňujeme o další látky. V rámci těchto analýz sledujeme i další polutanty, jako léčiva, průmyslové kontaminanty a složky přípravků pro každodenní potřebu (mošusové látky, detergenty, aditiva, komplexotvorné látky, antimikrobiální látky, atd.).

Vodárenská nádrž Vrchlice a některé podobné nádrže (Želivka) a toky určené pro vodárenské odběry by si zasloužily zvýšenou ochranu nad rámec současných legislativních opatření, protože jinak je nutné tuto vodu obsahující zvýšené koncentrace pesticidů a jejich metabolitů náročně technologicky upravovat, aby vyhovovaly hygienickým limitům. Takovým opatřením by bylo například snížení ploch pěstování vyjmenovaných hlavních plodin, větší plochy s pěstováním pícnin a s tím spojená zvýšená živočišná výroba, případně ekologické zemědělství, což by mělo za následek menší aplikace pesticidů v těchto specifických povodích.

Kromě pesticidů a jejich metabolitů se v povrchových vodách významně vyskytují i rezidua léčiv, kontaminanty ze skupiny prostředků denní potřeby a průmyslové chemikálie, což má vliv na nároky kladené na technologii výroby pitné vody a výslednou kvalitu vyrobené pitné vody.

## Literatura

- [1] Nařízení vlády č. 23/2010 Sb. ze dne 22. prosince 2010, kterým se mění nařízení vláda č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení vlády č. 229/2007 Sb.
- [2] SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2013/39/EU ze dne 12.8.2013, kterou se mění směrnice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokud jde o prioritní látky v oblasti vodní politiky.
- [3] Spotřeba pesticidů – účinné látky v roce 2012, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Brno, Česká republika,  
[http://eagri.cz/public/web/file/242791/spotreba\\_UL\\_2010\\_ceska\\_verze.pdf](http://eagri.cz/public/web/file/242791/spotreba_UL_2010_ceska_verze.pdf) cit. 27.3.2014.
- [4] Ferenčík M., Schováňková J., Zubrová, K.: Sledování pesticidů a farmaceutických látek v povrchových vodách pomocí LC/MS/MS., Sborník přednášek z 39. Konference Hydrochémia 2010, Bratislava, Slovenská republika, 12. – 13.5. 2010, s. 45-54, ISBN 978-80-89062-68-3.
- [5] Ferenčík M., Schováňková J.: Stanovení pesticidů, jejich metabolitů a farmaceutických látek ve vodách a sedimentech pomocí LC/MS/MS, Sborník přednášek z 40. Konference Hydrochémia 2012, Bratislava, Slovenská republika, 16.–17.5.2012, s. 55-64, ISBN 978-80-89062-86-7.
- [6] Ferenčík M.: Výskyt polárních pesticidů a jejich metabolitů v řekách a nádržích ve správě Povodí Labe, Sborník Konference Pitná voda 2012, Tábor, 21.–24.5.2012, s. 257-262, ISBN 978-80-905238-0-7.
- [7] Ternes T.T., Joss A.: Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances, IWA Publishing 2006, ISBN 1843390930.
- [8] Ferenčík M., Dolének P., Jirásková I.: Sledování haloéterů v povrchových vodách, Sborník konference Pokroky v chromatografii a elektroforéze 2000, Univerzita Pardubice, 5.–6.9.2000, s. 108-109, ISBN 80-7194-278-2.