SCREENING PESTICIDŮ V HYDROSFÉŘE ČR

Vít Kodeš [1], Jitka Vejvodová [1], Markéta Kollerová [1]

Abstrakt

V roce 2009 proběhl v rámci projektu MŠMT 2B06095 „Výskyt a pohyb pesticidů v hydrosféře ČR a nové metody optimalizace monitoringu pesticidů v hydrosféře ČR“ plánovaný screening pesticidů v povrchových vodách tekoucích, vodárenských nádržích, plaveninách, sedimentech a podzemních vodách. Doplňkově byly polární pesticidy sledovány také v pasivních vzorkovačích POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler). Poprvé byly stanovovány i látky, které se dosud v ČR nesledovaly, přestože se v ČR běžně a dlouhodobě používají v zemědělské praxi. Celkově bylo sledováno 100 lokalit povrchových vod tekoucích, 46 vodárenských nádrží a 653 lokalit sledování podzemních vod. Celkem bylo odebráno 584 vzorků povrchové vody, 165 vzorků plavenin a sedimentů, 1263 vzorků podzemních vod a 164 vzorků povrchových a podzemních vod v pasivních vzorkovačích POCIS. V povrchových vodách bylo stanoveno 110 látek a jejich metabolitů, v sedimentech a plaveninách 47 látek a jejich metabolitů, v podzemních vodách 138 látek a jejich metabolitů a v pasivních vzorkovačích 77 látek a jejich metabolitů. Výsledky prokázaly výskyt širokého spektra pesticidů v hydrosféře ČR, a to včetně vodárenských nádrží. Na základě těchto výsledků je zpracováván návrh optimalizace sledování pesticidů v hydrosféře, který bude k dispozici subjektům zajišťujícím monitoring vod v ČR.

Klíčová slova: pesticidy, metabolity pesticidů, monitoring

1. Úvod

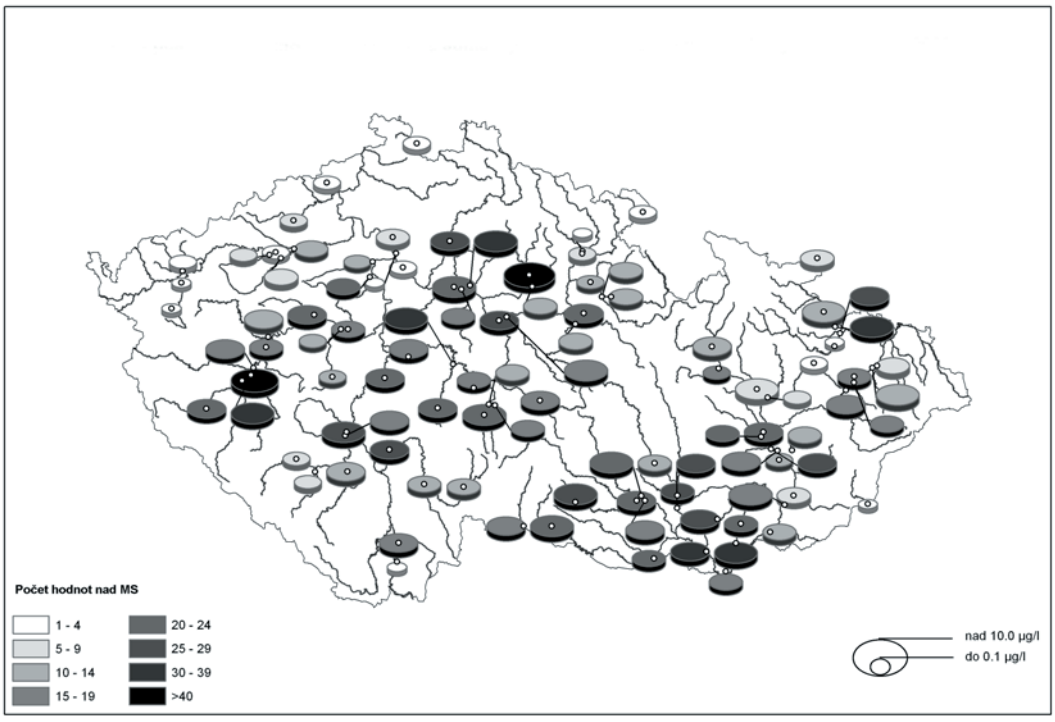
V roce 2009 proběhl v rámci projektu MŠMT 2B06095 „Výskyt a pohyb pesticidů v hydrosféře ČR a nové metody optimalizace monitoringu pesticidů v hydrosféře ČR“ plánovaný screening pesticidů v povrchových vodách tekoucích, vodárenských nádržích, plaveninách, sedimentech a podzemních vodách. Doplňkově byly polární pesticidy sledovány také v pasivních vzorkovačích POCIS. Poprvé byly stanovovány i látky, které se dosud v ČR nesledovaly, přestože se v ČR běžně a dlouhodobě používají v zemědělské praxi. Výběr látek pro screening byl založen na vyhodnocení relevance pro jednotlivé sledované matrice na základě vlastností látek určujících chování v prostředí (adsorpční charakteristiky, rozpustnost a persistence) a zohlednění povolení aplikace dané účinné látky v ČR (vyjímku tvoří perzistentní organochlorované pesticidy a látky nedávno zakázané pro použití v ČR jako např. některé triazinové pesticidy, které byly přesto do monitoringu zařazeny). Pro hodnocení potenciálu účinných látek kontaminovat podzemní vodu byl použit index GUS - Groundwater Ubiquity Score [1]. Index GUS je standardně používán pro vyjádření potenciálu látky kontaminovat podzemní vody na základě poločasu rozpadu DT50 a adsorpčních vlastností (vyjádřených pomocí rozdělovacího koeficientu K_{oc}) dle vztahu: $GUS = \log_{10}DT50 \times (4 - \log_{10}K_{oc})$. Látky dosahující hodnot GUS < 1,8 se vyznačují velmi nízkou mobilitou a mají minimální potenciál kontaminovat podzemní vody, látky s hodnotami GUS 1,8 – 2,8 jsou středně mobilní a střední potenciál kontaminovat podzemní vody, látky s hodnotami GUS > 2,8 se vyznačují vysokou mobilitou a představují významné riziko kontaminace podzemních vod. Při výběru látek se také přihlíželo k dostupnosti analytických metod používaných pro stanovení v jednotlivých matricích. Celkově bylo sledováno 100 lokalit povrchových vod tekoucích v období květen – září s frekvencí vzorkování 4x ročně, 46 vodárenských nádrží v období červenec – listopad s frekvencí vzorkování 4x ročně, a 647 lokalit sledování podzemních vod (437 vrtů a 173 pramenů státní sítě sledování jakosti podzemních vod provozované ČHMÚ s frekvecí vzorkování 2x ročně a dále bylo ovzorkováno 39 zdrojů podzemních vod pro zásobování pitnou vodou s frekvecí vzorkování 1x ročně. Odběr vzorků pro analýzu sedimentů proběhl na 93 profilech v období od srpna do

října a odběr vzorků pro analýzu plavenin proběhl odstředěním in situ na vybraných 72 z 93 profilů v období od května do října. Na každém profilu byl proveden jeden odběr.

Celkem bylo odebráno 584 vzorků povrchové vody (400 vzorků z toků a 184 vzorků z nádrží), 165 vzorků plavenin a sedimentů, 1263 vzorků podzemních vod a 164 vzorků povrchových a podzemních vod v pasivních vzorkovačích POCIS tj. celkem 2176 vzorků ve všech matricích. V povrchových vodách tekoucích bylo stanoveno 110 látek a jejich metabolitů, ve vodárenských nádržích bylo stanoveno 99 látek a jejich metabolitů, v sedimentech a plaveninách 47 látek a jejich metabolitů, v podzemních vodách 138 látek a jejich metabolitů a v pasivních vzorkovačích 78 látek a jejich metabolitů. Celkem bylo v kombinaci všech matric sledováno 167 látek a metabolitů.

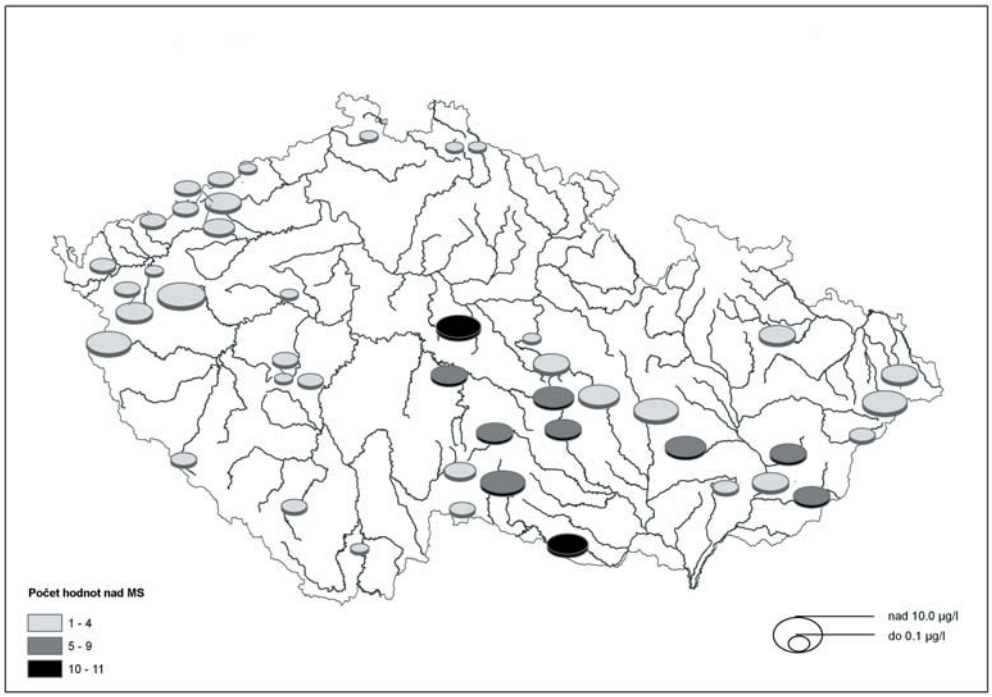
2. Výsledky

Ze 110 monitorovaných látek v povrchových vodách tekoucích bylo alespoň jedenkrát nad mezí stanovitelnosti (dále MS) detekováno 47 pesticidů. Nejčastěji ve 238 vzorcích, byl stanoven nad MS terbuthylazin a jeho metabolit desethylterbuthylazin (204 hodnot nad MS). Druhým nejčastěji naměřeným pesticidem byl atrazin, zjištěn byl ve 191 vzorku, jeho metabolit desethylatrazin byl naměřen ve 114 vzorcích. Následovaly metolachlor s výskytem v 99 a metabolit acetochlor OA, který byl nad MS v 98 vzorcích. V nejvyšších koncentracích byla naměřen MCPA (7,8 $\mu g.l^{-1}$) na Kralickém potoce u Nového Bydžova, druhou nejvyšší koncentraci dosáhl metabolit acetochlor OA (4,2 $\mu g.l^{-1}$), na témže profilu, vysoké koncentrace byly zjištěny i u terbuthylazinu (2,6 $\mu g.l^{-1}$) a jeho metabolitu desethylterbuthylazinu (1,8 $\mu g.l^{-1}$), metazachloru (1,2 $\mu g.l^{-1}$) a metabolitu metolachloru OA (1,1 $\mu g.l^{-1}$). Z hlediska zastoupení počtu pozitivně detekovaných pesticidů na jednotlivých profilech byl v průběhu celého sledování na každém profilu nalezen alespoň jeden pesticid nad MS. Nejširší spektrum látek bylo zjištěno na již uvedeném Kralickém potoku, kde bylo stanoveno 48 hodnot nad MS. Druhým nejzatíženějším tokem byla Radbuza, kde bylo stanoveno 44 hodnot nad MS. Nejméně pesticidy zatíženými toky byly Teplá a Pšovka, kde byl nad MS zjištěn pouze jediný pesticid, na Pšovce monolinuron v koncentraci 0,03 $\mu g.l^{-1}$ a v Teplé MCPP v koncentraci 0,048 $\mu g.l^{-1}$. Přehledná mapa zatížení vodních toků pesticidy, zobrazující počet hodnot nad MS a celkovou sumu pesticidů zjištěných v jednotlivých profilech, je uvedena na Obr.1.



Obr. 1: Zatížení profilů na tocích pesticidy v roce 2009

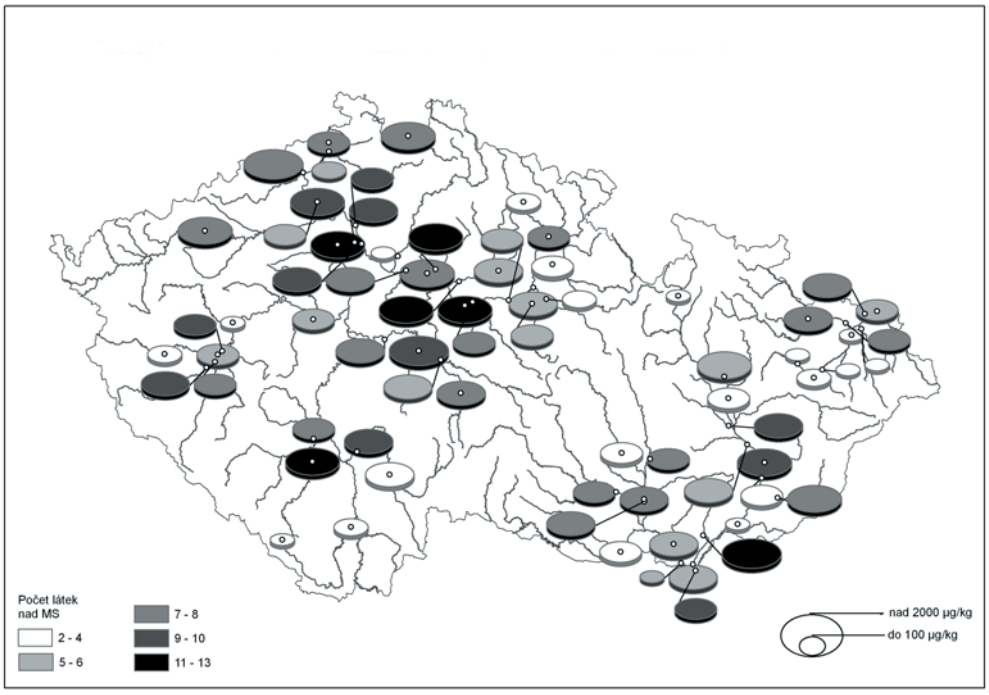
Z 99 sledovaných pesticidů ve vodárenských nádržích bylo alespoň jedenkrát nad MS zjištěno 19 pesticidů. Nejčetnější výskyt byl zaznamenán u trifluralinu, ale jeho koncentrace byly velice nízké vzhledem k nízké mezi stanovitelnosti (0,2 ng.l^{-1}). Dalšími často se vyskytujícími pesticidy a jejich metabolity) byly metabolit AMPA (44 vzorků), terbuthylazin (43 vzorků), glyfosát (36 vzorků) a metabolit metolachlor ESA (35 vzorků) nad mezí stanovitelnosti. Při porovnání jednotlivých koncentrací s hodnotou 0,1 µg.l^{-1} překročilo tuto hodnotu pouze 8 pesticidů, nejčastěji AMPA (40 vzorků), glyfosát (35 vzorků) a metabolit metolachlor ESA (31 vzorků). Mez stanovitelnosti pro všechny tři látky byla 0,05 µg.l^{-1}. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny pro glyfosát v nádržích Boskovice (6,33 µg.l^{-1}), Žlutice (6,10 µg.l^{-1}) a Lučina (5,34 µg.l^{-1}). Druhou látkou dosahující vysokých koncentrací byl metabolit AMPA, kde nejvyšší hodnota byla naměřena v nádrži Šance (4,41 µg.l^{-1}) a v nádržích Znojmo a Hamry, kde byly naměřeny hodnoty 1,50 µg.l^{-1}. V nádrži Vrchlice bylo stanoveno nejvíce látek nad MS 11, o jeden méně bylo stanoveno v nádrži Znojmo. Nejvíce látek překročilo hodnotu 0,1 µg.l^{-1}v nádrži Nová Říše (5 látek) a Mostiště (4 látky). Odběry s nejvyššími sumárními koncentracemi pesticidů byly provedeny v srpnu na nádrži Boskovice a v září na nádrži Žlutice, celková suma koncentrací dosáhla 6,8 resp. 6,1 µg.l^{-1}. Jednotlivé odběry kde celková suma koncentrací všech pesticidů přesáhla 3 µg.l^{-1} byly i na nádržích Lučina (5,3 µg.l^{-1}), Šance (4,4 µg.l^{-1}) a Žlutice (4,1 µg.l^{-1}). Přehledná mapa zatížení jednotlivých vodárenských nádrží pesticidy, zobrazující počet hodnot nad MS a celkovou sumu pesticidů zjištěných v jednotlivých nádržích, je uvedena na Obr.2.



Obr. 2: Zatížení vodárenských nádrží pesticidy v roce 2009

Ze 47 sledovaných pesticidů bylo v sedimentech alespoň jedenkrát nad MS stanoveno 20 pesticidů. Nejčetnější výskyt byl u metabolitu p,p‘-DDE a metabolitu AMPA v 75 profilech, p,p‘-DDT bylo nad MS analyzováno na 43 profilech, glyfosát na 36 profilech a metabolit p,p‘-DDD na 33 profilech. Ostatní pesticidy měly výskyt podstatně nižší, většinou byly zjištěny na 1 – 10 profilech. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny pro HCB v Bílině (2290 µg.kg^{-1}), druhá nejvyšší koncentrace byla zjištěna pro metabolit AMPA v Ohři (1700 µg.kg^{-1}), vysokých koncentrací dosáhlo i p,p‘-DDT v Bílině (887 µg.kg^{-1}) a glyfosát v Ostravici (630 µg.kg^{-1}). Nejvíce (8) pesticidů v jednom vzorku bylo nalezeno v tocích Prušánka, Labe u Prostředního Žlebu a Bílina. V Bílině byly naměřeny i nejvyšší koncentrace pro 5 látek - o,p‘-DDT, p,p‘-DDT, o,p‘-DDD, p,p‘-DDD a HCB. Na 9 profilech nebyl nalezen žádný pesticid s koncentrací

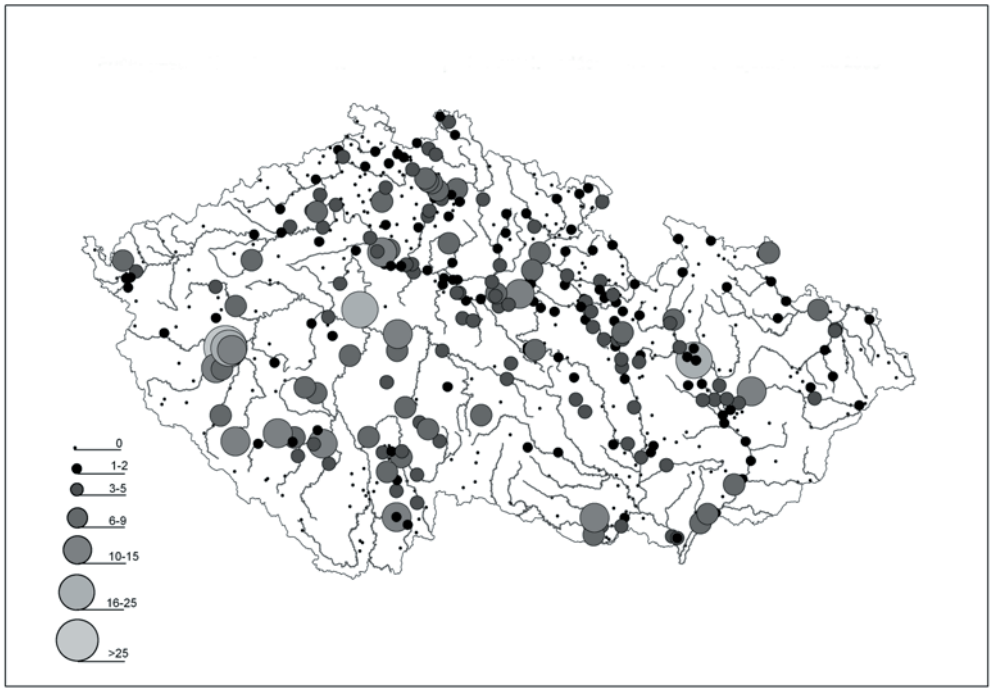
nad MS. V plaveninách bylo stanoveno nad MS více pesticidů než v sedimentech, ze 47 pesticidů bylo alespoň jedenkrát nalezeno 28 pesticidů, také hodnot nad MS bylo v plaveninách více a to 470 oproti 323 stanoveným nad MS v sedimentech. V plaveninách se nejčetněji vyskytovaly obdobné látky jako v sedimentech, na prvním místě se jednalo o metabolit p,p‘-DDE, který byl pozitivně analyzován téměř na všech profilech, ze 72 vzorků byl nalezen v 70. Druhou nejčetnější látkou bylo p,p‘-DDT (61 vzorků), třetí metabolit AMPA (56 vzorků) a dále pak glyfosát (49 vzorků). Nejvyšší koncentrace byly naměřeny pro glyfosát v toku Prušánka (3100 $\mu g.l^{-1}$), druhá nejvyšší koncentrace byla zaznamenána pro metabolit AMPA ve Výrovce (1060 $\mu g.kg^{-1}$), vysokých koncentrací dosáhl i Alachlor v Blanici - přítoku Sázavy (1050 $\mu g.kg^{-1}$) a p,p‘-DDT v Bílině (1020 $\mu g.kg^{-1}$). Na každém profilu byly v odebraném vzorku stanoveny minimálně 2 pesticidy nad MS, nejvíce, 13 pesticidů v jednom vzorku, bylo nalezeno v toku Prušánka obdobně jako u sedimentů. V tomto toku byly naměřeny i nejvyšší koncentrace pro 6 látek, gama HCH, o,p‘-DDD, p,p‘- DDE, p,p‘-DDD, terbutryn a glyfosát. Dalšími vysoce zatíženými toky byly Blanice (přítok Otavy), Cidlina, Mrlina, Bakovský potok a Klejnárka, v každém byl potvrzen výskyt 11 pesticidů. Přehledná mapa zatížení plavenin pesticidy, zobrazující počet hodnot nad MS (počet nalezených pesticidů) a celkovou sumu pesticidů zjištěných v jednotlivých profilech, je uvedena na Obr.3.



Obr. 3: Zatížení plavenin pesticidy v profilech sledovaných v roce 2009

Ze 138 pesticidů sledovaných v podzemních vodách bylo 64 látek detekováno, u 41 látek hodnota přesahovala koncentraci 0,1 $\mu g.l^{-1}$, představující limitní hodnotu pro pesticidy v podzemních vodách. Nejčastěji se ve zvýšených koncentracích vyskytovaly metabolity chloracetanilidových herbicidů alachloru a metolachloru a triazinového herbicidu atrazinu a jeho metabolitu desethylatrazinu, přestože atrazin byl ve větším množství (> 20 000 kg/rok) naposledy legálně aplikován v ČR v roce 2005. Přehledná mapa zatížení podzemních vod pesticidy, zobrazující počet hodnot nad MS zjištěných v jednotlivých objektech je uvedena na Obr. 4. Vzorkovače POCIS byly exponovány po dobu 3 týdnů ve stejných profilech, kde byly odebírány bodové vzorky povrchových vod. Jako nejzatíženější se jeví tok Velká, kde byla zjištěna nejvyšší suma koncentrací pesticidů ve vzorkovači (30,5 µg/POCIS) a zároveň byl detekován nejvyšší počet pesticidů (36 z 58 stanovovaných). Dalšími velmi zatíženými toky byly Hvozdnice a dále Sedlický potok a Martinický potok, dva přítoky do vodárenské nádrže Švihov-Želivka. Vzorkovače POCIS byly také exponovány ve vybraných 64 vrtech sítě

sledování jakosti podzemních vod ČHMÚ až po odčerpání vzorků vody v podzimním vzorkovacím kole, aby byla zajištěna jejich expozice v reprezentativním objemu „čerstvé“ podzemní vody ve vrtu na dobu 3 týdnů. Zjištěné sumy koncentrací pesticidů v pasivních vzorkovačích se pohybovaly v rozmezí 3,66–1338,4 µg/POCIS. Nejvyšší suma pesticidů byla zjištěna obdobně jako v bodových vzorcích v lokalitě Plzeň – Křimice (1338,4 µg/POCIS). Počty detekovaných pesticidů v jednotlivých lokalitách se pohybovaly v rozmezí 1–23 látek ze 78 stanovovaných. Nejvyšší počet látek (23) byl stanoven opět v lokalitě Plzeň – Křimice. Pouze v jediném ze 64 vzorkovaných objektů (lokalita Mratín) nebyl nalezen žádný ze 78 stanovených pesticidů.



Obr. 4: Zatížení podzemních vod pesticidy v jednotlivých lokalitách v roce 2009

3. Závěr

Porovnáním výskytu v nádržích a povrchových vodách je zřejmé, že jak četnost, tak maximální koncentrace dosahovaly ve vodárenských nádržích podle předpokladu podstatně nižších hodnot než ve vodách tekoucích. Ve všech sledovaných lokalitách na povrchových tocích byla zjištěna přítomnost pesticidů a pouze na 1 ze 46 vodárenských nádrží nebyla zjištěna přítomost sledovaných pesticidů (VN Slušovice). Výsledky hodnocení výskytu pesticidů v tocích a ve vodárenských nádržích byly ovlivněny různými použitými analytickými postupy, jelikož stanovení pesticidů ve vzorcích z toků a nádrží prováděly různé laboratoře. Nejvýrazněji se různé metodiky analýzy projevily u glyfosátu a jeho metabolitu AMPA, které i přes stejné požadované meze stanovitelnosti u obou laboratoří nebyly v povrchových vodách tyto látky nalezeny ani v jediném ze 400 vzorků, zatímco ve vodárenských nádržích patřily k nejčastěji se vyskytujícím látkám, které dosahovaly i nejvyšších koncentrací. Na 261 lokalitách podzemních vod z 649 sledovaných (40 % sledovaných objektů) byla zjištěna přítomnost pesticidních látek v podzemních vodách, z toho u 15 z 39 sledovaných zdrojů podzemních vod využívaných pro zásobování obyvatelstva pitnou vodou (38 % sledovaných vodárenských zdrojů) byla zjištěna přítomnost pesticidů. Celkem ve 121 sledovaných objektech (18 % sledovaných objektů) byla alespoň pro jeden pesticid překročena limitní hodnota pro podzemní vody (0,1 µg.l^{-1}). Povrchové a podzemní vody v ČR jsou nejvíce kontaminovány látkami a jejich metabolity ze skupin triazinových a chloracetinilidových herbicidů, nejvýznamnějšími kontaminanty sedimentů a plavenin jsou organochlorované

pesticidy (staré zátěže) a glyfosát s metabolitem AMPA. Screenning prokázal, že široké spektrum účinných látek a jejich metabolitů kontaminuje povrchové vody (55 látek), podzemních vody (64 látek) i plaveniny a sedimenty (20 látek). Zaměření monitoringu na primární účinné látky bez sledování jejich metabolitů může vést ke špatné interpretaci výsledků jakéhokoliv monitoringu pesticidů. Metabolity účinných látek tvoří velmi významnou část polutantů zatěžující hydrosféru ČR, tento fakt musí být zohledněn při návrzích monitorovacích programů zahrnujících sledování pesticidů ve vodních ekosystémech. Zpracovávaný návrh optimalizace monitoringu pesticidů tento fakt přirozeně zohledňuje. Ve specializované WWW aplikaci s pasportizací jednotlivých účinných látek a metabolitů (http://hydro.chmi.cz/pasporty), provozované ČHMÚ, jsou veřejnosti dostupné mimo jiné i výsledky monitoringu pesticidů v ČR včetně pitných vod (zdroj dat pro pitné vody je databáze PiVo provozovaná Státním zdravotním ústavem).

Poděkování

Příspěvek vznikl za podpory projektu MŠMT 2B06095 „Výskyt a pohyb pesticidů v hydrosféře a nové metody optimalizace monitoringu pesticidů v hydrosféře ČR“.

Literatura

[1] GUSTAFSON, D. I., 1989. Groundwater Ubiquity Score. A simple method for assessing pesticide leachability. Environ. Toxicol. Chem., 8, pp 339-537.

Kontakty na autora

1 Český hydrometeorologický ústav, oddělení jakosti vody, e-mail: kodes@chmi.cz