

Časoprostorová dynamika vnosu organických látek do vodárenské nádrže Švihov

TOMÁŠ MIČANÍK, FRANTIŠEK SÝKORA, DAVID CHRASTINA, NIKOLA CIELECKÁ, VERONIKA KUCHARCZYKOVÁ, ALENA KRISTOVÁ, TOMÁŠ OCELKA, JIŘÍ OCEÁNSKÝ

Klíčová slova: povrchová voda – pasivní vzorkování – vodárenská nádrž Švihov – znečištění – pesticidy

SOUHRN

Tento příspěvek se věnuje dynamice vnosu nepolárních organických látek a polárních pesticidů do vodárenské nádrže Švihov v povodí Želivky během celé vegetační sezony pomocí pasivních vzorkovačů. Monitoring probíhal od dubna do listopadu 2018 na devíti přítocích do VN Švihov a na vstupu surové vody do ÚV Želivka, a. s. Pro záchyt širokého spektra látek bylo použito více typů membrán: SR (měřeno 61 látek), SPMD (měřeno 43 látek) a POCIS (měřeno 38 látek). Doba jejich expozice ve vodě činila 30 dní. Během pasivního monitoringu byly zaznamenávány srážko-odtokové poměry z on-line dostupných měřicích stanic v povodí Želivky.

V přítocích do VN Švihov bylo pasivním monitoringem identifikováno přes 80 organických látek. Z nepolárních organických látek byla potvrzena trvalá přítomnost již dávno nepoužívaných organochlorových pesticidů HCH a DDT. Poměr zastoupených kongenerů PCB odpovídá dřívějšímu používání výrobků obsahujících Delor 106. Výskyt pesticidů v membránách odpovídal druhové skladbě pěstovaných zemědělských plodin v povodí jednotlivých přítoků. Míra znečištění vod závisela významně na srážko-odtokových poměrech, erozi půdy a charakteru dílčích povodí. K nejvíce znečištěným přítokům náleží Medulán a Lohenický potok. V případě některých pesticidů převažoval obsah metabolitů nad mateřskou látkou. Nejvyšší obsahy v membránách byly zaznamenány v případě metazachloru (max. 19 000 ng/membránu), metolachloru (max. 1 300 ng/membránu) a terbuthylazinu-2-hydroxy (max. 1 800 ng/membránu), z nepolárních látek fluoranthenu (683 ng/membránu).

ÚVOD

Tento článek představuje výsledky řešení projektu Čistá voda – zdravé město, Konceptu I: „Studie vnosu pesticidů do vodárenské nádrže Švihov (Želivka) s využitím nových vzorkovacích technik a odstranění organických látek ze sorpčních filtrů za ozonizací vysoce-účinnou chemickou destrukcí“ a je zaměřen na dynamiku vnosu organických látek vybranými přítoky do vodárenské nádrže Švihov.

Vodárenské dílo Švihov (dále VN Švihov) v povodí řeky Želivky je z hlediska objemu povrchové vody v zásobním prostoru i z pohledu odebíraného množství pro úpravu na vodu pitnou nejvýznamnějším vodárenským zdrojem v České republice. Pitnou vodou z úpravny vody Želivka, a. s., je zásobováno obyvatelstvo hlavního města Prahy, středočeské oblasti a části jihočeské a východočeské oblasti v objemu až do výše 5,25 m³/s [1]. Plocha povodí k hrázi vodárenské nádrže činí 1 178 km² a zasahuje na území tří krajů a šesti okresů. Území je významně ovlivněno zemědělskou činností, orná půda činí téměř

polovinu celkové plochy povodí. Povodí kolem VN Švihov je zastavěno lidskými sídly převážně vesnického charakteru. Zemědělsky obhospodařované plochy se nacházejí i kolem vlastní VN Švihov, zvláště na straně levostranných přítoků do nádrže, kde plocha povodí je několikanásobně větší než u pravostranných přítoků. Pěstební činnost je z významné části své plochy prováděna na svažitých pozemcích nezřídka až na samou hranici lesního porostu a v některých případech až k hranici ochranného pásma vodního zdroje I. stupně. Hlavním a hydrologicky nejvýznamnějším přítokem do vodárenské nádrže je řeka Želivka.

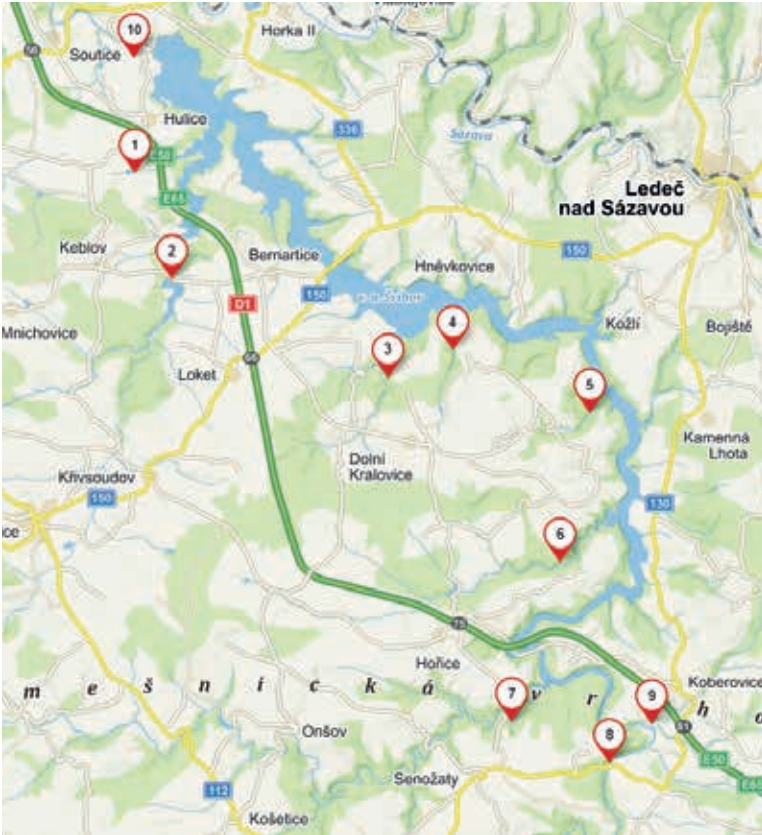
Dlouhodobým monitoringem správce tohoto povodí (Povodí Vltavy, s. p.) je potvrzeno, že přípravy na ochranu rostlin se povrchovou erozí i podzemními vodami dostávají do vodních toků a do soustavy vodních nádrží v povodí Želivky včetně VN Švihov [2, 3]. To je dáno jak fyzikálně-chemickými vlastnostmi jednotlivých složek rostlinolékařských přípravků (rozpuštěnost ve vodě, přítomnost smáčedel pro snížení povrchového napětí kapaliny), tak i morfologií terénu (půdní a větrná eroze), druhovou skladbou zemědělských plodin a klimatickými vlivy (srážko-odtokovými poměry).

Řešení projektu Čistá voda – zdravé město, Koncept I bylo zaměřeno na studium vnosu polárních a nepolárních organických látek vybranými nejvýznamnějšími přítoky do VN Švihov. Jedním z hlavních cílů Konceptu I bylo zvýšení úrovně poznání o časoprostorovém vnosu pesticidů do VN Švihov pomocí tzv. pasivních vzorkovačů. Ty byly aplikovány po celou dobu jedné vegetační sezony od dubna do listopadu 2018. Vzorky exponovaných membrán ze vzorkovačů byly analyticky zpracovány. Po celou dobu pasivního monitoringu byla zaznamenávána a následně zpracovávána on-line dostupná klimatologická a hydrologická data ze stanic nacházejících se v povodí Želivky (v denním a hodinovém kroku).

METODY PASIVNÍHO MONITORINGU POVRCHOVÝCH VOD

Výběr lokalit

Pro pasivní monitoring bylo vybráno celkem devět přítoků do VN Švihov: páteřní tok Želivka, sedm levostranných a jeden pravostranný přítok. Jako poslední monitorovací bod byl zvolen nátok surové vody v rozdělovacím objektu ÚV Želivka. Rekognoskační terénu během první vzorkovací kampaně byla vybrána vhodná místa pro aplikaci pasivních vzorkovačů tak, aby jejich ponoření ve vodě bylo zajištěno i v letních měsících při výrazně nižších průtocích a zároveň aby nebyla nápadná a bylo minimalizováno riziko neoprávněné manipulace nebo zcizení vzorkovačů. Lokalizace vzorkovacích míst je znázorněna na obr. 1.



Obr. 1. Lokalizace profilů na přítocích do VN Švihov pro pasivní vzorkování
Fig. 1. Monitoring sites on tributaries around WR Švihov used for passive sampling

Popis lokalit je uveden v *tabulce 1*. První vzorkovací kampaň byla zahájena 3. dubna 2018. Doba expozice membrán činila v průměru 30 dní (28 až 32 dní). Při každé následující vzorkovací kampani byly nejprve deinstalovány membrány z předchozí vzorkovací kampaně a instalovány membrány nové. Celkem proběhlo osm vzorkovacích kampaní. Poslední expozice byla ukončena 3. prosince 2018.

Ukázka lokalit s umístěnými pasivními vzorkovači je na *obr. 2*.

Tabulka 1. Popis vzorkovacích lokalit
Table 1. Sampling sites specification

Č.	Název toku	Délka toku [km]	Lokalizace profilu	Ř. km
1	Medulán	2,5	pod rybníkem	1,88
2	Sedlický p.	23,6	u hráze VN Němčice	6,91
3	Tomický p.	6,45	mezi ústím a místní komunikací	2,12
4	Zahrádčický p.	4,0	pod obcí Zahrádčice	0,9
5	Šetějovický p.	4,0	ústí	0,95
6	Blažejovický p.	14,05	cca 1,3 km pod Šálkovým mlýnem	1,97
7	Martinický p.	38,4	pod limnigrafem u Jankovského Mlýna	2,2
8	Želivka-Miletín	104	pod křížením toku se státní silnicí č. 130	42,8
9	Lohenický p.	3,9	ústí u Bělského Dvoru	0,1
10	ÚV Želivka surová voda	-	nátok v rozdělovacím objektu ÚV Želivka	-



Obr. 2. Lokalita č. 6 a 7
Fig. 2. Sampling site No. 6 and 7

Výběr polutantů a typů membrán

Důležitým krokem řešení bylo zaměřit se na pesticidy, které se v povodí Želivky jeví jako nejvíce relevantní. Jedním ze zdrojů dat byla evidence spotřeb účinných látek rostlinolékařských přípravků vedená Ústředním kontrolním a zkušebním ústavem zemědělským (ÚKZÚZ) v jednotlivých okresech v povodí Želivky [4]. Dalším zdrojem dat byla rešerše publikovaných výsledků aktivit správce Povodí Vltavy, s. p. [2, 3]. Bylo vybráno celkem 38 pesticidů (včetně metabolitů), které byly v povrchových vodách nacházeny s nejvyšší četností nebo ve významných koncentracích a tři organické látky, které se v povrchových vodách v povodí Želivky trvale vyskytují (DEET, benzotriazol a benzotriazol-methyl). Glyfosát a AMPA byly do pasivního monitoringu zařazeny vzhledem k současné celoevropské diskusi ohledně jejich možného rizika pro zdraví člověka [5–7]. Vzhledem k tomu, že se jedná o polární látky, byly pro pasivní monitoring zvoleny vzorkovače typu POCIS (Polar Organic Compound Integrative Sampler), a to typ POCIS-Pes a v menší míře POCIS-Pharm. Pro záchyt silně polárního glyfosátu a jeho metabolitu AMPA byl použit POCIS-Glyphosate.

Pasivní monitoring se zaměřil také na nepolární látky, které se do povrchových vod dostávají také komunálními odpadními vodami a atmosférickou depozicí. Jedná se o organochlorové pesticidy (OCP), polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), polychlorované bifenylly (PCB) a chlorbenzeny (CB). Tyto látky byly monitorovány pomocí tzv. SPMD membrán (SemiPermeable Membrane Device) obsahujících PRC a souběžně s nimi byly použity SR membrány (Silicone Rubber). Přehled vzorkovacích kampaní a typů nasazených membrán je uveden v *tabulce 2*.

Pasivní vzorkování vod

Pasivní vzorkování je poměrně novou technikou monitorování vod založenou na zachytu polutantů pomocí membrán, které podle použitých materiálů a/nebo sorbentů zachytávají z okolního prostředí specifickou skupinu látek [8]. Vzhledem k tomu, že doba jejich expozice je několik dní až týdnů, může tato vzorkovací technika podchytit náhodné emise do prostředí. Proto je vhodná pro zachyt pesticidů, které jsou do vod vyplavovány v závislosti na době jejich aplikace, chodu a intenzitě srážek.

Membrány byly na lokalitách č. 1 a 2 aplikovány v koších, na ostatních lokalitách v podlouhlých úzkých koších, aby se při nízkých průtocích snížilo riziko jejich vymoření (a tím znehodnocení). Do jednoho podlouhlého koše je možné vložit dvě membrány (1x SR + 1x SPMD) nebo jednu až tři membrány POCIS mini. Ukázky jsou na obr. 3.



Obr. 3. Membrány: SR (vlevo nahoře), POCIS (vlevo dole), POCIS mini (vpravo)
Fig. 3. Membranes: SR (left up), POCIS (left down), POCIS mini (right)

Během manipulace s SPMD a SR membránami (při jejich vyjmutí z transportního obalu a při manipulaci s nimi) byly exponovány tzv. transportní blanky, v každé kampani 1x SPMD a 1x SR pro kontrolu, zda během nasazování membrán do držáků nedochází k jejich kontaminaci z okolního prostředí. V každé kampani byly vždy na jedné z deseti lokalit všechny typy aplikovaných membrán zdvojeny. Vzhledem k tomu, že jsme se v počátečních vzorkovacích kampaních ojediněle setkali s okusováním SPMD membrán, byly tyto vloženy do stahovací ochranné sítě s velikostí mřížky 500 mikronů. Na lokalitách, kde se tento problém nevyskytl, nebylo potřeba vzorkovací koše takto chránit. Po celou dobu jsme se neseťkali s problémem vandalizmu nebo odcizení

Tabulka 2. Vzorkovací kampaně a druhy instalovaných membrán
Table 2. Passive sampling campaigns and types of membranes

Kampaně	Expozice	Instalace	Druhy membrán			
			SPMD	POCIS-Pharm POCIS-Pes*	POCIS-Gly	SR
1	dubnová	3.–4. 4. 2018	X	X*		
2	květnová	3.–4. 5. 2018		X*		X
3	červnová	4.–5. 6. 2018	X	X*		X
4	červencová	2.–3. 7. 2018		X*		X
5	srpnová	2.–3. 8. 2018		X		X
6	zářijová	3.–4. 9. 2018	X	X	X	X
7	říjnová	2.–3. 10. 2018	X	X		X
8	listopadová	1.–2. 11. 2018	X	X		X

vzorkovacích košů. Pouze v jednom případě na lokalitě č. 5 (Zahrádkický potok) došlo při přívalovém dešti enormní intenzity k utržení dvou vzorkovacích košů, kdy jeden zůstal ponořen ve vodě, druhý nebyl nalezen. Ukázka exponovaných membrán je na obr. 4.



Obr. 4. Exponované membrány: SR (vlevo), POCIS (vpravo)
Fig. 4. Membranes: SR (left), POCIS (right)

Organická stopová analýza

Exponované membrány před jejich zpracováním byly skladovány při teplotě -20 °C. Následně byly postupně zpracovávány podle jejich druhu. Nepolární organické látky byly z membrán SPMD extrahovány organickým rozpouštědlem (hexan). Extrakty byly zahuštěny pomocí rotační vakuové odparky a čištěny metodou gelové permeační chromatografie na sestavě YL9100 s DAD detektorem a děličem frakcí. Získané eluáty byly zakonzentrovány a rozděleny na dva alikvótní podíly pro stanovení PAU a pro stanovení PCB, OCP a CB. Po převedení vzorků do vhodného rozpouštědla byly PAU analyzovány pomocí HPLC-FLD. PCB, OCP a CB byly analyzovány na GC s vysokoteplotním ECD. Vnitřní kontrola byla zajištěna přidavkem interního standardu ke zpracovávaným vzorkům. Naměřené hodnoty jednotlivých analytů byly přepočteny na výtěžnost extrakce. Silikonové membrány byly očištěny od nánosů ze vzorkování a extrahovány 2x 24 hodin methanolem s isotopicky značenými standardy. V závislosti na druhu analytů byl extrakt zahuštěn na požadovaný objem a rozdělen pro jednotlivé analýzy PBDE, PCB, OCP a PAU pomocí GC-MS/MS a HPLC-FLD. Meze stanovitelnosti použitých analytických metod pro jednotlivé nepolární organické látky v nanogramech na membránu jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3. Meze stanovitelnosti nepolárních organických látek v ng na membránu
Table 3. Limit of quantification of non-polar organic compounds in ng per membrane

Název látky	MS [ng.me ⁻¹]	Název látky	MS [ng.me ⁻¹]
α-HCH	2	Benzo(b)fluoranthen	5
β-HCH	2	Benzo(k)fluoranthen	5
γ-HCH	2	Benzo(a)pyren	5
δ-HCH	2	Indeno(123cd)pyren	10
HCB	2	Dibenzo(ah)anthracen	5
Heptachlor	5	Benzo(ghi)perylen	5
Heptachlorepoxid trans	2	PBDE 28	0,05
Heptachlorepoxid cis	5	PBDE 47	0,05
Aldrin	2	PBDE 100	0,05
Isodrin	5	PBDE 99	0,05
Oxychlordan	5	PBDE 154	0,05
Dieldrin	5	PBDE 153	0,05
Endrin	5	PBDE 183	0,05
α-endosulfan	5	PCB 81	0,1
β-endosulfan	5	PCB 77	0,1
Trans-chlordan	5	PCB 126	0,1
Cis-chlordan	5	PCB 169	0,1
Metoxychlor	5	PCB 123	0,1
Mirex	5	PCB 114	0,1
o,p'-DDE	2	PCB 105	0,1
p,p'-DDE	2	PCB 167	0,1
o,p'-DDD	2	PCB 156	0,1
p,p'-DDD	5	PCB 157	0,1
o,p'-DDT	2	PCB 189	0,1
p,p'-DDT	5	PCB 28	0,1
Fenanthren	10	PCB 52	0,1
Anthracen	5	PCB 101	0,1
Fluoranthen	5	PCB 118	0,1
Pyren	5	PCB 153	0,1
Chrysen	5	PCB 138	0,1
Benzo(a)anthracen	5	PCB 180	0,1

Tabulka 4. Meze stanovitelnosti polárních organických látek v ng na membránu
Table 4. Limit of quantification of polar organic compounds in ng per membrane

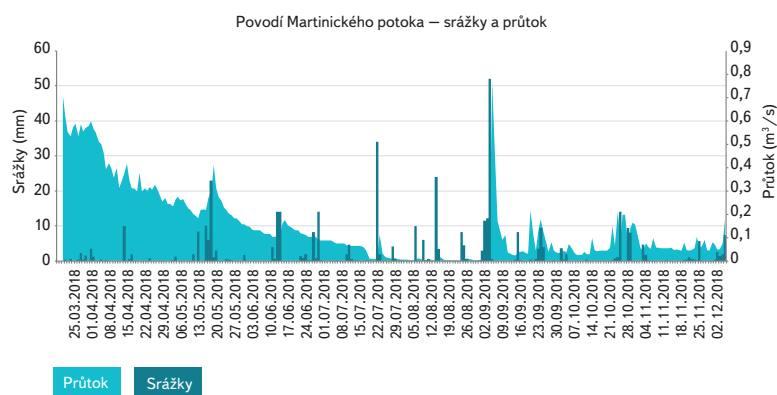
Název látky	MS [ng.me ⁻¹]	Název látky	MS [ng.me ⁻¹]
Acetochlor	1	Glyfosát	1
Acetochlor ESA	5	Chloridazon desphenyl	1
Acetochlor OA	5	Chloridazon methyl desphenyl	1
Alachlor ESA	5	Isoxaflutole	10
AMPA	2	Isoxafluton	10
Atrazin	5	Linuron	1
Atrazin-desethyl	1	Mesotrione	10
Atrazine-2-hydroxy	1	Metazachlor	1
Bentazon	1	Metazachlor ESA	5
Benzotriazol	10	Metazachlor OA	5
Benzotriazol methyl	10	Metolachlor	5
Clomazone	10	Metolachlor ESA	5
Cyprosulfamid	10	Metolachlor OA	5
DEET	10	Metribuzin	1
Dimetachlor	1	Terbutylazin-DE-2-H	5
Dimethachlor ESA	10	Terbutylazin	1
Dimethachlor OA	10	Terbutylazin-2-hydro	5
Dimethenomorph	10	Terbutylazin-desetyl	5
Fluroxypyr	10	Thiencarbazone-methyl	10

Pro extrakci polárních látek z membrán typu POCIS bylo potřeba vzorkovač demontovat a sorbent mezi PES membránami kvantitativně převést do prázdné kolonky s PE fritou. Náplň POCIS-Glyphosate byla po převedení na kolonku sušena pod vakuem a poté eluována 0,1 M HCl [9]. Extrakt byl opatrně zahuštěn pod dusíkem a doplněn methanolem. Pro extrakci pesticidů z membrán POCIS-Pharm byl použit methanol, u POCIS-Pes extrakce proběhla směsí rozpouštědel methanol, toluen a dichlormethan v poměru 1 : 1 : 8 [10]. Pro kontrolu výtěžnosti byl do všech vzorků přidáván interní standard a v každé kampani byl se vzorky extrahován i slepý vzorek (blank). Po zakoncentrování a v případě POSIS-Pes převedení do methanolu byly vzorky analyzovány pomocí HPLC/MS/MS. Meze stanovitelnosti použitých analytických metod pro jednotlivé polární organické látky v nanogramech na membránu jsou uvedeny v *tabulce 4*.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Hydrologická a klimatologická data

Největší průtoky byly dosahovány v jarních měsících, především v březnu a dubnu vlivem odtávání sněhové pokrývky v první polovině března. Měsíc duben postrádal v roce 2018 typický aprílový charakter počasí a byl teplotně výrazně nadnormální (cca o +5 °C). První srážkově bohatší období se vyskytlo 15. až 17. 5. s maximem 17. 5., kdy v povodí Martinického potoka napršelo 23 mm srážek. Tato srážka neměla přívalový charakter, projevila se však na všech měřných stanicích průtoku v této oblasti. O měsíc později 12. až 13. 6. proběhla obdobná srážka s maximálním denním úhrnem 23 mm dne 12. 6. v povodí Blažejovického potoka. Na rozdíl od předchozí srážkové události tato již měla přívalový charakter vlivem bouřkové činnosti. Letní období (4. a 5. vzorkovací kampaň) bylo typické prohlubujícím se srážkovým deficitem doprovázeným klimatickým a hydrologickým suchem s občasnými lokálními srážkami přívalového charakteru vlivem bouřkové činnosti. Chod srážek a průtoků v povodí Martinického potoka demonstruje *obr. 5*.



Obr. 5. Denní úhrn srážek ze stanice AMS1 Košetice a průměrný denní průtok ze stanice Senožaty na Martinickém potoce v roce 2018

Fig. 5. Total daily precipitation on AMS1 Košetice station and average daily flow on Senožaty station in Martinický stream, 2018 year

Největší úhrny srážek byly zaznamenány na přelomu srpna a září 31. 8. až 3. 9. 2018 během 5. vzorkovací kampaň, kdy širší oblast v dolní části povodí Želivky zasáhla rozsáhlá kupovitá oblačnost doprovázená bouřkami s krátkými, ale velmi intenzivními srážkami. Vzhledem ke vzniku několika navazujících srážkových událostí během těchto tří až čtyř dní došlo po nasycení půdního profilu vodou k masivní erozi zemědělské půdy právě v období po sklizni většiny plodin (mimo kukuřici), kdy byla pole bez vegetačního pokryvu. Následkem toho došlo k silné erozi, v povodí Zahrádkického potoka až enormní a k přemodelování koryta potoka (*obr. 6*).

Největší denní úhrny srážek byly zaznamenány na stanici AMS1 Košetice 3. 9., a to 52 mm. V podzimních měsících se v povodí Blažejovického potoka vydatnější srážka (nad 10 mm) vyskytla ještě 19. 9., 23. 9. a 24. 10. 2018. V říjnu nejvydatnější přišlo v povodí Martinického potoka 24., 27. a 28. 10. 2018. Listopad byl na srážky velice chudý (*obr. 7*).

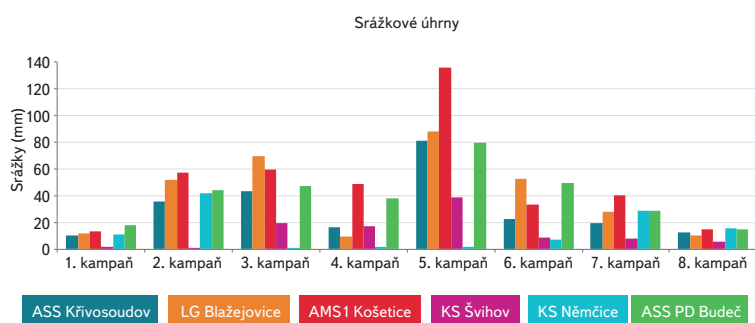
Nepolární organické látky

Přestože aplikace organochlorových pesticidů (OCP) je již téměř 50 let zakázána, jejich přítomnost byla v povrchové vodě potvrzena. Z hexachlorcyklohexanu (HCH) se nejčastěji vyskytly izomery Lindan (γ -HCH) a δ -HCH v koncentracích do max. 45 ng/SPMD v profilu Želivka-Miletín (lokality č. 8, *obr. 8*).



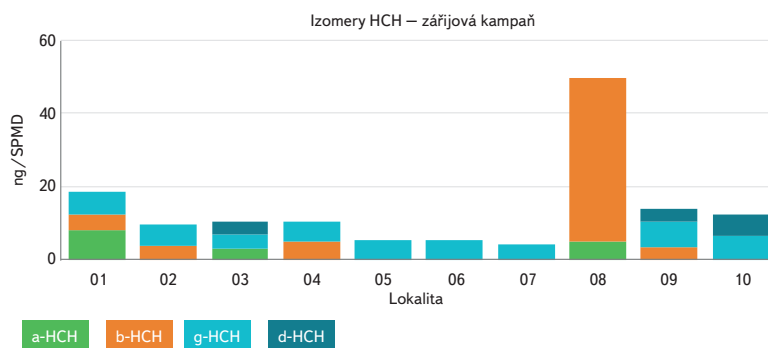
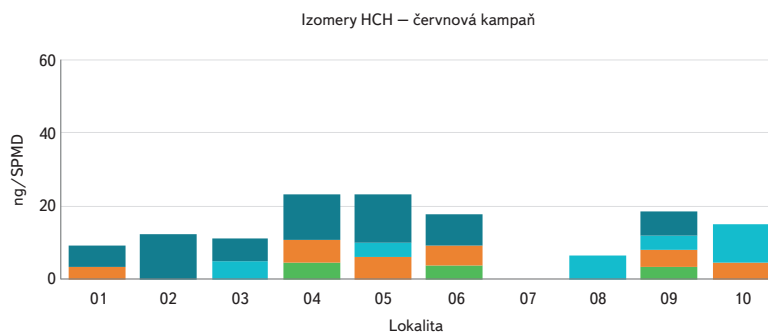
Obr. 6. Půdní eroze v povodí Zahrádkického potoka a dopad srážky 2. 9. 2018 na tok (foto 3. 9. 2018)

Fig. 6. Soil Erosion in Zahrádkický stream basin and precipitation event impact 2nd September 2018 on the stream (photo 3rd September 2018)



Obr. 7. Celkový úhrn srážek během jednotlivých vzorkovacích kampaň v roce 2018

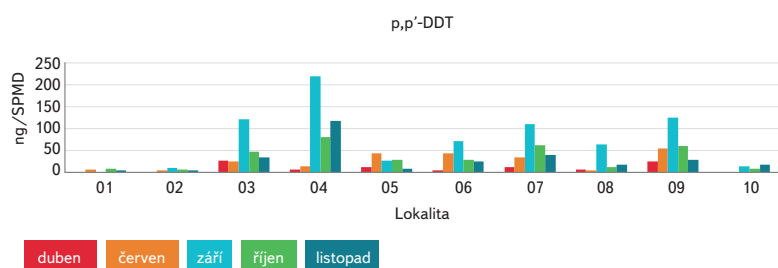
Fig. 7. Total precipitation during each sampling campaign in 2018 year



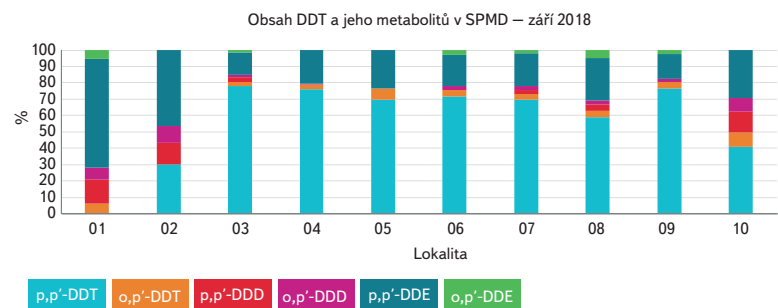
Obr. 8. Obsah izomerů HCH v přítocích VN Švihov – SPMD (expozice 30 dní)

Fig. 8. HCH isomer concentrations in WR Švihov tributaries – SPMD (exposure 30 days)

Na všech lokalitách téměř ve všech pěti kampaních byl v SPMD detekován hexachlorbenzen (HCB). Nejvyšší koncentrace byly nalezeny v Medulánu (červen), Šetějovickém potoce (duben) a Zahrádkčickém potoce (září; 52 ng/SPMD). Velmi četný výskyt byl potvrzen jak mateřských sloučenin DDT (p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, o,p'-DDD), tak i dehydrochlorovaných p,p'-DDE a o,p'-DDE. Vazba koncentrace p,p'-DDT na chod srážek, resp. na půdní erozi a průtok v recipientu se nejvýrazněji projevila ve všech lokalitách v zářijové kampani, zvláště pak v Tomickém, Zahrádkčickém, Martinickém a Lohenickém potoce (lokality č. 3, 4, 7 a 9, obr. 9). V některých lokalitách převažovalo zastoupení izomerů DDT nad DDE (Tomický, Zahrádkčický a Martinický potok), v Medulánu, VN Němčice a v Želivce-Miletíně převažovaly izomery DDE. V surové vodě z VN Švihov bylo zastoupení DDT a DDE vyrovnané a po Sedlickém potoce (VN Němčice) druhé nejnižší (obr. 10).



Obr. 9. Obsah p,p'-DDT v přítocích VN Švihov – SPMD (expozice 30 dní)
Fig. 9. Content of p,p'-DDT concentrations in WR Švihov tributaries – SPMD (exposure 30 days)



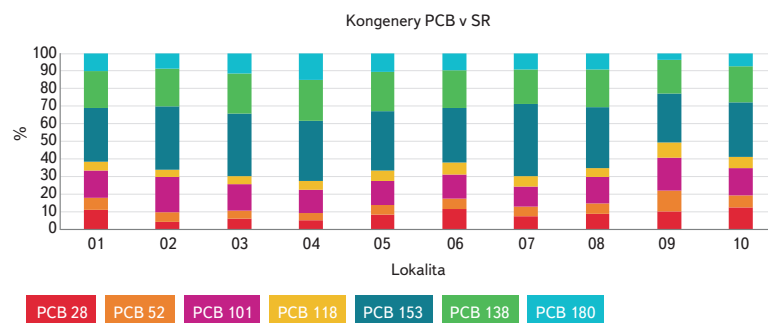
Obr. 10. Procentuální zastoupení DDT a jeho metabolitů v přítocích VN Švihov – SPMD
Fig. 10. Percentage of DDT and its metabolites in WR Švihov tributaries – SPMD

Z drinů se na přítocích do VN Švihov pravidelně objevoval pouze aldrin s maximem 41 ng/SPMD ve VN Němčice (lokality č. 2) v červnové kampani, isodrin jen zřídka, endrin pouze v červnové kampani v Tomickém potoce (lokality č. 3) a dieldrin nebyl potvrzen vůbec. Jen sporadicky bylo možno v membránách SPMD nalézt chlorované deriváty benzenu (tetra-, penta-, oktachlorstyrenu a heptachlorepoxydu-A v jednotkách ng na SPMD).

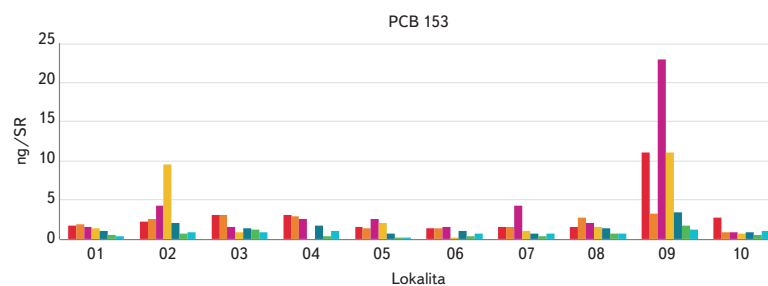
Polybromované diphenylethyery byly analyzovány pouze v SR membránách ve velmi nízkých koncentracích do 0,41 ng/vzorek (MS = 0,05 ng/vz). Detekovány byly kongenery PBDE 47 a PBDE 99. Ostatní kongenery PBDE 28, 100, 153, 154 a 183 nebyly potvrzeny.

S vysokou citlivostí SR membrány detekovaly polychlorované bifenyly (PCB). Analyzovány byly kongenery PCB 28, 52, 77, 81, 101, 105, 114, 118, 123, 126, 138, 153, 156, 157, 167, 169, 180 a 189. Četné byly nálezy kongenerů specifikovaných nařízením vlády č. 401/2015 Sb. (v předchozí větě zvýrazněny), a to jak z hlediska lokality, tak i jednotlivých vzorkovacích kampaní. Nejvíce zastoupeným byl kongener PCB 153 (obr. 11). Z míry zastoupení jednotlivých kongenerů PCB se dá usuzovat na převažující historickou kontaminaci Delorem 106, v jehož složení převažovaly hexachlorbifenyly (zde zastoupené PCB 138 a PCB 153). Tento přípravek

se používal v letech 1961 až 1984 jako elektroizolační kapalina a do nátěrových hmot (např. [11]). Nejvyšší obsahy kongeneru 153 byly potvrzeny v Lohenickém potoce (lokality č. 9) a ve VN Němčice v povodí Sedlického potoka (lokality č. 2, obr. 12).

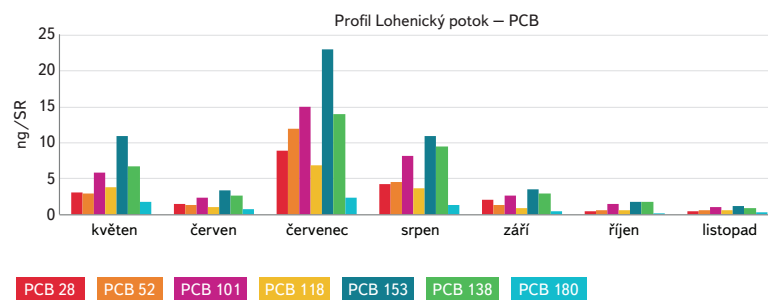


Obr. 11. Procentuální zastoupení kongenerů PCB v přítocích VN Švihov
Fig. 11. Percentage of PCB congeners in WR Švihov tributaries – SR



Obr. 12. Obsah kongeneru PCB 153 v přítocích VN Švihov – SR (expozice 30 dní)
Fig. 12. PCB 153 concentrations in WR Švihov tributaries – SR (exposure 30 days)

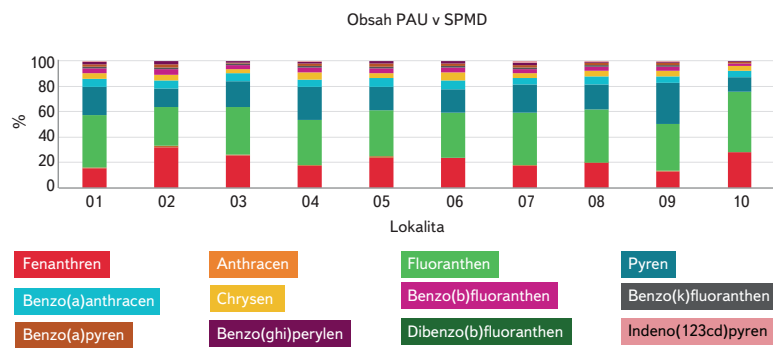
Podíváme-li se podrobněji na nálezy PCB v Lohenickém potoce, je zajímavé, že na rozdíl od předchozích prezentovaných polutantů nebyla jejich dynamika výskytu v rámci vegetační sezony závislá na chodu srážek a půdní erozi (obr. 13). Nejnižší obsah PCB byl sledován v Blažejovickém potoce (lokality č. 6) a v surové vodě vstupující do ÚV Želivka (lokality č. 10).



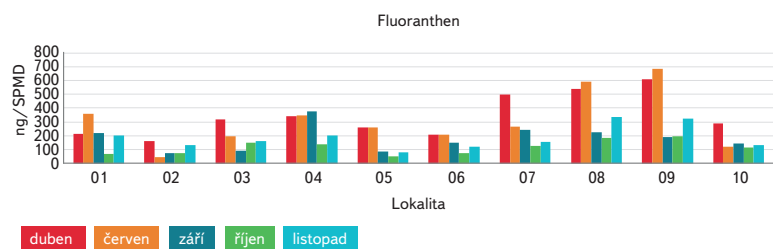
Obr. 13. Obsah kongenerů PCB v Lohenickém potoce – SR (expozice 30 dní)
Fig. 13. PCB Congeners concentration in Lohenický stream – SR (exposure 30 days)

Polycyklické aromatické uhlovodíky byly v membránách SR a SPMD na nejvyšších koncentračních úrovních ze všech sledovaných nepolárních organických látek. Fenanthren, fluoranthren a pyren tvořily 79 až 87 % z 12 analyzovaných PAU (obr. 14). Jejich koncentrace dosahovaly stovek nanogramů na membránu, vyšší byla v první polovině roku, zvláště v dubnu (po zimním období) a na většině lokalit postupně klesala až do říjnové vzorkovací kampaně. V listopadu s nástupem zimy koncentrace PAU v membránách opět vzrostla (obr. 15).

Tento charakter chodu koncentrací odráží především atmosférický původ znečištění PAU a není až tak závislý na průtocích. Koncentrace benzo(a)pyrenu byla cca 10 až 12x nižší než dominantního fluoranthenu. Nejnížší nálezy byly sledovány ve VN Němčice (lokality č. 2) a VN Švihov (surová voda, lokalita č. 10), což je dáno vazbou PAU na nerozpuštěné látky a jejich sedimentací v nádrži.



Obr. 14. Procentuální zastoupení PAU v přítocích VN Švihov – SPMD
Fig. 14. Percentage of PAHs in WR Švihov tributaries – SPMD



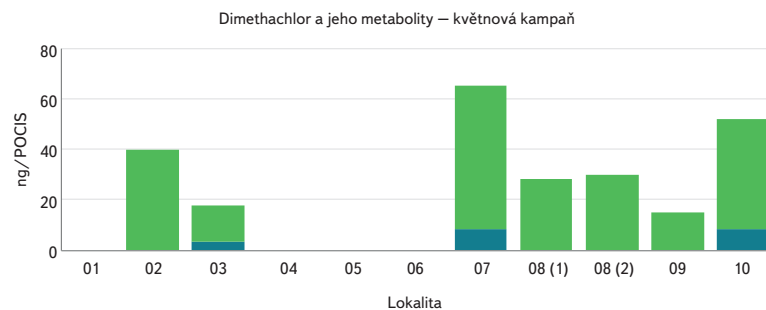
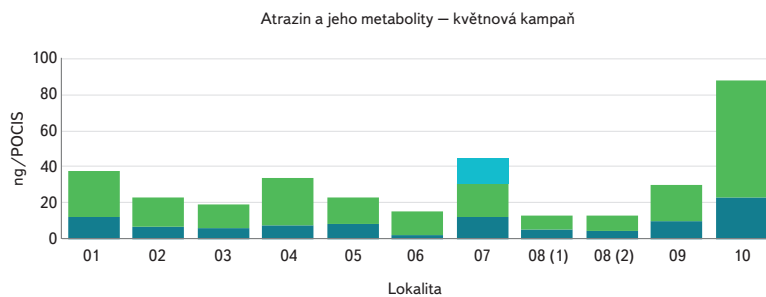
Obr. 15. Obsah fluoranthenu v přítocích VN Švihov – SPMD (expozice 30 dní)
Fig. 15. Fluoranthene concentration in WR Švihov tributaries – SPMD (exposure 30 days)

Polární organické látky

Pasivním monitoringem bylo ověřováno celkem 38 polárních látek, převážně účinných látek rostlinolékařských přípravků. Většina pozitivních nálezů s vyšší koncentrací byla potvrzena v membránách z květnové expozice. V mnoha případech koncentrace metabolitů přesahovala obsah mateřských sloučenin. To platí zvláště pro atrazin, dimethachlor a terbuthylazin. Jejich výskyt byl potvrzen téměř ve všech ověřovaných lokalitách. Přitom atrazin je zakázáno používat od 1. 8. 2005. Je překvapující, že nejvyšší obsah atrazinu a jeho metabolitů byl zjištěn v surové vodě z VN Švihov (lokality č. 10). Dimethachlor, herbicid, používaný na olejiny, nebyl nalezen v povodích přítoků, kde nebyla nasazena řepka (*Brassica napus*) nebo se jí oseté plochy nacházely dále od vodních toků (obr. 16).

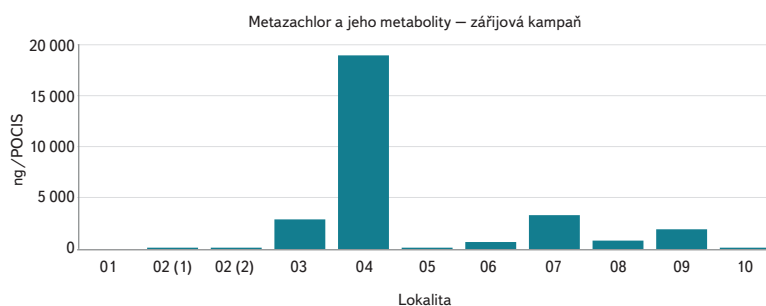
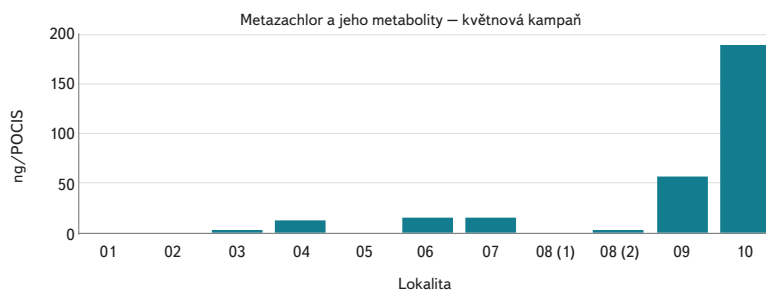
Naopak v případě metazachloru, jenž je rovněž aplikován na olejiny, byla detekována pouze mateřská látka, jeho metabolity nebyly nalezeny, jak dokumentuje obr. 17. Velmi vysoký obsah metazachloru v Zahrádkickém potoce (lokality č. 4) ze zářijové kampaně souvisí s přívalovou srážkou 2. a 3. 9., kdy došlo k enormní erozi půdy ze zemědělských ploch a splachu do povrchových vod.

Terbuthylazin a jeho metabolity náležely na přítocích do VN Švihov k nejhorněji zastoupeným pesticidům ve vysoké koncentraci. Souvisí to s vysokým podílem osevních ploch zastoupených kukuřicí. V jarní vzorkovací kampani byl detekován mateřský terbuthylazin spolu s metabolity, v podzimní zářijové kampani byl nalezen výhradně metabolit terbuthylazin-2-hydro. Překvapující byl opět vysoký obsah terbuthylazinu a jeho metabolitů z jarní kampaně v surové vodě (lokality č. 10, obr. 18). Maximální obsahy v Zahrádkickém potoce (lokality č. 4) a Martinickém potoce (lokality č. 7) z podzimní kampaně souvisí se srážkovou epizodou 1. až 3. 9. a případně 23. 9. 2018.



Obr. 16. Obsah atrazinu, dimethachloru a jejich metabolitů v přítocích VN Švihov – POCIS (expozice 30 dní)

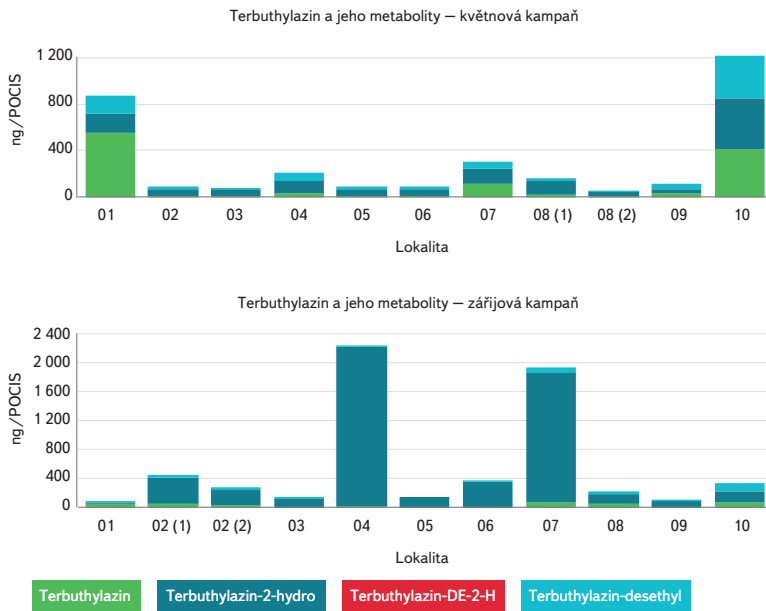
Fig. 16. Atrazine, dimethachlor and its metabolites concentration in WR Švihov tributaries – POCIS (exposure 30 days)



Obr. 17. Obsah metazachloru a jeho metabolitů v přítocích VN Švihov – POCIS (expozice 30 dní)

Fig. 17. Metazachlor and its metabolites concentration in WR Švihov tributaries – POCIS (exposure 30 days)

Jedním z nejvíce znečištěných přítoků VN Švihov pesticidy se jeví Medulán (lokality č. 1), ač náleží k těm nejkratším. Byly v něm v jarní květnové vzorkovací kampani potvrzeny vysoké obsahy terbuthylazinu, metolachloru, cyprosulfamidu



Obr. 18. Obsah terbutylazinu a jeho metabolitů v přítocích VN Švihov – POCIS (expozice 30 dní)

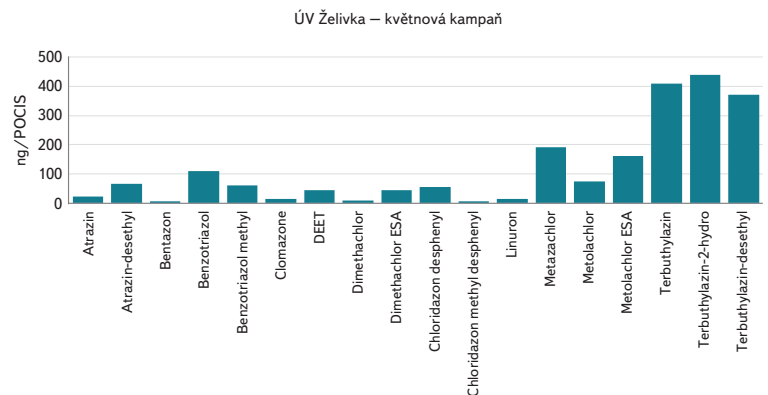
Fig. 18. Terbutylazine and its metabolites concentration in WR Švihov tributaries – POCIS (exposure 30 days)



Obr. 20. Kukuřičné pole v povodí Medulánu

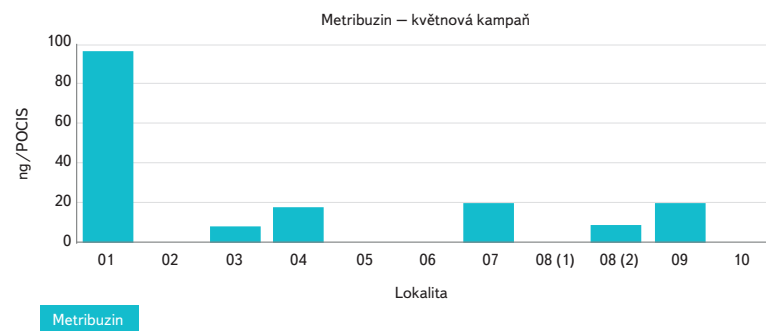
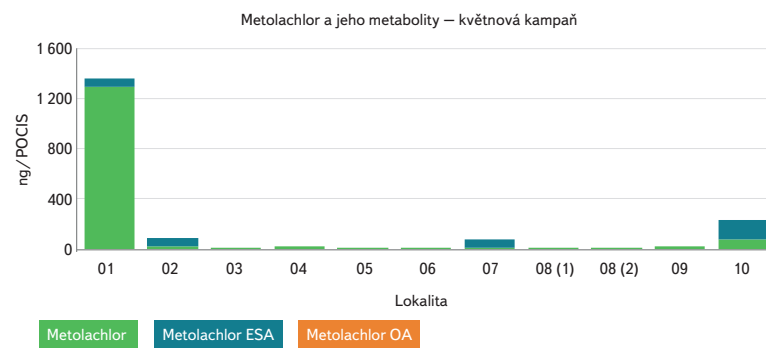
Fig. 20. The maize field in Medulán basin

množství na olejninu), metabolity chloridazonu (na ošetření cukrové řepy) a thiecarbazone-methyl (na ošetření kukuřice). Četný byl výskyt benzotriazolu (inhibitor koroze) a diethyltoluamid – DEET (účinná látka repelentů proti bodavému hmyzu). Ukázka pozitivních nálezů pesticidů a obou výše zmíněných látek v surové vodě vstupující do ÚV Želivka, a. s., (lokalita č. 10) je na obr. 21. Jarní měsíce náleží zpravidla k pesticidy nejexponovanějšímu období v povrchových vodách a nejinak tomu bylo i v případě obsahu těchto látek v surové vodě. V zářijové kampani bylo spektrum nalezených pesticidů výrazně nižší a nižší byly i koncentrace dominantních pesticidů metazachloru a terbutylazinu včetně jeho metabolitů (obr. 22). Tento „průběh“ koncentrací účinných látek rostlinolékařských přípravků během vegetačního období potvrzuje i obr. 23 v případě metabolitu AMPA. Samozřejmě vždy záleží na konkrétních podmínkách, které v daném roce nastanou.



Obr. 21. Obsah pesticidů a jejich metabolitů v surové vodě – POCIS (květnová kampaň) (expozice 30 dní)

Fig. 21. Pesticides and its metabolites concentration in raw water – POCIS (May campaign) (exposure 30 days)



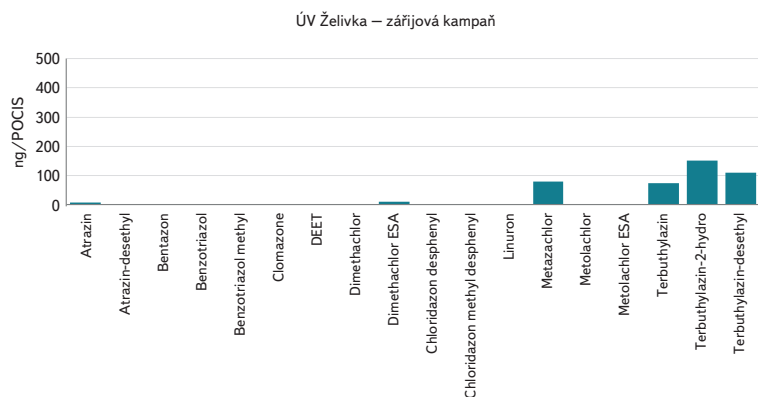
Obr. 19. Obsah metolachloru a metribuzinu v přítocích VN Švihov – POCIS (expozice 30 dní)

Fig. 19. Metolachlor and metribuzin concentration in WR Švihov tributaries – POCIS (exposure 30 days)

a thiecarbazone-methylu (aplikace na kukuřici) a metribuzinu (aplikace na brambory) (obr. 19). V jeho povodí se pěstovala převážně kukuřice, a to téměř až na hranici OPVZ I, cca 50 m od vodoteče (obr. 20).

Ostatní pesticidy byly nacházeny v nižších koncentracích a jen na některých lokalitách. Nad 100 ng/POCIS byly potvrzeny: klomazon (používaný v menším

Obsah zachycených látek membránami pasivních vzorkovačů je možno přepočítat na průměrnou koncentraci během expozice, tzv. TWA koncentraci (Time Weighted Average concentration), pokud je pro danou látku známá



Obr. 22. Obsah pesticidů a jejich metabolitů v surové vodě – POCIS (zářijová kampaň) (expozice 30 dní)

Fig. 22. Pesticides and its metabolites concentration in raw water – POCIS (September campaign) (exposure 30 days)

vzorkovací rychlost R_s (Sampling Rate) v $\text{l} \cdot \text{d}^{-1}$ (vzorkovací rychlost pro daný vzorkovací systém a látku se různí). Pro přepočítání platí následující vztah:

$$C_{TWA} = N^t / (R_s \cdot t) \quad (1)$$

kde: N^t je množství zachycené látky vzorkovačem v ng a t je doba expozice vzorkovače ve dnech. Výsledná koncentrace C_{TWA} je vyjádřena v $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$.

Přepočtem podle rovnice (1) s využitím vzorkovací rychlosti R_s publikované Ahrensem [12] jsou koncentrace vybraných účinných látek rostlinolékařských přípravků v surové vodě C_{TWA} uvedeny v tabulce 5.

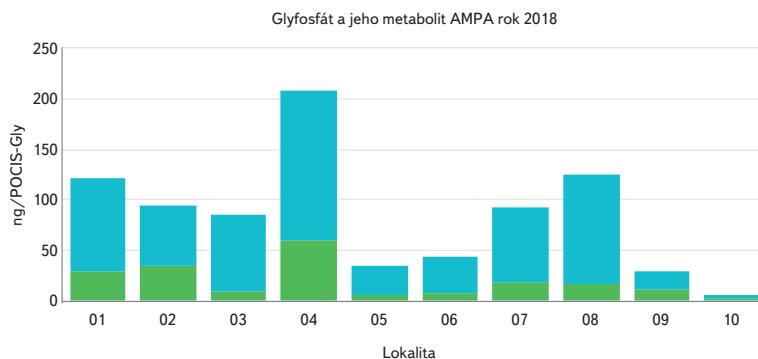
Vzorkovací rychlost v tabulce 5 u květnové a zářijové kampaně se liší z důvodu použití dvou různých vzorkovačů POCIS: ke květnové kampani byl exponován POCIS-Pes a v zářijové kampani POCIS-Pharm.

Širokospektrální herbicid a desikant glyfosát je používán převážně na ošetření obilnin a olejnin. Klasický POCIS-Pharm nebo POCIS-Pes je na záchyt této silně polární látky málo účinný. V zářijové kampani byl poprvé použit POCIS-Gly pasivní vzorkovač, který byl speciálně vyvinutý pro záchyt silně polárních látek. Vzhledem k snadné degradaci glyfosátu byl v membránách POCIS-Gly detekován převážně jeho metabolit AMPA (kyselina aminomethylfosfonová). Nejnižší koncentrace obou látek byly potvrzeny v surové vodě (lokalita č. 10). Pasivní monitoring v surové vodě pokračoval v roce 2019 v celkem devíti měsíčních kampaních, kdy se potvrdily sezonní zvýšené koncentrace metabolitu AMPA odpovídající dobám, kdy je glyfosát aplikován (obr. 23). Přepočtem na C_{TWA} podle vztahu (1) se koncentrace metabolitu AMPA v surové vodě pohybovala v rozmezí $< 0,55$ – $6,2 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ($R_s = 0,122 \text{ l} \cdot \text{d}^{-1}$ [13]). Glyfosát nebyl v surové vodě detekován.

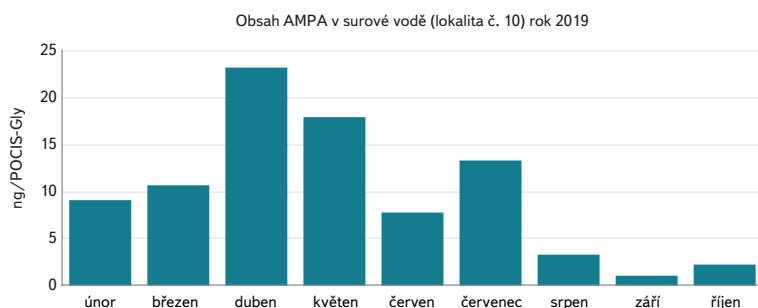
Tabulka 5. Průměrná koncentrace C_{TWA} vybraných látek během expozice vzorkovače POCIS v surové vodě ÚV Želivka z květnové a zářijové kampaně 2018

Table 5. Time Weighted average concentration C_{TWA} of selected compounds from POCIS sampling in raw water DWTP Želivka – May and September campaign 2008

ÚV Želivka – surová voda	Květnová kampaň 2018			Zářijová kampaň 2018		
	N ^t [ng]	R _s [l·d ⁻¹]	C _{TWA} [ng·l ⁻¹]	N ^t [ng]	R _s [l·d ⁻¹]	C _{TWA} [ng·l ⁻¹]
Terbutylazin	410	0,72	47,8	73	0,45	5,6
Terbutylazin-desethyl	370	1,62	7,1	110	0,97	3,9
Metazachlor	190	0,81	7,3	79	0,5	5,5
Metolachlor	75	0,24	9,8	< MS	0,22	-



Glyfosát AMPA



Obr. 23. Obsah glyfosátu a AMPA v přítocích do VN Švihov a v surové vodě – POCIS Gly (expozice 30 dní)

Fig. 23. Glyphosate and AMPA concentration in WR Švihov tributaries and in raw water – POCIS Gly (exposure 30 days)

ZÁVĚR

Pasivním monitoringem významných přítoků do VN Švihov a surové vody vstupující do úpravní vody Želivka, a. s., po dobu jedné vegetační sezony od dubna do listopadu v roce 2018 byla sledována časoprostorová dynamika vnosu nepolárních a polárních organických látek do VN Švihov. Byly potvrzeny odlišné charakteristiky vnosu jednotlivých skupin mikropolutantů do vodárenské nádrže. Přestože organochlorové pesticidy HCH, PCB a DDT nejsou již několik desetiletí používány, vzhledem k jejich perzistenci v prostředí přetrvávají a byly detekovány. Příznivá je úroveň znečištění povrchové vody bromovanými difenylethery (retardéry hoření), která byla velice nízká. Z nepolárních organických látek je dominantní znečištění polycyklickými aromatickými uhlovodíky, které převažuje v první polovině roku a po letním poklesu koncentrací roste opět v pozdním podzimu.

Dynamika vnosu účinných látek rostlinolékařských přípravků je závislá na druhové skladbě zemědělských plodin, době aplikace přípravků a na srážko-odtokových poměrech. Byl potvrzen významný vliv chodu srážek a půdní eroze na množství vyplavovaných pesticidů do povrchových vod. V roce 2018 to bylo potvrzeno především v povodí Zahrádkického, Martinického a Tomického potoka. Jedním z nejvíce znečištěných přítoků VN Švihov pesticidy se jeví potok Medulán. Nejvyšší koncentrace pesticidů v pasivních vzorkovačích (nad 1 000 ng/membránu) byly potvrzeny pro terbuthylazin a jeho metabolity terbuthylazin-2-hydro a terbuthylazin-desethyl, metolachlor a metazachlor. Je potřeba uvést, že tyto obsahy byly dosaženy během 30denní expozice membrán pasivních vzorkovačů.

Poděkování

Příspěvek byl zpracován v rámci projektu „Čistá voda – zdravé město: Cizorodé látky ve vodách podzemních, povrchových a odpadních“ (registrační číslo projektu CZ.071.02/0.0/0.0/16_040/0000378), Koncept I „Studie vnosu pesticidů do vodárenské nádrže Švihov (Želivka) s využitím nových vzorkovačích technik a odstranění organických látek ze sorpčních filtrů za ozonizací vysoce-účinnou chemickou destrukcí“.

Seznam zkratk

AMPA	aminomethylphosphonic acid (aminomethylfosfonová kyselina)
CB	chlorbenzen
DAD	Diode Array Detector
DDT	dichlordifenyltrichlorethan (triviální název)
DEET	diethyltoluamid
ECD	Electron Capture Detector
FLD	Fluorescence Detector
GC	Gas Chromatography
HCH	hexachlorcyklohexan
HPLC	High-performance liquid chromatography
LC-MS	kapalinová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií
M	molární
MS	mez stanovitelosti
OCP	organochlorové pesticidy
OPVZ	ochranné pásmo vodního zdroje
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
PBDE	bromované difenylethery
PCB	polychlorované bifenyly
PES	Polyethersulfone
POCIS	Polar Organic Chemical Integrative Sampler
PRC	Performance Reference Compound
SPMD	Semipermeable Membrane Device
SR	Silicone Rubber
TWA	Time Weighted Average
ÚKZÚZ	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský
ÚV	úprava vody
VN	vodárenská nádrž

Literatura

[1] KVÍTEK, T. a kol. *Retence a jakost vody v povodí vodárenské nádrže Švihov na Želivce*. Praha: Povodí Vltavy, s. p., 2017, s. 21. ISBN 978-80-270-2488-9.

[2] LIŠKA, M., SOUKUPOVÁ, K., DOBIÁŠ, J., METELKOVÁ, A., GOLDBACH, J. a KVÍTEK, T. Jakost vody ve vodárenské nádrži Švihov na Želivce a jejím povodí se zaměřením na specifické organické látky. *Vodohospodářské technicko-ekonomické informace*, 2016, roč. 58, č. 3, s. 4–10. ISSN 0322-8916.

[3] DOBIÁŠ, J., KOŽELUH, M., ZAJÍČEK, A., FUČÍK, P. a LIŠKA, M. Dynamika vyplavování pesticidních látek v povodí Čechtického potoka. *Vodohospodářské technicko-ekonomické informace*, 2018, roč. 60, č. 4, s. 10–16. ISSN 0322-8916.

[4] Spotřeba účinných látek obsažených v přípravcích na ochranu rostlin v jednotlivých krajích a okresech (on-line). Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/ukuz/portal/pripravky-na-or/ucinne-latky-v-por-statistika-spotreba-pripravku-na-or/spotreba-por-kraje-okresy/>

[5] MYERS, J.P., ANTONIOU, M.N., BLUMBERG, B., et al. Concerns over use of glyphosate-based herbicides and risks associated with exposures: a consensus statement. *Environmental Health*, 2016, 15, 19, p. 1–13.

[6] Prováděcí nařízení Komise (EU) 2017/2324 ze dne 12. prosince 2017, kterým se v souladu s nařízením Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1107/2009 o uvádění přípravků na ochranu rostlin na trh obnovuje schválení účinné látky glyfosát a mění příloha prováděcího nařízení Komise (EU) č. 540/2011. Ústřední věstník Evropské unie z 15. 12. 2017, L333/10–L333/16.

[7] Obnovení schválení účinné látky glyfosát. Usnesení Evropského parlamentu ze dne 13. dubna 2016 o návrhu prováděcího nařízení Komise, kterým se v souladu s nařízením Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1107/2009 o uvádění přípravků na ochranu rostlin na trh obnovuje schválení účinné látky glyfosát a mění příloha prováděcího nařízení (EU) č. 540/2011 (2016/C 058/11). Ústřední věstník Evropské unie z 15. 2. 2018, C58/102–C58/108.

[8] VRANA, B., ALLAN, I.J., GREENWOOD, R., et al. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry*, 2005, Vol. 24, No. 10, p. 845–868.

[9] CLAUDE, B., BERHO, C., BAYOUDH, S., et al. Preliminary recovery study of a commercial molecularly imprinted polymer for the extraction of glyphosate and AMPA in different environmental waters using MS. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2017, 24, 12293–12300.

[10] SCHAEFER, M. and JOHNSON, M.L. *Pharmaceuticals and personal care products in the Sacramento river*. University of California, Davis, USA, October 2019.

[11] PCB a jejich odpady. EnviWeb (on-line). Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/17176>

[12] AHRENS, L., DANESHVAR, A., LAU, A.E., and KREUGER, J. Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water. *Journal of Chromatography*, 2015, A, 1405, p. 1–11.

[13] BERHO, C., CLAUDE, B., COISY, E., et al. Laboratory calibration of a POCIS-like sampler based on molecularly imprinted polymers for glyphosate and AMPA sampling in water. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2017, 409, p. 2029–2035.

Autoři

Ing. Tomáš Mičaník, Ph.D.¹

✉ tomas.micanik@vuv.cz

Ing. František Sýkora¹

✉ frantisek.sykora@vuv.cz

Ing. David Chrastina¹

✉ david.chrastina@vuv.cz

Ing. Nikola Cielecká¹

✉ nikola.cielecka@vuv.cz

Ing. Veronika Kucharczyková¹

✉ veronika.kucharczykova@vuv.cz

Ing. Alena Kristová¹

✉ alena.kristova@vuv.cz

Ing. Tomáš Ocelka, Ph.D.²

✉ tomas.ocelka@ehss.eu

Ing. Jiří Oceánský²

✉ jiri.oceansky@ehss.eu

¹Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i.

²E&H services, a. s.

Příspěvek prošel lektorským řízením.

SPACE-TIME DYNAMIC OF PESTICIDE LOADING IN THE DRINKING WATER RESERVOIR ŠVIHOV

**MICANIK, T.¹; SYKORA, F.¹; CHRASTINA, D.¹;
CIELECKA, N.¹; KUCHARCZYKOVA, V.¹;
KRISTOVA, A.¹; OCELKA, T.²; OCEANSKY, J.²**

¹TGM Water Research Institute, p.r.i.

²E&H services, a. s.

Keywords: surface water – passive sampling –
water reservoir Švihov – pollution – pesticides

The article deals with space-time dynamic of non-polar and polar compounds load into the drinking water reservoir Švihov in Želivka river basin during the whole vegetation season by passive sampling techniques. The monitoring on the nine tributaries of the Švihov water reservoir and on the raw water inlet to the Želivka drinking water treatment plant took place for eight months from April to November 2018. Several types of membranes were used to capture wide range of pollutants: silicone rubber (61 compounds measured), semipermeable membrane device (43 compounds measured) and polar organic chemical integrative sampler (38 compounds measured). Exposition time in water environment was 30 days. Hydrological and precipitation data from measuring stations in Želivka river catchment were recorded.

Several dozens of organic compounds (over 80) were detected by passive monitoring. Presence of formerly widely used organochlorine pesticides HCH and DDT were confirmed. The ratio of PCB congeners in samples corresponds to historical usage of products containing Delor 106. The detection of pesticides in membranes corresponded to the species composition of cultivated agricultural crops in the catchments of individual tributaries. The level of water pollution depended strongly on precipitation-runoff conditions, soil erosion and river basin characteristics. The most polluted were Medulán and Lohenický streams. For some pesticides the metabolite concentrations were higher than parent compound concentration. The highest levels of pesticides were observed for metazachlor (19,000 ng/membrane), metolachlor (max. 1,300 ng/membrane) and terbutylazine-2-hydroxy (1,800 ng/membrane). Of the nonpolar compounds, the highest concentration was found for fluoranthene (683 ng/membrane).