

Pesticidy, léčiva a možnosti jejich eliminace z ŽP

Ing. Taťána Halešová, ALS Czech Republic, s.r.o. (tatana.halesova@alsglobal.com)

Souhrn

V životním prostředí se hromadí rozmanité chemické látky, které mohou mít při dlouhodobé expozici negativní dopady na životní prostředí, zdraví člověka či jiné necílové organismy. Mezi takové látky patří pesticidy a léčiva. Rezidua těchto látek a i jejich rozkladné produkty se postupně dostávají do různých složek životního prostředí (ŽP). Důležité je průběžně tyto látky sledovat a vzhledem k jejich častějšímu výskytu již hledat možnosti jejich eliminace z ŽP např. regulací spotřeby přípravků, úpravou ochranných pásem, použitím moderních technologií na úpravu vod (na úpravách pitných vod, čistírnách odpadních vod nebo třeba i v samotných domácnostech) ale také například hledáním způsobu urychlení jejich degradace v již zatížených oblastech.

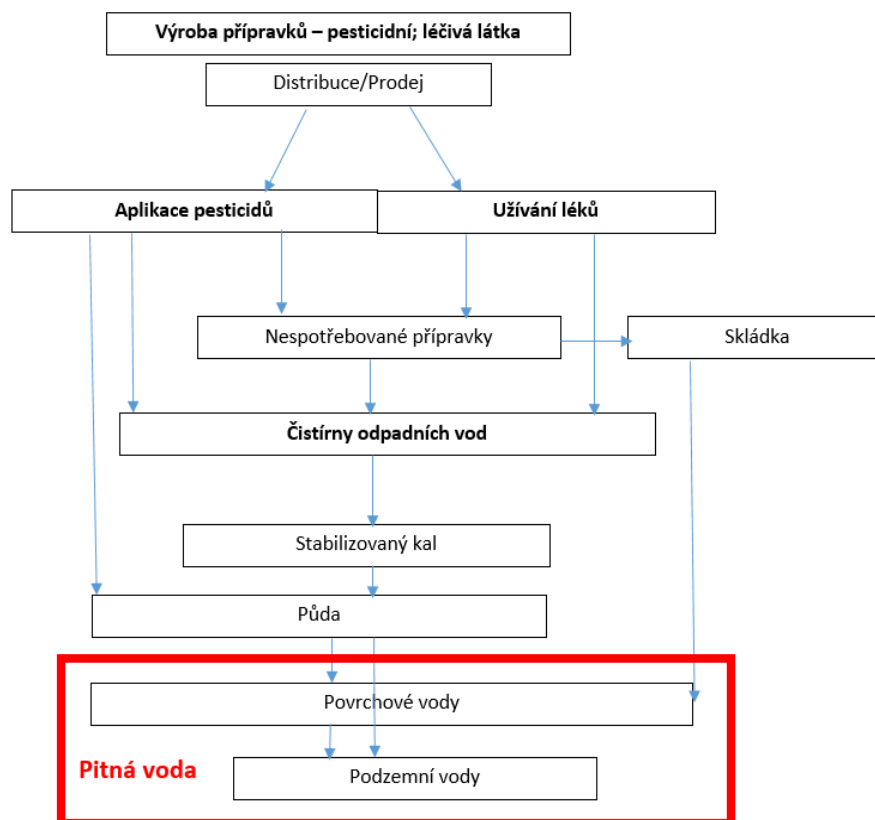
Sledováním pesticidů a léčiv v komunálních odpadních vodách jsme se zabývali v rámci projektu LIFE2Water, jenž reaguje na potřeby zlepšování kvality vypouštěných komunálních odpadních vod. V příspěvku jsou také uvedeny výsledky monitoringů pesticidních látek a léčiv v různých maticích, které dokazují poměrně snadný přestup těchto látek mezi jednotlivými složkami životního prostředí.

Klíčová slova: pesticidy, léčiva, monitoring, životní prostředí, voda, odstranění

Úvod

Jak pesticidy, tak i léčiva jsou v současné době hojně využívány (až nadužívány), život bez nich si prakticky nedovedeme představit, což vede k tomu, že se stále častěji setkáváme s nálezy jejich reziduí v různých složkách ŽP. Obě zmíněné kategorie látek jsou vnímány především pro své pozitivní účinky, nicméně je třeba si také uvědomit, že mohou mít toxické, mutagenní, karcinogenní vlastnosti popř. další vedlejší negativní účinky. Degradace účinných látek neznamena vždy eliminaci nebezpečí, rozkladem původních látek mohou vznikat metabolity se stejnými nebo i horšími účinky, popř. prekurzory nebezpečných látek, metabolity mají často vyšší mobilitu půdou, a mohou v ŽP přetrvávat delší dobu, tj. jsou více perzistentní. Proto je velmi důležité tyto látky a jejich metabolity v různých složkách ŽP sledovat a v případě jejich opakovaných nálezů hledat možnosti jak jejich výskyt eliminovat.

Dlouhodobé výzkumy ukazují, že právě čistírny odpadních vod (ČOV) jsou vzhledem k jejich vysoké produkci významným zdrojem kontaminace ŽP těmito látkami. Konvenční metody čištění odpadních vod se v bodových zdrojích znečištění zaměřují na odstranění organických látek a na snížení koncentrací dusíku a fosforu na míru přijatelnou pro ekosystém daného toku. Zatížení toků mikrobiálním znečištěním a dalšími negativně působícími chemickými látkami jako například léčivy a pesticidy zůstává vysoké. Tyto chemické látky, popř. vybrané metabolity se prostřednictvím odpadních vod dostávají na čistírny odpadních vod (ČOV), zde však nejsou některé z nich dostatečně zachycovány a/nebo rozkládány a přecházejí tak prostřednictvím výstupů z ČOV (biologicky vyčištěná odpadní voda, stabilizovaný čistírenský kal) do vodních toků a není tak ani vyloučena kontaminace podzemních a pitných vod viz obr. 1.



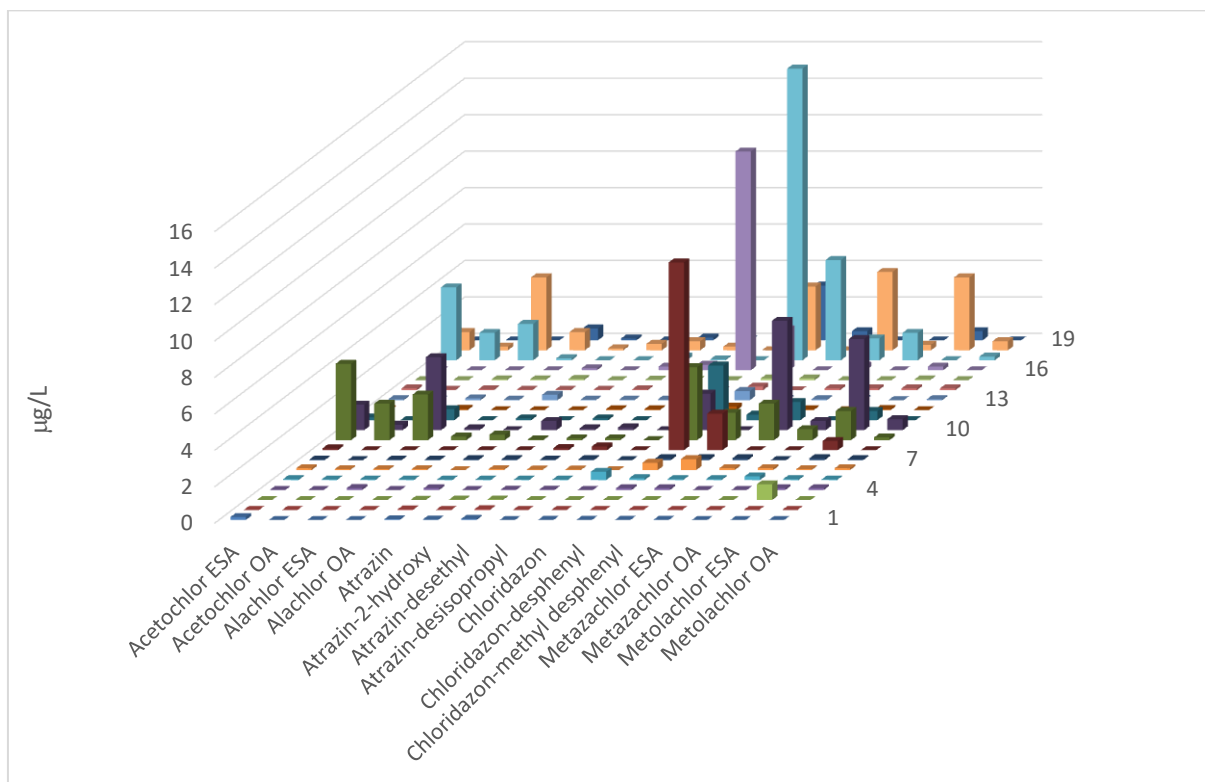
Obr. 1: schéma transportu pesticidů a léčiv v ŽP, s možností dopadu na zdroj pitné vody

Pesticidy

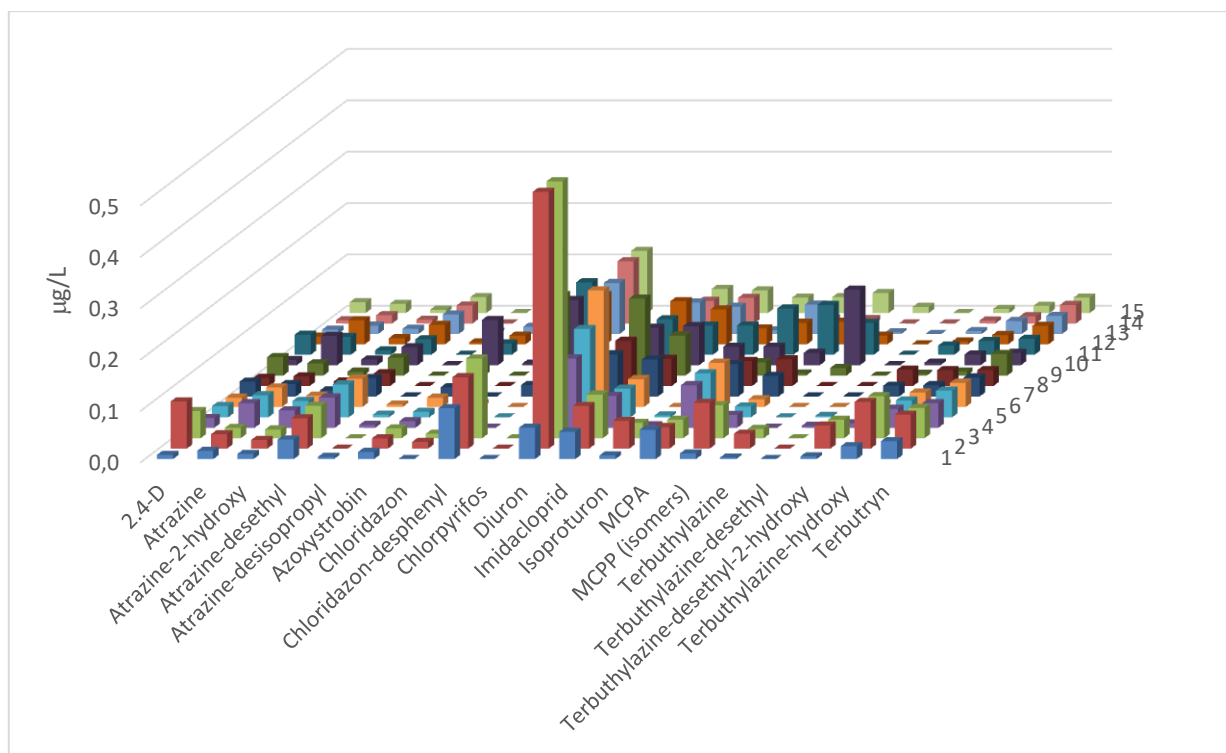
Pesticidy jsou aplikovány k tlumení a hubení rostlinných a živočišných škůdců. Používají se v zemědělství, v lesnictví, k údržbě vodních ploch, železnic, silnic a dálnic, na městských plochách, v potravinářských závodech ale také ve zdravotnictví či veterinářství. Celosvětová roční spotřeba pesticidů je v rozmezí 2-2,5 miliónů tun. V České republice (ČR) se každoročně jen k zemědělským účelům spotřebuje přibližně 5000 tun pesticidů (dle dat ÚKZÚZ Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský). Celosvětově je registrováno více než 800 účinných látek pesticidů různých fyzikálně – chemických vlastností, v ČR se v současné době používá přibližně 450 druhů účinných látek. Kromě samotných účinných látek je nutné brát v potaz fakt, že účinné látky se v ŽP rozkládají za vzniku metabolitů pesticidů. Rozsah sledovaných pesticidních látek v pitné vodě nebyl v ČR do roku 2014 systematicky řešen. Na některých místech ČR se dokonce od sledování pesticidních látek v pitné vodě úplně upustilo, pro jejich dlouholeté „negativní“ nálezy. S novelou vyhlášky č. 252/2004 Sb. (vyhláškou č. 83/2014 Sb.) kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, došlo k zásadnímu zvratu v přístupu k problematice pesticidů. Kromě sledování účinných látek pesticidů s pravděpodobným reálným výskytem v dané lokalitě se sledují také jejich rozkladné produkty, které se úpravou vyhlášky začaly rozlišovat na relevantní a nerelevantní. Mezi posouzené relevantní pesticidy dle ÚKZÚZ patří acetochlor OA, acetochlor ESA, atrazin-desethyl, atrazin-desisopropyl, dimethachlor OA, dimethachlor ESA a 1,2,4 – triazol.

Právě zodpovědnější přístup tj. sledování relevantního spektra pesticidů a jejich rozkladných produktů, ukazuje, že informace o „nevýskytu“ pesticidních látek v ŽP a jejich „nepřestupu“ do zdrojů pitných vod nebyly správné. Schopnost předvídat chování pesticidních látek v ŽP závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech dané sloučeniny. Kromě fyzikálně-chemických vlastností je přestup pesticidu do jednotlivých složek životního prostředí ovlivněn povětrnostními podmínkami (teplota okolí, dešťové srážky, rychlost větru) a zásadní vliv má také druh půdy. Nejen spotřeba přípravků na ochranu rostlin ale také vlastnosti pesticidů jsou důležité pro určení rozsahu sledovaných látek v dané lokalitě a matici. Grafy 1, 2 popisují výskyt reziduí pesticidů v podzemní vodě (analýza 30 vzorků, 350 sledovaných

parametrů) a na výstupu z ČOV Brno Modřice do řeky Svatky (analýza 15 vzorků, 350 sledovaných pesticidních látek).

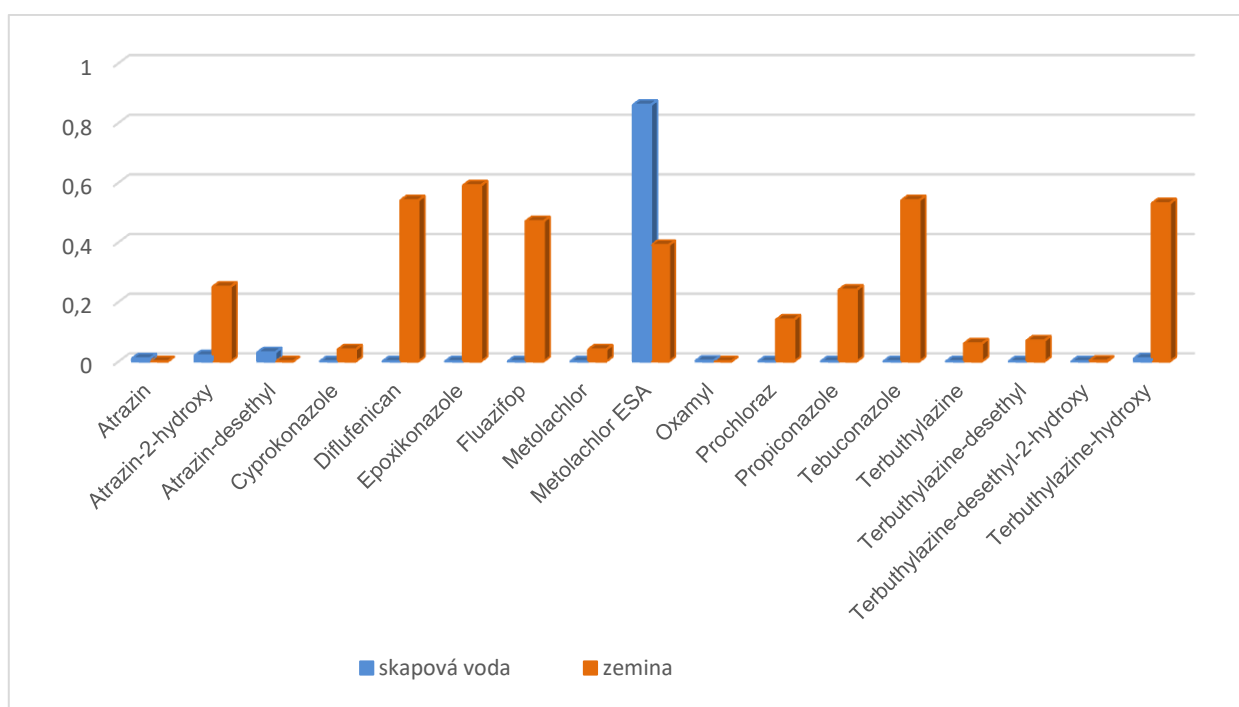


Graf 1: Výsledky monitoringu pesticidů ve vzorcích podzemní vody odebraných na území ČR

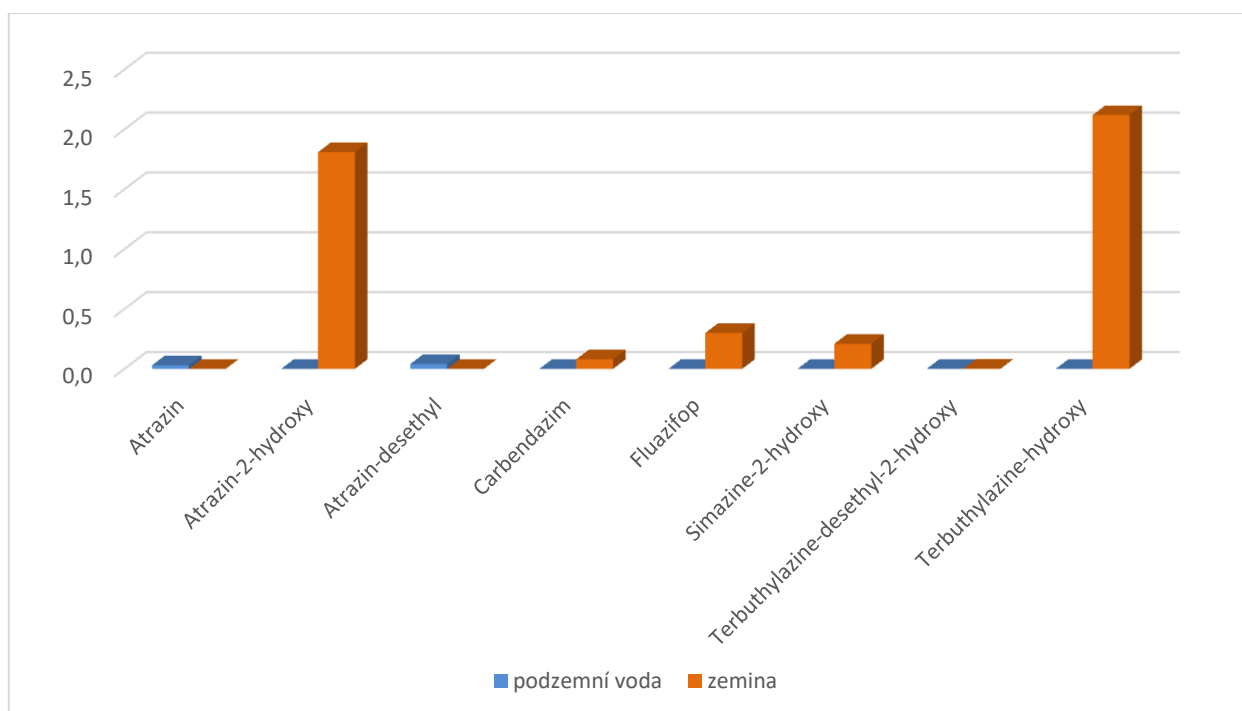


Graf 2: monitoring pesticidů na výstupu z ČOV, biologicky vyčištěná odpadní voda (LIFE2Water) - vstup do řeky Svatky

Pesticidy a jejich metabolity se z pohledu chování v ŽP mohou vyskytovat na místech, kde bychom jejich přítomnost neočekávali. Příkladem je výskyt pesticidních látek v CHKO Moravský kras území Ostrovské plošiny – Amatérská jeskyně. Délka Amatérské jeskyně a všech vázaných jeskyní je 34 900 m. Větší část povrchu nad Amatérskou jeskyní je chráněna v I. a II. zóně CHKO Moravský kras, část se ale stále nachází ve III. zóně CHKO Moravský kras, kde dochází k intenzivnímu zemědělskému hospodaření včetně aplikace průmyslových hnojiv a pesticidů. Díky přístupnosti jeskyně je možné sledovat transport pesticidních látek z povrchu do podzemní vody. Nálezy pesticidních látek v obhospodařované orné oblasti a v trvale zatravněné oblasti (I. a II. zóna) jsou uvedeny v grafech 3,4.



Graf 3: výskyt pesticidních látek v zemině a podzemní vodě – zemědělsky využívaná oblast



Graf 4: výskyt pesticidních látek v zemině a podzemní vodě – zemědělsky nevyužívaná/ dlouhodobě zatravněná oblast

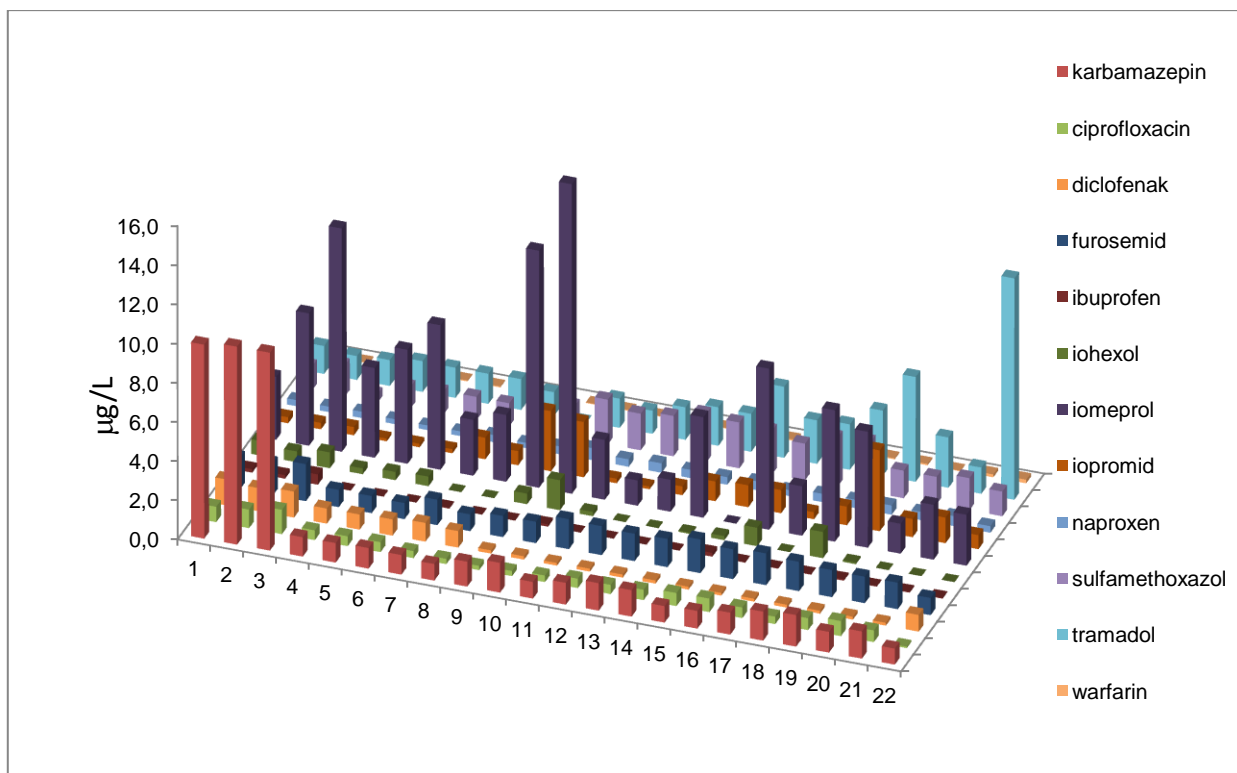
Nejproblémovější pesticidní látky představují přípravky, jenž jsou aplikovány k pěstování řepky, kukuřice, cukrové řepy tj. pesticidy ze skupin chloracetanilidových pesticidů, triazinových pesticidů a účinné látky chloridazon. Některé metabolity těchto látek patří mezi relevantní metabolity a v pitných vodách se vyskytují nad hygienickým limitem.

Léčiva

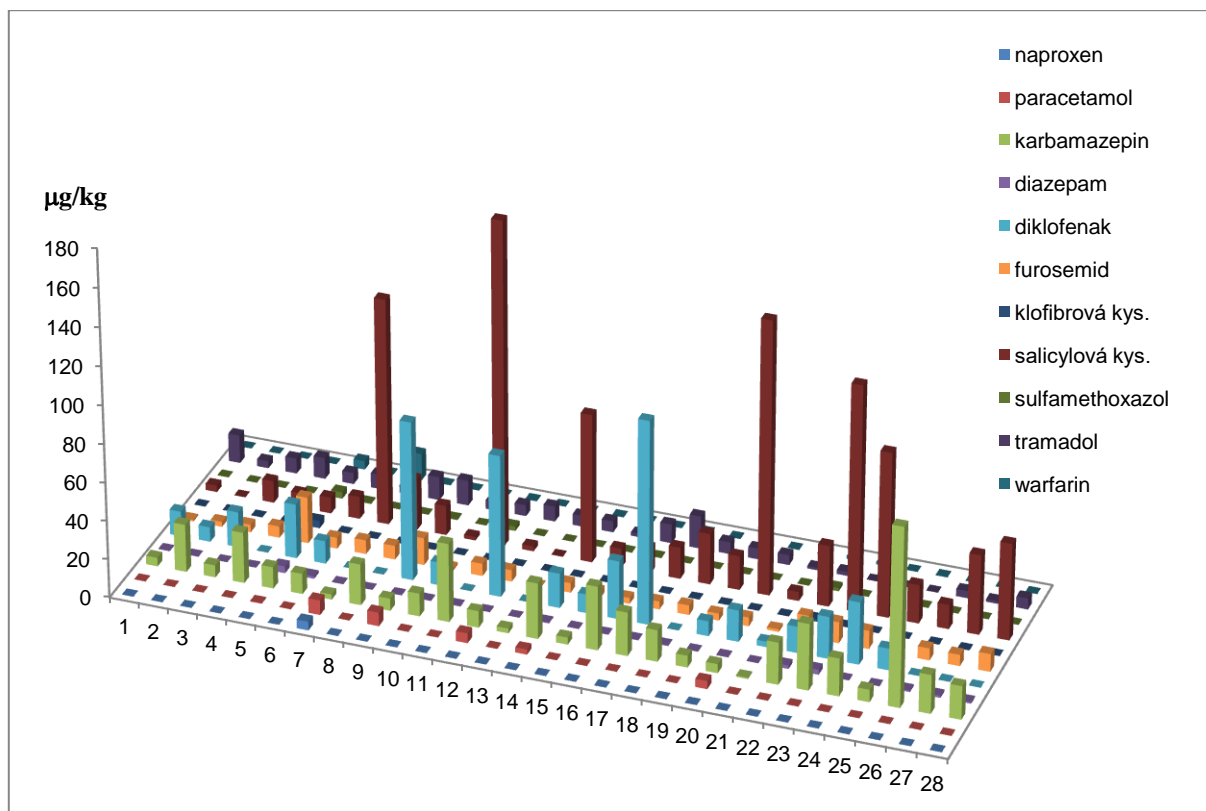
Léčiva jsou látky sloužící k ochraně před chorobami, léčení nebo zmírnění projevů chorob. V současné době dochází k rozsáhlému užívání, často i nadužívání, což se následně projevuje jejich výskytem v životním prostředí. V ČR se každoročně spotřebuje kolem 50 000 léčivých přípravků a přibližně 1000 druhů účinných látek léčiv. Jedním z hlavních zdrojů kontaminace jsou osídlené městské oblasti, nemocnice, zdravotní střediska ale také domovy důchodců. Nejčastějšími používanými účinnými látkami jsou ibuprofen, paracetamol, diklofenak, diazepam, naproxen, sulfamethoxazol, karbamazepin či warfarin. Jde o látky, které mají biologickou účinnost při velmi nízkých koncentracích. Některá léčiva jsou rezistentní vůči biologické degradaci, příkladem jsou hojně využívané **diklofenak** či **karbamazepin**, jenž jsou dosavadním způsobem čištěním odpadních vod nedostatečně odstraňovány. Přestože pro léčiva není zatím platná legislativa, některá z nich byla doporučena mezi prioritně sledované látky v Rámcové směrnici EU pro vodní politiku (2000/60/EC) kdy cílem je dosažení dobrého ekologického stavu vod se zřetelem na množství a kvalitu.

Léčiva jsou obdobné chemické povahy jako pesticidní látky, také v ŽP se chovají podobně, proto se s pesticidními látkami často sledují a i při hledání možností eliminace těchto látek z ŽP, se při výběru nových technologií na odstranění pesticidních látek přihlíží také k účinnosti na léčiva. Transport léčiv v ŽP je analogický s transportem pesticidů viz.obr.1.

V grafech 5,6 jsou uvedeny příklady pozitivních nálezů léčiv na výstupu z čistírny odpadních vod Brno Modřice, jenž představuje pozdější zátěž řeky Svratky a v čistírenském kalu odebraném na různých místech ČR, který může být uložen na zemědělskou půdu. V obou případech bylo sledováno cca 20 látek, v kalech nebyly analyzovány jodové kontrastní látky.

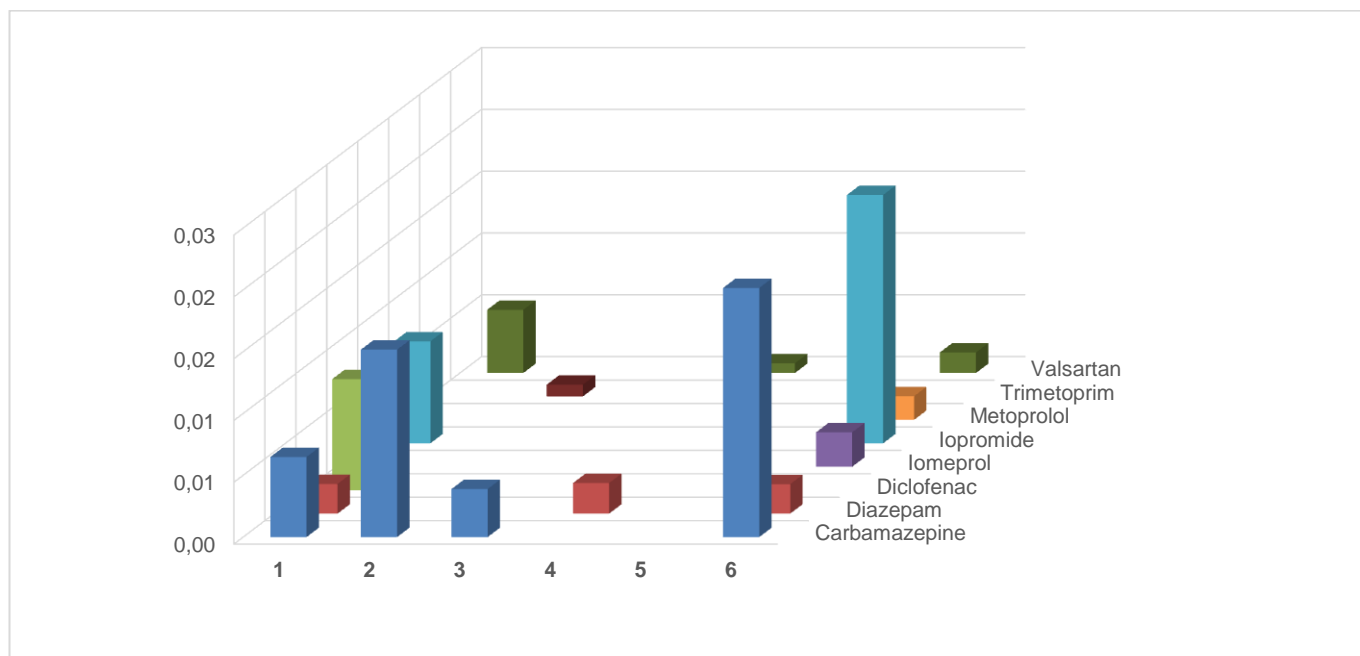


Graf 5: monitoring léčiv na výstupu z ČOV, biologicky vyčištěná odpadní voda (LIFE2Water) – vstup do řeky Svratky

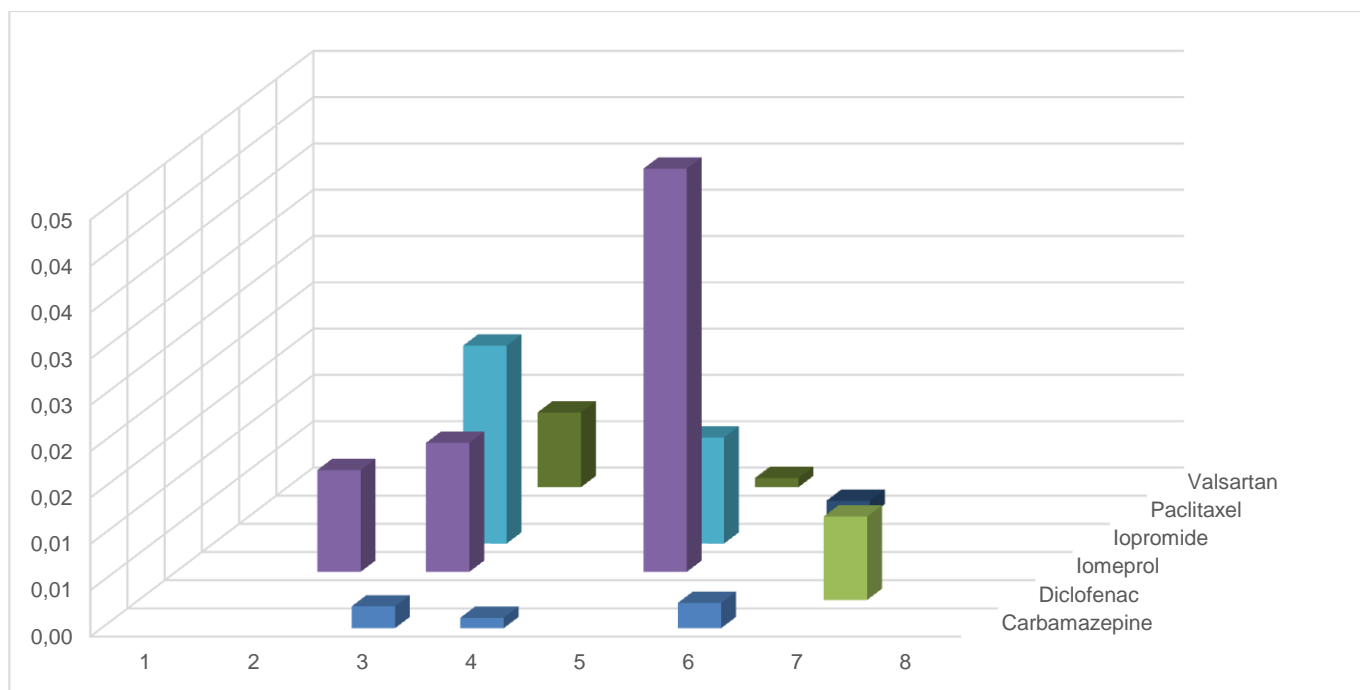


Graf 6: výsledky monitoringu léčiv v čistírenském kalu odebraném na 28 místech ČR (jodové kontrastní látky nebyly analyzovány)

V grafu 7, 8 jsou uvedeny nálezy reziduí léčiv v kohoutkové vodě odebírané ve velkých městech v rámci České a Slovenské republiky, vzorky byly rozlišeny dle původu zdroje pitné vody – podzemní x povrchová. Celkem bylo sledováno 55 parametrů.



Graf 7: výsledky monitoringu léčiv v kohoutkové vodě, zdroj pitné vody - podzemní voda



Graf 8: výsledky monitoringu léčiv v kohoutkové vodě, zdroj pitné vody - povrchová voda

Srovnáním grafů 5 a 8 (povrchová voda) a 6 a 7 (čistírenský kal a podzemní voda) můžeme pozorovat shodný výskyt reziduí léčiv. V případě „povrchové vody“ výskyt reziduí karbamazepin, diklofenak, iomeprol a iopromide. V případě kalů (kontaminace zemědělské půdy) a podzemní vody výskyt karbamazepinu, diklofenaku a diazepamu.

Eliminace výskytu látek v ŽP – LIFE2Water

Jak je možné vidět z výsledků sledování pesticidů a léčiv v různých maticích, je třeba reagovat na výskyt pesticidních látek, ale i léčiv v životním prostředí. Existuje několik způsobů jak eliminovat výskyt těchto látek, je možné minimalizovat vstup látek do prostředí např. vytyčením ochranných zón/pásem či samotným snížením jejich spotřeby/aplikace. V moderní uspěchané době nelze očekávat, že by došlo k většímu omezení používání nebo dokonce úplnému zamezení užívání a proto je třeba situaci řešit hledáním a budováním moderních technologií na odstranění těchto látek a zamezit tak jejich dalšímu přenosu a kumulaci v ŽP (úpravny pitných vod, čistírny odpadních vod).

Projekt LIFE2Water reagoval na potřebu zlepšení kvality vypouštěných komunálních odpadních vod. Jeho cílem bylo ověřit vybrané technologie na dočištění komunálních odpadních vod. V průběhu řešení byla sledována účinnost odstranění znečištění (mikrobiální znečištění a znečištění vybranými chemickými látkami) a provozní parametry s důrazem na snížení spotřeby elektrické energie a dalších vstupů na vlastní proces dočištění. Koordinujícím příjemcem projektu byla projektová a inženýrská firma AQUA PROCON s.r.o. a přidruženými příjemci projektu Brněnské vodárny a kanalizace, a.s. a analytická laboratoř ALS Czech Republic, s.r.o.

Pilotní jednotky:

Pro terciální dočištění odpadních vod byly navrženy, zkonstruovány a testovány tři pilotní jednotky. Mikrosítová filtrace s UV zářením a dávkováním H_2O_2 (MS-UV-P). Druhá pilotní jednotka (O-UZ-P), která kombinuje ozonizaci s akustickou kavitací (sonolýzou), dodatečně s dávkováním H_2O_2 . Poslední testovanou pilotní jednotkou je ultrafiltrace s adsorcí na aktivní uhlí (UF-AU). Pro posouzení účinnosti odstranění jednotlivých pilotních jednotek bylo vybráno 25 pesticidů a 23 léčiv, které se opakovaně vyskytovaly ve vyšších koncentracích.

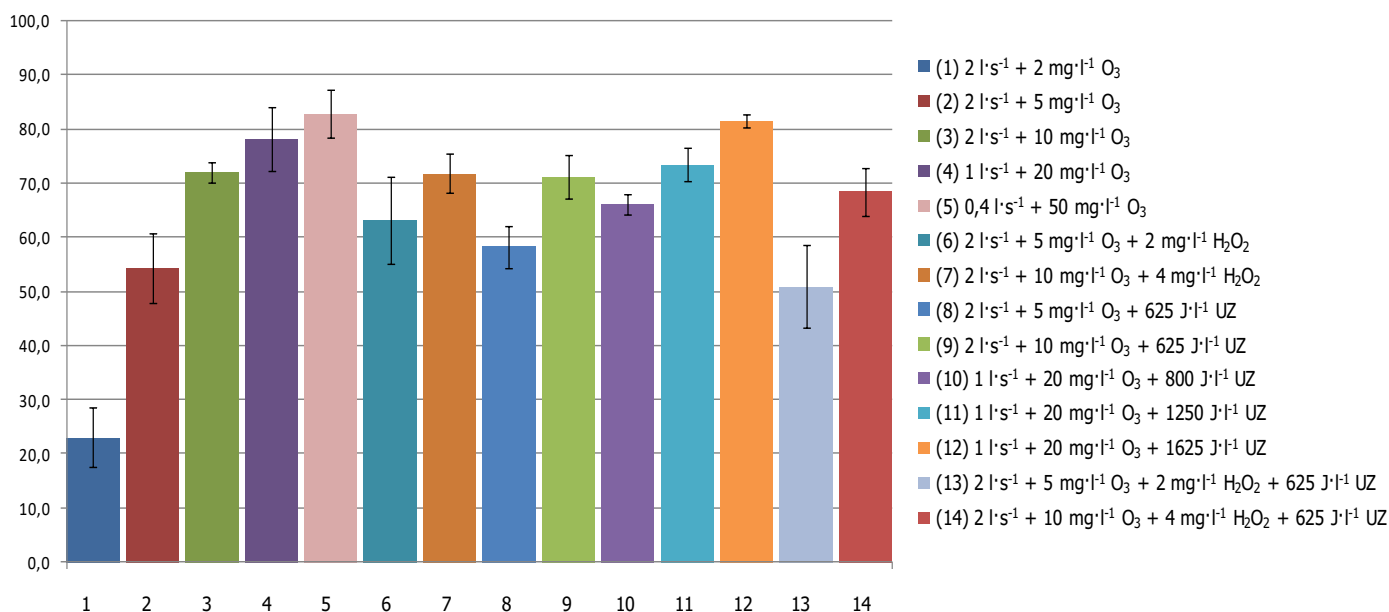
Odstranění sledovaného znečištění

Každá pilotní jednotka byla v provozu 12 měsíců a vzorky byly odebírány jak na vstupu na pilotní jednotku (biologicky vyčištěná odpadní voda) tak na výstupu z pilotní jednotky. Porovnáním koncentrací sledovaných analytů byla zjištěna míra odstranění. Během testování jednotek byly opakovaně testovány různé provozní stavy (změny průtoku vody pilotní jednotkou, dávky UV záření, ozonu a dalších chemikálií) s cílem ověřit účinnosti odstranění vybraného znečištění a nároky na provoz a obsluhy za různých provozních podmínek.

Ukázalo se, že využití mikrosítové filtrace s UV zářením a dávkováním H_2O_2 (MS-UV-P) nemá význam na odstranění chemického znečištění typu léčiva a pesticidní látky.

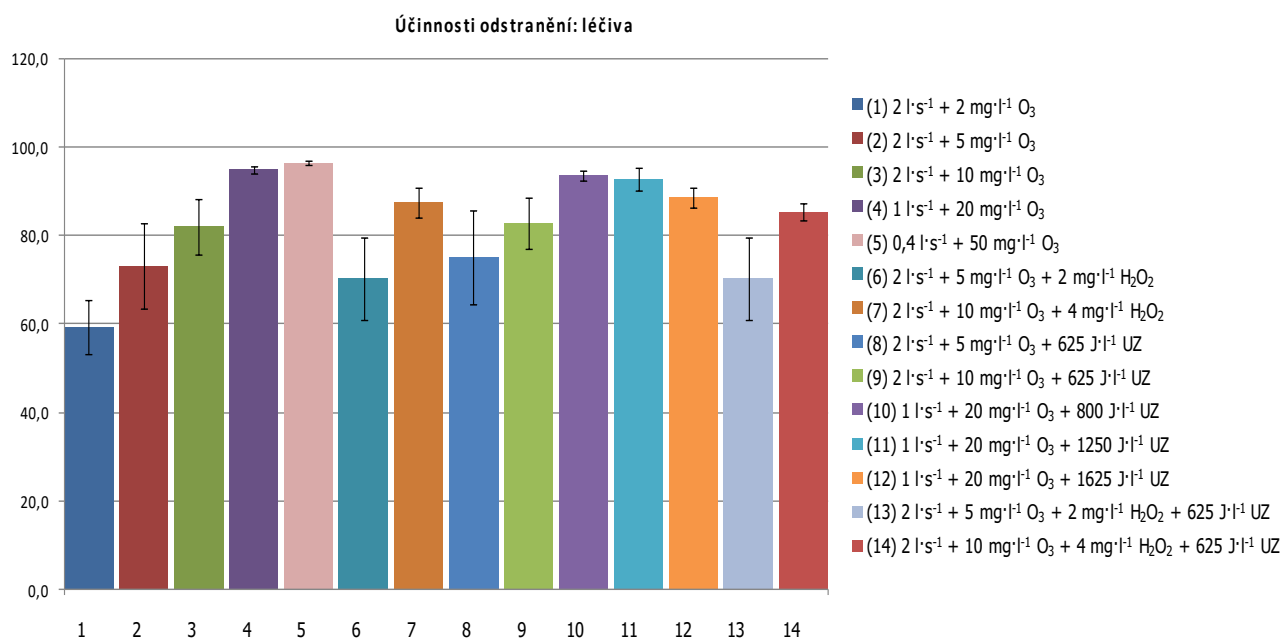
Účinnosti odstranění pro jednotlivé provozní stavy pro pilotní jednotku O-UZ-P jsou v grafech 3-4 uváděny jako průměry.

Účinnost odstranění účinných látek pesticidů včetně jejich metabolitů (graf 9) roste se zvyšující se dávkou ozonu od 23 % do 83 % (dávky ozonu od $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$ do $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$). Přídavek peroxidu vodíku nemá výrazný pozitivní vliv na účinnosti odstranění samotných účinných látek pesticidů, avšak má malý pozitivní vliv na účinnosti odstranění pesticidů včetně jejich metabolitů.



Graf 9: Účinnosti odstranění sledovaných pesticidů a jejich metabolitů v % na pilotní jednotce O-UZ-P při různých provozních stavech

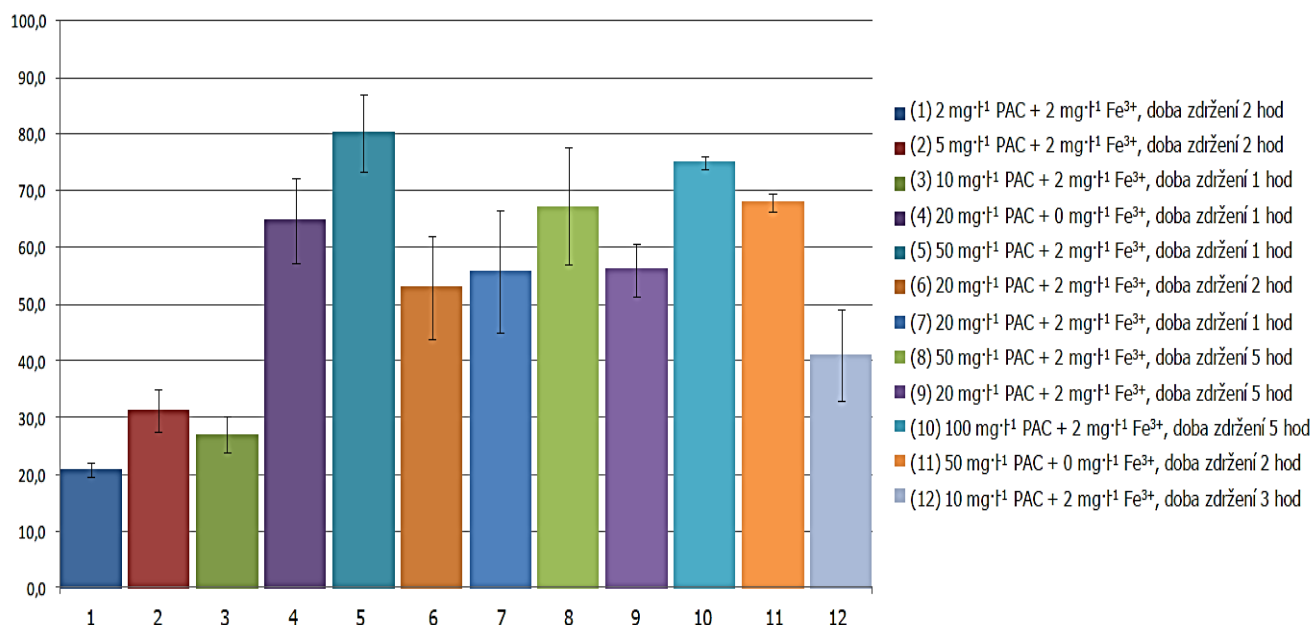
Účinnosti odstranění jednotlivých léčiv jsou závislé na odolnosti daného léčiva. Např. diklofenak a karbamazepin byly ve všech provozních stavech mimo nejnižší dávky ozonu ($2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$) odstraněny v míře větší než 96,9 %. Účinnosti odstranění sumy sledovaných léčiv (graf 10) jsou výrazně nižší ve srovnání s účinnostmi odstranění samotného diklofenaku nebo karbamazepinu. Nejvíce výsledky ovlivňují rentgenové kontrastní látky (iohexol, iomeprol, iopamidol a iopromid), které jsou těžko rozložitelné. V případě samotné ozonizace jsou účinnosti odstranění léčiv od 59,4 % do 96,5 % pro dávky ozonu od $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$ do $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$. Sonolyza ozonu, ani kombinace ozonu s peroxidem vodíku nemají na účinnosti celkových léčiv výrazný pozitivní vliv.



Graf 10: Účinnosti odstranění sledovaných léčiv na pilotní jednotce O-UZ-P při různých provozních stavech

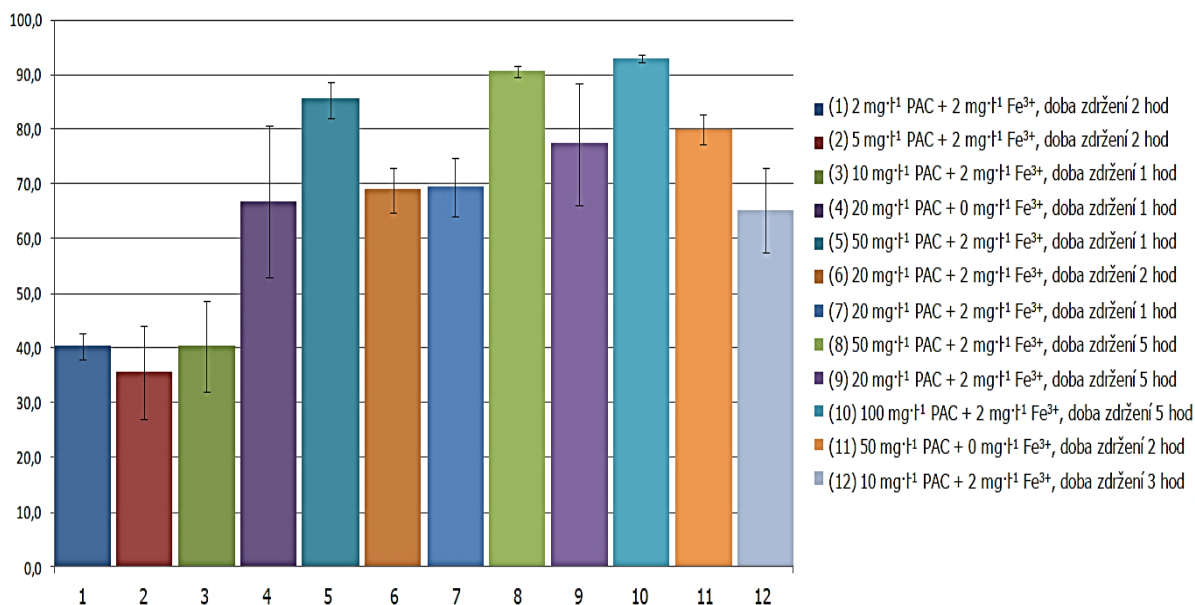
Účinnosti odstranění pro jednotlivé provozní stavy pro pilotní jednotku UF-AU jsou v grafech 11-12 uváděny opět jako průměry.

Účinnosti odstranění účinných látek pesticidů včetně jejich metabolitů (graf 11) se zvyšuje s dávkou aktivního uhlí od 21 % (provozní stav „2 mg·l⁻¹ PAC + 2 mg·l⁻¹ Fe³⁺, doba zdržení 2 hod“) do 80 % (provozní stav „50 mg·l⁻¹ PAC + 2 mg·l⁻¹ Fe³⁺, doba zdržení 1 hod“). Dávkování chloridu železitého ani hydraulická doba zdržení nad 1 hodinu neměly významný vliv na účinnosti odstranění.



Graf 11: Účinnosti odstranění sledovaných pesticidů a jejich metabolitů na pilotní jednotce UF-AU při různých provozních stavech

Účinnosti odstranění sumy sledovaných léčiv (graf 12) se pohybují mezi 36 % (provozní stav „5 mg·l⁻¹ PAC + 2 mg·l⁻¹ Fe³⁺, doba zdržení 2 hod“) do 92,9 % (provozní stav „100 mg·l⁻¹ PAC + 2 mg·l⁻¹ Fe³⁺, doba zdržení 5 hod“). Nejvhůře sorbovatelnými látkami jsou RTG kontrastní látky (především iomeprol), tramadol a sulfametaxazol. Dávkování chloridu železitého nemělo významný vliv na účinnosti odstranění. Prodloužením hydraulické doby zdržení z 1 hod na 5 hod (provozní stavy „50 mg·l⁻¹ PAC + 2 mg·l⁻¹ Fe³⁺, doba zdržení 1 hod“ a „50 mg·l⁻¹ PAC + 2 mg·l⁻¹ Fe³⁺, doba zdržení 5 hod“) se zvýšila účinnost odstranění sumy léčiv z 85,4 % na 90,7 %.



Graf 12: Účinnosti odstranění sledovaných léčiv na pilotní jednotce UF-AU při různých provozních stavech

Závěr

Závěrem lze konstatovat, že vzhledem k faktu, že pesticidy i léčiva patří mezi velmi často používané látky, není překvapením, že se objevují v různých složkách ŽP. Tento fakt je ilustrován pozitivními nálezy ve vodách, zeminách či v čistírenských kalech. Klade se čím dál větší důraz na analýzu správného rozsahu pesticidních látek v pitných vodách, jejichž výskyt je možné v daném prostředí skutečně očekávat, což se projevuje především pozitivními nálezy metabolitů než samotných účinných látek. Je důležité sledovat tyto látky včas, zabývat se jejich chováním – transportem a akumulací v ŽP a jejich zvyšující se nálezy včas eliminovat tak abychom zamezili negativnímu dopadu na zdraví člověka.

Z výsledků monitoringů různých složek ŽP na území ČR vyplývá, že mezi často vyskytující se pesticidy patří – triazinové pesticidy (atrazin, terbuthylazin a především jejich metabolity), chloracetanilidové pesticidy (acetochlor, metolachlor, metazachlor a opět hlavně jejich metabolity) a chloridazon a jeho metabolity. Mezi nejčastěji vyskytující se léčiva patří potom karbamazepin, diklofenak, a jodové kontrastní látky (iomeprol, iopromid). Výše uvedené pesticidy a léčiva nelze dosavadním konvenčním způsobem čištění odpadních vod odstranit, pro jejich eliminaci je zapotřebí modernějších technologií.

Literatura

www.ukzuzu.cz
www.sukl.cz
www.life2water.cz