

MUNI | RECETOX

# Kvalita vod a související rizika pro životní prostředí a člověka

Branislav Vrana



Výzkumný program: Environmentální chemie a modelování  
Pracovní skupina: Chemodynamika znečištění životního prostředí

RECETOX  
Přírodovědecká fakulta  
Masarykova univerzita  
Brno, Česká republika



# Znečištění vod chemickými látkami



- sídla - tuhý a kapalný odpad
- průmyslová výroba
- zemědělská výroba (hnojiva, pesticidy, odpadní vody)
- doprava (exhaláty, ropné produkty)



1986: Únik chemikálií do Rýna



2000: Únik kyanidu do Tisy



2002: Povodeň na Labi



2010: Protržení hráze odkaliště, Ajka



2012: Únik ropných látek do Dunaje



2020: Únik kyanidů do Bečvy

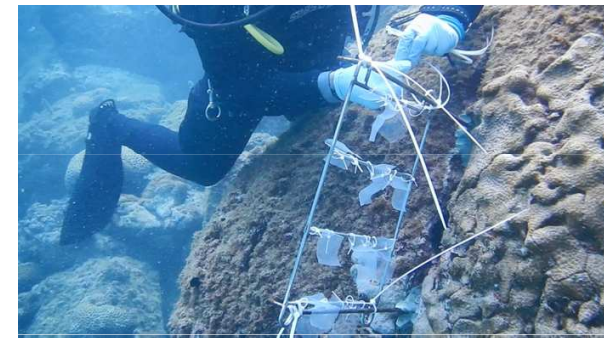
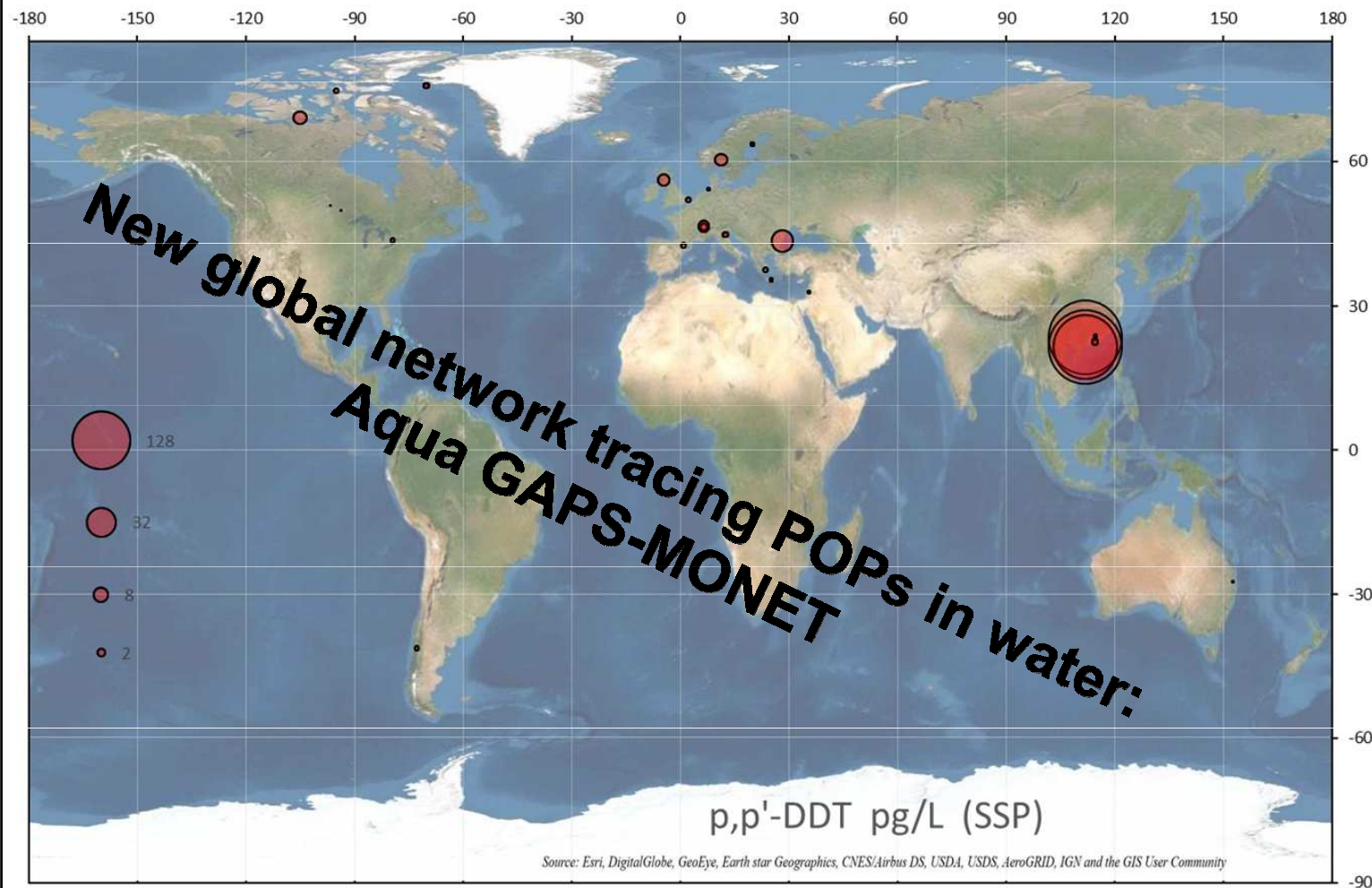


[www.ethz.ch](http://www.ethz.ch)

MUNI | RECETOX



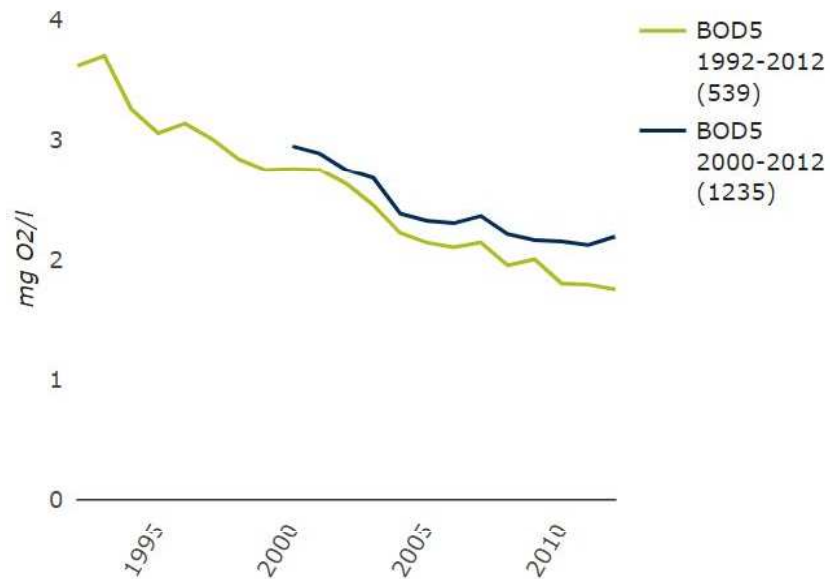
# Globální znečištění vod chemickými látkami



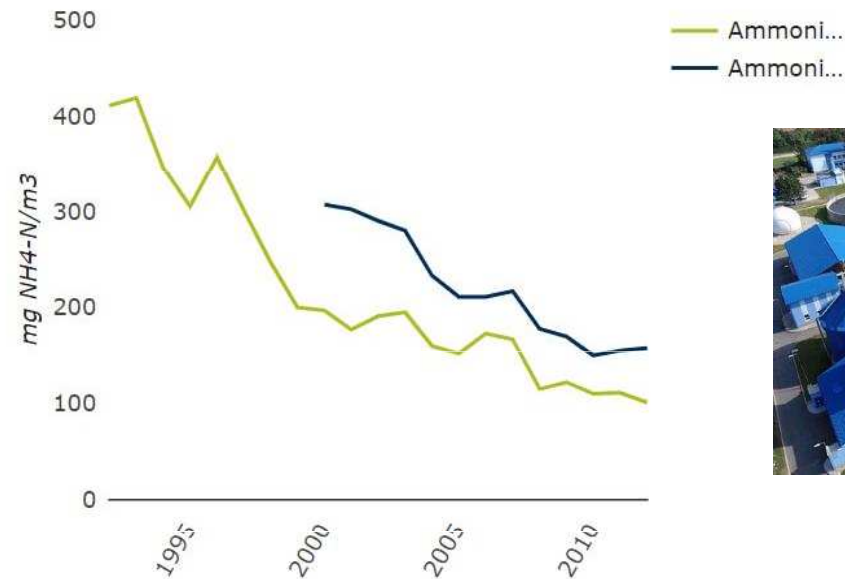


# Regionální znečištění vod chemickými látkami

## BSK5-řeky-Evropský trend



## Amoniak-řeky-Evropský trend



# Jaký je stav vod v Evropě dnes?

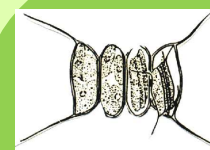
Vodní rámcova směrnice 2000/60/ES

Ekosystém

## Ekologický stav: holistický přístup

- charakterizuje kumulativní účinek stresorů
  - Hydromorfologie
  - Eutrofizace
  - Teplota, pH
  - Invazivní druhy
  - **Chemické látky**

Biologické prvky  
kvality (BQEs) +  
podpůrné faktory



řasy



bezobratlí



ryby





Co způsobuje  
nedosažení  
dobrého stavu  
vod?



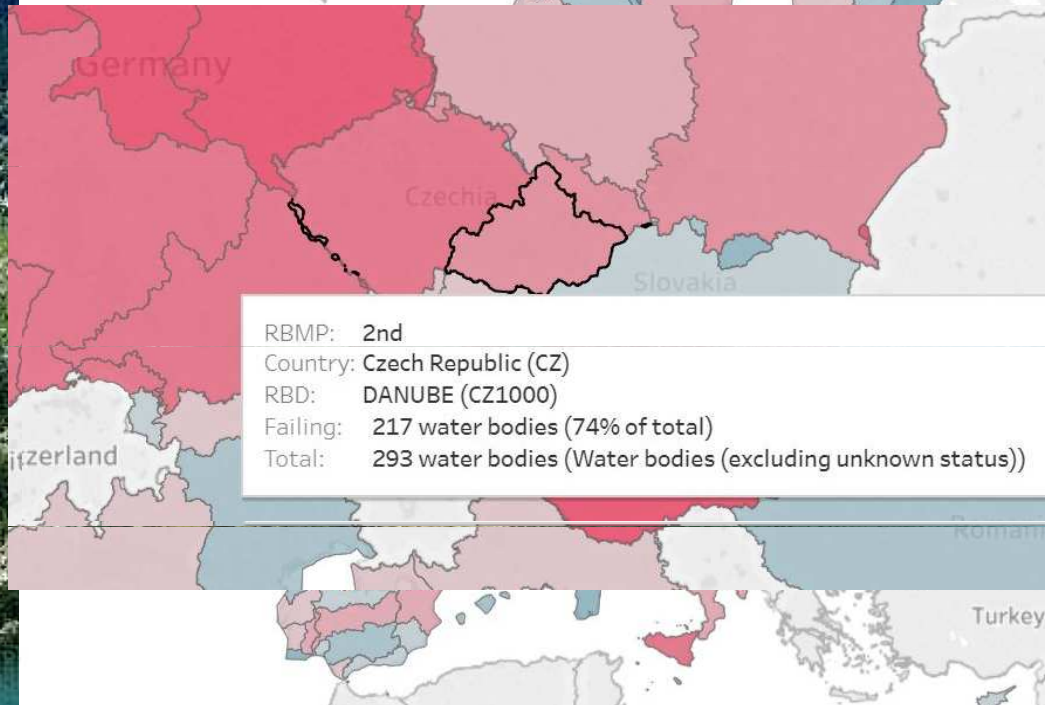
**MUNI | RECETOX**

*Autor: Ján Kautman*





## Ekologický stav povrchových vod, 2018



## Jaký je stav vod v Evropě dnes?

- Ve většině evropských řek a jezer není dosaženo dobrého ekologického stavu (Vodní rámcová směrnice 2000/60/ES)
- Chemické látky stále hrají významnou roli ve zhoršování stavu



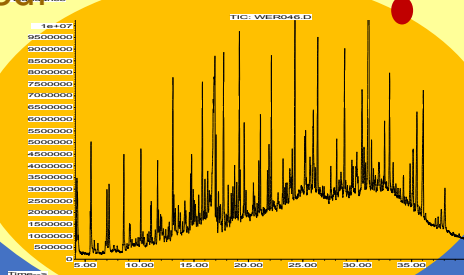
# Jaký je stav vod v Evropě dnes?

## Chemosféra

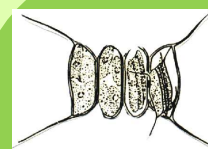
70 mil. chemických látek  
14 mil komerčně  
dostupných  
> 100.000 denně  
používáno

> 10.000 látek ve  
vzorcích životního  
prostředí

41 prioritních  
znečišťujících  
látek  
(chemický stav)



## Ekosystém



řasy



bezobratlí

Biologické prvky  
kvality (BQEs) +  
podpůrné faktory



ryby

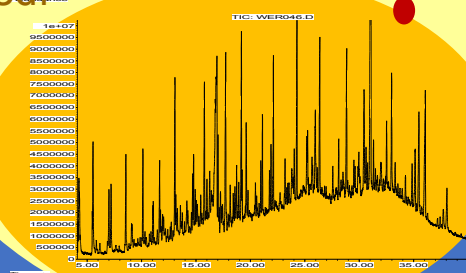
# Jaký je stav vod v Evropě dnes?

## Chemosféra

70 mil. chemických látek  
14 mil komerčně  
dostupných  
> 100.000 denně  
používáno

> 10.000 látek ve  
vzorcích životního  
prostředí

41 prioritních  
znečišťujících  
látek  
(chemický stav)



## Prioritní znečišťující látky

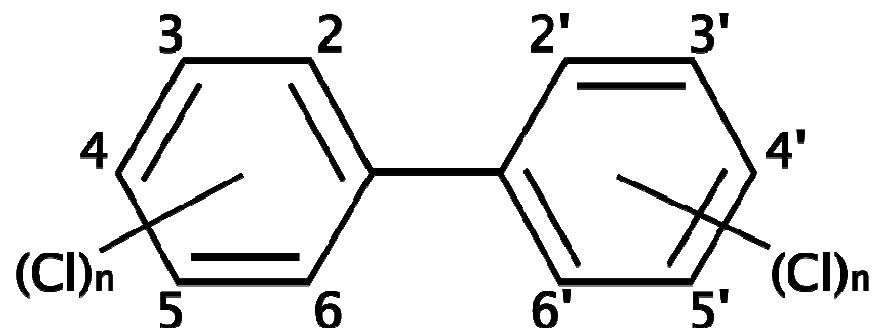
- typické jsou nepolární persistentní organické látky a těžké kovy
- většinou zakáz používání
- často nevysvětlují pozorované účinky



# Příklad: PCB



- POLYCHLOROVANÉ BIFENYLY
- Substituční deriváty bifenyly -209 kongenerů
- se stupněm chlorace
  - roste stabilita
  - klesá rozpustnost ve vodě
  - roste rozpustnost v tuku
- persistentní organické látky
- jednotlivé kongenery mají různou toxicitu



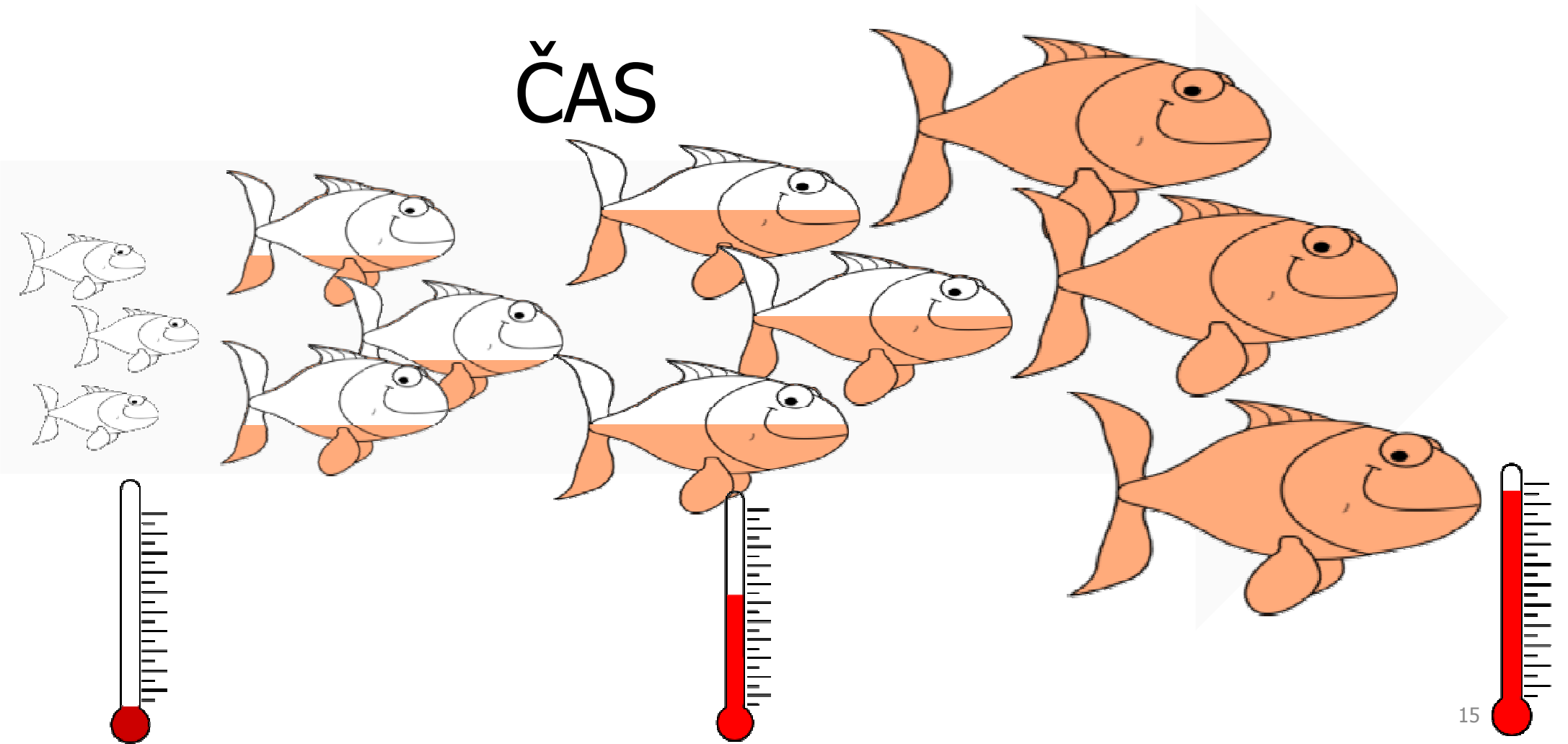
# Polychlorované bifenyly

- PCB: podnik Chemko Strážske r.1959-1984
- Výrobky: Delor, Hydeler a Delotherm (21 000 t)
- Použití: při výrobě transformátorů a kondenzátorů,
- nátěrové hmoty, teplotnosné kapaliny, aditiva plastů...



# Bioakumulace PCB

ČAS



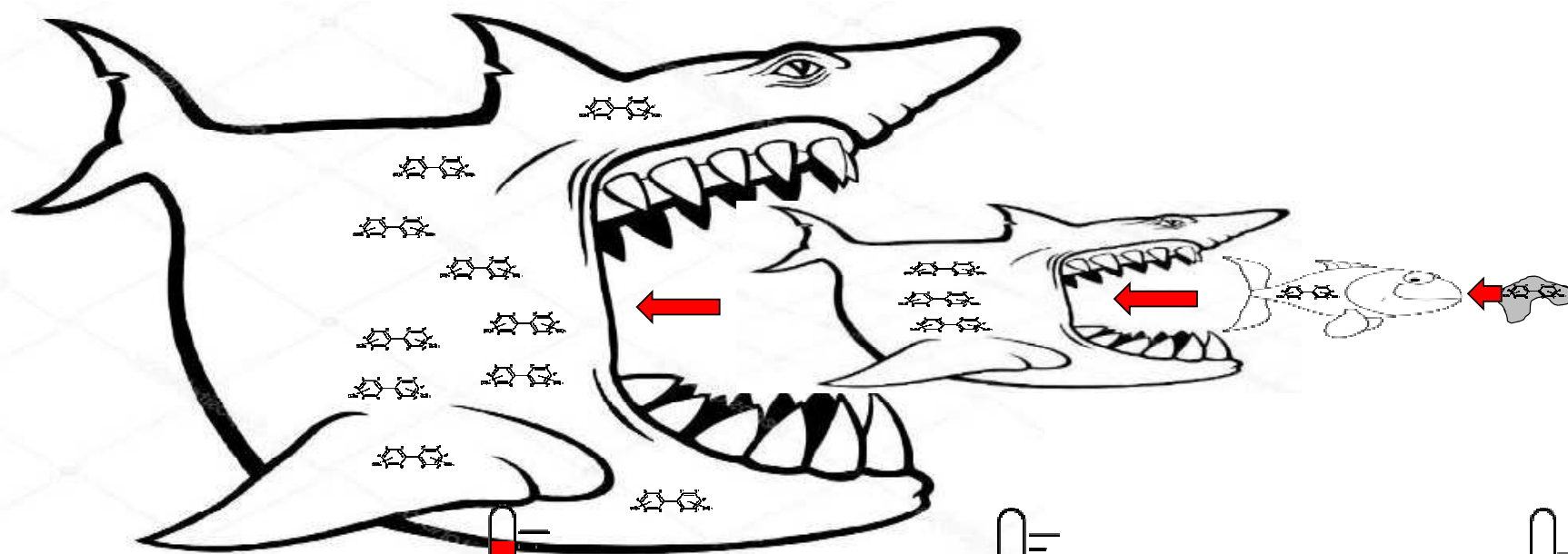


# Potravní řetězec ve vodním ekosystému



Pieter Bruegel: Velké ryby žerou malé ryby

# PCB a ryby - biomagnifikace



Hladina PCB:



## Snímek 17

---

**PF12**

Neměly by tu být 4 teploměry? Nebo pokud se ten úplně vpravo vztahuje k té rybě, tak bych ho dala pod ni.

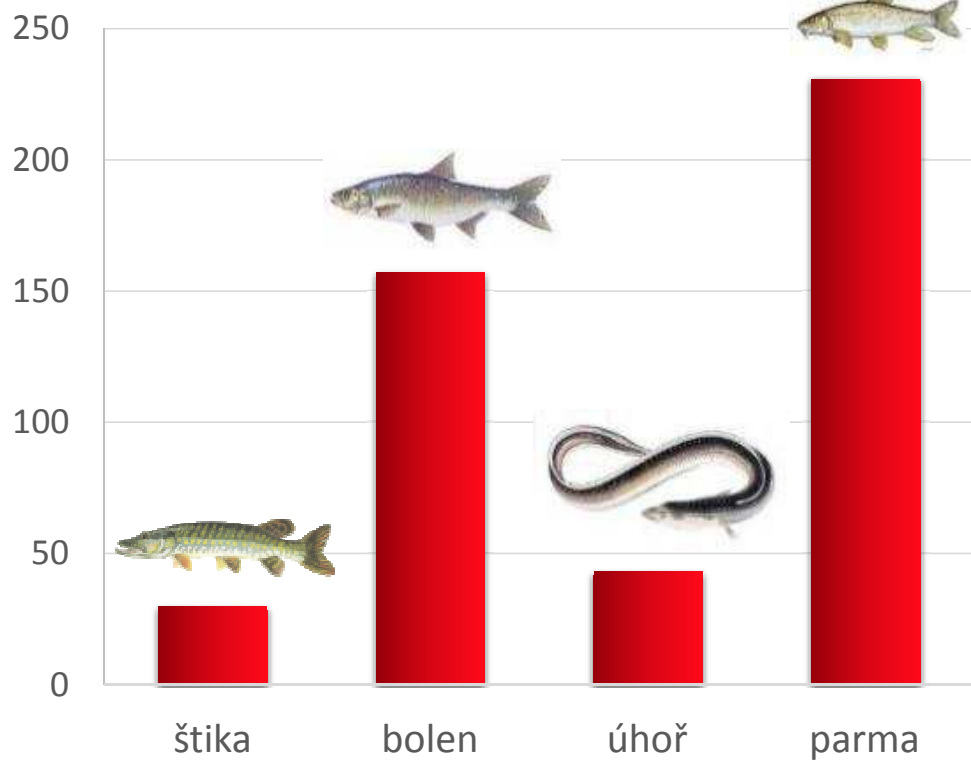
Pavla Fialová, 1/17/2019



# Srovnání kontaminace PCB

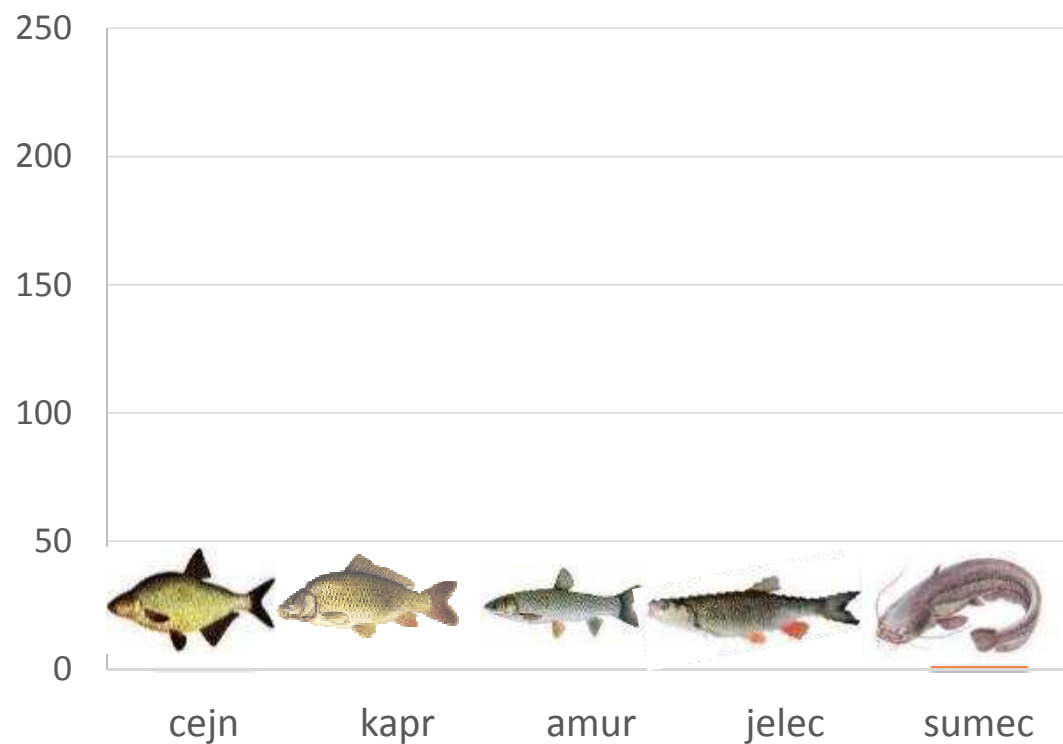
## Zemplínska Šírava

Koncentrace v tuku (mg/kg)



## Rybník Jižní Morava

Koncentrace v tuku (mg/kg)

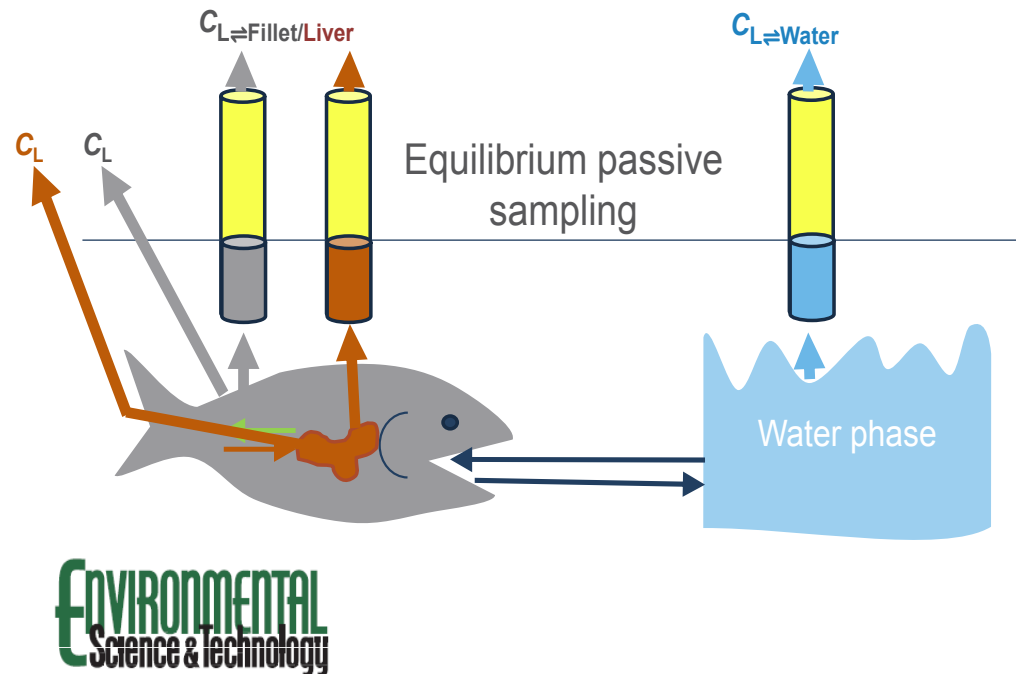


# Zkoumání vztahu mezi koncentracemi hydrofobních organických kontaminantů (HOC) ve sladkovodních rybách na různých trofických úrovních a ve vodě pomocí pasivního vzorkování

**Metodika:** terénní měření, pasivní odběry ve vodě a v rybách, chemický rozbor



**Zjištění:** Trofická magnifikace ve sladkovodních potravních řetězcích jen zřídka zvýší úroveň perzistentních HOC v rybách nad úroveň v jejich prostředí.



pubs.acs.org/est

Article

Unraveling the Relationship between the Concentrations of Hydrophobic Organic Contaminants in Freshwater Fish of Different Trophic Levels and Water Using Passive Sampling

Foppe Smedes,\* Jaromír Sobotka, Tatsiana P. Rusina, Pavla Fialová, Pernilla Carlsson, Radovan Kopp, and Branislav Vrana

## Jaký je stav vod v Evropě dnes?

# Společný průzkum Dunaje: Joint Danube Survey

JDS4

Watch your  
Danube



10 supersites in the Danube

Deployment: May-August 2019

Stationary deployment  
of passive samplers

Hydrophobic compounds:  
silicone sampler

Hydrophilic compounds:  
AttractSPE™ disks HLB



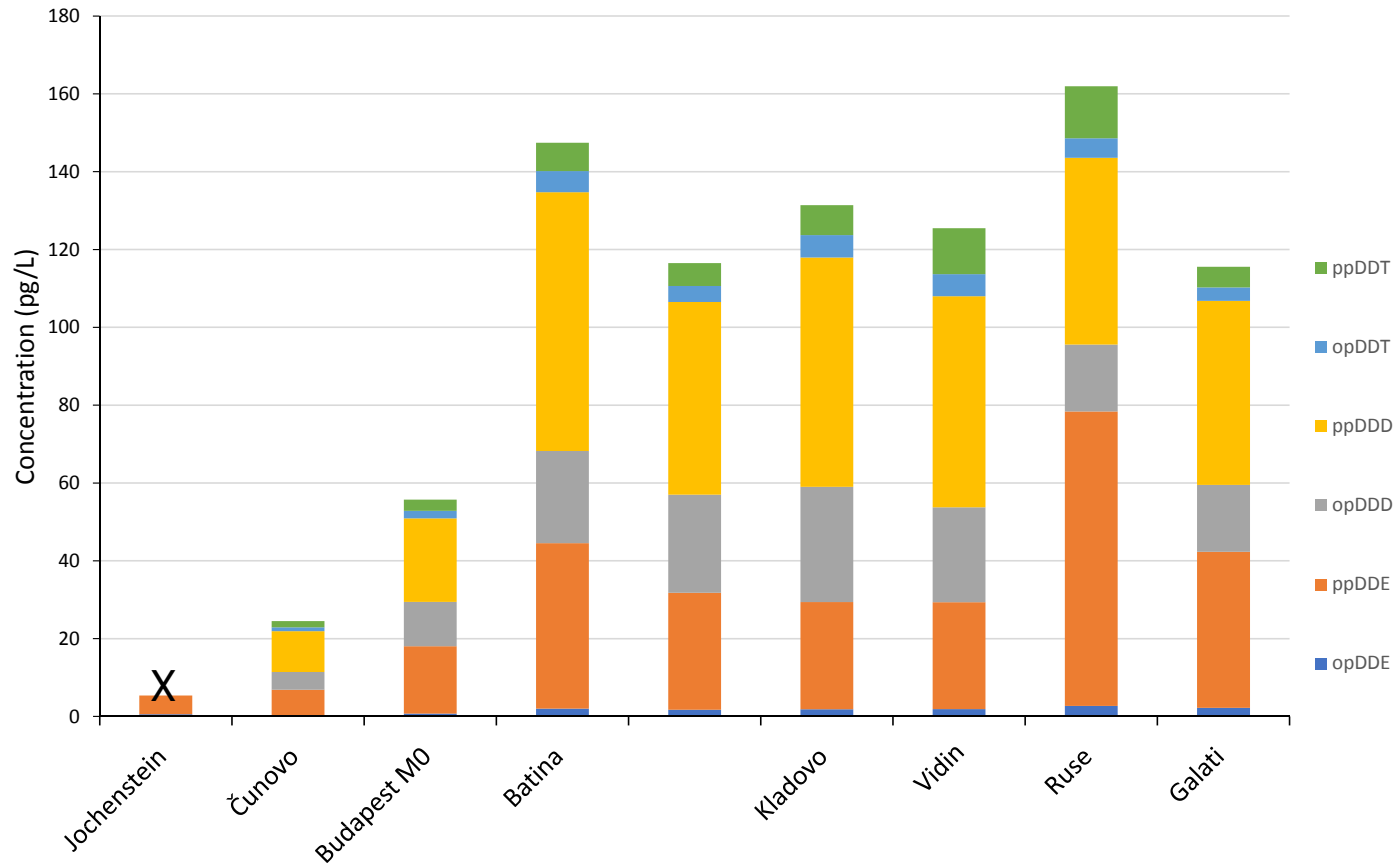
Watch your  
Danube

# Pasivní vzorkování v Dunaji 2019



# JDS4: DDT a metabolity ve vodě

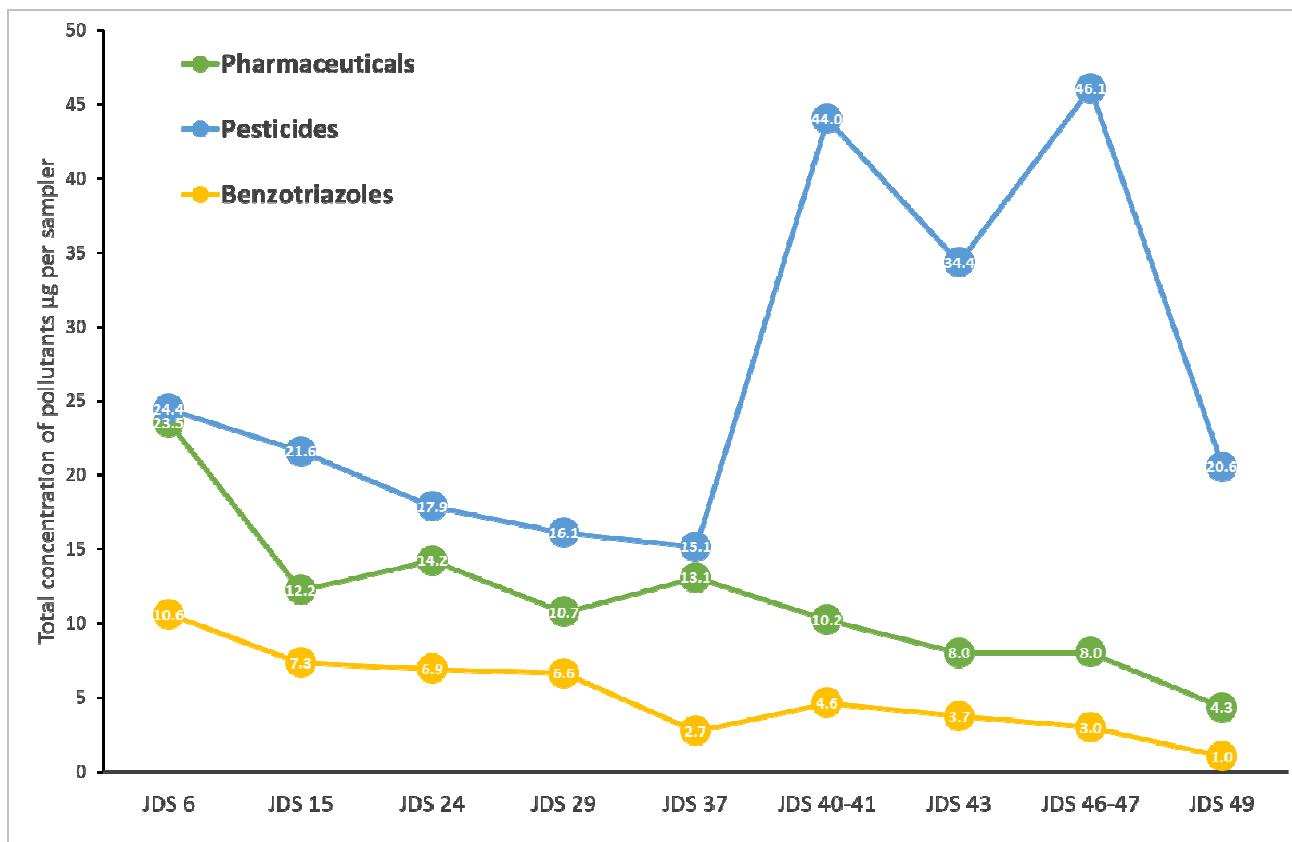
Výsledky  
analýz  
silikonového  
vzorkovače



X – analytical issues, loss of <sup>13</sup>C labelled standards

## JDS4: Trend znečištění po proudu Dunaje – hlavní skupiny emergentních znečišťujících látek

Watch your  
Danube



Apparent differences among communal and agriculture pattern of pollution - ongoing dilution of communal/industrial pollution downstream and pesticides jump up at lower stretch of the Danube.



# Organické mikropolutanty ve vodě

Prioritní látky  
podle Vodní rámcové  
směrnice<sup>2</sup>

45

> 350,000  
Chemických látek  
a jejich směsí  
na globálním trhu<sup>1</sup>

Nové znečišťující látky

PPCPs = léčiva,  
produkty osobní péče  
pesticidy  
Průmyslové chemikálie

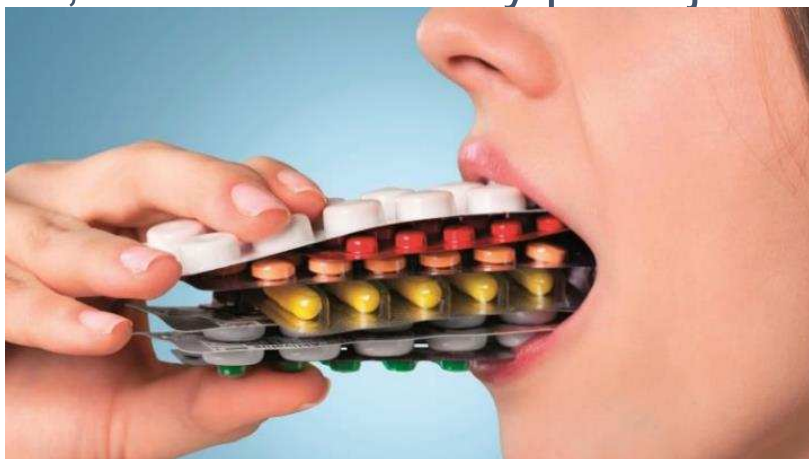
...

<https://www.norman-network.com/nds/susdat/>



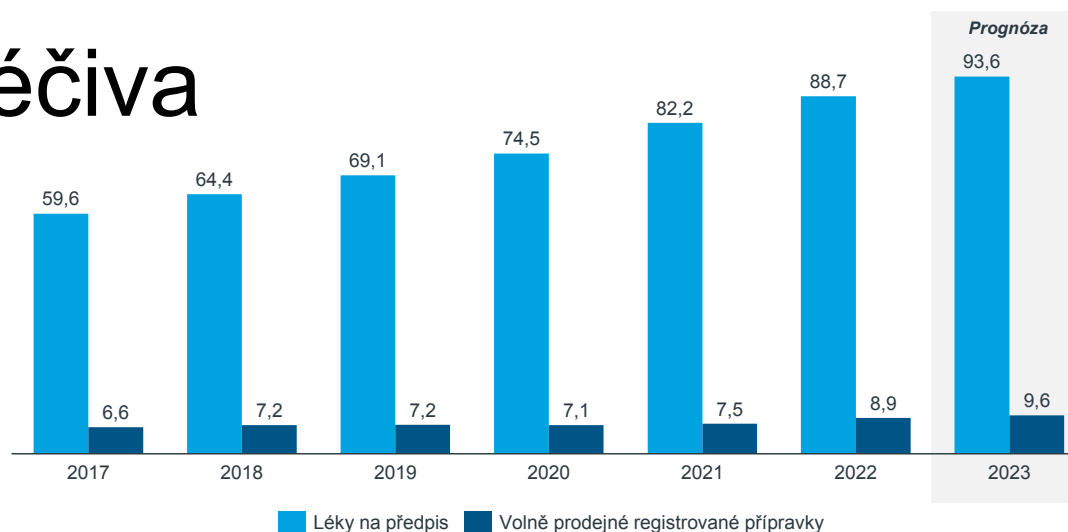
## Spotřeba léčiv v ČR v 2022

- Na trhu cca. 3000 účinných složek
- Český trh 98 mld. Kč (v cenách výrobců).
- 180,4 mil. balení na předpis
- 84,5 mil. balení volný prodej

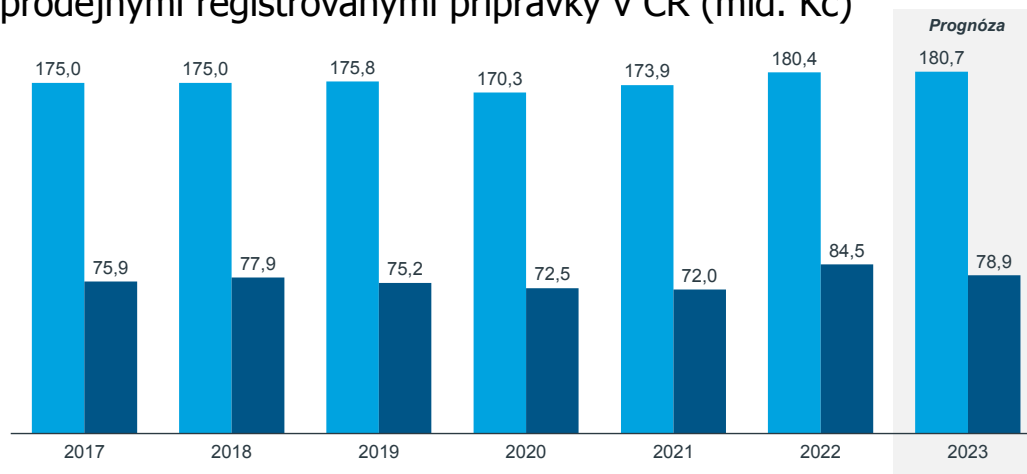


[https://www.mpo.cz/assets/cz/rozcestnik/analyticke-materialy-a-statistiky/analyticke-materialy/2024/2/IQVIA\\_MPO\\_Sektorova-analyza-farm--prumyslu-v-CR\\_Master\\_24ledna24.docx](https://www.mpo.cz/assets/cz/rozcestnik/analyticke-materialy-a-statistiky/analyticke-materialy/2024/2/IQVIA_MPO_Sektorova-analyza-farm--prumyslu-v-CR_Master_24ledna24.docx)

## Léčiva

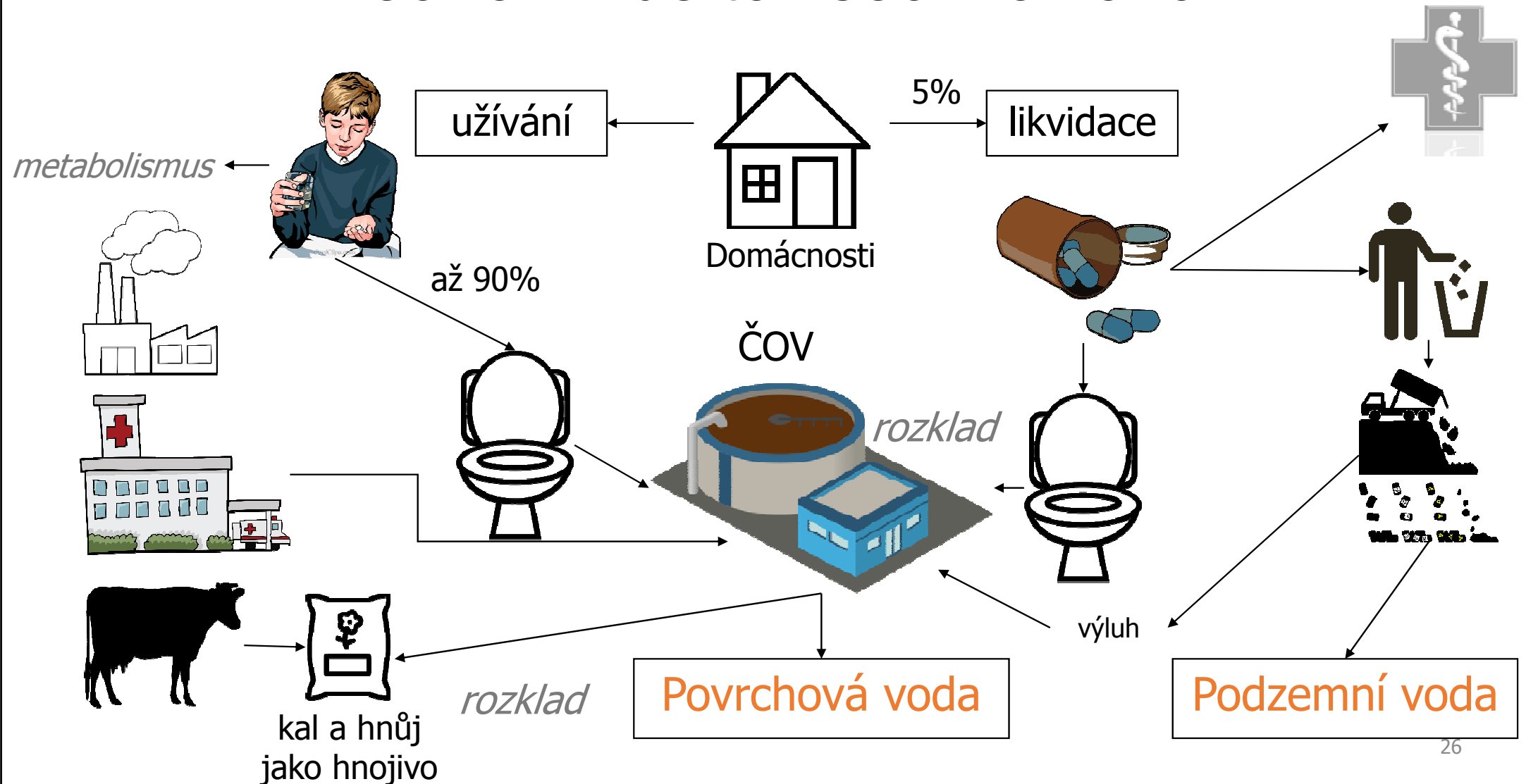


Vývoj hodnoty farmaceutického trhu s léky na předpis a volně prodejnými registrovanými přípravky v ČR (mld. Kč)



Vývoj prodaných balení léků na předpis a volně prodejných registrovaných přípravků v ČR (mil. balení)

# Léčiva – kde to všechno končí?

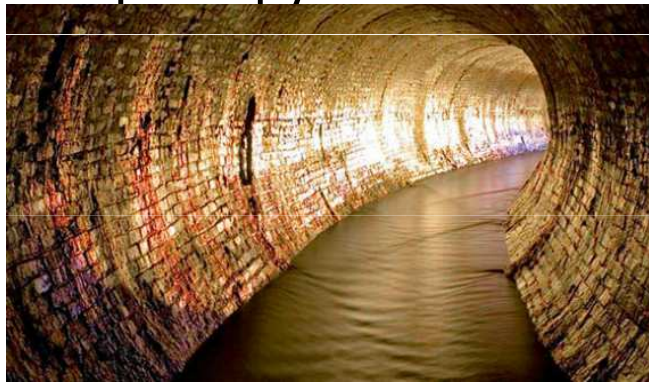




# Léčiva – kde to všechno končí?



- omezené účinnosti odstranění na ČOV
- sorpce na kal (různé vlastnosti)
- biodegradace na metabolity, nebo až na CO<sub>2</sub>
- účinnost odstranění 0 – 100 %
- závisí od struktury látek
- hledají se nové postupy odstranění



# Léčiva a znečištění vod - účinky

biologické účinky při  
nízkých koncentracích

persistence nebo  
pseudo - persistence

chronická expozice

účinek směsí látek



antibiotická rezistence

endokrinní disruptory

poškození ekosystému

# Monitorování léčiv a pesticidů v odpadní vodě



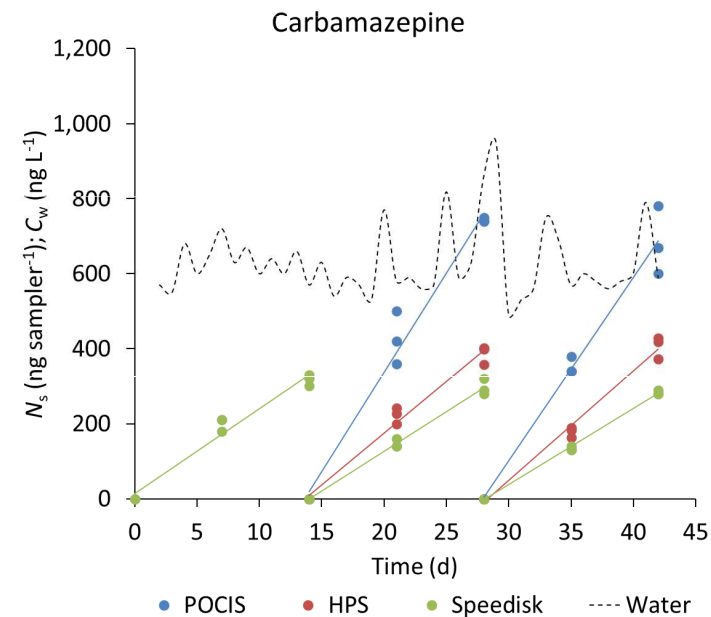
**Hydrogel-passive sampler (HPS)**

- stainless steel ring
- diffusive hydrogel with nylon netting
- sorptive hydrogel
- sorptive hydrogel
- diffusive hydrogel with nylon netting
- stainless steel ring

- Surface area  $A = 22.7 \text{ cm}^2$
- Sorbent: Agarose hydrogel with dispersed Oasis HLB, ~110 mg

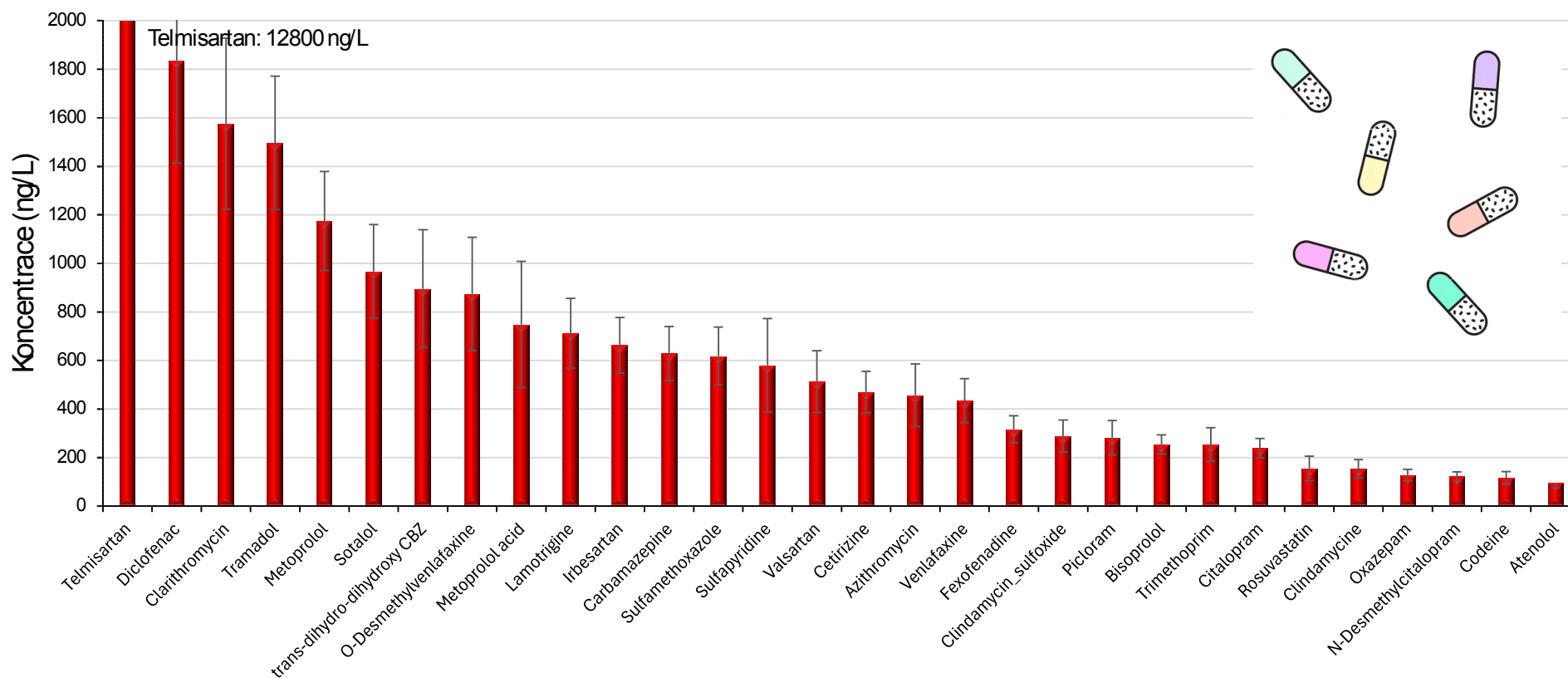
**Processing**

- Freeze-drying of sorptive hydrogel discs
- Extraction in 0.5%  $\text{NH}_3$  in methanol (10 mL) and methanol (10 mL)  $\rightarrow$  evaporation
- Filtration through nylon syringe filter (pore size  $0.20 \mu\text{m}$ )





# Koncentrace léčiv ve vodě na odtoku z ČOV



Měření: 100 léčiv v 14 terapeutických skupinách

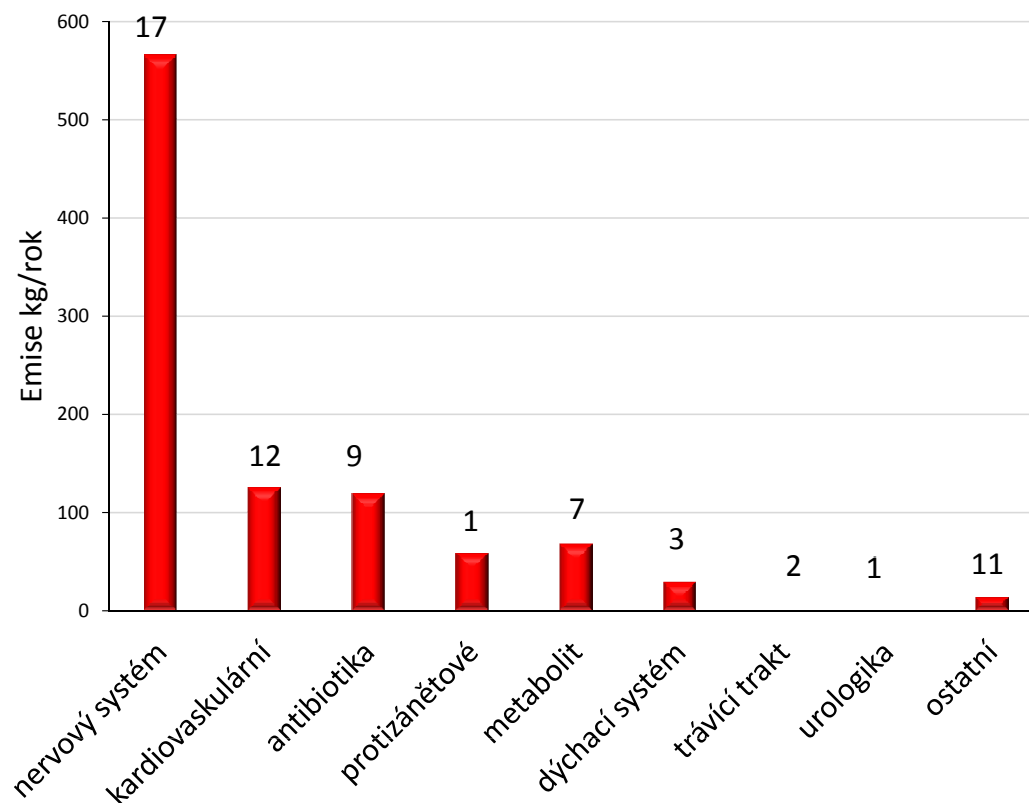
# Emise léčiv ve vyčištěných odpadních vodách



Měření cca 100 léčiv  
v 14 terapeutických  
skupinách

cca 980 kg/rok

Odhad roční emise léčiv z odtoku  
ČOV Brno-Modřice, 2018



# Léčiva a znečištění vod

Koncentrace v řekách závisí od účinnosti odstranění na ČOV a ředícího poměru



ČOV Brno: 378 000 obyvatel  
Emise 0.4 kg/den – 153 kg/rok  
Průtok na ČOV: 1.0 m<sup>3</sup>/s  
Řeka Svatka: 7.68 m<sup>3</sup>/s



ČOV Košice: 225 000 obyvatel  
Emise 5.2 kg/den – 1900 kg/rok  
Průtok na ČOV: 0.7 m<sup>3</sup>/s  
Řeka Hornád: 22 m<sup>3</sup>/s

Zdroj: STU Bratislava



ČOV Bratislava: 500 000 obyvatel  
Emise ?  
Průtok na ČOV: 1.2 m<sup>3</sup>/s  
Dunaj: 2 025 m<sup>3</sup>/s



# Opatření na snížení dopadů na životní prostředí

- zvyšovat informovanost a podporovat uvážlivé používání léčivých přípravků
- vývoj „ekologičtějších“ léčivých přípravků
- zkvalitnění hodnocení rizik pro životní prostředí a jeho přezkoumání
- omezit plýtvání a zlepšit nakládání s odpady
- rozšířit monitorování životního prostředí
- odstranit další mezery ve znalostech



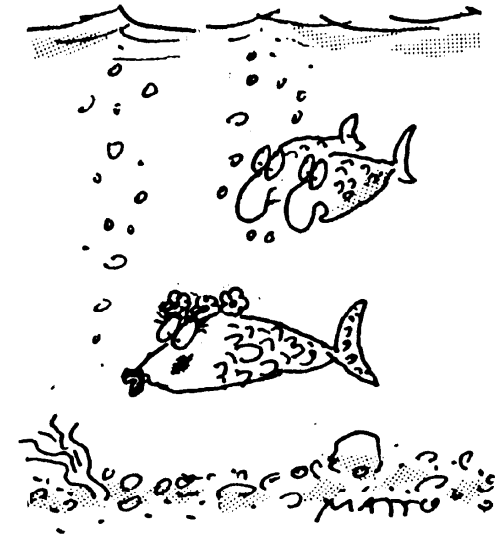
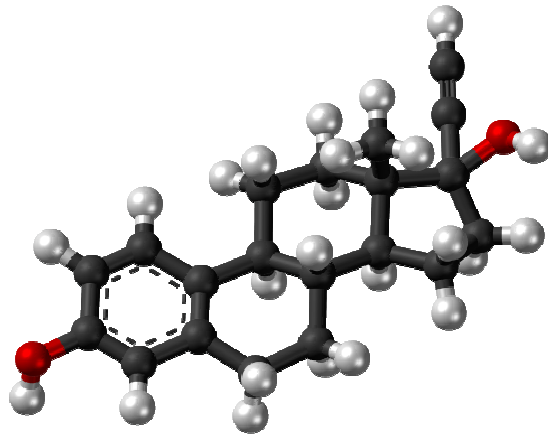
Strategický přístup  
Evropské unie k léčivým  
přípravkům v životním  
prostředí

Děkuji za Vaši  
pozornost!



# Endokrinní disruptory: Důvod intersexuality v rybách?

- Samci ryb jsou 'feminizováni' estrogenními látkami
- Mnoho látek s estrogenní aktivitou je přítomno ve výpustích ČOV a tak uvolňováno do řek
- **Steroidní estrogeny**, jak přírodní (např. estradiol, estrone), tak syntetické (např. **ethynylestradiol- EE2**) jsou pravděpodobně hlavní příčinou



'I'm beginning to worry about Bob'

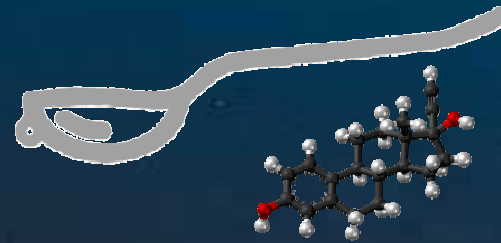




# Jak účinný je syntetický estrogen EE2?

1 g = 1000 mg  
1 mg = 1000 µg  
1 µg = 1000 ng  
1 ng = 1000 pg

návrh NEK = 35 pg/l =  $3,5 \times 10^{-11}$  g/l = 0,000000000035 g/l





# Endokrinní disruptory - EDC

## • Jaké jsou následky disrupce?

- Neschopnost udržet homeostázu
- Narušení růstu & vývoje
- Narušení odpovědi na vnější impulsy
- Změny chování
- Potlačená gametogeneze
- Embryonální malformace
- Zvýšená neoplasie nebo karcinogeneze



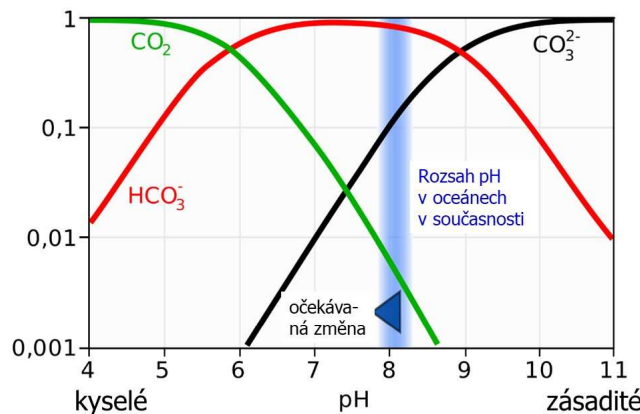
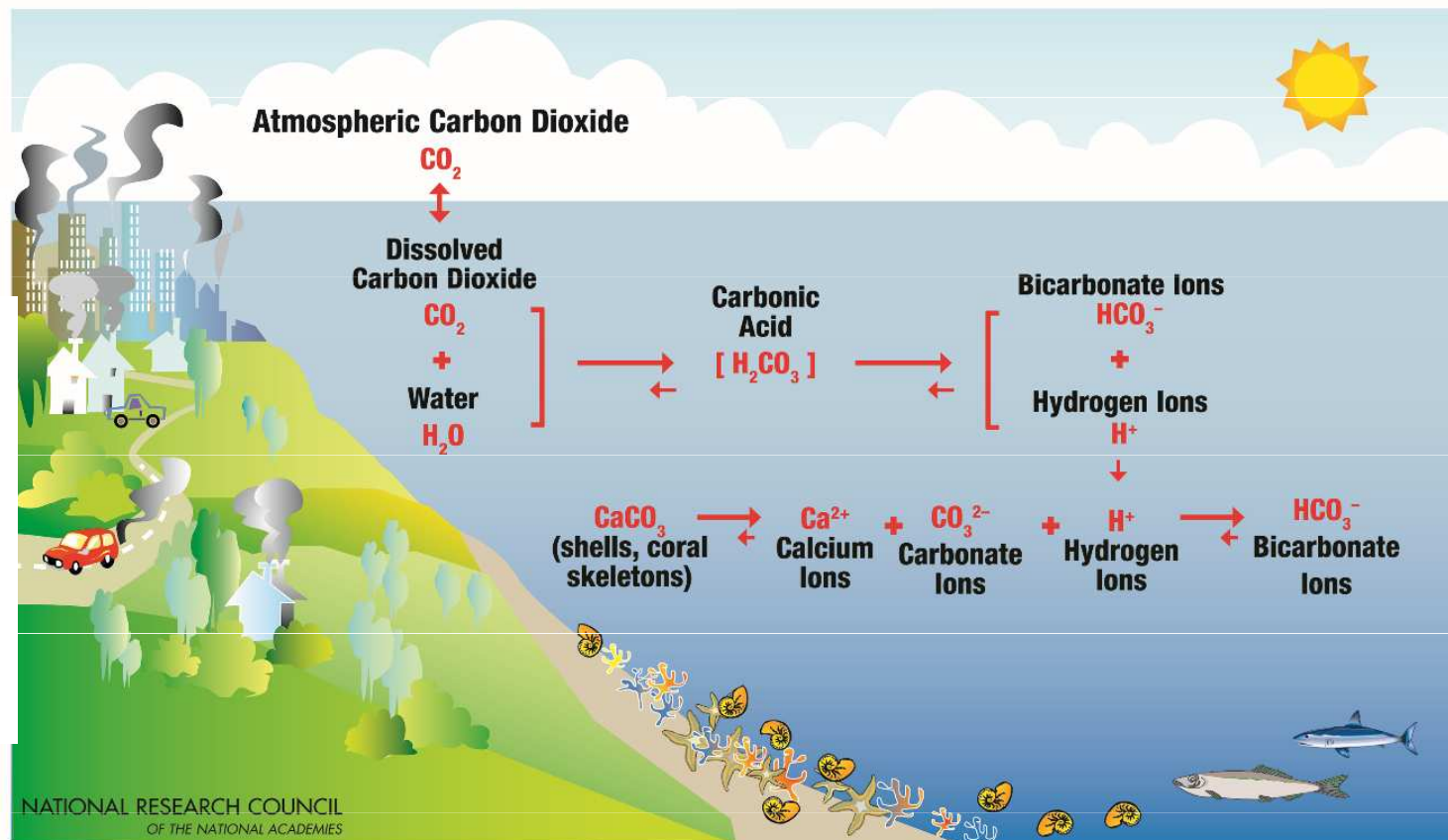
## Které látky mohou být EDC?

- Farmaceutika (antikoncepce, léky,...)
- Antibiotika
- Produkty rozkladu detergentů
- Pesticidy (herbicidy, insecticidy, fungicidy...)
- Změkčovače plastů
- Rostlinné metabolity
- Chemikálie z vaření & hoření
- Kovy



# Globální problém: Acidifikace oceánu

Oceány pohlcují oxid uhličitý z atmosféry, a proto stoupá jejich acidita.

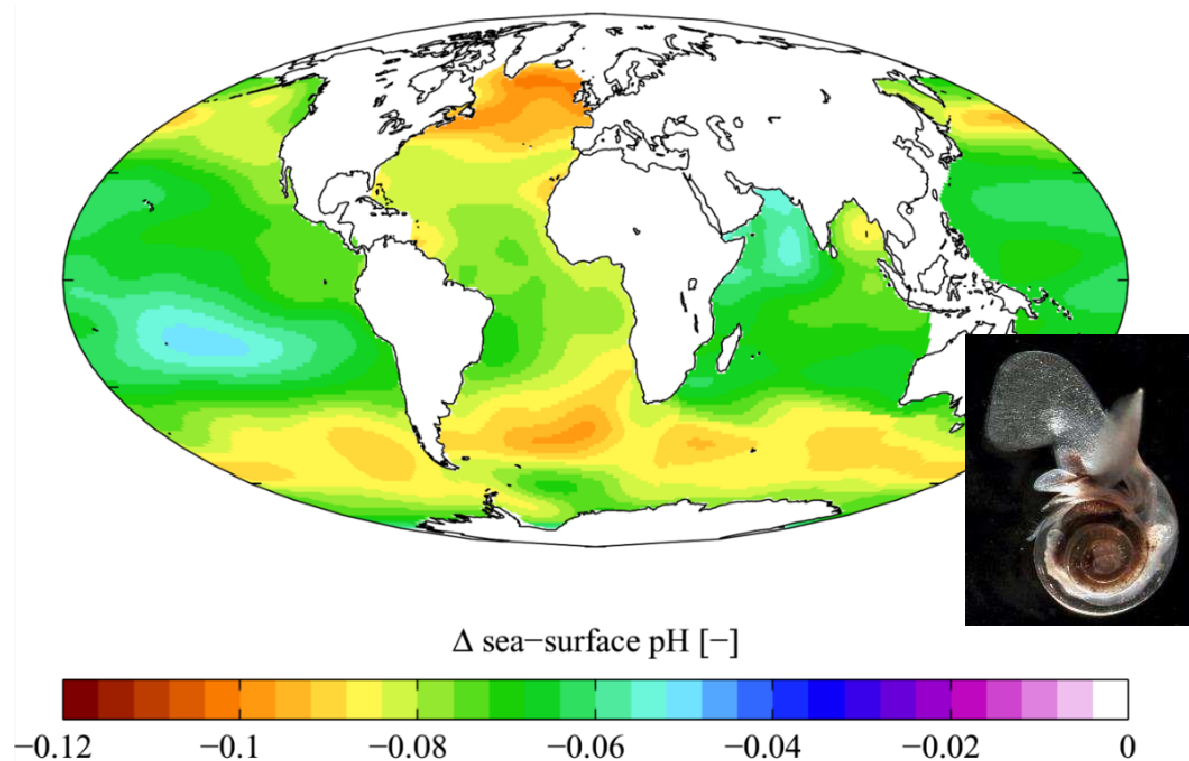


# Globální problém: Acidifikace oceánu

Odhaduje se, že průměrné pH mořské vody pokleslo od roku 1750 z 8.19 na 8.05,

co znamená téměř 40% nárůst koncentrace  $H^+$ .

Acidifikace může způsobit zásadní narušení fungování mořských ekosystémů.



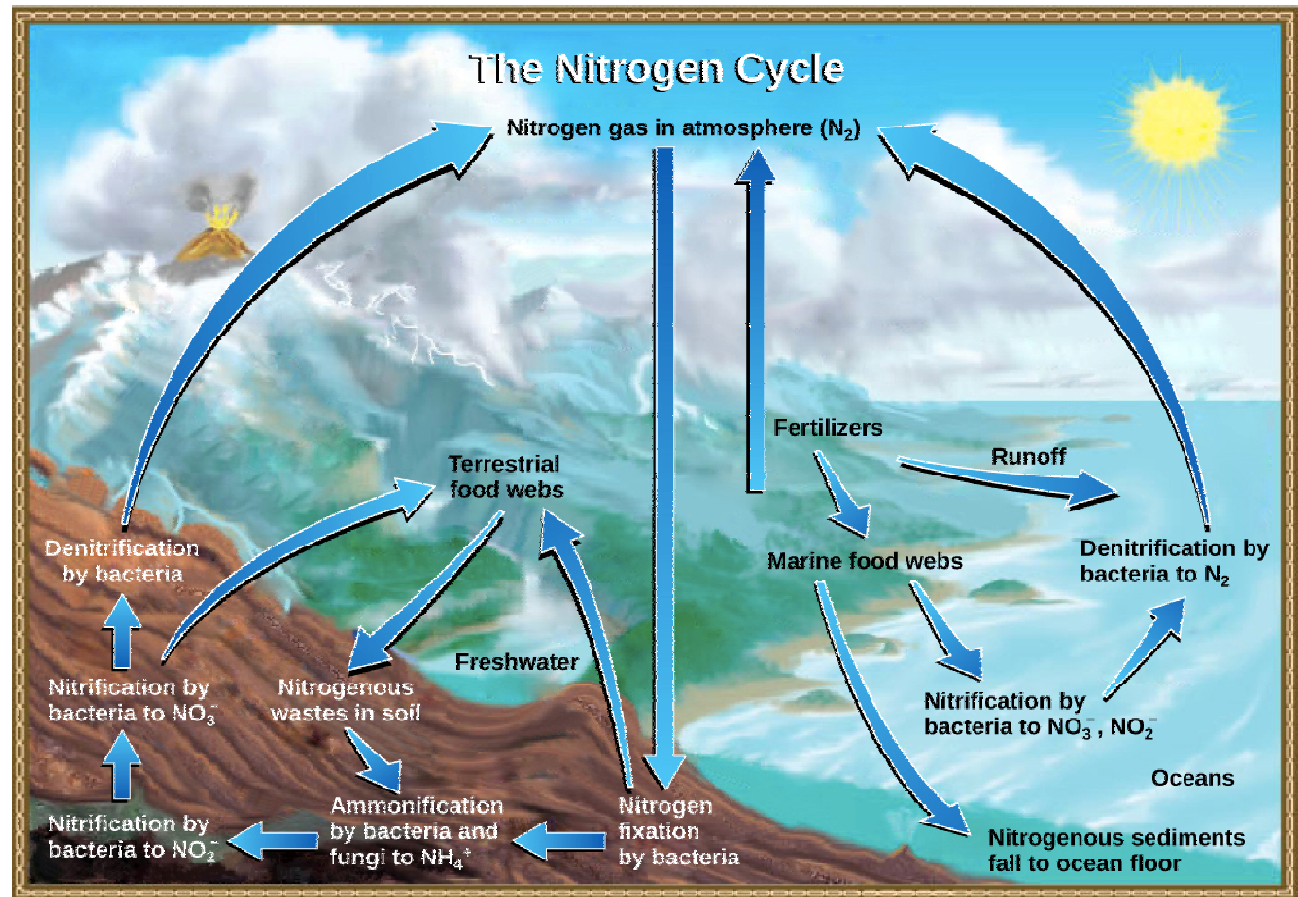
# Biogeochemické toky dusíku a fosforu

Biogeochemické cykly dusíku a fosforu byly lidmi radikálně změněny v důsledku mnoha průmyslových a zemědělských procesů.



Fritz Haber (1868-1934)

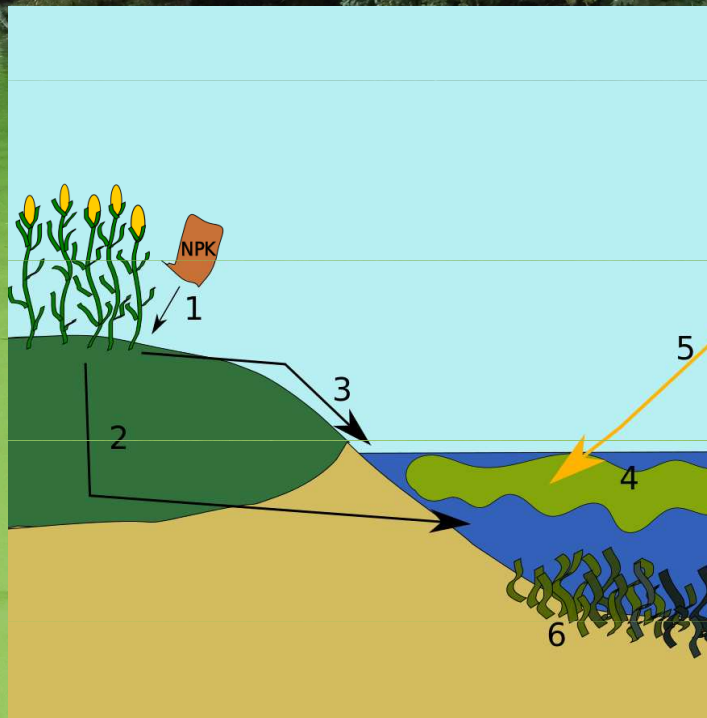
MUNI | RECETOX





# Eutrofizace

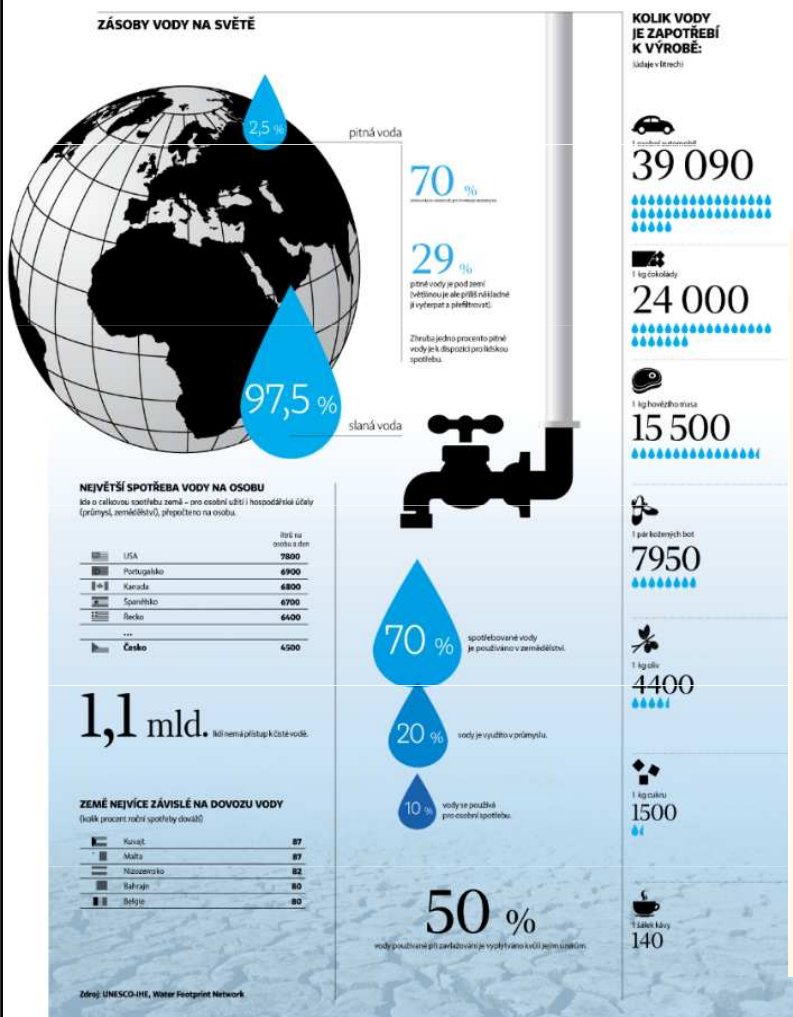
- Obohacování vod o živiny- dusík a fosfor
- **Přirozená** – výplach z půdy, rozklad mrtvých organismů
- **Nepřirozená** – lidská činnost (hnojiva, čisticí prostředky, průmyslové a komunální odpadní vody)



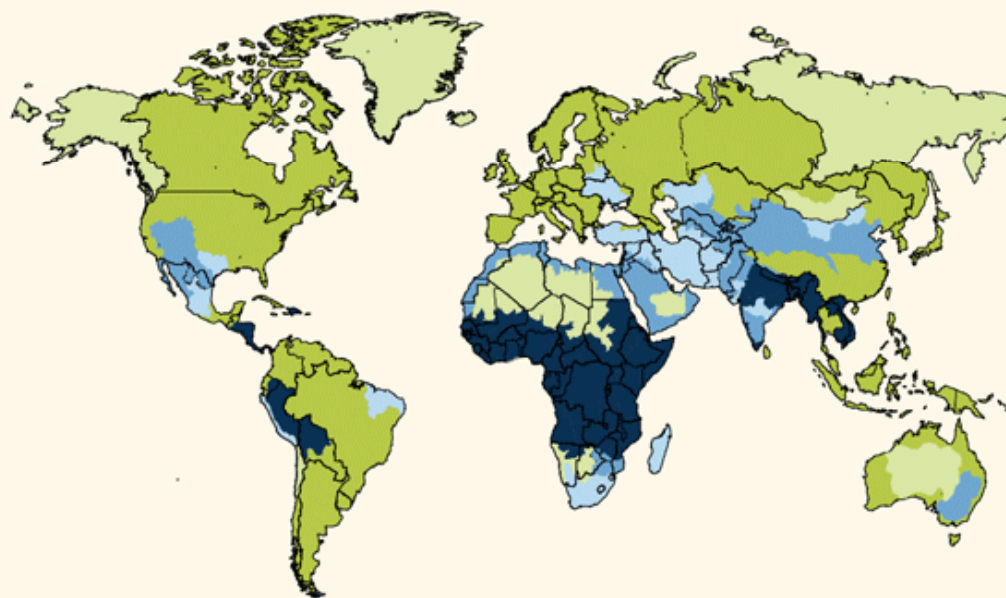


# Globální problém: Zdroje sladké vody

Dvě třetiny světové populace (4 miliardy lidí) žijí v podmínkách vážného nedostatku vody alespoň 1 měsíc v roce.



Global physical and economic water scarcity

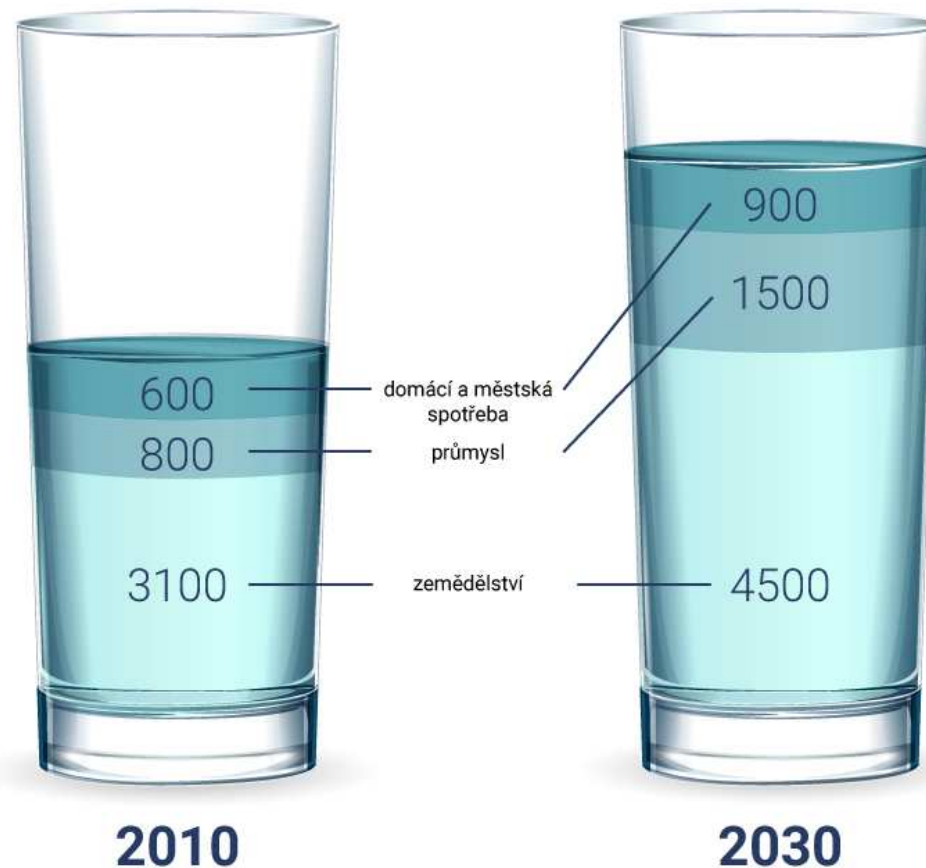


- Little or no water scarcity
- Physical water scarcity
- Approaching physical water scarcity
- Economic water scarcity
- Not estimated



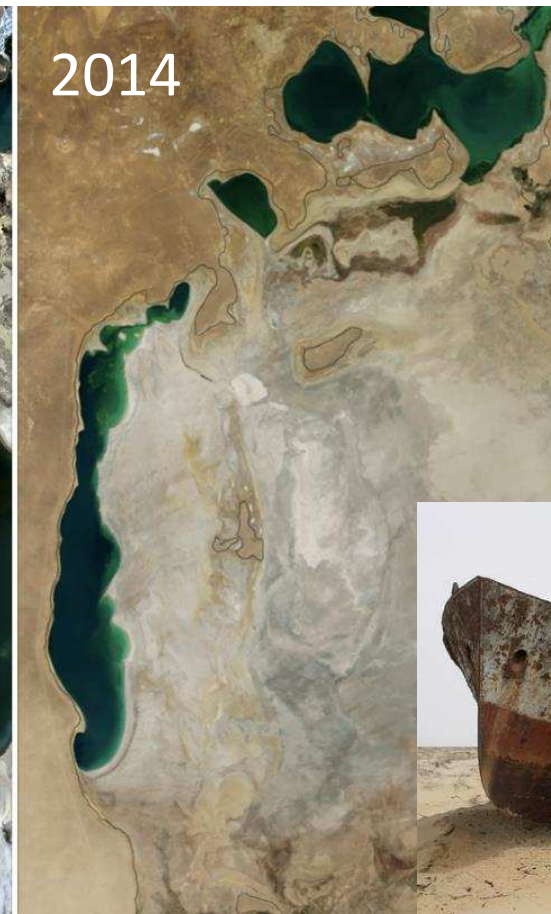
# Odhadovaná spotřeba vody

Voda je kritickým zdrojem pro udržení života



# Globální problém: Zdroje sladké vody

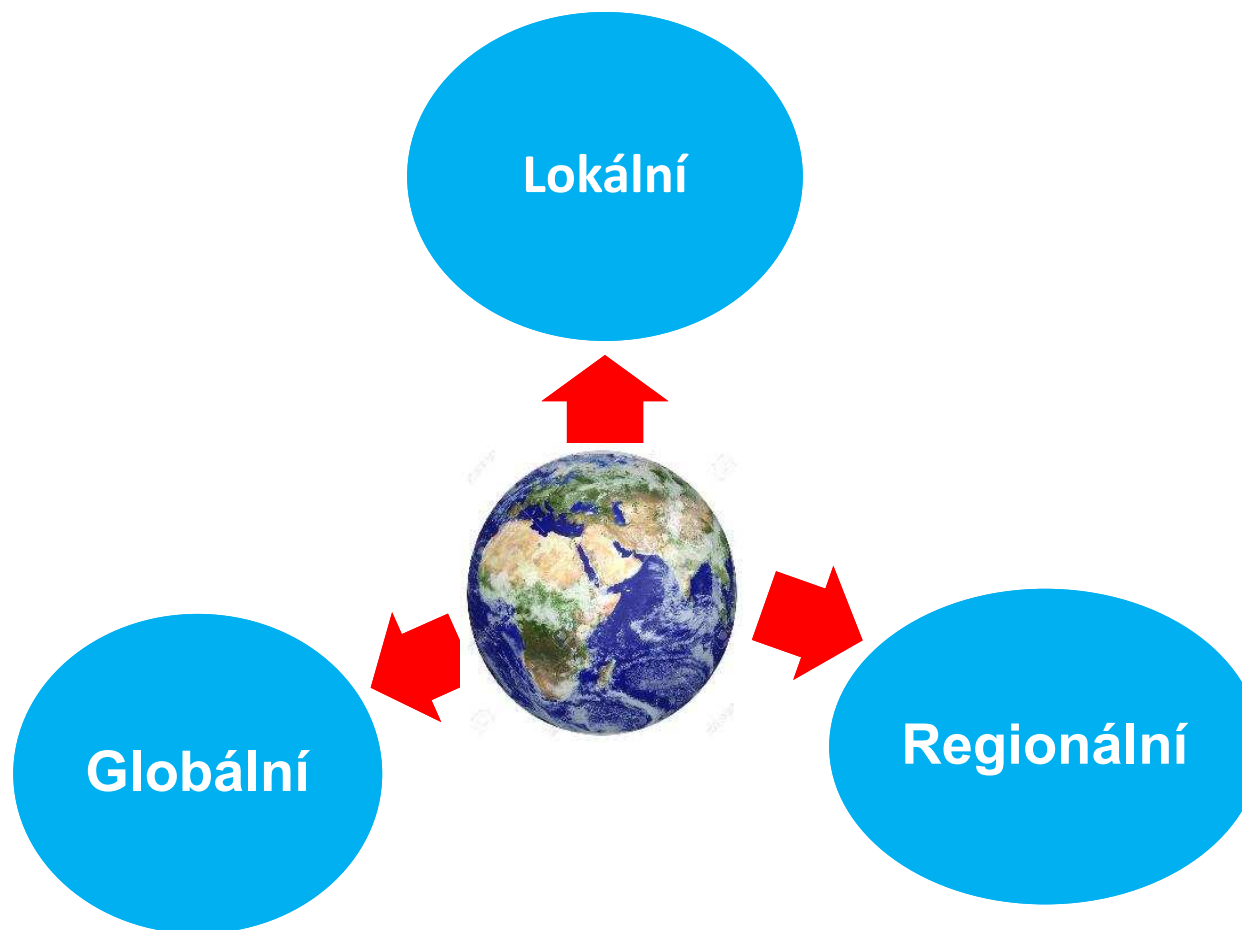
- Environmentální problémy: Aralské moře



K nadměrné exploataci dochází, pokud je vodní zdroj těžen nebo extrahován rychlostí, která překračuje rychlost doplňování.



# Problémy planety a jejich dopady



# Planetární meze

Úzký vztah s hydrosférou:

- Acidifikace oceánu
- Biogeochemické toky fosforu a dusíku
- Zdroje sladké vody
- Chemické znečištění

