

VODOHOSPODÁŘSKÉ TECHNICKO-EKONOMICKÉ INFORMACE

IDENTIFIKACE ANTROPOGENNÍCH TLAKŮ V ČESKÉ ČÁSTI MEZINÁRODNÍ OBLASTI POVODÍ ODRY – SOUHRN VÝSLEDKŮ Z ŘEŠENÍ PROJEKTU VAV

Přemysl Soldán, Petr Tušil

Klíčová slova

antropogenní tlaky – plošné, difuzní a bodové znečištění – standardy environmentální kvality – prioritní látky – biologické komponenty vodních ekosystémů – intenzifikace chovu ryb – ekotoxikologie

Souhrn

Průběh shrnuje výsledky a z nich plynoucí závěry z řešení projektu VAV Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodní oblasti povodí Odry, financovaného Ministerstvem životního prostředí. Uvedený projekt se zabýval identifikací antropogenních tlaků s vymezením priorit z hlediska návrhu opatření na snížení jejich negativních dopadů na jakost půd, vod a habitaty vodních ekosystémů v české části mezinárodního povodí řeky Odry. Projekt byl multidisciplinární a na jeho řešení spolupracovalo pět vědeckých a výzkumných institucí s dlouholetou zkušeností v oborech výzkumné činnosti definovaných návrhem projektu. Na základě výsledků základního a aplikovaného výzkumu projekt poskytl výstupy s obecnou platností v oblasti ochrany kvality životního prostředí, ale také konkrétní zjištění a návrhy, okamžitě použitelné ve státní správě pro podklady pro koncepční dokumenty, legislativu, podklady pro rozhodování, metodiky postupů stanovení antropogenních tlaků a jiné.

Úvod

Mezinárodní oblast povodí Odry (MOPO) vznikla v souladu s Rámcovou směrnicí 2000/60/ES [1] na základě dohody mezi Českou republikou, Polskou republikou a Spolkovou republikou Německo se základním cílem koordinovaného postupu při důsledné ochraně jakosti vod v povodí řeky Odry. Na jihu MOPO hraničí s Mezinárodní oblastí povodí Dunaje, na jihozápadě s Mezinárodní oblastí povodí Labe, na severozápadě s Oblastí povodí Warnow-Peene a na východě s Mezinárodní oblastí povodí Visly. Celková délka Odry od pramene k ústí činí 854,3 km a s přiřazením menších toků je plocha celého jejího povodí 124 049 km². Na území Polska se nachází 107 169 km², na území České republiky 7 278 km² a na území Německa 9 602 km². Povodí Odry je na jihu ohraničeno horskými masivy Krkonoš, Jeseníků a Moravskoslezských Beskyd, na severu území spadá do rozsáhlé nížinné oblasti povodí největšího oderského přítoku Warty a povodí dolní Odry. Z hlediska nadmořské výšky je celé území povodí členěno tak, že 21,4 % území se nachází ve výšce nad 300 m n. m., 54,6 % ve výšce 100–300 m n. m. a 24 % ve výšce do 100 m n. m. Extrémní hodnoty průměrných ročních srážek dosahují v horských masivech až 1 400 mm za rok, roční průměr za celé povodí činí 533 mm. Průtokový režim, vyjádřený poměrem minimálních průtoků k povodňovým, vykazuje v horských oblastech poměr 1 : 2 000, zatímco v ústí už jen 1 : 20. Průměrný dlouhodobý roční odtok z povodí činí 17,1.10⁹ m³ [2].

Současně s vymezením Mezinárodní oblasti povodí Odry bylo vymezeno jejích šest tak zvaných zpracovatelských oblastí – Horní Odry, Střední Odry, Lužická Nisa, Warta, Dolní Odry a Štětínská zátoka.

Oblast Horní Odry zahrnuje na českém území horské komplexy Jeseníků, Beskyd a ostravsko-karvinskou kamenouhelnou pánev, která na severu přechází do rybnické pánve na polském území, na kterou dále navazují velké aglomerace měst Kedzierzyn-Koźle a Opole s jejich průmyslovým zázemím. Ve vazbě na tento základní surovinový zdroj došlo v celé této oblasti v druhé polovině 19. století k prudkému rozvoji průmyslu, zejména hutního, ener-

getického, chemického a strojírenského, provázeného vysokou koncentrací obyvatelstva a rozvojem dopravy. Průmysl i obyvatelstvo zde kladou vysoké nároky na vodní hospodářství. Především to jsou vysoké požadavky na vodní zdroje, značně převyšující jejich přirozenou kapacitu. V počátečním extenzivním období hospodářského rozvoje území byly nároky na zdroje pokryty výstavbou umělých vodních zdrojů – údolních nádrží. Vysoká potřeba pitné a užitkové vody se promítá do velkého množství odpadních vod, které jsou vzhledem k charakteru místního průmyslu velmi znečištěné. Aby voda a vodní hospodářství nelimitovaly další rozvoj území, došlo k poměrně rozsáhlé výstavbě čistíren odpadních vod, zavádění moderních způsobů hospodaření vodou a násobného využívání vody.

Horní úseky toků jsou i nadále ohrožovány zemědělskými aktivitami i rozvíjející se rekreační činností v povodí, dolní části toků protékají velkými průmyslovými aglomeracemi s vysokou hustotou obyvatelstva. V české části MOPO se vyskytují chráněné krajinné oblasti, ohrožované antropogenními tlaky z okolních území i přihraniční oblasti, kde veškeré nežádoucí projevy lidské činnosti mohou mít i přímé dopady z hlediska mezinárodních vztahů.

Výzkumné práce na projektu VAV „Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodní oblasti povodí Odry“ byly financovány Ministerstvem životního prostředí a probíhaly od roku 2008 do roku 2010. Projekt se zabýval identifikací antropogenních tlaků s vymezením priorit z hlediska návrhu opatření na snížení jejich negativních dopadů na jakost půd, vod a habitaty vodních ekosystémů v české části MOPO. Základním cílem projektu bylo poskytnout na základě výsledků základního a aplikovaného výzkumu výstupy s obecnou platností v oblasti ochrany kvality životního prostředí, ale také konkrétní zjištění a návrhy, okamžitě použitelné ve státní správě jako podklady pro koncepční dokumenty, legislativu, podklady pro rozhodování, metodiky postupů stanovení antropogenních tlaků a jiné.

Struktura projektu

Projekt byl multidisciplinární a na jeho řešení spolupracovalo pět vědeckých a výzkumných institucí: ostravská pobočka Výzkumného ústavu vodohospodářského TGM, v.v.i. (VÚV), Přírodovědecká fakulta Ostravské univerzity (OU), Fakulta rybářství a ochrany vod Jihočeské univerzity (JČU), ENKI o.p.s. (ENKI) a Slezské zemské muzeum Opava (SZMO). Odbornému zaměření projektu odpovídaly jednotlivé oblasti ve struktuře projektu. V daných oblastech byly jednotlivé problematiky řešeny v rámci dílčích úkolů (*tabulka 1*).

Výsledky řešení

Řešení dílčích úkolů jednotlivých oblastí projektu přineslo následující poznatky:

- Analýza podílu plošných a difuzních zdrojů na celkovém znečištění na základě provedeného expertního odhadu ukázala, že podíl nebodových zdrojů znečištění na látkovém odtoku v hlavních bilančních profilech povodí (Odra-Svinov, Olše-ústí, Ostravice-Muglinov, Opava-Třebovice, Bělá-Mikulovice, Stěnova-Otovice, Smědá-Ves u Černou, Lužická Nisa-Hrádek n. Nisou, Mandava-Varnsdorf) je pro ukazatele kadmium, nikl, olovo a PAU ve většině případů velmi významný a je vyšší než 80 %. Výjimku tvoří povodí Ostravice (všechny bilancované ukazatele) a povodí Olše (pro ukazatele nikl a olovo), kde převažují zdroje bodové. Největší podíl mají nebodové zdroje na zatížení toků polycyklickými aromatickými uhlovodíky. Pro vodní útvary, kde nebylo dosaženo dobrého ekologického stavu nebo potenciálu z důvodu nadlimitních koncentrací dusičnanového dusíku a celkového fosforu, byl zjištěn u celkového dusíku ve všech případech více než 60% podíl nebodových zdrojů na zatížení toků v dílčím povodí vodního útvaru. U celkového fosforu tomu bylo v 57 % případů. Vyhodnocení závislosti naměřených koncentrací vybraných parametrů jakosti vody na aktuálním průtoku identifikovalo významný vliv plošných zdrojů znečištění na jakost vody u profilů Odra-Svinov (celkový dusík, benzo(a)pyren, indeno(1,2,3-c,d)pyren), Opava-Třebovice (celkový dusík), Ostravice-Ostrava (benzo(g,h,i)perylene), Olše-ústí (benzo(a)pyren, benzo(b)fluoranthen, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-c,d)pyren, fluoranthen), Stěnova-Otovice (celkový dusík, nikl), Lužická

Nisa-Hrádek nad Nisou (olovo, benzo(a)pyren, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-c,d)pyren, fluoranthen, anthracen), Mandava-Varnsdorf (benzo(a)pyren).

- Výsledky naměřené při screeningu výskytu vybraných znečišťujících látek z bodových zdrojů znečištění v povodí Odry dokumentují zejména vyšší výskyt PAU v odpadních vodách odtékajících z komunálních ČOV, kde jsou čištěny i průmyslové odpadní vody z tepelného zpracování uhlí, a vysoké koncentrace sledovaných kovů a PAU v důlních vodách čerpaných z dosud činných černouhelných dolů. V profilech Ostravice-Kunčice, Lučina-Kunčičky, Olše-Ropice, Karvinský potok-Sovinec a Mlýnka-ústí došlo k překročení norem environmentální kvality daných směrnicí 2008/105/ES o normách environmentální kvality (NEK) [3, 6] pro nejvyšší přípustné koncentrace a průměrné koncentrace rtuti. V ostatních případech se koncentrace sledovaných rozpustěných forem rtuti, kadmia, niklu a olova v tocích pod vybranými bodovými zdroji znečištění většinou pohybovaly pod nebo těsně nad mezí stanovitelnosti. Vyjma sledovaných lokalit na Zlatém potoce a lokality Lužická Nisa-Proseč nad Nisou byla ve všech profilech na tocích, kde proběhly analýzy PAU, překročena norma environmentální kvality pro sumu benzo(g,h,i)perylenu a indeno(1,2,3-c,d)pyrenu. Rovněž byl zjištěn přetrvávající vysoký výskyt látek ze skupiny PAU v Černém příkopu a Bohumínské stružce, a to již i v úsecích nad sledovanými zdroji znečištění. Až na několik případů nebyl prokázán v rámci provedeného screeningu v profilech dotčených vypouštěním ze sledovaných zdrojů statisticky významný nárůst koncentrací monitorovaných polutantů v povrchových vodách. V tocích pod sledovanými zdroji nebo skupinou zdrojů však docházelo k nárůstu koncentrací sledovaných látek v dnových sedimentech. Nejvýznamněji se tento jev projevuje v profilech Bohumínská stružka-pod ČOV železární společnosti ŽDB GROUP a.s. (kovy, zejména olovo), Černý příkop-pod ÚČOV Ostrava (kadmium, nikl, olovo, všechny sledované látky ze skupiny PAU), Lučina-Kunčičky (kadmium, olovo), Olše-Ropice (nikl, olovo, fluoranthen, pyren, benzo(a)anthracen, benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, dibenzo(a,h)anthracen, indeno(1,2,3-c,d)pyren a suma PAU), Ostravice-Žabeň (nikl), Karvinský potok-Sovinec (všechny sledované látky ze skupiny PAU) a Zlatý potok-pod ČOV důlních vod společnosti DIAMO, závod GEAM (kadmium, nikl). Mezi vodní útvary nejvíce zatížené emisemi anorganického dusíku pocházejícího z bodových zdrojů patří Odra po soutok s tokem Ostravice, Lužická Nisa po soutok s tokem Černá Nisa, Lučina po ústí do toku Ostravice a Ostravice po soutok s tokem Lučina. Do těchto vodních útvarů byla vypuštěna polovina celkových emisí anorganického dusíku. V případě emisí celkového fosforu k nejvíce zatíženým útvarům náleží Ostravice po soutok s Lučinou, Odra po soutok s Ostravicí a Lubina po ústí do Odry.
- Nejvíce problematickými parametry z množiny společných relevantních znečišťujících látek pro českou část MOPO, z pohledu plnění v době řešení projektu platných národních limitních standardů, jsou polyaromatické uhlovodíky a na úrovni evropských norem rovněž polyaromatické uhlovodíky a těžké kovy – rtuť a kadmium.
- Hodnocení dopadu aplikovaného množství účinných látek pesticidů na prostředí bylo prováděno na základě výsledků chemických analýz a specializovaných ekotoxikologických stanovení. Výsledky chemických analýz odebraných vzorků sedimentů, zaměřených na alachlor, chlorpyrifos a trifluralin zaznamenaly hodnoty podstatně nižší než „kritérium A“ podle Metodického pokynu MŽP [4]. Přibližný přepočet koncentrací uvedených tří ukazatelů zjištěných v semipermeabilních membránách na průměrnou koncentraci ve vodě byl prakticky ve všech případech nižší než přepočtené hodnoty imisních standardů na roční průměr podle MP MŽP k nařízení vlády č. 229/2007 Sb. [5]. Ekotoxikologická stanovení byla prováděna na odebraných vzorcích říčních sedimentů a půd. U vodních útvarů, u kterých bylo předvídáno vyšší potenciální riziko výskytu pesticidů v povrchových vodách (Hvozdnice-nad Moravicí, Jičinka-nad Odrou, Luha-nad Odrou, Opusta-nad Opavou), byla při ekotoxikologickém hodnocení obvykle zjištěna vyšší mortalita žíhal při kontaktních testech prováděných na odebraných vzorcích sedimentů. U vodních útvarů, u kterých byl semipermeabilními membránami zjištěn vyšší obsah účinné látky chlorpyrifos, byla v některých případech v kontaktních testech se sedimenty u žíhal zjištěna vyšší inhibice acetylcholinesterázy (AChE). Tyto účinky mohly vyvolat také jiné účinné látky pesticidů než ty, které byly detekovány chemickými analýzami. U půd byl negativní účinek na tvorbu AChE zachycen pouze v krátkém období po aplikaci.

Tabulka 1. Struktura projektu

| Oblast | Dílčí úkol | Řešitel |
|--|--|---------|
| I. Bilance znečištění povrchových vod v povodí řeky Odry | I.1 Analýza podílu plošných a difúzních zdrojů na celkovém znečištění vod | VÚV |
| | I.2 Výskyt vybraných znečišťujících látek v bodových zdrojích znečištění v povodí | VÚV |
| | I.3 Hodnocení dopadu aplikovaného množství účinných látek pesticidů na jakost povrchových vod a sedimentů | VÚV |
| II. Průkaz a predikce antropogenních tlaků na biologické komponenty vodních ekosystémů | II.1 Mikrobiální kontaminace povrchových vod v povodí Odry | VÚV |
| | II.2 Projev antropogenních tlaků ve struktuře rybích společenstev tekoucích vod a predikce jejich vývoje | OU |
| | II.3 Vliv antropogenních tlaků na zdravotní stav ryb | SZMO |
| | II.4 Vliv antropogenní činnosti na ekotoxikologické vlastnosti znečištění povrchových vod a říčních sedimentů | VÚV |
| | II.5 Vliv antropogenní činnosti na úroveň genotoxicity znečištění půd | OU |
| III. Vliv intenzifikace chovu ryb na jakost vod | III.1 Produkce znečištěných rybami v závislosti na druhu a množství předkládaného krmiva | JČU |
| | III.2 Vliv rybářského hospodaření na rozvoj vodních květů sinic a kvalitu vody v rybnících | ENKI |
| | III.3 Vliv intenzifikace chovu ryb na hydrobiologické ukazatele v recipientu | VÚV |
| IV. Publikace výsledků řešení projektu | IV.1 Publikace výsledků řešení a informační podpora projektu | VÚV |
| | IV.2 Prezentace výsledků řešení projektu pro potřeby pracovních skupin Mezinárodní komise pro ochranu řeky Odry před znečištěním | VÚV |
| V. Souhrnné hodnocení antropogenních tlaků v povodí řeky Odry | V.1 Identifikace hlavních antropogenních tlaků v povodí řeky Odry | VÚV |

- Studium mikrobiální kontaminace odpadních vod vypouštěných z vybraných čistíren v povodí řeky Odry (Bohumín, Havířov, Frýdek-Místek, Ostrava a Opava) prokázalo, že obsahují množství fekálních mikroorganismů a potenciálních patogenů. Oproti očekávání byly v odpadních vodách nalezeny malé počty salmonel – byly detekovány pouze v necelých 4 % všech vzorků. Naproti tomu vyčištěné komunální vody obsahovaly značné množství *Staphylococcus aureus*, řádově od 10^1 do 10^4 KJT ve 100 ml. Tyto odpadní vody představují vysoké hygienické riziko, pokud by byly vypouštěny do recipientů využívaných k rekreačním účelům nebo jako zdroje závlahových vod.
- Průzkum projevů antropogenních tlaků ve struktuře rybích společenstev tekoucích vod, provedený v povodí Lužické Nisy v letech 2008 až 2010, prokázal, že je rybí společenstvo ve všech hodnocených profilech závislé na umělém zarybnování. Výskyt 0+ juvenilních ryb z vlastního výtěru nebyl zaznamenán v žádné z lokalit průzkumu po celé tři roky, přestože stávající geologicko-morfologické a hydrologické charakteristiky sledovaných lokalit odpovídaly ekologickým nárokům zjištěných druhů ryb na rozmnožování. S nejvyšší pravděpodobností je tento stav zapříčiněn chemickými vlastnostmi vody, popř. synergickým působením nepříznivých hodnot chemických a fyzikálních faktorů, které buď souvisle, nebo epizodicky nevyhovují časným stadiím ontogenetického vývoje ryb, tj. jikrák nebo 0+ juvenilním jedincům.
- Z výsledků histologického vyšetření provedeného v rámci studia vlivu antropogenních tlaků na zdravotní stav ryb vyplynulo, že na Lužické Nise v profilu Chrastava-Barrandov působí na ichtyofaunu mírně rizikové faktory. Toto konstatování vychází především z histologického nálezu fokální hydropické vakuolizace žlučových a jaterních buněk u *Barbatula barbatula* (prevalence 13 %) a *Gobio gobio* (12 %), které patří k hepatotoxickým lézím, jež mohou vést k progresi neoplazií. Tuto hypotézu podporuje také aneurysmus žaberních kapilár sekundárních lamel střevlí a kožní léze u mřenek. Možnou příčinou těchto nálezů je opakované znečišťování prostředí. Byla také opakovaně prokázána vyšší vnímavost ryb k aeromonádovým infekcím jako původců kožních afekcí v podmínkách organicky znečišťovaných toků. U 40 ryb odlovených v nádrži Šance byl zaznamenán výskyt dvou neoplazií u *Esox luciu* (Sertoliho buněčný adenom a cholangiokarcinom s angiomatózní komponentou). Analýza sedimentů z nádrže odhalila kromě devíti těžkých kovů (zejména obsah Al) široké spektrum polycyklických aromatických uhlovodíků, z nichž za pozornost stojí přítomnost karcinogenního benzo(a)pyrenu a benzo(a)antracenu spolu s dalšími genotoxickými polutanty – chrysenem, benzo(b)fluorantem, dibenzo(a,h)antracem a indenopyrenem. Vzhledem k tomu, že u ostatních vyšetřených štik bylo histopatologické vyšetření parenchymatózních orgánů negativní, nelze etiologii obou tumorů dát jednoznačně do souvislosti s uvedeným obsahem organických a anorganických cizorodých látek.
- Ekotoxikologické hodnocení možných chronických účinků znečištění povrchových vod, provedené v roce 2009, indikovalo vysokou úroveň rizika genotoxicity v oblasti Liberecka a také na Lučině ve Slezské Ostravě, Ostravici v Muglinově a Odře v Bohumíně. Stejně výrazně se projevila genotoxicita také při hodnocení ekotoxikologických vlastností říčních sedimentů v povodí řeky Lužické Nisy. Tyto výsledky potvrzovaly analýzy,

- provedené ve stejném roce v povodí Lužické Nisy. Bylo zaznamenáno překročení NEK pro sumu benzo(g,h,i)perylenu a indeno(1,2,3-c,d)pyrenu, které patří do skupiny PAU, výraznější pak byla kontaminace sedimentů. Také průzkum druhového složení i početních stavů ryb v povodí Lužické Nisy konstatoval anomálie ve struktuře studovaných společenstev. Pro moravskoslezskou část povodí pro rok 2009 výsledky chemických analýz nedisponujeme. V roce 2010 došlo k výraznému zlepšení ekotoxikologických ukazatelů ve všech sledovaných profilech (s výjimkou Lučiny ve Slezské Ostravě). K vylepšení s největší pravděpodobností přispěly zvětšené průtoky v povodí, které „vymyly“ dlouhodobé znečištění akumulované v ekosystému, zejména v sedimentech (podobná situace byla zaznamenána v této části povodí řeky Odry po povodních v roce 1997). Jak plyne ze zprávy dílčího úkolu, nelze tyto předpoklady ověřit výsledky chemických analýz, neboť se tento dílčí úkol v roce 2010 věnoval průzkumu odlišných lokalit v moravskoslezské části povodí. Zaznamenané zlepšení se však nestačilo projevit ve svém vlivu na vodní ekosystémy – dílčí úkoly, věnující se průzkumu vlivu biologické jakosti vod na ichtyofaunu, konstatují nadále nevyhovující situaci, projevující se u ryb absencí přirozeně se vyskytujících věkových skupin 0+ (potřeba umělého zarybnování) a patologickými nálezy u ryb odlovených v profilu Lužická Nisa pod Chrastavou. Přetrvávání nepříznivého stavu z hlediska stupně rizika genotoxických účinků povrchových vod odebraných v profilu Lučina ve Slezské Ostravě ukládá vlivu znečištění z podniku Arcelor Mittal, a.s. Jeví se tedy, že tento železárensko-ocelářský podnik, nechvalně známý masivním znečišťováním ostravského ovzduší, negativně ovlivňuje i kvalitu vodního prostředí v recipientu, do něhož vypouští své odpadní vody.
- Kontinuální monitoring havarijního znečištění, provozovaný v letech 2008 až 2010, v profilu Odra-Bohumín opakovaně zachytil případy nežádoucího chování znečišťovatelů (ilegální vypouštění znečištění).
 - Studium produkce znečištění rybami v závislosti na druhu a množství předkládaného krmiva bylo jednoznačně prokázáno, že samotné zvýšení rybí obsádky (i bez intenzifikačních zásahů – v našem případě bez přikrmování) má negativní vliv na kvalitu vody a dochází k častějšímu překračování platných imisních standardů i míry jejich překročení. Současně bylo doloženo, že příliš vysoká intenzita rybářského hospodaření vede jak k neadekvátnímu zhoršení kvality vody, tak k výraznému snížení efektivity hospodaření (zjištěné vysoké krmné koeficienty dokladují nízkou využitelnost předkládaného krmiva). Pokusy zaměřeny na sledování znečištění produkovaného rybami bylo potvrzeno, že ryby působí jako jeden z eutrofizujících prvků. Jak se dále jednoznačně ukazuje, ryby přikrmované předkládaným krmivem produkují výrazně větší množství nerozpuštěných látek a větší měrou zatěžují vodu organickými látkami vyjádřenými jako $CHSK_{Mn}$ a $CHSK_{Cr}$.
 - Průzkum vlivu rybářského hospodaření na rozvoj vodních květů sinic a na kvalitu vody v rybnících ukázal, že v průběhu posledních 20 let dochází ke snižování zátěže rybníčních vod především splachy ze zemědělské prahy. Tento trend snižování koncentrace hlavních iontů (tj. sodíku, draslíku, vápníku, hořčíku, síranů, chloridů, hydrogenuhličitanů a patrně i dusičnanů) je dobře dokumentován a potvrzen údaji z let 2008–2010. Tyto změny však nedoprovází obdobný trend v koncentracích sloučenin a forem dusíku a fosforu a stejně tak v koncentracích chlorofylu-a, jako měřítka biomasy fytoplanktonu. Znamená to, že úroveň eutrofizace rybníčních vod zůstává v posledních letech více méně stabilní. Orientace na vyšší rybí obsádky, přikrmování ryb a do určité míry i hnojení rybníků navozuje podmínky, kdy v zooplanktonu převládají zejména drobné druhy, které neregulují rozvoj sinic a řas. V důsledku toho nastává v letním období enormní rozvoj fytoplanktonu, který kulminuje ve druhé polovině léta. Výskyt sinic je v posledních letech pravidelný a dosavadní výsledky neukazují na významné změny ve frekvenci ani v rozsahu vodních květů v posledních 20 letech, avšak zatímco dříve byly poměrně časté monospecifické vodní květy planktonních sinic, nyní je přítomno více druhů současně.
 - Studium vlivu intenzifikace chovu ryb na hydrobiologické ukazatele ukázalo, že v případech, kdy je průtok v recipientu příliš vysoký vůči vodě přitékající z rybníka nebo náhonu, je vliv rybníka nulový až velmi malý a může být zastřen jinými faktory, což ve výsledku znamená totéž. Jiná situace nastává, je-li rybník zaústěn do málovodného recipientu. Tehdy dochází ke zvýšení koncentrace chlorofylu-a a hodnoty CHSK. U sledovaných forem dusíku docházelo naopak spíše k poklesu. Byl pozorován také nárůst teploty. Tyto výsledky dokládají zvýšení organické zátěže a přesun dusíku z roztoku do biomasy. V případě dalšího nutrientu – fosforu – naopak nebyly nalezené rozdíly významné.

Závěry

Shrme-li poznatky získané při řešení projektu v letech 2008 až 2010, plynou pro povodí řeky Odry následující závěry:

- Postupné snižování zatížení toků z nevodních zdrojů znečištění je dlouhodobý proces, který by měl být prioritně zaměřen především do oblasti zemědělské výroby, na hospodaření s pozemky a půdou, na ochranu krajiny a na zajištění řádné likvidace splaškových vod. Základním opatřením

v oblasti eliminace zatížení toků nutrienty pocházejícími z pošných zdrojů, které by přineslo největší efekt, by bylo zavedení podmínek pro používání a skladování hnojiv a statkových hnojiv, střídání plodin a provádění protierozních opatření uplatňovaných ve vymezených zranitelných oblastech na celé území České republiky. Z hlediska difuzních zdrojů je třeba dořešit problematiku odkanalizování a čištění odpadních vod z malých sídel a rozptýlené zástavby. Především je nutno věnovat pozornost povodí útvárů stojatých vod, které jsou z hlediska vnosu nutrienty nejvíce citlivé a dochází zde nejčastěji k nežádoucím projevům eutrofizace. Některá další budoucí opatření v krajině je vhodné spojit i s opatřeními na eliminaci dopadu možných klimatických změn a s návrhem přírodě blízkých protipovodňových opatření. Z nejvýznamnějších bodových zdrojů znečištění je třeba velkou pozornost věnovat kvalitě vod vypouštěných z podniku Arcelor Mittal, a.s., a důlním vodám. Ty představují značné riziko z hlediska možné ekotoxicity v nich obsažených znečišťujících látek.

- Současná situace se nezlepší, pokud bude přetrvávat aktuální stav v oblasti kontinuálního monitoringu jakosti vod, kdy malá hustota monitorovacích stanic i nevhodně zvolené parametry sledování umožňují nelegální vypouštění znečištění i opožděnou detekci případů havarijního znečištění, což v konečném důsledku znamená nejen nefunkčnost systému včasného varování (early warning), ale také nulovou preventivní funkci kontinuálního monitoringu jakosti vod při ochraně povrchových vod před znečišťováním (žádné obavy znečišťovatelů z odhalení v období nízkého „rizika“ kontrol jakosti vod).
- Zvýšenou pozornost je třeba věnovat použití pesticidů v povodí. Průzkum ukázal, že i když chemický monitoring nezaznamenal významně zvýšené koncentrace vybraných aktivních látek ve vodách ani v říčních sedimentech, má jejich aplikace negativní dopady na biotu. Zde je třeba si uvědomit, že použitím pesticidů v povodí řeky Odry je do prostředí vnášeno až 300 druhů aktivních látek, což je suma, kterou nelze běžným monitoringem detekovat v celé šíři.
- Odpadní vody vypouštěné z komunálních ČOV obsahují i zvýšené počty patogenních mikroorganismů, je tedy potřeba věnovat pozornost jejich případné hygienizaci, zejména pokud existuje riziko kontaminace rekreačních vod či zdrojů vod zvláňových.
- Nežádoucí eutrofizaci nádrží lze zabránit kontrolou množství chovaných ryb a nepřekrmováním rybí obsádky. Současná rybářská praxe má snahu udržovat poměrně vysoké rybí obsádky. V důsledku toho dochází k eliminaci velkých jedinců perlooček rodu *Daphnia*. Velké perloočky jsou schopné svou filtrační aktivitou účinně potlačit rozvoj drobného fytoplanktonu. Jejich absence v planktonu znamená, že rozvoj fytoplanktonu není omežován a v podmínkách nadbytku živin dosáhnou řasy nebo sinice velmi rychle vysokých hodnot hustoty biomasy.

Tyto závěry by měly být zohledněny v následných pracích, zabývajících se rozpracováním a aplikací zásad pro zlepšování a ochranu jakosti vodního prostředí v povodí řeky Odry.

Publikační výstupy projektu

Publikování výsledků v účelových publikacích, odborném tisku, na vědeckých setkáních i na speciálních webových stránkách naplňuje hlavní cíle projektu popsané v úvodu.

A. Vyšší

Cizojazyčná monografie

Trdlíca, L. and Tušil, P. (eds) (2010) T. G. Masaryk Water Research Institute's Research Activities in the Odra River Basin. T. G. Masaryk Water Research Institute, 128 p., ISBN 978-80-87402-03-0.

Publikace v impaktovaném periodiku

Soldán, P. (2010) Possible way to substantial improvement of early warning system in the International Odra (Oder) River Basin. *Environmental Monitoring and Assessment*, DOI: 10.1007/s10661-010-1694-y.

Certifikovaná metodika

Valentová O., Máchová, J., Faina, R., Kroupová, H. a Svobodová, Z. (2009) Souprava Combi – terénní analýzy vody. Edice metodik, č. 90. Vodňany: VÚRH, 28 s.

Publikace v recenzovaném periodiku

Soldán, P. (2009) Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodního povodí řeky Odry. *Vodohospodářské technicko-ekonomické informace (VTEI)*, roč. 52, č. 5, s. 2–5, příloha čas. *Vodní hospodářství* č. 10/2009.

Tušil, P., Šajer, J., Durčák, M. a Kristová, A. (2009) Výskyt relevantních znečišťujících látek v české části mezinárodního povodí řeky Odry. *Vodohospodářské technicko-ekonomické informace (VTEI)*, roč. 52, č. 5, s. 5–8, příloha čas. *Vodní hospodářství* č. 10/2009.

Šajer, J. (2009) Vliv aplikace pesticidů na jakost povrchových vod v povodí řeky Odry. *Vodohospodářské technicko-ekonomické informace (VTEI)*, roč. 52, č. 5, s. 8–11, příloha čas. *Vodní hospodářství* č. 10/2009.

Luzar, T. a Nowaková, H. (2010) Vliv rybníků na jakost vody v recipientu.

Příspěvky ve sborníku konference

Pechar, L., Chmelová, I., Potužák, J. a Šulcová, J. (2009) Dynamika dusíku a fosforu v eutrofních rybnících. Revitalitace Orlické nádrže 2009, sborník příspěvků z odborné konference, 6.–7. 10. 2009, Písek, Vysoká škola technická a ekonomická v Českých Budějovicích, s. 118–125.

Badurová, J. (2009) Sledování mikrobiálního znečištění v odpadních vodách městských čistíren. Sborník mezinárodní konference Mikrobiologie vody, Poprad, 30. 9.–2. 10. 2009. Bratislava : Čs. společnost mikrobiologická, s. 138–140, ISBN 978-80-970269-9-8.

Badurová, J. (2010) Mikrobiální znečištění odpadních vod městských čistíren. Sborník 25. kongresu Čs. společnosti mikrobiologické, Stará Lesná, 15.–18. 9. 2010. Bratislava : Čs. společnost mikrobiologická, s. 233. ISBN 978-80-970477-8-8.

Webová stránka

<http://odra.vuv.cz/>

B. V tisku

Máchová, J., Valentová, O., Faina, R., Svobodová, Z., Kroupová, H. a Mráz, J. Znečištění produkované kaprem obecným z různých podmínek odchovu. *Bulletin VÚRH, Vodňany*.

Máchová, J., Faina, R., Mráz, J., Picková, J., Valentová, O., Beránková, P., Sudová, E. a Svobodová, Z. Vliv intenzity rybářského hospodaření na kvalitu vody v rybnících a kvalitu masa ryb. *Bulletin VÚRH, Vodňany*.

C. Připravované

Pechar, L., Benedová, Z., Chmelová, I. a Šulcová, J. Cyanobacteria dominance in eutrophic fishponds – a role of carbon distribution. *Internat. Rev. Hydrobiol.* (podáno).

Potužák, J., Duras, J., Borovec, J., Ruckl, J. a Pechar, L. Úloha velkých rybníků – vodních útvarů – v látkové bilanci povodí. Případová studie Dehtář, Hejtmán, Staňkovský. *Vodní hospodářství* (připravuje se).

Pechar, L. Koncept pro metodiku hospodaření s cílem omezit vodní květy sinic v rybnících (interní materiál pro projednání s dotčenými subjekty).

Soldán, P. Ekotoxikologické hodnocení úrovně znečištění vodního prostředí v povodí řeky Odry. *VTEI* (toto číslo).

Badurová, J. Mikrobiální znečištění vypouštěných odpadních vod městských čistíren. *VTEI* (toto číslo).

Durčák, M. Výskyt vybraných prioritních látek ve vypouštěných vodách z bodových zdrojů znečištění povrchových vod v povodí Odry. *VTEI* (toto číslo).

Šajer, J. Chlorpyrifos v potenciálně rizikových útvarech povrchových vod. *VTEI* (toto číslo).

Tušil, P. a Halířová, J. Výskyt polyaromatických uhlovodíků a těžkých kovů v říčních sedimentech v české části mezinárodní oblasti povodí Odry. *VTEI* (toto číslo).

Soldán, P. a Tušil, P. Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodní oblasti povodí Odry – Souhrn výsledků z řešení projektu VaV. *VTEI* (toto číslo).

Poděkování

Publikované výsledky byly získány v rámci řešení projektu VaV „Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodní povodí řeky Odry“ financovaného Ministerstvem životního prostředí.

VÝSKYT VYBRANÝCH PRIORITNÍCH LÁTEK VE VYPOUŠTĚNÝCH VODÁCH Z BODOVÝCH ZDROJŮ ZNEČIŠTĚNÍ V POVODÍ ODRY

Martin Durčák, Alena Kristová

Klíčová slova

prioritní látky – bodové zdroje znečištění – normy environmentální kvality – mezinárodní oblast povodí Odry

Souhrn

V článku jsou popsány výsledky screeningového sledování výskytu vybraných prioritních látek ve vypouštěných odpadních vodách vytípaných průmyslových a komunálních zdrojů znečištění a identifikace vlivu těchto zdrojů na koncentrace sledovaných prioritních látek v povrchových vodách a sedimentech v úsecích recipientů bezprostředně dotčených vypouštěním. Ve druhé části článku je uvedena celková bilance prioritních látek ve vypouštěných odpadních vodách na základě údajů z evidence vedené v rámci Registru průmyslových zdrojů znečištění – část nebez-

Literatura

- [1] Směrnice 2000/60/ES Evropského parlamentu a Rady z 23. října 2000 ustávající rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky.
- [2] Plán Mezinárodní oblasti povodí Odry. Wrocław : MKOOpZ, 2010, ISBN 978-83-61206-07-1.
- [3] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES ze dne 16. 12. 2008, o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky a o změně směrnic 82/176/EHS, 83/513/EHS, 84/156/EHS, 84/491/ES, 86/280/EHS a o změně směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES.
- [4] Metodický pokyn MŽP – Kritéria znečištění zemin, podzemní vody a půdního vzduchu ze dne 31. července 1996. Praha, 1996.
- [5] Metodický pokyn odboru ochrany vod MŽP k nařízení vlády č. 229/2007 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.
- [6] Nařízení vlády č. 23/2011 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Sbírka zákonů, 2011.

RNDr. Přemysl Soldán, Ph.D., Ing. Petr Tušil, Ph.D.

VÚV TGM, v.v.i., pobočka Ostrava

tel.: +420 595 134 813

e-mail: premysl_soldan@vuv.cz, petr_tusil@vuv.cz

Příspěvek prošel lektorským řízením.

Results of the project Identification of anthropogenic pressures at the Czech part of the International Odra River Basin (Soldán, P.; Tušil, P.)

Key words

anthropogenic pressures – areal, diffusion and point pollution – environmental quality standards – priority substances – biological components of water ecosystems – fish breeding intensification – ecotoxicology

Article presents results and conclusions of the project “Identification of anthropogenic pressures at the Czech part of the International Odra River Basin”, which was financed by the Ministry of the Environment of the Czech Republic. This project considered identification of anthropogenic pressures with setting of priorities for a suggestion of proposals of measures to decrease their negative impact on quality of soil, water and habitats of water ecosystems in the Czech part of the international Odra River basin. The project was multidisciplinary. Research team was created with 5 scientific and research institutions, which had long-time experiences in the fields of research defined by suggested project’s methods. This project provided benefits with general relevance in the field of protection of environment quality and also specific findings and suggestions directly applicable by national administration for conceptual documents, legislature, decision-making, methodology of anthropogenic pressures assessment etc. based on the results of basic and applied research.

pečné látky a Integrovaného registru znečišťování životního prostředí v české části mezinárodní oblasti povodí řeky Odry.

Úvod

Problematicke omezování vypouštění znečišťujících látek do vodního prostředí se na úrovni Evropské unie věnuje významná pozornost. Především směrnice 2000/60/ES [1] v článku 16 určuje strategii proti znečišťování vod. V souladu s touto směrnicí byl rozhodnutím č. 2455/2001/ES [2] stanoven seznam látek, které pro vodní prostředí představují významné riziko. V tomto seznamu jsou zahrnuty prioritní látky, jejichž vypouštění, emise a úniky je potřeba pomocí vhodných opatření cíleně snižovat, a prioritní nebezpečné látky, jejichž vypouštění, emise a úniky je potřeba zastavit nebo postupně odstranit, což představuje i jeden z hlavních environmentálních cílů pro útvary povrchových vod podle článku 4 směrnice 2000/60/ES [1]. Jedním z nástrojů snižování znečištění povrchových vod v členských zemích Evropské unie je stanovení norem environmentální kvality (NEK). Po mnoha letech přípravy byla v roce 2008 schválena směrnice 2008/105/ES [3] o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky, která mimo jiné stanoví tyto normy pro všech 33 prioritních látek. Tyto normy byly do české legislativy implementovány na počátku roku 2011 nařízením vlády č. 23/2011 Sb., kterým bylo novelizováno nařízení vlády č. 61/2003 Sb. [4].

Bodové zdroje znečištění představují v některých případech jednu z nejvýznamnějších složek v procesu kontaminace povrchových vod určitými skupinami prioritních látek. Obecně představují místa, ve kterých dochází k vypouštění znečišťujících látek přímo do vodních toků nebo nádrží. Jedná se o výusti odpadních vod z průmyslových podniků, ale i měst a obcí, a to jak v podobě zaústění kanalizačních stok, tak odtoků z čistíren odpadních vod. Efekt bodového znečištění spočívá většinou ve skokové změně kvality vody v podélném profilu toku, přičemž velké zdroje znečištění mohou ovlivňovat kvalitu vody v toku až na vzdálenost desítek kilometrů [5]. Významným bodovým zdrojem znečištění bývá věnována prioritní pozornost i v rámci různých programů opatření směřujících ke zlepšení jakosti vody v toku. Důvodem je především skutečnost, že eliminací tohoto znečištění se dosahuje ve většině případů rychlého a výrazného účinku, a jakkoli jsou tato opatření nákladná, jsou vždy technicky relativně snadněji realizovatelná než opatření na eliminaci zdrojů plošných a difúzních.

Níže publikované výsledky vznikly v rámci řešení dílčího úkolu, který byl součástí projektu VaV „Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodní oblasti povodí řeky Odry“.

Metodika

Výběr sledovaných zdrojů znečištění a profilů na tocích

V první fázi řešení byl na základě v minulosti shromážděných podkladů proveden výběr bilančně významných bodových zdrojů s předpokládaným výskytem prioritních látek. Zájmovým územím byla česká část mezinárodní oblasti povodí Odry (MOPo). Při screeningovém sledování vypouštěných odpadních vod vybraných zdrojů znečištění byla pozornost zaměřena na prioritní látky ze skupiny polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) – naphthalen, anthracen, fluoranthen, benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-c,d)pyren a čtyři kovy – rtuť, kadmium, olovo a nikl, včetně jejich rozpustěných forem. Celkem bylo pro sledování v letech 2009 a 2010 vybráno pět vypouštěných důlních vod, osm průmyslových zdrojů a sedm komunálních ČOV. Dále byly monitorovány profily nad a pod vybranými bodovými zdroji znečištění nebo skupinou zdrojů, které jsou lokalizovány na dotčených recipientech. Celkem se jednalo o 25 profilů v dílčím povodí horní Odry a tři profily v dílčím povodí Lužické Nisy a ostatních přítoků Odry. Pro detailnější zhodnocení vlivu bodových zdrojů znečištění byla v tocích kromě vzorků povrchových vod sledována jakost dnových sedimentů.

V tabulkách 1 a 2 jsou uvedeny základní údaje o sledovaných zdrojích znečištění a profilech na tocích. Údaje o říčním kilometru byly odvozeny

z kilometráže vodních toků, která je součástí digitální báze vodohospodářských dat (DIBAVOD).

Použité postupy při vzorkování a analytických stanoveních

Odběry vzorků povrchových a odpadních vod byly prováděny v souladu se schváleným plánem vzorkování a podle standardních operačních postupů respektujících platné normy pro příslušný odběr vzorků. Vlastní odběr vzorku vody z recipientů probíhal v proudnici toku ve vhodném místě s ohledem na jeho homogenitu jako prostý bodový odběr vzorku, a to pomocí nerezové nádoby, nebo přímo do vzorkovnic, v závislosti na konkrétní povaze odběrového místa. Při vzorkování vypouštěných odpadních vod ze zdrojů znečištění byl odebírán vždy z výusti do recipientu dvouhodinový směsný vzorek sestávající z osmi objemově stejných dílčích vzorků odebraných v intervalu 15 minut. Termíny odběrů vzorků byly voleny s ohledem na průtok vody v recipientu, přičemž byly preferovány odtokové situace s výskytem menších průtoků po bezdeštném období tak, aby byl maximálně eliminován případný vliv plošných zdrojů znečištění na jakost vody v recipientu. Celkem bylo odebráno a analyzováno 104 vzorků odpadních vod a 144 vzorků povrchových vod.

Vzorky dnových sedimentů z toků byly odebírány dvakrát (jaro a podzim) a reprezentovány tzv. čerstvý sediment, který je v průběhu roku obměňován v závislosti na změnách průtoků vody v recipientu. Odběry byly prováděny hrabákovým odběrákem ze svrchní vrstvy dnových sedimentů o mocnosti 5 až 10 cm v místech, kde dochází k přirozené sedimentaci pevných látek. Po několika odběrech vzorku z plochy 10 až 100 m² byly ze vzorku odstraněny hrubé mechanické příměsi a byla provedena homogenizace. Použitý postup odpovídá ČSN ISO 5667-12 – Jakost vod – Odběr vzorků – Část 12: Pokyny pro odběr vzorků dnových sedimentů. Celkem bylo takto odebráno 56 vzorků dnových sedimentů.

Předběžná úprava pro stanovení koncentrace rozpustěných kovů v povrchových a odpadních vodách byla založena na filtraci vzorku vody přes membránový filtr velikosti pórů 0,45 μm a následném okyselení vzorku kyselinou dusičnou na místě odběru. Pro přípravu vzorků sedimentů k analýzám PAU se používala frakce s velikostí částic menších než 2 mm, pro analýzu obsahu kovů frakce o velikosti 63 μm a méně. Úprava pevných vzorků pro stanovení kadmia, niklu a olova probíhala mineralizací v mikrovlákné peci kyselinou dusičnou a chlorovodíkovou podle ČSN EN 13346 – Charakterizace kalů – Stanovení stopových prvků a fosforu – Metody extrakce lučavkou královskou.

Pro stanovení rtuti v kapalných a pevných vzorcích byl použit přístroj AMA 254 a použitý standardní operační postup odpovídal TNV 757440

Tabulka 1. Přehled sledovaných zdrojů znečištění

| Identifikační číslo vypouštění | Zdroj znečištění | Místo odběru vzorku | Recipient | Říční kilometr | Číslo hydrologického pořadí | Množství vypouštěných odpadních vod v roce 2009 [tis. m ³ /rok] | Nejbližší ovlivněný sledovaný profil na toku |
|--------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------|----------------|-----------------------------|--|--|
| 617058 | ČOV Komterm | vyústění do odvodňovacího příkopu | Sýkorečka | 2,7 | 2-01-01-138 | 1 707,1 | Kopřivnička-ústí |
| 617062 | ČOV Kopřivnice | vyústění do recipientu | Kopřivnička | 2,4 | 2-01-01-138 | 2 262,4 | Kopřivnička-ústí |
| 617160 | ČOV Opava | vyústění do recipientu | Opava | 35,1 | 2-02-01-089 | 5 907 | Opava-Malé Hoštice |
| 627248 | ÚČOV Ostrava | vyústění do recipientu | Černý potok | 2,5 | 2-02-04-003/2 | 32 964,8 | Černý potok-pod ÚČOV |
| 627304 | ČOV Frýdek-Místek | vyústění do recipientu | Ostravice | 20,5 | 2-03-01-053 | 8 503,2 | Ostravice-Žabeň |
| 627312 | ArcelorMittal F-M – hlavní odpad | vyústění do recipientu | Ostravice | 20,1 | 2-03-01-053 | 3 053,1 | Ostravice-Žabeň |
| 627313 | Biocel Paskov | vyústění do recipientu | Ostravice | 8,7 | 2-03-01-061 | 9 451 | Ostravice-Kunčičky |
| 628052 | DIAMO VJ Jeremenko – důlní vody | vyústění do recipientu | Ostravice | 8,1 | 2-03-01-061 | 5 387,5 | Ostravice-Kunčičky |
| 627349 | ČOV Havířov | vyústění do recipientu | Lučina | 13,5 | 2-03-01-072 | 5 483,1 | Lučina-Bludovice |
| 627374 | ArcelorMittal Ostrava – ČOV Lučina | vyústění do recipientu | Lučina | 5,9 | 2-03-01-082 | 11 313,3 | Lučina-Kunčičky |
| 627410 | Důl ČSA Doubrava – důlní vody | vyústění do recipientu | Doubravská Stružka | 2,8 | 2-03-02-004 | 801,8 | Doubravská Stružka-pod výustí dolu ČSA |
| 627426 | ŽDB GROUP – ČOV železářny | vyústění do recipientu | Bohumínská Stružka | 5,8 | 2-03-02-012 | 2 556,6 | Bohumínská Stružka-pod ČOV železářny |
| 627470 | ČOV Třinec | vyústění do recipientu | Olše | 41,4 | 2-03-03-039 | 4 740,7 | Olše-Ropice |
| 627474/627493 | Důl ČSM + Důl Darkov – důlní vody | vyústění do recipientu | Karvinský potok | 5,75 | 2-03-03-067/2 | 1 470,1/2 175,1 | Karvinský potok-Sovinec |
| 627484 | Důl ČSA Jan Karel – důlní vody | vyústění do recipientu | Karvinský potok | 5,6 | 2-03-03-067/2 | 1 156,5 | Karvinský potok-Sovinec |
| 627496 | ČEZ elektrárna Dětmarovice – čerpací stanice 2 | vyústění do recipientu | Mlýnka | 1,7 | 2-03-03-071 | 999,9 | Mlýnka-ústí |
| 627497 | ČEZ elektrárna Dětmarovice – čerpací stanice 1 | vyústění do recipientu | Mlýnka | 0,5 | 2-03-03-071 | 387,6 | Mlýnka-ústí |
| 617513 | DIAMO GEAM Zlaté hory – ČOV důlních vod | vyústění do recipientu | Zlatý potok | 6,6 | 2-04-02-021 | 2 976,9 | Zlatý potok-pod ČOV důlních vod |
| 432014 | ČOV Preciosa Minkovice | vyústění do recipientu | Doubský potok | 3,8 | 2-04-07-010 | 141,9 | Doubský potok-Minkovice |
| 432003 | ČOV Liberec | vyústění do recipientu | Lužická Nisa | 28,2 | 2-04-07-015/2 | 19 900,0 | Lužická Nisa-nad Černou Nisou |

– Jakost vod – Stanovení veškeré rtuti jednoúčelovým atomovým absorpčním spektrometrem. Stanovení kadmia, niklu a olova probíhalo podle ČSN EN ISO 15586 – Jakost vod – Stanovení stopových prvků atomovou absorpční spektrometrií s grafitovou kytetou.

Stanovení PAU bylo realizováno v souladu s ČSN EN ISO 17993 – Jakost vod – Stanovení 15 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) metodou HPLC s fluorescenční detekcí po extrakci kapalina-kapalina. V úvodním kroku proběhla u všech typů vzorků extrakce organickým rozpouštědlem. Pro povrchové a odpadní vody byl použit hexan, pro pevné vzorky směs hexanu a diethyletheru. Poté byl extrakt zahuštěn, v případě přítomnosti látek rušících analýzu vyčištěn pomocí sloupcové chromatografie na adsorpčním materiálu, následně v dalším kroku odfoukán k suchu dusíkem a převeden do rozpouštědla (acetonitrilu), ve kterém byl podroben analýze na kapalinovém chromatografu s gradientovou elucí a fluorescenčním detektorem.

Způsob vyhodnocení naměřených výsledků

Pro výpočet průměrných a maximálních hodnot naměřených koncentrací sledovaných látek v odpadních vodách, povrchových vodách a sedimentech byly použity postupy uvedené ve směrnici 2009/90/ES [6] a poté byly tyto hodnoty v případě povrchových vod a sedimentů porovnávány s odpovídajícími standardy uvedenými v pracích [3, 4 a 7].

Přehled emisí prioritních látek do povrchových vod

Pro zpracování aktuálního přehledu evidovaných emisí prioritních látek do povrchových vod v české části mezinárodní oblasti povodí Odry byly použity údaje uvedené v Registru průmyslových zdrojů znečištění – část nebezpečné látky a integrovaném registru znečišťování životního prostředí za rok 2009.

Registr průmyslových zdrojů znečištění – část nebezpečné látky je zaměřen na inventarizaci nakládání a emisí vybraných nebezpečných látek v průmyslové sféře do povrchových vod a kanalizačních systémů. V registru jsou evidovány podniky vybraného okruhu průmyslových odvětví a druhů ekonomických činností. Jde zejména o chemický, hutní, strojírenský, zpracovatelský a textilní průmysl. Registr je součástí databáze Hydroekologického informačního systému VÚV TGM, v.v.i.

Integrovaný registr znečišťování životního prostředí je databází údajů o únicích vybraných znečišťujících látek do ovzduší, vody a půdy, přenosch znečišťujících látek v odpadech a odpadních vodách a přenosech množství odpadů. Tyto údaje jsou každoročně ohlašovány za jednotlivé provozovny na základě splnění kritérií stanovených příslušnými právními předpisy [8–10]. Integrovaný registr znečišťování životního prostředí je zřízen a spravován Ministerstvem životního prostředí jako veřejný informační systém veřejné správy. Provozovatelem je Česká informační agentura životního prostředí.

Tabulka 2. Přehled sledovaných profilů na tocích

| Sledovaný profil | Tok | Říční kilometr | Číslo hydrologického pořadí | Hydrologické povodí 3. řádu |
|--|--------------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Kopřivnička-Kopřivnice | Kopřivnička | 2,8 | 2-01-01-138 | Odra po Opavu |
| Kopřivnička-ústí | Kopřivnička | 0,2 | 2-01-01-138 | Odra po Opavu |
| Opava-nad ČOV Opava | Opava | 35,8 | 2-02-01-089 | Opava po Moravici |
| Opava-Malé Hoštice | Opava | 34,4 | 2-02-01-089 | Opava po Moravici |
| Černý potok-nad ÚČOV | Černý potok | 2,6 | 2-02-04-003/2 | Odra od Opavy po Ostravici |
| Černý potok-pod ÚČOV | Černý potok | 2,4 | 2-02-04-003/2 | Odra od Opavy po Ostravici |
| Ostravice-Lískovec | Ostravice | 21,0 | 2-03-01-053 | Ostravice |
| Ostravice-Žabeň | Ostravice | 19,3 | 2-03-01-055 | Ostravice |
| Ostravice-Kunčice | Ostravice | 9,0 | 2-03-01-061 | Ostravice |
| Ostravice-Kunčičky | Ostravice | 7,4 | 2-03-01-061 | Ostravice |
| Lučina-pod Sušankou | Lučina | 14,3 | 2-03-01-072 | Ostravice |
| Lučina-Bludovice | Lučina | 6,2 | 2-03-01-082 | Ostravice |
| Lučina-Kunčičky | Lučina | 5,0 | 2-03-01-082 | Ostravice |
| Doubravská Stružka-nad výústí dolu ČSA | Doubravská Stružka | 2,9 | 2-03-02-004 | Odra od Ostravice po Olši |
| Doubravská Stružka-pod výústí dolu ČSA | Doubravská Stružka | 2,6 | 2-03-02-004 | Odra od Ostravice po Olši |
| Bohumínská Stružka-nad ČOV železářny | Bohumínská Stružka | 5,9 | 2-03-02-012 | Odra od Ostravice po Olši |
| Bohumínská Stružka-pod ČOV železářny | Bohumínská Stružka | 5,6 | 2-03-02-012 | Odra od Ostravice po Olši |
| Olše-nad ČOV Třinec | Olše | 41,5 | 2-03-03-039 | Olše |
| Olše-Ropice | Olše | 41,0 | 2-03-03-039 | Olše |
| Karvinský potok-nad výústí dolu Darkov | Karvinský potok | 5,9 | 2-03-03-067/2 | Olše |
| Karvinský potok-Sovinec | Karvinský potok | 5,3 | 2-03-03-067/2 | Olše |
| Mlýnka-nad elektrárnou Dětmorovice | Mlýnka | 2,6 | 2-03-03-071 | Olše |
| Mlýnka-ústí | Mlýnka | 0,2 | 2-03-03-071 | Olše |
| Zlatý potok-nad ČOV důlních vod | Zlatý potok | 6,8 | 2-04-02-021 | Osoblaha |
| Zlatý potok-pod ČOV důlních vod | Zlatý potok | 6,0 | 2-04-02-021 | Osoblaha |
| Doubský potok-Minkovice | Doubský potok | 3,3 | 2-04-07-010 | Lužická Nisa po Mandavu |
| Lužická Nisa-nad ČOV Liberec | Lužická Nisa | 29,0 | 2-04-07-015/2 | Lužická Nisa po Mandavu |
| Lužická Nisa-nad Černou Nisou | Lužická Nisa | 27,9 | 2-04-07-015/2 | Lužická Nisa po Mandavu |

Základní statistické přehledy byly zpracovány odděleně pro oba registry. V úvahu byly brány evidované emise prioritních látek do povrchových vod prostřednictvím přímého vypouštění. V Registru průmyslových zdrojů znečištění – část nebezpečné látky jsou tyto údaje vztaženy na konkrétní výúst vypouštění odpadních vod z daného subjektu, v případě integrovaného registru znečištění je emise vztažena na konkrétní provozovnu subjektu. Pokud uváděná průměrná koncentrace předmětné látky byla v Registru průmyslových zdrojů znečištění – část nebezpečné látky zjištěna znečišťovatelem pod mezí stanovitelnosti, bylo množství vypouštěné látky počítáno jako nulové.

Výsledky a diskuse

Průměrné zjištěné hodnoty vybraných prioritních látek (kovy a PAU) ve vypouštěných vodách z jednotlivých typů bodových zdrojů znečištění jsou dokumentovány v tabulce 3.

Zjištěné výsledky ukazují především zvýšené koncentrace kovů a PAU v důlních vodách čerpaných z dosud činných dolů karvinské části černouhelné pánve a vyšší výskyt PAU v odpadních vodách odtékajících z komunálních

Tabulka 3. Průměrné hodnoty koncentrací kovů a PAU ve vypouštěných vodách z jednotlivých typů bodových zdrojů znečištění

| Typ zdroje | Cd | | Hg | | Ni | | Pb | | Nafthalen | Anthracen | Fluoranthen | Benzo(b)fluoranthen | Benzo(k)fluoranthen | Benzo(a)pyren | Benzo(g,h,i)perylene | Indeno(1,2,3-c,d)pyren |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-----------|-----------|-------------|---------------------|---------------------|---------------|----------------------|------------------------|
| | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | | | | | | | | |
| Komunální ČOV | < 0,05 | < 0,05 | 0,0619 | < 0,05 | 5,07 | 3,70 | 0,97 | 0,51 | 0,2789 | 0,0040 | 0,0520 | 0,0082 | 0,0037 | 0,0069 | 0,0034 | 0,0025 |
| Hutní výroba a zpracování oceli | 0,13 | 0,067 | 0,2769 | 0,138 | 8,34 | 5,82 | 48,88 | 1,50 | 0,0745 | 0,0217 | 0,1243 | 0,0168 | 0,0068 | 0,0132 | 0,0119 | 0,0119 |
| Výroba elektřiny a tepla | 0,0529 | < 0,05 | 0,1982 | 0,060 | 10,11 | 6,45 | 2,41 | < 0,5 | 0,0246 | 0,0030 | 0,0368 | 0,0124 | 0,0057 | 0,0080 | 0,0099 | 0,0067 |
| Výroba a zpracování skla | 0,0963 | 0,0755 | < 0,05 | < 0,05 | 8,80 | 7,42 | 8,05 | 6,09 | | | | | | | | |
| Výroba buničiny | < 0,05 | < 0,05 | 0,0698 | < 0,05 | 3,58 | 2,52 | 0,98 | 0,67 | 0,0328 | < 0,002 | 0,0155 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 |
| Důlní vody – těžba černého uhlí | 0,6975 | 0,22 | 0,184 | 0,067 | 99,08 | 52,09 | 9,33 | 4,51 | 0,6453 | 0,0123 | 0,2592 | 0,0623 | 0,0118 | 0,0221 | 0,0278 | 0,0112 |
| Důlní vody – těžba černého uhlí (sanace) | < 0,05 | < 0,05 | 0,0917 | 0,064 | 63,73 | 32,95 | < 0,5 | < 0,5 | 0,0327 | 0,0270 | 0,2900 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 |
| Důlní vody – těžba rud (sanace) | 0,1388 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | 108,60 | 67,65 | 0,54 | < 0,5 | 0,0503 | < 0,002 | 0,0438 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 |

ČOV, kde jsou čištěny i průmyslové odpadní vody z tepelného zpracování uhlí. Jinak průměrné a maximální koncentrace kovů byly u sledovaných zdrojů většinou nízké, výjimku tvořily kromě již zmiňovaných důlních vod pouze zjištěné koncentrace rtuti v odpadních vodách ArcelorMittal Frýdek-Místek, a.s. – hlavní odpad (průměr 0,81 µg/l, maximum 2,2 µg/l) a elektrárny Dětmorovice, koncentrace niklu a olova v odpadních vodách ŽDB GROUP, a.s. – ČOV železářny (průměrná koncentrace 25,55 µg/l Ni, resp. 186,72 µg/l Pb) a niklu ve vypouštěných důlních vodách podniku DIAMO, s.p., závod GEAM Zlaté hory. V rozporu s očekáváním byly zjištěny i poměrně nízké průměrné koncentrace kadmia (0,16 µg/l v nefiltrovaných vzorcích a 0,11 µg/l ve filtrovaných vzorcích) u zdroje ArcelorMittal Ostrava, a.s. – ČOV Lučina, který byl v minulosti jedním z nejvýznamnějších zdrojů v této oblasti. Rovněž zouborem odpadních vod podniku Preciosa, a.s., závod Minkovice nebyly zjištěny očekávané vysoké koncentrace olova, pouze u jednoho vzorku byla zjištěna hodnota 20,1 µg/l.

Vyhodnocení zjištěných průměrných koncentrací sledovaných látek v lokalitách pod zdroji nebo skupinou zdrojů znečištění je uvedeno v *tabulce 4*. Z celkového hodnocení sledovaných profilů na tocích vyplývá, že v profilech Lučina-Kunčičky, Olše-Ropice, Karvinský potok-Sovinec, Mlýnkauští a Doubravská stružka-pod výstří dlu ČSA došlo k překročení norem environmentální kvality daných směrnici 2008/105/ES [3] a nařízením vlády č. 61/2003 Sb. [4] pro nejvyšší přípustné koncentrace a průměrné koncentrace rtuti. V profilu Ostravice-Kunčičky došlo k překročení nejvyšších přípustných koncentrací rtuti a v profilu Doubravská stružka-pod výstří dlu ČSA bylo zjištěno překročení NEK pro průměrné koncentrace niklu. V ostatních případech se koncentrace sledovaných rozpuštěných forem rtuti, kadmia, niklu a olova v tocích pod vybranými bodovými zdroji znečištění většinou pohybovaly pod nebo těsně nad mezí stanovitelnosti. Vyjma sledovaných lokalit na Zlatém potoce byla ve všech profilech na tocích, kde proběhly analýzy PAU, překročena norma environmentální kvality pro sumu benzo(g,h,i)perylenu a indeno(1,2,3-c,d)pyrenu. Rovněž byly zjištěny přetrvávající zvýšené koncentrace látek ze skupiny PAU v Černém potoce, Doubravské stružce, Karvinském potoce a Bohumínské stružce, a to již i v úsecích nad sledovanými zdroji znečištění. Až na několik ojedinělých případů nebyl prokázán v rámci provedeného screeningu v profilech dotčených vypouštěním ze sledovaných zdrojů statisticky významný nárůst koncentrací monitorovaných polutantů v povrchových vodách.

Průměrné hodnoty koncentrací vybraných polutantů zjištěných v sedimentech odebraných v lokalitách pod sledovanými zdroji znečištění (*tabulka 5*) byly porovnávány s kritérii znečištění zemin uvedenými v metodickém pokynu [7] a normami environmentální kvality pro sedimenty uvedenými v příloze

č. 3 nařízení vlády č. 61/2003 Sb. [4]. V případě metodického pokynu bylo použito kritéria „B“. Kritérium „B“ je hodnota, jejíž překročení se posuzuje jako znečištění, které může mít negativní vliv na zdraví člověka a jednotlivé složky životního prostředí. Překročení kritéria „B“ bylo zjištěno:

- u obsahu niklu a kadmia v sedimentech odebraných v profilu Zlatý potok-pod ČOV důlních vod podniku DIAMO, s.p., závod GEAM, což je způsobeno i vysokými hodnotami přirozeného pozadí,
- u obsahu niklu v sedimentech odebraných v profilech Doubský potok-Minkovice (nejvyšší zjištěná hodnota), Černý potok-pod ÚČOV Ostrava a Ostravice-Zábeň,
- u obsahu olova v profilech Bohumínská stružka-pod ČOV železářny a Černý potok-pod ÚČOV,
- u obsahu benzo(b)fluoranthenu a indeno(1,2,3-c,d)pyrenu v profilu Černý potok-pod ÚČOV Ostrava,
- a pro benzo(a)pyren v Černém potoce a v profilech Olše-Ropice a Karvinský potok-Sovinec.

Při porovnání naměřených průměrných koncentrací polutantů v sedimentech s příslušnými hodnotami NEK obsaženými v příloze č. 3 nařízení vlády č. 61/2003 Sb. [4] bylo zjištěno jejich překročení na všech sledovaných lokalitách u ukazatelů niklu a fluoranthenu. V menší míře tomu bylo v případě PAU (benzo(a)pyren, benzo(g,h,i)perylen, benzo(b)fluoranthenu, benzo(k)fluoranthenu, indeno(1,2,3-c,d)pyren), anthracenu, rtuti a olova. Hodnocení lze v tomto případě považovat pouze za orientační, neboť do něj nebyla zahrnuta doposud metodickým pokynem neupravená normalizace na obsah organického uhlíku ve vzorku a pro stanovení kovů byla použita odlišná zrnitostní frakce sedimentu, než je požadováno nařízením vlády č. 61/2003 Sb. [4]. Nicméně vzhledem k výši překročení stanovených NEK je nutno zjištěné skutečnosti považovat za závažné, především ve vztahu k reálně dosažitelným environmentálním cílům, resp. normám environmentální kvality pro ukazatele niklu a fluoranthenu.

Dále bylo zjištěno, že v tocích pod sledovanými zdroji docházelo v některých případech k významnému nárůstu koncentrací sledovaných látek v sedimentu. Nejvýrazněji se tento jev projevval v profilech Bohumínská Stružka-pod ČOV železářny společnosti ŽDB GROUP, a.s. (kovy, zejména olovo), Černý potok-pod ÚČOV Ostrava (kadmium, nikl, olovo, všechny sledované látky ze skupiny PAU), Lučina-Kunčičky (kadmium, olovo), Olše-Ropice (nikl, olovo, fluoranthenu, benzo(b)fluoranthenu, benzo(k)fluoranthenu, benzo(a)pyren, indeno(1,2,3-c,d)pyren), Ostravice-Zábeň (nikl), Karvinský potok-Sovinec (všechny sledované látky ze skupiny PAU) a Zlatý potok-pod ČOV důlních vod podniku DIAMO, s.p., závod GEAM Zlaté hory (kadmium, nikl).

Tabulka 4. Průměrné hodnoty koncentrací zjišťovaných ukazatelů v povrchových vodách pod sledovanými zdroji znečištění

| Profil | Cd | | Hg | | Ni | | Pb | | Nafthalen | Anthracen | Fluoranthen | Benzo(b)fluoranthenu | Benzo(k)fluoranthenu | Benzo(a)pyren | Benzo(g,h,i)perylen | Indeno(1,2,3-c,d)pyren | Suma benzo(b)fluoranthenu a benzo(k)fluoranthenu | Suma benzo(g,h,i)perylenu a indeno(1,2,3-c,d)pyrenu |
|---------------------------------------|--------|-----------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-----------|-----------|-------------|----------------------|----------------------|---------------|---------------------|------------------------|--|---|
| | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | | | | | | | | | | |
| NEK – průměrná hodnota [3] | | 0,08 až 0,25 *) | | 0,05 | | 20 | | 7,2 | 2,4 | 0,1 | 0,1 | | | 0,05 | | | 0,03 | 0,002 |
| Kopřivnicka-ústí | < 0,05 | < 0,05 | 0,091 | < 0,05 | 5,03 | 4,16 | < 0,5 | < 0,5 | 0,0238 | < 0,002 | 0,0203 | 0,0068 | 0,0035 | 0,0070 | 0,0055 | 0,0048 | 0,0103 | 0,0103 |
| Opava-Malé Hoštice | < 0,05 | < 0,05 | 0,054 | < 0,05 | 3,05 | 2,09 | 1,03 | < 0,5 | 0,0280 | 0,0020 | 0,0418 | 0,0165 | 0,0090 | 0,0170 | 0,0125 | 0,0110 | 0,0255 | 0,0235 |
| Černý potok-pod ÚČOV | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | 7,10 | 6,17 | 1,20 | 1,01 | 0,0375 | 0,0120 | 0,0920 | 0,0253 | 0,0120 | 0,0215 | 0,0098 | 0,0078 | 0,0373 | 0,0175 |
| Ostravice-Zábeň | 0,096 | < 0,05 | 0,069 | < 0,05 | 2,88 | 2,10 | 0,94 | 0,58 | 0,0120 | < 0,002 | 0,0133 | 0,0040 | 0,0020 | 0,0043 | 0,0033 | 0,0028 | 0,0025 | 0,0053 |
| Ostravice-Kunčičky | < 0,05 | < 0,05 | 0,060 | < 0,05 | 2,63 | < 2 | < 0,5 | < 0,5 | 0,0853 | 0,0023 | 0,0128 | 0,0025 | < 0,002 | < 0,002 | 0,0025 | < 0,002 | 0,0030 | 0,0030 |
| Lučina-Bludovice | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | 2,50 | < 2 | 0,63 | < 0,5 | 0,0134 | < 0,002 | 0,0115 | 0,0043 | 0,0023 | 0,0040 | 0,0033 | 0,0023 | 0,0055 | 0,0045 |
| Lučina-Kunčičky | 0,068 | < 0,05 | 0,319 | 0,092 | < 2 | < 2 | 3,30 | 1,52 | 0,0643 | 0,0115 | 0,0713 | 0,0080 | 0,0035 | 0,0060 | 0,0035 | 0,0025 | 0,0108 | 0,0050 |
| Doubravská Stružka-pod výstří dlu ČSA | 0,103 | 0,058 | 0,195 | 0,087 | 74,78 | 67,75 | 5,65 | 2,80 | 0,5725 | 0,0093 | 0,2575 | 0,0433 | 0,0040 | 0,0168 | 0,0213 | 0,0233 | 0,0470 | 0,0443 |
| Bohumínská stružka-pod ČOV železářny | 0,031 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | 21,15 | 14,38 | 24,93 | 1,21 | 0,0310 | 0,0058 | 0,0550 | 0,0173 | 0,0093 | 0,0165 | 0,0120 | 0,0100 | 0,0255 | 0,0210 |
| Olše-Ropice | < 0,05 | < 0,05 | 0,097 | 0,074 | < 2 | < 2 | 1,68 | 0,80 | 0,1455 | 0,0033 | 0,0815 | 0,0113 | 0,0045 | 0,0103 | 0,0073 | 0,0038 | 0,0158 | 0,0110 |
| Karvinský potok-Sovinec | < 0,05 | < 0,05 | 0,146 | 0,058 | 9,95 | 6,47 | 5,03 | 3,53 | 0,3525 | 0,0060 | 0,0748 | 0,0152 | 0,0045 | 0,0080 | 0,0130 | 0,0048 | 0,0194 | 0,0173 |
| Mlýnkauští | < 0,05 | < 0,05 | 0,157 | 0,063 | 3,43 | < 2 | 0,79 | 0,55 | 0,0305 | 0,0028 | 0,0460 | 0,0120 | 0,0060 | 0,0115 | 0,0105 | 0,0088 | 0,0175 | 0,0188 |
| Zlatý potok-pod ČOV důlních vod | 0,185 | 0,137 | < 0,05 | < 0,05 | 7,13 | 5,94 | < 0,5 | < 0,5 | 0,0266 | < 0,002 | 0,0195 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 |
| Doubský potok-Minkovice | 0,076 | < 0,05 | 0,056 | < 0,05 | 3,05 | < 2 | 2,68 | 1,81 | | | | | | | | | | |
| Lužická Nisa-nad Černou Nisou | 0,061 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | 3,75 | 2,21 | 1,35 | 1,19 | 0,0150 | < 0,002 | 0,0150 | 0,0043 | < 0,002 | 0,0040 | 0,0020 | 0,0020 | 0,0050 | 0,0030 |

*) Pro kadmium a jeho sloučeniny se hodnoty NEK liší v závislosti na tvrdosti vody vymezené pomocí pěti tříd

Tabulka 5. Průměrné hodnoty koncentrací zjišťovaných ukazatelů v sedimentech recipientů pod sledovanými zdroji znečištění

| Profil | Kadmium | Rtuť | Nikl | Olovo | Naftalen | Anthracen | Fluoranthen | Benzo(b)fluoranthen | Benzo(k)fluoranthen | Benzo(a)pyren | Benzo(g,h,i)perylen | Indeno(1,2,3-c,d)pyren | Suma PAU (9) *) | Suma PAU (5) **) |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|---------------------|---------------|---------------------|------------------------|-----------------|------------------|
| | mg/kg sušiny | mg/kg sušiny | mg/kg sušiny | mg/kg sušiny | mg/kg sušiny | mg/kg sušiny | mg/kg sušiny | mg/kg sušiny | mg/kg sušiny | mg/kg sušiny | mg/kg sušiny | mg/kg sušiny | mg/kg sušiny | mg/kg sušiny |
| Kritérium "B" dle metodického pokynu [7] | 10 | 2,5 | 180 | 250 | 40 | 40 | 40 | 4 | 10 | 1,5 | 20 | 4 | 190 | |
| Limit dle přílohy č. 3 NV č. 61/2003 Sb. [4] | 2,3 | 0,47 | 3 | 53 | | 0,31 | 0,175 | | | | | | | 2,5 |
| Kopřivnická-ústí | 0,750 | 0,576 | 85,950 | 38,700 | 0,195 | 0,145 | 2,550 | 0,900 | 0,540 | 0,905 | 0,520 | 0,410 | 9,445 | 3,275 |
| Opava-Malé Hoštice | 2,710 | 0,284 | 42,900 | 31,300 | 0,077 | 0,084 | 1,100 | 0,320 | 0,170 | 0,300 | 0,220 | 0,180 | 3,860 | 1,190 |
| Černý potok-pod ÚČOV | 1,030 | 1,180 | 248,000 | 342,000 | 4,000 | 14,000 | 35,000 | 16,000 | 6,000 | 18,000 | 7,200 | 6,500 | 150,700 | 53,700 |
| Ostravice-Žabeň | 0,252 | 0,283 | 191,200 | 49,400 | 0,374 | 0,280 | 2,150 | 0,810 | 0,250 | 0,945 | 0,305 | 0,235 | 8,240 | 2,545 |
| Ostravice-Kunčičky | 0,765 | 0,336 | 26,700 | 26,300 | 0,345 | 0,170 | 2,150 | 0,715 | 0,400 | 0,625 | 0,515 | 0,330 | 7,615 | 2,585 |
| Lučina-Bludovice | 0,100 | 0,136 | 35,750 | 27,750 | 0,215 | 0,058 | 0,235 | 0,638 | 0,361 | 0,635 | 0,356 | 0,296 | 3,469 | 2,285 |
| Lučina-Kunčičky | 0,418 | 0,228 | 52,500 | 83,150 | 0,260 | 0,060 | 0,340 | 0,590 | 0,260 | 0,580 | 0,329 | 0,356 | 3,704 | 2,114 |
| Doubravská Stružka-pod výstří dlu ČSA | 0,350 | 0,068 | 31,500 | 14,400 | 1,650 | 0,040 | 3,200 | 0,420 | 0,116 | 0,102 | 0,260 | 0,033 | 19,230 | 0,930 |
| Bohumínská Stružka-pod ČOV železářny | 0,373 | 0,696 | 152,500 | 732,000 | 0,495 | 0,256 | 1,785 | 0,590 | 0,242 | 0,565 | 0,425 | 0,201 | 6,748 | 2,023 |
| Olše-Ropice | 0,372 | 0,473 | 171,150 | 177,550 | 0,735 | 0,605 | 5,400 | 1,950 | 1,065 | 1,750 | 1,050 | 0,810 | 21,375 | 6,625 |
| Karvinský potok-Sovinec | 0,543 | 0,092 | 49,650 | 18,600 | 17,850 | 2,735 | 13,350 | 2,550 | 1,218 | 2,520 | 1,510 | 1,206 | 56,976 | 9,004 |
| Mlýnská-ústí | 1,355 | 0,576 | 31,850 | 21,900 | 0,165 | 0,056 | 1,315 | 0,595 | 0,340 | 0,560 | 0,415 | 0,250 | 5,290 | 2,160 |
| Zlatý potok-pod ČOV důlních vod | 30,850 | 0,083 | 333,500 | 57,550 | 0,095 | 0,059 | 0,860 | 0,310 | 0,165 | 0,255 | 0,175 | 0,150 | 3,075 | 1,055 |
| Doubský potok-Minkovice | 0,239 | 0,080 | 667,500 | 163,000 | | | | | | | | | | |
| Lužická Nisa-nad Černou Nisou | 0,955 | 0,953 | 168,700 | 98,450 | 0,179 | 0,125 | 1,400 | 0,620 | 0,300 | 0,425 | 0,315 | 0,285 | 5,410 | 1,945 |

*) Suma PAU (9) zahrnuje benzo(a)anthracen, benzo(a)pyren, benzo(g,h,i)perylen, benzo(k)fluoranthen, fluoranthen, fenanthren, chrysen, indeno(1,2,3-c,d)pyren a pyren

**) Suma PAU (5) zahrnuje benzo(a)pyren, benzo(g,h,i)perylen, benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, indeno(1,2,3-c,d)pyren

Přehled evidovaných emisí prioritních látek do povrchových vod v české části mezinárodní oblasti povodí Odry

V Registru průmyslových zdrojů znečištění – část nebezpečné látky bylo v roce 2009 v české části MOPO evidováno vypouštění nad mezí stanovitelnosti použitých analytických metod celkem u osmi prioritních látek. Jmenovitě se jedná o kadmium a jeho sloučeniny, olovo a jeho sloučeniny, rtuť a její sloučeniny, nikl a jeho sloučeniny, PAU (benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, benzo(g,h,i)perylen a indeno(1,2,3-c,d)pyren), fluoranthen, dichlormethan a benzen. Bilance těchto látek v jednotlivých dílčích povodích náležejících k české části MOPO jsou uvedeny v tabulce 6.

Podobně v Integrovaném registru znečišťování životního prostředí bylo v roce 2009 evidováno vypouštění celkem osmi prioritních látek. Jde o stejný seznam látek jako v případě Registru průmyslových zdrojů znečištění – část nebezpečné látky. Bilance těchto látek v jednotlivých dílčích povodích nacházejících se v české části MOPO jsou uvedeny v tabulce 7.

Zejména u kovů a jejich sloučenin lze pozorovat v rámci uvedených registrů v jednotlivých celkových bilancích až několikanásobné rozdíly, které jsou způsobeny mimo jiné faktem, že v rámci Integrovaného regis-

tru znečišťování životního prostředí jsou evidovány i některé komunální zdroje znečištění (např. ÚČOV Ostrava, ČOV Frýdek-Místek, ČOV Liberec), které přestože vypouštějí odpadní vody s poměrně nízkými koncentracemi uvedených látek, bilančně představují významnou zátěž povrchových vod těmito prioritními látkami vypouštěnými z bodových zdrojů. Dalším důvodem uvedených rozdílů je i nejednotný postup ohlašovatelů při hodnocení výsledků pod mezí stanovitelnosti použitých analytických metod, který byl metodicky sjednocen až v roce 2011.

V porovnání s rokem 2008 došlo u vypouštění evidovaných v rámci Registru průmyslových zdrojů – část nebezpečné látky v české části mezinárodní oblasti povodí Odry k poklesu látkového odtoku z bodových zdrojů znečištění zejména u kadmia a jeho sloučenin (pokles o 54 % způsoben snížením vypouštění především z ArcelorMittal Ostrava, a.s.), olova a jeho sloučenin (pokles o 65 % – ArcelorMittal Ostrava, a.s., Preciosa, a.s., závod Minkovice) a dichlormethanu (pokles o 68 % – Teva Czech Industries, s.r.o.). V rámci Integrovaného registru znečišťování životního prostředí došlo naopak k navýšení evidovaného vypouštění do povrchových vod v případě niklu a jeho sloučenin. Tato skutečnost je způsobena faktem, že ve srovnání s rokem 2008 přibýly v registru u těchto látek emise z dalších evidovaných zdrojů.

Tabulka 6. Bilance látkových odtoků prioritních látek ze zdrojů znečištění do vodních toků v české části MOPO evidovaných v rámci Registru průmyslových zdrojů znečištění – část nebezpečné látky v roce 2009

| Název látky | Dílčí povodí | | | | Celkem | |
|---------------------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| | Horní Odra | | Lužická Nisa a ostatní přítoky Odry | | | |
| | Počet evidovaných zdrojů | Látkový odtok [kg/rok] | Počet evidovaných zdrojů | Látkový odtok [kg/rok] | Počet evidovaných zdrojů | Látkový odtok [kg/rok] |
| kadmium a jeho sloučeniny | 24 | 11,632 | 4 | 0,13 | 28 | 11,762 |
| olovo a jeho sloučeniny | 16 | 99,623 | 2 | 0,554 | 18 | 100,177 |
| rtuť a její sloučeniny | 24 | 5,19 | 4 | 0,58 | 28 | 5,77 |
| nikl a jeho sloučeniny | 13 | 79,124 | 4 | 4,525 | 17 | 83,649 |
| polycyklické aromatické uhlovodíky *) | 3 | 3,278 | 0 | 0 | 3 | 3,278 |
| fluoranthen | 4 | 0,727 | 0 | 0 | 4 | 0,727 |
| dichlormethan | 1 | 12,28 | 0 | 0 | 1 | 12,28 |
| benzen | 2 | 483,509 | 0 | 0 | 2 | 483,509 |

*) zahrnují benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, benzo(g,h,i)perylen a indeno(1,2,3-c,d)pyren

Závěry

Naměřené výsledky screeningového sledování vybraných prioritních látek ve vypouštěných vodách z bodových zdrojů znečištění povrchových vod v povodí Odry dokumentují zejména zvýšené koncentrace sledovaných kovů a PAU v důlních vodách čerpaných z dosud činných černouhelných dolů a vyšší výskyt PAU v odpadních vodách odtékajících z komunálních ČOV, kde jsou čistěny i průmyslové odpadní vody z tepelného zpracování uhlí. Až na několik případů nebyl prokázán v rámci provedeného screeningu v profilech dotčených vypouštěním ze sledovaných zdrojů statisticky významný nárůst koncentrací monitorovaných polutantů v povrchových vodách. V tocích pod sledovanými zdroji nebo skupinou zdrojů však docházelo k nárůstu koncentrací sledovaných látek ve dnových sedimentech. Tato skutečnost potvrzuje pro sledované prioritní látky (kovy a PAU) vhodnost prokázání identifikace

vlivů bodových zdrojů znečištění analýzou polutantů v sedimentu akumulovaném v úsecích toků bezprostředně navazujících na místo vypouštění. Z pohledu plnění požadovaných norem environmentální kvality pro vybrané prioritní látky se v povodí Odry na základě zjištěných výsledků jako nejvíce problematické ukazatele v povrchových vodách jeví benzo(g,h,i)perylene a indeno(1,2,3-c,d)pyren, v sedimentech se jedná o nikl a fluoranthen. S velkou pravděpodobností bude nutné podle připravovaných metodických postupů pro převážnou většinu vodních útvarů s prokázáním výskytem těchto látek přijmout nižší environmentální cíl (NEK).

Z aktuálního přehledu evidovaných emisí prioritních látek do povrchových vod v české části mezinárodní oblasti povodí Odry zpracovaného na základě údajů uvedených v Registru průmyslových zdrojů znečištění – část nebezpečné látky a Integrovaném registru znečišťování životního prostředí vyplývá, že v databázi Registru průmyslových zdrojů znečištění – část nebezpečné látky bylo v roce 2009 v české části mezinárodní oblasti povodí Odry evidováno přímé vypouštění do povrchových vod celkem u osmi prioritních látek. Konkrétně se jedná o kadmium a jeho sloučeniny, olovo a jeho sloučeniny, rtuť a její sloučeniny, nikl a jeho sloučeniny, PAU (benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, benzo(g,h,i)perylene a indeno(1,2,3-c,d)pyren), fluoranthen, dichlormethan a benzen. V rámci Integrovaného registru znečišťování životního prostředí šlo o stejné látky.

Poděkování

Příspěvek byl realizován za podpory projektu VaV SP/2e7/67/08 „Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodní oblasti povodí řeky Odry“, jehož zadavatelem bylo Ministerstvo životního prostředí.

Literatura

- [1] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES ze dne 23. října 2000, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky.
- [2] Rozhodnutí Evropského parlamentu a Rady č. 2455/2001/ES ze dne 20. listopadu 2001, kterým se stanoví seznam prioritních látek v oblasti vodní politiky a mění směrnice 2000/60/ES.
- [3] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES ze dne 16. prosince 2008 o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky, změně a následném zrušením směrnic Rady 82/176/EHS, 83/513/EHS, 84/156/EHS, 84/491/ES, 86/280/EHS a o změně směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES.
- [4] Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostí povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění pozdějších předpisů.
- [5] Langhammer, J. Water quality changes in the Elbe River Basin. Geografie – Sborník ČGS, 109(2), 2004, p. 93–104.
- [6] Směrnice Komise 2009/90/ES ze dne 31. července 2009, kterou se podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES stanoví technické specifikace chemické analýzy a monitorování stavu vod.
- [7] Metodický pokyn odboru pro ekologické škody Ministerstva životního prostředí České republiky – kritéria znečištění zemín a podzemní vody. Věstník MŽP, 3, 1996.

EKOTOXIKOLOGICKÉ HODNOCENÍ ÚROVNĚ ZNEČIŠTĚNÍ VODNÍHO PROSTŘEDÍ V POVODÍ ŘEKY ODRY

Přemysl Soldán, Jana Badurová

Klíčová slova

komplexní stanovení rizik – chronická toxicita – genotoxicita – kontinuální monitoring – havarijní znečištění

Souhrn

Práce předkládá souhrn výsledků komplexního průzkumu ekotoxikologických vlastností znečištění vodního prostředí, které byly získány v rámci řešení projektu VaV „Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodního povodí řeky Odry“ a předchozích výzkumných úkolů (Projekt Odry I až III) – všech financovaných Ministerstvem životního prostředí. Získaná data dokumentují nepříznivé vlivy velkých průmyslových podniků a sídelních celků situovaných ve studovaném povodí na biologickou jakost vodního prostředí. Projevují se zejména ve zvýšené genotoxicitě

Tabulka 7. Bilance látkových odtoků prioritních látek ze zdrojů znečištění do vodních toků v české části MOPO evidovaných v rámci Integrovaného registru znečišťování životního prostředí v roce 2009

| Název látky | Dílčí povodí | | | | Celkem | |
|---------------------------------------|------------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|
| | Horní Odra | | Lužická Nisa a ostatní přítoky Odry | | | |
| | Počet evidovaných provozoven | Látkový odtok [kg/rok] | Počet evidovaných provozoven | Látkový odtok [kg/rok] | Počet evidovaných provozoven | Látkový odtok [kg/rok] |
| kadmium a jeho sloučeniny | 3 | 36,311 | 1 | 104,256 | 4 | 140,567 |
| olovo a jeho sloučeniny | 3 | 3 015,753 | 0 | 0 | 3 | 3 015,753 |
| rtuť a její sloučeniny | 5 | 19,162 | 2 | 14 | 7 | 33,162 |
| nikl a jeho sloučeniny | 7 | 6 027,105 | 0 | 0 | 7 | 6 027,105 |
| polycyklické aromatické uhlovodíky *) | 1 | 11,351 | 0 | 0 | 1 | 11,351 |
| fluoranthen | 2 | 1,344 | 0 | 0 | 2 | 1,344 |
| dichlormethan | 1 | 12 | 0 | 0 | 1 | 12 |
| benzen | 1 | 480 | 0 | 0 | 1 | 480 |

*) zahrnují benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, benzo(g,h,i)perylene a indeno(1,2,3-c,d)pyren

- [8] Nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 166/2006 ze dne 18. ledna 2006, kterým se zřizuje evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek a kterým se mění směrnice Rady 91/689/EHS a 96/61/ES.
- [9] Zákon č. 25/2008 Sb., o integrovaném registru znečišťování a integrovaném systému plnění ohlašovacích povinností v oblasti životního prostředí a o změně některých zákonů.
- [10] Nařízení vlády č. 145/2008 Sb., kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí.

Ing. Martin Durčák, Ing. Alena Kristová
VÚV TGM, v.v.i., pobočka Ostrava
Martin_Durcak@vuv.cz, Alena_Kristova@vuv.cz
Příspěvek prošel lektorským řízením.

Occurrence of selected priority substances in wastewaters released from point sources of pollution in the Odra River basin (Durčák, M., Kristová, A.)

Keywords

priority substances – environmental quality standards – point sources of pollution – international Odra River basin district

The article describes the results of screening of selected priority substances in wastewaters released by selected industrial and municipal sources of pollution and identification of impacts of these sources on the concentrations of the monitored priority substances in surface waters and in sediments in the sections of receiving streams directly influenced by the releases. The second part of this article includes the actual review of the registered priority substances emissions into surface waters of the Czech part of the international Odra River basin district, prepared on the basis of data present in the Register of Industrial Sources of Pollution – the part of Hazardous Substances, and in the Integrated Register of Environmental Pollution.

znečištění povrchových vod a říčních sedimentů. Těmto nálezům odpovídají výsledky analýz a šetření prováděných v rámci řešení ostatních dílčích úkolů projektu. Detekovaly zvýšenou úroveň znečišťování polycyklickými aromatickými uhlovodíky a některými těžkými kovy (což jsou látky s genotoxickým potenciálem). Zároveň byly prokázány významné dopady na stav společenstev ryb. Kontinuálním biologickým monitoringem bylo také zjištěno, že nepříznivá situace způsobená „každodenní“ kontaminací je ještě zhoršována ilegálním vypouštěním znečištění.

Úvod

S výjimkou pramenné oblasti protéká řeka Odra hustě obydlenými oblastmi s vysokou úrovní průmyslové činnosti. Antropogenní činnost je většinou spojena s nežádoucím znečišťováním všech složek prostředí, tedy i vod. Látky obsažené ve znečištění jsou mnohdy toxické. K znečišťování dochází dlouhodobě – emisemi z výrobní či zemědělské činnosti, plošným či difúzním znečištěním nebo atmosférickou depozicí – ale také náhodně, havarijními úniky znečištění.

Oproti haváriím, kdy bývají koncentrace toxických látek značně vysoké a jejich devastující účinek je rychlý a projevuje se akutní toxicitou, jsou koncentrace toxických látek v emisním znečištění nízké, vyskytují se v něm však dlouhodobě. Z těchto důvodů emisní znečišťování zvyšuje

riziko chronických účinků projevujících se negativně na kondici organismů v ovlivněných ekosystémech. Protože toto působení probíhá dlouhodobě skrytě, existuje reálné nebezpečí, že při podcenění rizika chronického účinku může dojít k nevratným škodám na ekosystémech.

Znečištění se také může zachycovat v jemné frakci říčních sedimentů. Zde jsou polutanty relativně silně vázány. Ke zpětnému uvolňování však přesto může docházet, a to jak působením fyzikálně chemických vlastností prostředí, tak biologickými pochody. Protože v sedimentech může docházet ke značné akumulaci znečištění, představují významný rizikový faktor z hlediska ohrožení vodních organismů.

Dílčí úkol „Vliv antropogenní činnosti na ekotoxikologické vlastnosti znečištění povrchových vod a říčních sedimentů“ projektu VaV „Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodního povodí řeky Odry“, financovaného Ministerstvem životního prostředí, byl zaměřen na průzkum dopadů antropogenních tlaků spojených s produkcí toxického znečištění na kvalitu vod a změny habitatu vodních ekosystémů. Průzkum cíleně navazoval na činnosti a výsledky řešení obdobné problematiky, získané v předchozích výzkumných úkolech (Projekty Odry I až III), které byly rovněž financovány Ministerstvem životního prostředí. Cílem totiž bylo získat komplexnější pohled na problematiku ekotoxikologických vlastností vodního prostředí v povodí, než by to bylo možné izolovaným průzkumem založeným pouze na výsledcích relativně krátkodobého projektu. Proto i předkládaná zpráva prezentuje také výsledky za delší období sledování, než byla doba řešení projektu.

Metody řešení

Pro průzkum biologické jakosti vodního prostředí byly zvoleny speciální ekotoxikologické metody, umožňující identifikaci dopadů antropogenních tlaků spojených s dlouhodobým („každodenním“) znečišťováním a také s havarijními úniky znečištění.

„Každodenní“ znečištění

Reálný odhad rizika negativních biologických účinků znečištění vodního prostředí nelze provést pouze z výsledků chemických rozborů a znalostí ekotoxikologických charakteristik detekovaných látek. Běžný chemický rozbor nemůže zachytit celou škálu přítomných polutantů, včetně možných produktů jejich vzájemných reakcí. Navíc konečný účinek závisí na biologické dostupnosti kontaminantů a je modifikován jejich společným výskytem v prostředí (Christensen, 1984; Hermens et al., 1985; Crossland, 1992; Brack et al., 2007). Řada autorů konstatovala, že nejreálnější odpověď na otázku týkající se rizika negativních biologických účinků znečištění lze získat z výsledku průzkumu reakce vodních organismů na jakost vodního prostředí (Hamer a Soulsby, 1980).

Existují dva hlavní přístupy k získání informací o reakci organismu na jakost vodního prostředí. První je přesnější a spočívá v průzkumu ekologického stavu (stavu společenstev ekosystému) sledovaného vodního prostředí (např. Cairns Jr. a McCormick, 1991; 1992). Tento postup je však značně časově náročný, což je nevhodné, když je nutno prozkoumat větší oblast povodí. Pro tyto případy je pro svou relativní rychlost vhodnější druhý přístup. Ten používá k vyhodnocení možných biologických účinků výsledků specializovaných toxikologických analýz (Kurilenko a Zaitseva, 2005; Palma et al., 2010).

Povrchové vody

Jak již bylo řečeno v úvodu, každodenní znečišťování vede ke kontaminaci polutanty, které se sice ve vodním prostředí vyskytují v relativně nízkých koncentracích, avšak dlouhodobě. Tyto podmínky vytvářejí riziko negativních chronických účinků na vodní organismy, což se může projevit chronickou toxicitou a/nebo genotoxicitou (Cardozo et al., 2006; Mitteregger Jr. et al., 2006).

Pro hodnocení rizika možných chronických účinků znečištění povrchových vod v povodí řeky Odry byly prováděny opakované bodové odběry vzorků vod. Tyto vzorky byly zpracovány a analyzovány podle TNV 75 7769. Pro vyhodnocení rizika chronické toxicity celkového znečištění povrchových vod se odděleně stanoví riziko toxicity anorganické a organické části znečištění.

Pro určení stupně rizika toxicity anorganického znečištění se v jedné části vzorku povrchové vody provede stanovení obsahu kovů. Podle výsledků analýz jsou přiřazeny stupně rizika pro jednotlivé kovy (tabulka 1) a následně riziko toxicity anorganického znečištění, které je dáno nejhorší hodnotou pro kterýkoliv analyzovaný kov.

Ve druhé části vzorku bylo provedeno zahuštění organických látek ze vzorku povrchové vody za pomoci polystyrenových adsorbentů (obr. 1). Z adsorbentů bylo zachycené znečištění vymoito pomocí acetonu ve skleněných kolonách. Po odpaření acetonu pomocí vyublání inertním plynem bylo znečištění převedeno do malého objemu vody. Tím jsme získali 1 000x zahuštěnou směs organických polutantů, která byla podrobena zkoušce akutní toxicity s luminiscenčními bakteriemi podle ČSN EN ISO 11348. Pro určení pozitivního účinku sloužila koncentrace 30 min EC 20, což je koncentrace extraktu vyvolávající při 30minutové expozici 20% inhibici svítivosti luminiscenčních bakterií. Podle úrovně zahuštění, která daný účinek vyvolala, se zkoumanému vzorku přiřadí stupeň rizika toxicity organického znečištění (tabulka 2).

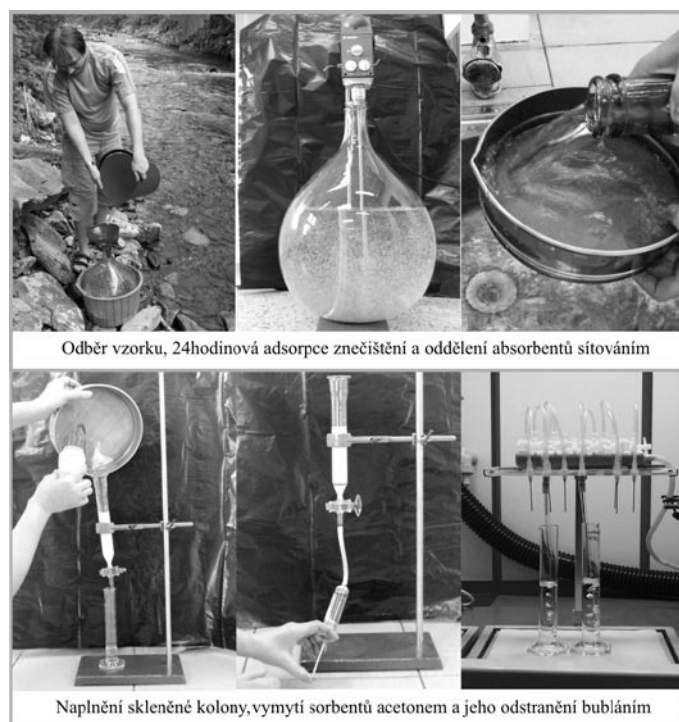
Tabulka 1. Hraniční koncentrace pro stanovení rizika toxicity anorganické části znečištění

| Kov | I | II | III | IV | V |
|------------------|--------------------|-------|-------|--------|--------|
| | koncentrace v µg/l | | | | |
| Hg | < 0,1 | < 0,2 | < 0,5 | < 1,0 | > 1,0 |
| Cd | < 3,0 | < 5,0 | < 10 | < 20 | > 20 |
| Pb | < 10 | < 20 | < 50 | < 100 | > 100 |
| As | < 10 | < 20 | < 50 | < 100 | > 100 |
| Cu | < 2,0 | < 5,0 | < 10 | < 15 | > 15 |
| Cr | < 20,0 | < 100 | < 200 | < 500 | > 500 |
| Cr ^{VI} | PMD *) | < 10 | < 20 | < 50 | > 50 |
| Co | < 10 | < 20 | < 50 | < 100 | > 100 |
| Ni | < 15 | < 20 | < 100 | < 200 | > 200 |
| Zn | < 3,0 | < 20 | < 100 | < 500 | > 500 |
| V | < 10 | < 20 | < 50 | < 100 | > 100 |
| Ag | PMD *) | < 1,0 | < 5,0 | < 20 | > 20 |
| Be | < 1,0 | < 10 | < 100 | < 500 | > 500 |
| Se | < 50 | < 100 | < 500 | < 1000 | > 1000 |
| Ba | < 10 | < 50 | < 100 | < 1000 | > 1000 |

* pod mezí detekce

Tabulka 2. Stupně rizika chronických účinků organické části znečištění povrchových vod

| Stupeň zahuštění | Stupeň rizika |
|------------------|---------------------------------|
| 1 000 až > 500 | I. zanedbatelné riziko |
| 500 až > 125 | II. mírné riziko |
| 125 až > 31,25 | III. maximálně přípustné riziko |
| 31,25 až > 1 | IV. zvýšené riziko |
| 1 a < 1 | V. vážné riziko |



Obr. 1. Příprava zahuštěného organického znečištění povrchových vod

Stupeň rizika chronické toxicity celkového znečištění je určen jako nejnepríznivější hodnota ze zjištěného stupně rizika toxicity jak anorganického, tak organického znečištění.

Pro stanovení genotoxicity znečištění vod se používá koncentrát organického znečištění, připravený postupem podle TNV 75 7769. U tohoto koncentrátu se stanoví genotoxicita Amesovým fluktuacním testem (obr. 2). Pro detekci sloučenin s promutagení aktivitou je test doplněn metabolickou aktivací *in vitro*, která je založena na využití systému mikrosomálních monooxygenáz, které hrají hlavní roli při metabolické přeměně xenobiotik v organismu. Pro potřeby testování je připravován extrakt postmitochondriální frakce (homogenát z jater s vysokým obsahem monooxygenáz) označovaný S9 frakce. Tato frakce se přidává k části zkoumaného vzorku, u kterého vyvolává chemickou přeměnu znečišťujících látek, která je analogická s metabolickým procesem v živém organismu. Vzniklé metabolity jsou poté detekovány zkouškou genotoxicity. Výsledek stanovení se pak využije k určení stupně rizika genotoxického působení znečištění povrchových vod (tabulka 2).

Komplexní hodnocení rizika chronických účinků znečištění pro daný vzorek povrchové vody je dáno výsledky stanovení rizika chronické toxicity a genotoxicity. Oba tyto ukazatele představují kvalitativně zcela odlišné a na sobě nezávislé projevy negativních účinků znečištění. Mezi oběma sledovanými typy účinků není žádná přímá vazba. Zatímco toxicita ovlivňuje fyziologické procesy a silný účinek může vést ke smrti z důvodu selhání základních životních funkcí, genotoxicita ovlivňuje genetickou informaci a může se manifestovat mutagenitou či karcinogenitou. Proto jsou oba tyto ukazatele hodnoceny paralelně.

Zjištěným úrovním rizika odpovídají priority opatření, která slouží k ochraně dobrého biologického stavu vod či k nápravě nežádoucího stavu (tabulka 3).

Ekotoxicita znečištění říčních sedimentů

Extrakty znečištění pro hodnocení toxicity a genotoxicity byly připraveny z jemné frakce (63 µm a menší), získané síťováním vysušených sedimentů a vyloužením do 8% methanolového roztoku. Tyto výluhy byly podrobeny zkouškám akutní toxicity s luminescenčními bakteriemi, provedenými podle ČSN EN ISO 11348. Pro určení pozitivního účinku opět sloužila koncentrace 30 min EC 20. V případě stanovení genotoxicity Amesovým fluktuálním testem na mikrotitračních destičkách se jednalo o pozitivní výsledek podle zásad vyhodnocení dané zkoušky (Kajtová a Soldán, 1998). Získané výsledky byly použity k vyhodnocení čtyř možných úrovní negativních účinků znečištění sedimentů (tabulka 4).

Havarijní znečištění

K menším či významnějším havarijním únikům znečištění, které obsahuje toxické látky, dochází stále relativně často. Vysoce negativním následkem havarijních úniků je poškození či úhyn organismů zasažených ekosystémů (Soldán et al., 2001). Problematice havarijních úniků znečištění do vod se věnuje na evropské úrovni směrnice Seveso II (Council Directive 96/82/EC) a její novelizace z roku 2003 (Directive 2003/105/EC). Z těchto dokumentů vycházejí národní legislativní předpisy členských zemí EU. V České republice je to hlavně zákon č. 59/2006 Sb. a vyhláška č. 450/2005 Sb. Všechny tyto dokumenty se však věnují případům, kdy viník havárie způsobenou havárií sám odhalí a nahlásí. Velice frekventované jsou však případy, kdy viník havárie neohlásí, buď z důvodu, že ji sám nezaznamenal, nebo že se nechce přihlásit k zodpovědnosti za její následky cíleně. V těchto případech dochází ke značnému časovému zpoždění v detekci, které může mít fatální následky pro organismy zasažených ekosystémů. K minimalizaci negativních následků havárií, stanovení příčin, zjištění původce a včasné informaci dotčených subjektů je klíčová dostatečně rychlá a přesná detekce náhlého snížení biologické jakosti vody.

Nejrychleji lze havarijní situace odhalit kontinuálním monitoringem jakosti vody. V současnosti nejen v povodí Odry, ale v celé České republice rutinně prováděný monitoring nespĺňuje podmínky potřebné pro dobře fungující systém včasného varování. Nedostatečná je hustota sítě monitorovacích stanic (v povodí Odry pouze jedna) a také výběr kontinuálně sledovaných parametrů, uvedených níže:

- pH – havarijní úniky látek o extrémní hodnotě pH. Musíme si však uvědomit, že k výrazným změnám pH vodního prostředí dochází i z přirozených příčin (například v letních měsících při vysoké fotosyntetické aktivitě autotrofních organismů v ekosystému – běžně pH 9 i více), a proto je velice problematické nastavit poplachové meze.
- O₂ – havarijní úniky látek rychle se rozkládajících za zvýšené spotřeby kyslíku, jako jsou redukční činidla – například dusitany, nedočistěné komunální odpadní vody apod. K významným změnám koncentrace



Obř. 2. Amesův fluktuální test na mikrotitračních destičkách

Tabulka 3. Priority opatření v závislosti na stupni rizika toxicity či genotoxicity znečištění povrchových vod

| Stupeň rizika toxicity / genotoxicity | Priorita opatření |
|---------------------------------------|---|
| I. zanedbatelné riziko | není potřeba stanovit opatření |
| II. mírné riziko | zvýšená opatřnost vzhledem k dalšímu nárůstu znečištění |
| III. maximálně přípustné riziko | zvýšená opatřnost vzhledem k dalšímu nárůstu znečištění |
| IV. zvýšené riziko | znečištění má chronické účinky, nutný plán dlouhodobých opatření ke snížení úrovně znečišťování |
| V. vážné riziko | znečištění má akutní účinky, potřeba okamžité akce |

Tabulka 4. Hodnocení ekotoxicity znečištění sedimentů

| Interval koncentrací vyvolávajících pozitivní účinek [ml/l] | Úroveň toxicity/genotoxicity |
|---|------------------------------|
| > 500 | zanedbatelná |
| > 300 až < 500 | nízká |
| > 150 až < 300 | střední |
| 0 až < 150 | silná |

kyslíku dochází opět také z přirozených příčin (vysoce eutrofizované vody), což znesnadňuje specifikaci poplachových mezí.

- vodivost – měření zachycuje změnu celkového obsahu solí, citlivější je reakce na menší ionty (jednomocné) s větší pohyblivostí. Nejvyšší odezva je na ionty H⁺ a OH⁻. Pro tyto případy platí totéž jako u měření pH, včetně komplikací s nastavením poplachových mezí.
- teplota – zachytí případný unik horkých vod, vzhledem k velké tepelné kapacitě toku však pouze v blízkosti měřicí stanice.
- UV absorbance – absorbanci při vlnové délce 254 nm vykazuje množství organických látek, hlavně pokud obsahují jedno či více aromatických jader. Tyto látky jsou však ve vodě omezeně rozpustné a běžná úroveň absorbance povrchových vod je poměrně vysoká.

Aby byly položeny základy k nápravě této nevyhovující situace, byl v rámci řešení tohoto dílčího úkolu provozován kontinuální monitoring změn biologické jakosti vod za využití přístroje Daphnia Toximeter. Toto zařízení využívá jako monitorovací organismus perloočky *Daphnia magna*. Na snížení jakosti vod organismy reagují změnou chování, popř. úhynem, což jsou parametry, které jsou registrovány kamerou a poté softwarově vyhodnocovány. Přístroj je umístěn na monitorovací stanici podniku Povodí Odry v Bohumíně (obr. 3). Jde o hraniční profil, kde již řeka Odra vykazuje vyšší stupeň znečištění.

Výsledky

Znovu upozorňujeme, že v této části prezentujeme, s ohledem na komplexnost hodnocení, výsledky za delší časové období, než byla doba řešení projektu Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodního povodí řeky Odry.

„Každodenní“ znečištění

Povrchové vody

Protože průzkum navazoval na práce prováděné v předchozích projektech, uvádíme v tabulce 5 souborné výsledky získané u vybraných významných profilů za posledních 15 let.

Z těchto výsledků vyplývá, že hlavní riziko chronických účinků znečištění povrchových vod je spojeno s jeho genotoxicitou. Zvýšené hodnoty tohoto rizika byly detekovány ve čtyřech lokalitách v severomoravské části povodí (Dvořiřsko na řece Opavě, ve Svinově na řece Odře, ve Slezské Ostravě na řece Lučíně a ve Vratimově na řece Ostravici) a také na Lužické Nise pod Libercem v severočeské části povodí. Všechny profily jsou situovány v blízkosti velkých sídelních center s vysokým stupněm industrializace.



Obř. 3. Daphnia Toximeter na monitorovací stanici Povodí Odry, a.s., v Bohumíně

Tabulka 5. Průměrné stupně rizika chronických účinků znečištění povrchových vod

| Tok | Profil | Typ znečištění* | Č. na mapě** | Riziko chron. tox. | Riziko genotox. |
|--------------|------------------------|-----------------|--------------|--------------------|-----------------|
| Odra | Bohumín | | 1 | III | III |
| Ostravice | Muglínov | ZO | 2 | III | III |
| Lučina | Slezská Ostrava | ZO | 3 | III | IV |
| Opava | Děhylov | DZ | 4 | II | III |
| Odra | Svinov | KZ | 5 | II | IV |
| Ostravice | Vratimov | ZO | 6 | II | IV |
| Olše | pod Českým Těšínem | ZO | 7 | III | III |
| Ostravice | Šance | RE | 8 | I | I |
| Lubina | Košatka | MU | 9 | II | II |
| Opava | Dvořísko | FP | 10 | II | IV |
| Bílovka | pod Vel. Albrechticemi | PU | 11 | II | III |
| Odra | Pustějov | KZ | 12 | II | III |
| Jičínka | Kunín | PP | 13 | II | II |
| Odra | Pod Jičínkou | | 14 | II | II |
| Odra | Jakubčovice | VP | 15 | II | III |
| Morávka | ústí | | 16 | II | III |
| Moravice | nad Slezskou Hartou | RE | 17 | II | I |
| Černá Opava | nad Vrbnem p. P. | RE | 18 | I | I |
| Bělá | Mikulovice | DZ | 19 | II | II |
| Lužická Nisa | Jindřichov | RE | 20 | I | I |
| Lužická Nisa | Stráž pod Nisou | KZ | 21 | II | IV |
| Lužická Nisa | Pod Chrastavou | KZ | 22 | III | III |
| Lužická Nisa | Hrádek nad Nisou | ZO | 23 | II | III |

* DZ – difúzní znečištění, KZ – komunální znečištění, PU – povrchová úprava kovů, FP – farmaceutický průmysl, PP – potravinářský průmysl, RE – referenční profil, VP – vojenský prostor, ZO – výroba železa a oceli
** viz obr. 4

Ekotoxicita znečištění říčních sedimentů

Také u říčních sedimentů uvádíme v tabulce 6 výsledky za delší časové období (2003 až 2010) s využitím dat získaných při řešení předchozích projektů. Hodnocení se týká dvou významných oblastí v povodí řeky Odry. První je dílčí povodí v oblasti nádrží Slezská Harta a Kružberk (Černý potok a Moravice). Druhou je povodí Lužické Nisy.

Z výsledků uvedených v tabulce vyplývá, že pouze říční sediment pod Libercem vykazuje negativní vlivy znečištění. Zvláště vysoké hodnoty genotoxicity jsou alarmující.

Kontinuální sledování havarijního znečištění vod

Kontinuálním monitoringem havarijního znečištění vod byla zaznamenána řada případů významného zhoršení biologické jakosti povrchových vod. K těm docházelo v pracovních dnech zhruba mezi osmnáctou a šestou hodinou ránní a kdykoliv v průběhu dne ve dnech pracovního volna či klidu. Přesné příčiny těchto nežádoucích stavů nebyly odhaleny, avšak s ohledem na období výskytu lze předpokládat, že se jednalo o případy cíleného vypouštění znečištění v období, kdy znečišťovatelé předpokládali malé riziko jejich odhalení.

Závěry

Ekotoxikologický průzkum dokumentoval nepříznivé vlivy velkých průmyslových podniků a sídelních celků na biologickou jakost vodního prostředí, která se projevuje zejména v genotoxicitě znečištění povrchových vod. Těmto nálezkům odpovídají výsledky analýz a šetření prováděných v rámci řešení ostatních dílčích úkolů projektu – detekovaly zvýšenou úroveň znečišťování polycyklickými aromatickými uhlovodíky a některými těžkými kovy (což jsou vše látky s genotoxickým potenciálem). Zároveň byly prokázány významné dopady na stav společenstev ryb.

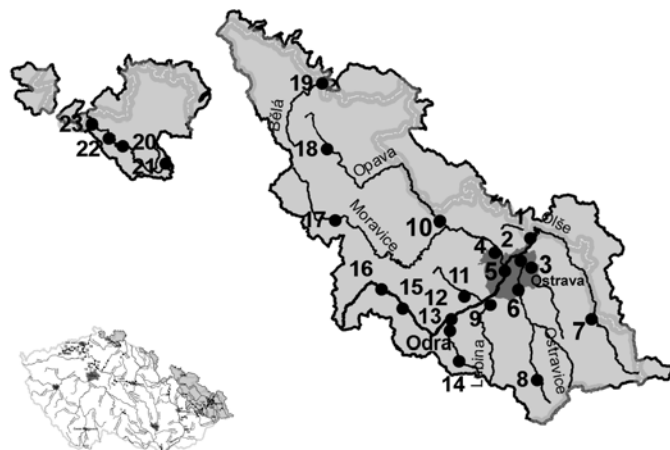
Jako zásobárna těchto kontaminantů zřejmě slouží znečištěné sedimenty, z nichž se tyto látky uvolňují do vodního sloupce. Předpoklad podporují jednak výsledky analýz, které indikovaly vyšší koncentrace polutantů v sedimentech a také zlepšování ekotoxikologických parametrů vodního prostředí po obdobích zvýšených průtoků a povodňových stavů, kdy dochází k masivnímu odnosu říčních sedimentů z kontaminovaných oblastí.

Na provozování monitorovacího zařízení pro detekci havarijního znečištění vod (Daphnia Toximeter) se již negativně začíná projevovat relativně dlouhá doba v zásadě nepřetržitého provozu. Celkový generální servis přístroje se jeví jako stále nutnější. I přes tyto problémy však měření probíhalo úspěšně. Kontinuální monitoring opakovaně zachytil případy nežádoucího chování znečišťovatelů (ilegální vypouštění znečištění). Současná situace se nezlepší, pokud bude přetrvávat aktuální stav v oblasti kontinuálního monitoringu jakosti vod, a to nejen u nás, ale v celém mezinárodním povodí řeky Odry. Podrobným šetřením bylo totiž zjištěno, že na současný stav působí absolutně nedostatečná hustota sítě stanic kontinuálního monitoringu (Česká republika – 1, Polská republika – 2, Spolková repub-

Tabulka 6. Průměrné výsledky hodnocení negativních účinků znečištění říčních sedimentů

| Tok | Profil | Toxicita | Genotoxicita |
|--------------|--------------------------|--------------|--------------|
| Černý potok | nad Slezskou Hartou | zanedbatelná | zanedbatelná |
| Moravice | nad Břidličnou | zanedbatelná | zanedbatelná |
| | pod Břidličnou | nízká | nízká |
| | nad nádrží Slezská Harta | nízká | zanedbatelná |
| | nad nádrží Kružberk | nízká | zanedbatelná |
| Lužická Nisa | Jindřichov | zanedbatelná | zanedbatelná |
| | Proseč nad Nisou | zanedbatelná | zanedbatelná |
| | nad ČOV* Liberec | nízká | nízká |
| | nad Černou Nisou | střední | vysoká |
| | Stráž nad Nisou | zanedbatelná | vysoká |
| | pod Chrastavou | zanedbatelná | střední |

* čistírna odpadních vod



Obr. 4. Vybrané profily průzkumu chronických účinků znečištění povrchových vod

lika Německo – 3) a nevhodný výběr rutinně kontinuálně monitorovaných parametrů (Soldán, 2010). Dostatečně citlivý biologický monitoring je provozován jen na jednom profilu pouze v České republice. Důsledkem tohoto stavu je nejen nefunkčnost systému včasného varování (early warning), ale také nulová preventivní funkce kontinuálního monitoringu jakosti vod při ochraně povrchových vod před znečišťováním (žádné obavy znečišťovatelů z odhalení v období nízkého „rizika“ kontrol jakosti vod).

Literatura

- Brack, W., Klamer, H.J., López de Alda, M., and Barceló, D. (2007) Effect-directed analysis of key toxicants in European river basins – a review. *Environ Sci Pollut Res Int*, 4 (1), p. 30–38.
- Christensen, E.R. (1984) Aquatic ecotoxicology. *Schweiz Z Hydrol* 46 (1), p. 100–108.
- Crossland, N.O. (1992) Hazard assessment in freshwater ecosystems. *Toxicol. Lett.*, 64–65, p. 511–517.
- Hamer, A.D. and Soulsby, P.G. (1980) An approach to chemical and biological river monitoring systems. *Water Pollut Control*, 79 (1), p. 56–69.
- Cairns Jr., J. and McCormick, P.V. (1991) The use of community- and ecosystem-level end points in environmental hazard assessment: a scientific and regulatory evaluation. *Environ Audit*, 2 (4), p. 239–248.
- Cairns Jr., J. and McCormick, P.V. (1992) Developing an ecosystem-based capability for ecological risk assessment. *Environ. Prof.*, 14, p. 186–196.
- Cardozo, T.R., Rosa, D.P., Feiden, I.R., Vaz Rocha, J.A., de Oliveira, N.C., de Silva Pereira, T., Pastoriza, T.F., da Motta Marquez, D., de Lemos, C.T., Terra, N.R., and Vargas, V.M. (2006) Genotoxicity and Toxicity assessment in urban hydrographic basins. *Mutat. Res.*, 603, p. 83–96.
- Council Directive 96/82/EC of 9 December 1996 on the control of major-accident hazards involving dangerous substances.
- ČSN EN ISO 11348 Jakost vod – Stanovení inhibičního účinku vzorků vod na světelnou emisi *Vibrio fischeri* (Zkouška na luminiscenčních bakteriích).
- Directive 2003/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2003 amending Council Directive 96/82/EC of 9 December 1996 on the control of major-accident hazards involving dangerous substances.
- Kajtová, H. a Soldán, P. (1999) Sledování genotoxických účinků znečištění povrchových vod. *Zprávy pro hydroanalytické laboratoře*, 26, s. 43–45.
- Kurilenko, V.V. and Zaitseva, O.V. (2005) Express Assessment of Water Toxicity Based on Bioassaying: Case Study of Surface-Water Bodies in St. Petersburg. *Water Resources*, 32 (4), p. 384–392.
- Mitteregger Jr., H., da Silva, J., Arenzon, A., Saraiva Portela, C., Fernandes de Sá Ferreira,

- IC., and Pêgas Henriques, JA. (2006) Evaluation of genotoxicity and toxicity of water and sediment samples from a Brazilian stream influenced by tannery industries. *Chemosphere*, 67 (6), p. 1211–1217.
- Palma, P., Alvarenga, P., Palma, V., Matos, C., Fernandes, RM., Soares, A., and Barbosa, IR. (2010) Evaluation of surface water quality using an ecotoxicological approach: a case study of the Alqueva Reservoir (Portugal). *Environ Sci Poll Res Int*, 17 (3), p. 703–716.
- Soldán, P., Pavonič, M., Bouček, J., and Kokeš, J. (2001) Baia Mare Accident – Brief Ecotoxicological Report of Czech Experts. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 49, p. 255–261.
- Soldán, P. (2010) Possible way to substantial improvement of early warning system in the International Odra (Oder) River Basin. *Environmental Monitoring and Assessment*, DOI: 10.1007/s10661-010-1694-y.
- TNV 75 7769 Jakost vod – Metoda stanovení chronických účinků znečištěných povrchových vod.
- Vyháška č. 450/2005 Sb. ze dne 4. listopadu 2005, o náležitostech nakládání se závadnými látkami a náležitostech havarijního plánu, způsobu a rozsahu hlášení havárií, jejich zneškodňování a odstraňování jejich škodlivých následků.
- Zákon č. 59 ze dne 2. února 2006, o prevenci závažných havárií způsobených vybranými nebezpečnými chemickými látkami nebo chemickými přípravky a o změně zákona č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a zákona č. 320/2002 Sb., o změně a zrušení některých zákonů v souvislosti s ukončením činnosti okresních úřadů, ve znění pozdějších předpisů (zákon o prevenci závažných havárií).

RNDr. Přemysl Soldán, Ph.D., Mgr. Jana Badurová
VÚV TGM, v.v.i., Ostrava

tel.: +420 595 134 813, e-mail: premysl_soldan@vuv.cz,
jana_badurova@vuv.cz
Příspěvek prošel lektorským řízením.

VÝSKYT POLYAROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ A TĚŽKÝCH KOVŮ V ŘIČNÍCH SEDIMENTECH V ČESKÉ ČÁSTI MEZINÁRODNÍ OBLASTI POVODÍ ŘEKY ODRY

Petr Tušil, Jarmila Halířová

Klíčová slova

relevantní znečišťující látky – prioritní látky – normy environmentální kvality – mezinárodní oblast povodí řeky Odry – říční sedimenty – chemický stav – monitorovací místa – vývojové trendy

Souhrn

V článku jsou popsány výsledky hodnocení koncentrací relevantních znečišťujících látek v říčních sedimentech ve vybraných profilech české části mezinárodní oblasti povodí řeky Odry (dále jen MOPO). Hodnocením obdobím je 2003–2009. Při zpracování jsme se zaměřili na vyhodnocení koncentrací vybraných znečišťujících látek – polyaromatických uhlovodíků a těžkých kovů, které jsou součástí společného seznamu relevantních znečišťujících látek, dohodnutého na úrovni Mezinárodní komise pro ochranu řeky Odry před znečištěním (dále jen MKOOpZ). Zároveň se jedná o látky, které jsou zahrnuty i v seznamu prioritních látek podle směrnice 2008/105/ES o normách environmentální kvality (dále jen NEK) v oblasti vodní politiky [1, 2]. Koncentrace znečišťujících látek byly porovnány s navrhovanými NEK pro hodnocení chemického stavu útvarů povrchových vod pro matrici sediment, které jsou uvedeny v nařízení vlády č. 23/2011 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., ve znění pozdějších předpisů (dále jen nařízení vlády) [3]. Ze zjištěných výsledků hodnocení je patrné, že nejvíce problematickými parametry z pohledu dodržování navrhovaných NEK jsou pro říční sedimenty polycyklické aromatické uhlovodíky – ukazatel suma PAU (součet průměrných ročních koncentrací parametrů benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[a]pyren, benzo[ghi]perylene a indeno[1,2,3-c,d]pyren), fluoranthen, anthracen a těžké kovy – nikl, olovo, rtuť a kadmium. Článek se tedy bude týkat hodnocení vývoje trendů průměrných ročních koncentrací právě těchto zmíněných znečišťujících látek v říčních sedimentech v období 2003–2009 ve vybraných hraničních profilech české části MOPO. Datové sady pro vyhodnocení byly poskytnuty Českým hydrometeorologickým ústavem. Článek představuje jednu z prvních aplikací způsobů a postupů hodnocení znečišťujících látek z pohledu požadavků nových legislativních předpisů, které nabyly účinnosti na počátku letošního roku.

Poděkování

Publikované výsledky byly získány v rámci řešení projektu VaV „Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodní povodí řeky Odry“ financovaného Ministerstvem životního prostředí.

Assessment of ecotoxicological characteristics of aquatic environment in the Odra River Basin (Soldán, P.; Badurová, J.)

Key words

complex assessment of risk – chronic toxicity – genotoxicity – continuous monitoring – accidental pollution

Article presents results of complex survey of ecotoxicological characteristics of aquatic environment, which were collected in the framework of the research project “Identification of anthropogenic pressures at the Czech part of the International Odra River Basin” and previous research studies (Odra Project I to III), all financed by the Ministry of Environment of the Czech Republic. Acquired data document adverse impact of big industrial enterprises and living centres situated on the territory of studied river basin on biological quality of aquatic environment. This impact is manifested especially by increased genotoxicity of surface water and sediment pollution. These findings are in agreement with the results of other subprojects. These results indicated increased values of PAH and heavy metals pollution, which are the substances with high genotoxic potential. At the same time a significant impact on condition of fish communities was detected. In addition, continuous monitoring detected that unfavourable situation which is a result of “everyday” is worsened by contamination caused by illegal drainage of pollution.

Úvod

Činnost MKOOpZ je prováděna na základě Dohody o Mezinárodní komisi pro ochranu Odry před znečištěním, kde smluvními stranami jsou vlády České republiky, Polské republiky a Spolkové republiky Německo. Zapojením do aktivit MKOOpZ se tak Česká republika podílí na snižování znečištění nejen řeky Odry, ale i Baltského moře [4].

Tematicky je tento článek zaměřen na publikování některých výsledků zjištěných v rámci výzkumného úkolu, který byl součástí projektu VaV SP2e7 „Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodní oblasti povodí řeky Odry“. Tento výzkumný úkol byl řešen v období 2008–2010 a navazoval na práce, které byly již ve VÚV TGM, v. v. i., provedeny a měly nebo mají vztah k oblasti povodí řeky Odry, např. k již ukončeným projektům VaV Odra I–III a dále k aktivitám souvisejícím s odbornou podporou účasti ČR v pracovních skupinách MKOOpZ a činnostmi v rámci spolupráce na hraničních vodách s Polskou republikou.

Použitá data a způsob měření

Řešení úkolu bylo úzce zaměřeno na využití získaných výstupů a výsledků z projektu pro činnost v rámci české účasti na aktivitách MKOOpZ v návaznosti na hlavní národní aktivity na úseku ochrany vod v povodí Odry.

V roce 2010 bylo předmětem řešení úkolu zpracování datových sad o koncentracích relevantních znečišťujících látek v říčních sedimentech ve vybraných hraničních profilech. Data byla shromážděna a zpracována za období 2003–2009, zdrojové těchto dat byly monitorovací programy pevných matic ČHMÚ. Zjištěné hodnoty koncentrací znečišťujících látek jsou porovnány s NEK uvedenými v nařízení vlády [3].

Výběr relevantních znečišťujících látek pro MOPO

Seznam relevantních znečišťujících látek relevantních pro MOPO (tabulka 1) byl schválen na úrovni vedoucích jednotlivých delegací v rámci MKOOpZ

Tabulka 1. Přehled společných relevantních znečišťujících látek společných pro MOPO

| Název znečišťující látky |
|--|
| kadmium a jeho sloučeniny * |
| olovo a jeho sloučeniny * |
| rtuť a její sloučeniny * |
| nikl a jeho sloučeniny * |
| polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)*: |
| • benzo(a)pyren * |
| • benzo(b)fluoranthen * |
| • benzo(k)fluoranthen * |
| • benzo(g,h,i)perylene * |
| • indeno(1,2,3-cd)pyren * |
| anthracen** |
| fluoranthen** |
| Simazin |
| trichlormethan (CHCl ₃) |
| 1,1,2-trichlorethen (TRI) |
| tetrachlorethen (PER) |
| di(2-etylohexyl)ftalát (DEHP) |
| arzen |
| chrom |
| zinek |
| měď |

* látky relevantní pro povrchové vody i říční sedimenty

** látky relevantní pouze pro říční sedimenty – bez označení látky relevantní pouze pro povrchové vody

v červnu 2008. V tomto seznamu jsou uvedeny látky a sloučeniny, které jsou relevantní pro povrchové vody a pevné matrice (říční sedimenty) v rámci MOPO v ČR, Polsku i Německu.

Výběr profilů pro sledování obsahu znečišťujících látek v české části MOPO

Výběr hodnocených profilů v české části MOPO byl proveden na základě jejich důležitosti vzhledem k jejich poloze – jde o tři hraniční profily mezi ČR a Polskem a mezi ČR, Polskem a Německem [4]. Zároveň jsou tyto profily součástí tzv. komplexní sítě sledování jakosti povrchových vod ČHMÚ [5]. Přehled profilů společně se základními charakteristickými údaji je uveden v tabulce 2.

Hodnocené období a charakter použitých dat pro hodnocení

Jako hodnocené období bylo, vzhledem ke kompletnosti datových sad, vybráno období 2003–2009. Pro zpracování vyhodnocení byly použity výsledky 14 měření ze vzorků odebraných v příslušných profilech v období 2003–2009. Odběry vzorků provedl ČHMÚ a probíhaly vždy 2x ročně (jaro – podzim). Na základě získaných výsledků byly vypočítány hodnoty ročních průměrů koncentrací znečišťujících látek v jednotlivých letech hodnoceného období. Dále byl jako součást hodnocení proveden i návrh sestavení časových trendů hodnot průměrných ročních koncentrací pro jednotlivé parametry u sledovaných profilů. Z látek uvedených v tabulce 1 byly vyhodnoceny koncentrace v říčních sedimentech pro následující skupiny:

- **polycyklické aromatické uhlovodíky** – ukazatel suma PAU (*benzo[b]fluoranthen*, *benzo[k]fluoranthen*, *benzo[a]pyren*, *benzo[ghi]perylen* a *indeno[1,2,3-c,d]pyren*), fluoranthen a anthracen,
- **těžké kovy** – *nikl*, *olovo*, *rtuť* a *kadmium*.

Výsledky řešení a jejich diskuse

Zjištěné hodnoty průměrných koncentrací vybraných relevantních látek v rámci MOPO byly porovnány s příslušnými NEK uvedenými v nařízení vlády (Příloha č. 3, část B, tabulka 2) [3]. Výsledky hodnocení jsou uvedeny v tabulce 3.

Hodnoty průměrných ročních koncentrací vybraných relevantních znečišťujících látek v říčních sedimentech jsou v grafické podobě znázorněny na obr. 1–7. Grafické znázornění časového průběhu hodnot průměrných ročních koncentrací v období 2003–2009 je doplněno o hodnocení trendů pomocí exponenciální funkce. Hodnocení trendů koncentrací jednotlivých vybraných látek, i když není součástí hodnocení chemického stavu útvarů povrchových vod, je potřeba pro vybrané parametry zohlednit vzhledem k požadavkům směrnice 2008/105/ES čl. 3, odst. 3 [2].

Z výše uvedeného přehledu výsledků porovnání obsahu vybraných znečišťujících látek ve sledovaném období (2003–2009) s příslušnými limity NEK nařízení vlády [5] vyplývají pro jednotlivé látky tyto skutečnosti:

- **kadmium** (obr. 1) – vykazuje klesající trend u všech hodnocených profilů, pouze u profilu Lužická Nisa-Hrádek n. Nisou je v posledních letech překračována NEK – 2,3 mg/kg,
- **rtuť** (obr. 2) – ve všech profilech můžeme pozorovat klesající trend průměrných ročních koncentrací, NEK – 0,47 mg/kg je mírně překročena pouze v profilu Lužická Nisa-Hrádek n. Nisou, v profilu Odra-Bohumín lze sledovat výraznou rozkolísanost průměrných ročních koncentrací zejména mezi roky 2005–2009,
- **nikl** (obr. 3) – u profilů Lužická Nisa-Hrádek n. Nisou a Odra-Bohumín lze nalézt klesající trend průměrných ročních koncentrací, v profilu Olše-Věřňovice pak trend mírně rostoucí, ve všech hodnocených profilech byla ve všech letech překračována řádově (více než desetinásobně) NEK – 3,0 mg/kg,
- **olovo** (obr. 4) – lze sledovat klesající trend u všech hodnocených profilů, NEK – 53,0 mg/kg je v celém hodnoceném období překračována pouze v profilu Lužická Nisa-Hrádek n. Nisou,
- **anthracen** (obr. 5) – klesající trend v profilu Lužická Nisa-Hrádek n. Nisou, stagnující trend v profilu Olše-Věřňovice a rostoucí trend v profilu Odra-

Tabulka 2. Přehled hodnocených profilů v české části MOPO

| ID_CHMU | Název profilu | Tok | Dílejší povodí | Hranice |
|---------|------------------------------|--------------|-------------------------------------|----------|
| 1163 | Odra-Bohumín | Odra | Horní Odra | CZ-PL |
| 1158 | Olše-Věřňovice | Olše | Horní Odra | CZ-PL |
| 1130 | Lužická Nisa-Hrádek n. Nisou | Lužická Nisa | Lužická Nisa a ostatní přítoky Odry | CZ-PL-DE |

Tabulka 3. Porovnání koncentrací vybraných znečišťujících látek v říčních sedimentech s limity nařízení vlády č. 23/2011 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., ve znění pozdějších předpisů

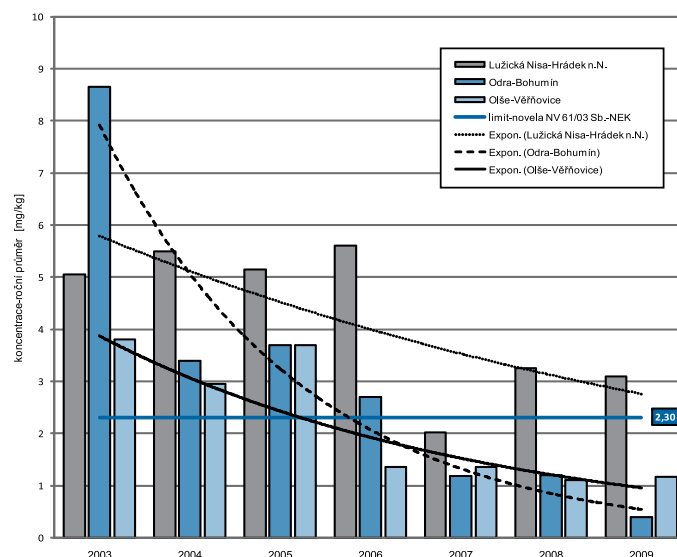
| Lužická Nisa-Hrádek n.N. | Průměrné roční koncentrace | | | | | | | |
|--------------------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| | ukazatel | kadmium | rtuť | nikl | olovo | anthracen | fluoranthen | suma PAU |
| jednotky | | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | µg/kg | µg/kg | µg/kg |
| 2003 | | 5,05 | 1,35 | 62,00 | 182,50 | 731,0 | 589,0 | 3157,5 |
| 2004 | | 5,50 | 2,05 | 65,50 | 182,50 | 389,5 | 4020,0 | 6306,5 |
| 2005 | | 5,15 | 0,60 | 61,50 | 169,00 | 212,0 | 1790,0 | 2931,5 |
| 2006 | | 5,60 | 0,90 | 62,00 | 147,00 | 526,0 | 3685,0 | 6746,0 |
| 2007 | | 2,02 | 0,20 | 48,60 | 94,85 | 220,5 | 1540,0 | 2024,5 |
| 2008 | | 3,25 | 0,47 | 51,00 | 94,85 | 225,0 | 1935,0 | 3180,0 |
| 2009 | | 3,10 | 0,52 | 48,40 | 110,00 | 230,0 | 2375,0 | 3800,0 |
| NEK | | 2,30 | 0,47 | 3,00 | 53,00 | 310,0 | 175,0 | 2500 |

| Odra-Bohumín | Průměrné roční koncentrace | | | | | | | |
|--------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| | ukazatel | kadmium | rtuť | nikl | olovo | anthracen | fluoranthen | suma PAU |
| jednotky | | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | µg/kg | µg/kg | µg/kg |
| 2003 | | 8,65 | 1,70 | 36,50 | 50,35 | 1190,5 | 6180,0 | 7682,5 |
| 2004 | | 3,40 | 1,35 | 44,60 | 68,10 | 242,5 | 1976,0 | 1968,5 |
| 2005 | | 3,70 | 0,85 | 50,80 | 63,65 | 81,5 | 1145,0 | 1054,5 |
| 2006 | | 2,70 | 1,20 | 52,45 | 78,95 | 145,5 | 2073,0 | 2953,0 |
| 2007 | | 1,19 | 0,32 | 32,00 | 48,65 | 434,5 | 2480,0 | 2940,0 |
| 2008 | | 1,20 | 1,39 | 33,65 | 39,50 | 1090,0 | 6245,0 | 8120,0 |
| 2009 | | 0,39 | 0,47 | 29,15 | 28,85 | 575,0 | 4040,0 | 5735,0 |
| NEK | | 2,30 | 0,47 | 3,00 | 53,00 | 310,0 | 175,0 | 2500 |

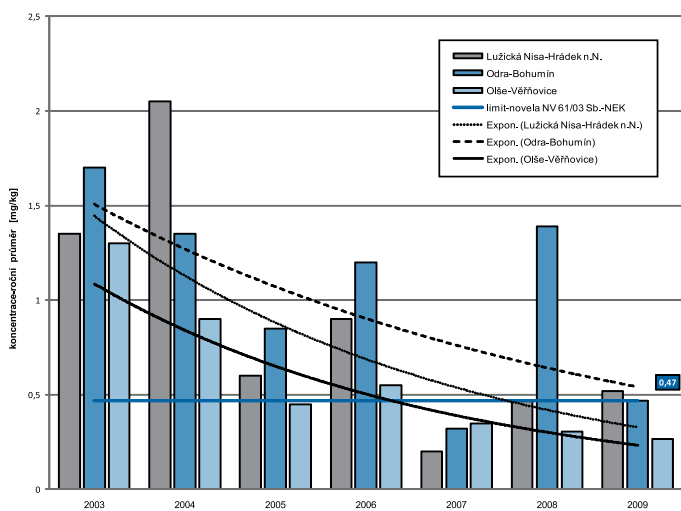
| Olše-Věřňovice | Průměrné roční koncentrace | | | | | | | |
|----------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| | ukazatel | kadmium | rtuť | nikl | olovo | anthracen | fluoranthen | suma PAU |
| jednotky | | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | µg/kg | µg/kg | µg/kg |
| 2003 | | 3,80 | 1,30 | 31,90 | 39,20 | 203,5 | 1690,0 | 3660,5 |
| 2004 | | 2,95 | 0,90 | 45,00 | 60,25 | 121,5 | 2030,0 | 3527,5 |
| 2005 | | 3,70 | 0,45 | 45,90 | 46,40 | 151,5 | 2610,0 | 4582,5 |
| 2006 | | 1,35 | 0,55 | 43,10 | 45,60 | 57,0 | 955,5 | 1576,5 |
| 2007 | | 1,35 | 0,35 | 43,10 | 44,45 | 164,0 | 1650,0 | 3008,0 |
| 2008 | | 1,11 | 0,31 | 36,80 | 33,30 | 170,0 | 1340,0 | 2570,0 |
| 2009 | | 1,16 | 0,27 | 38,85 | 41,25 | 175,0 | 1900,0 | 3800,0 |
| NEK | | 2,30 | 0,47 | 3,00 | 53,00 | 310,0 | 175,0 | 2500 |

zdroj: ČHMÚ, VÚV TGM, v.v.i., 2010

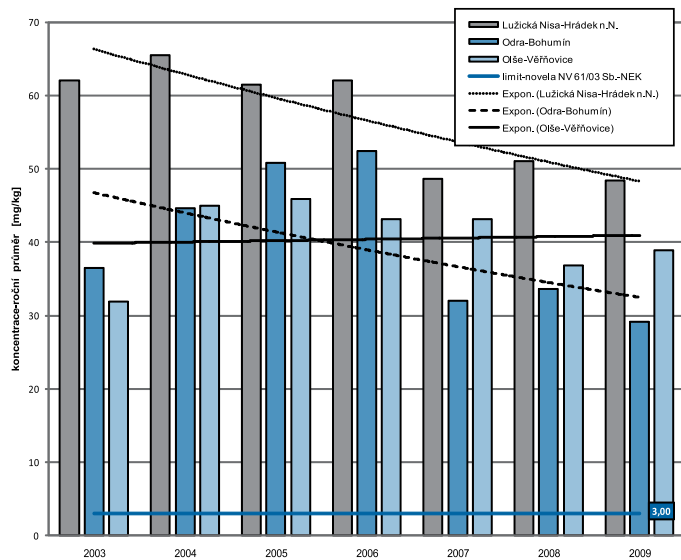
Podbarvené jsou označeny hodnoty, které překračují příslušné NEK nařízení vlády č. 23/2011 Sb.



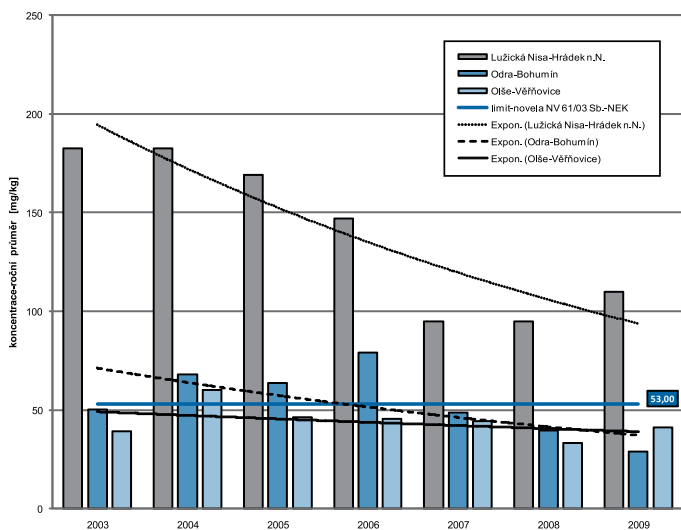
Obr. 1. Hodnocení průměrné roční koncentrace kadmia v sedimentech v období 2003–2009 ve vybraných hraničních profilech české části MOPO včetně znázornění trendů (zdroj: ČHMÚ, VÚV TGM, v.v.i., 2010)



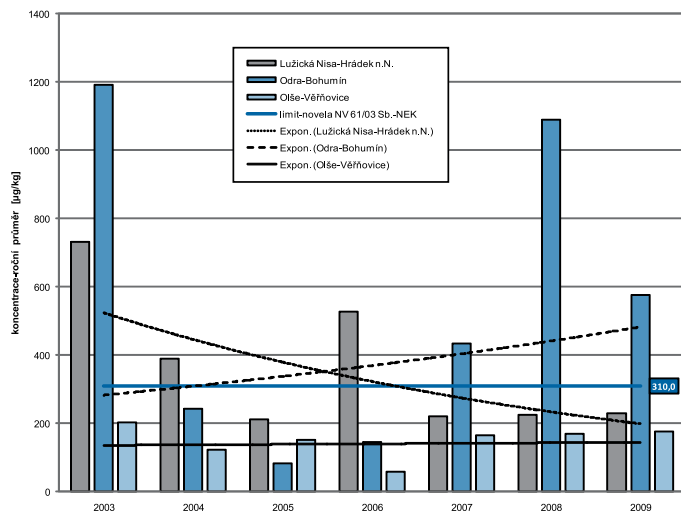
Obr. 2. Hodnocení průměrné roční koncentrace rtuti v sedimentech v období 2003–2009 ve vybraných hraničních profilech české části MOPO včetně znázornění trendů (zdroj: ČHMÚ, VÚV TGM, v.v.i., 2010)



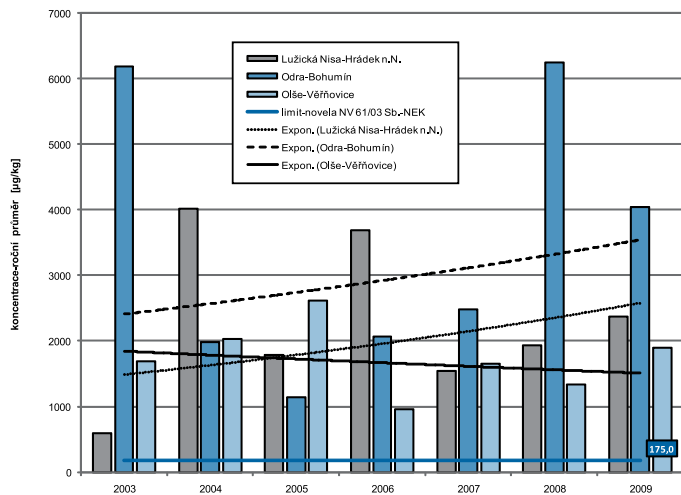
Obr. 3. Hodnocení průměrné roční koncentrace niklu v sedimentech v období 2003–2009 ve vybraných hraničních profilech české části MOPO včetně znázornění trendů (zdroj: ČHMÚ, VÚV TGM, v.v.i., 2010)



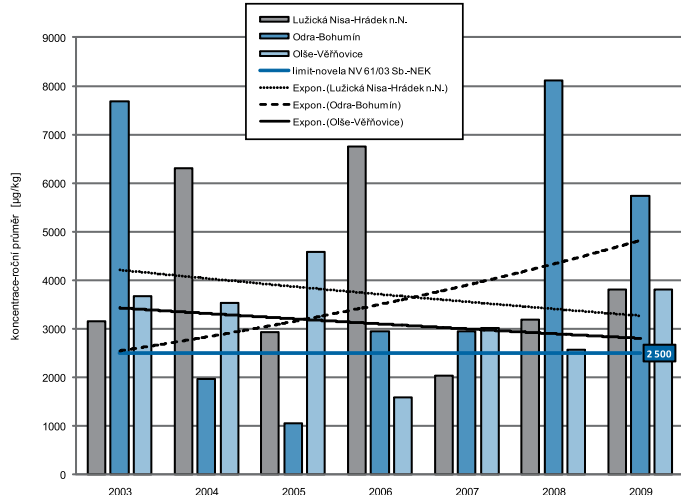
Obr. 4. Hodnocení průměrné roční koncentrace olova v sedimentech v období 2003–2009 ve vybraných hraničních profilech české části MOPO včetně znázornění trendů (zdroj: ČHMÚ, VÚV TGM, v.v.i., 2010)



Obr. 5. Hodnocení průměrné roční koncentrace anthracenu v sedimentech v období 2003–2009 ve vybraných hraničních profilech české části MOPO včetně znázornění trendů (zdroj: ČHMÚ, VÚV TGM, v.v.i., 2010)



Obr. 6. Hodnocení průměrné roční koncentrace fluoranthenu v sedimentech v období 2003–2009 ve vybraných hraničních profilech české části MOPO včetně znázornění trendů (zdroj: ČHMÚ, VÚV TGM, v.v.i., 2010)



Obr. 7. Hodnocení průměrné roční koncentrace sumy polyaromatických uhlovodíků (suma PAU) v sedimentech v období 2003–2009 ve vybraných hraničních profilech české části MOPO včetně znázornění trendů (zdroj: ČHMÚ, VÚV TGM, v.v.i., 2010)

-Bohumín, v profilu Odra-Bohumín je v posledních třech letech překročena NEK – 310 µg/kg,

- **fluoranthen** (obr. 6) – v profilech Lužická Nisa-Hrádek n. Nisou a Odra-Bohumín můžeme pozorovat rostoucí trend průměrných ročních koncentrací, v profilu Olše-Věřňovice pak trend mírně klesající, ve všech profilech je v průběhu celého hodnoceného období překračována, v některých případech i řádově, NEK – 175 µg/kg,
- **suma polyaromatických uhlovodíků** (obr. 7) – jde o součet průměrných ročních koncentrací parametrů *benzo[b]fluoranthene*, *benzo[k]fluoranthene*, *benzo[a]pyrene*, *benzo[ghi]perylene* a *indeno[1,2,3-c,d]pyrene*, v profilu Odra-Bohumín můžeme sledovat rostoucí trend koncentrací, v profilech Lužická Nisa-Hrádek n. Nisou a Olše-Věřňovice mírně klesající trend, NEK – 2 500 µg/kg je v posledních letech překračována ve všech hodnocených profilech a vykazuje spíše rostoucí tendenci.

Závěry

Z provedeného vyhodnocení obsahů vybraných znečišťujících látek relevantních pro MOPO v říčních sedimentech ve vybraných uzávěrových (hraničních) profilech v české části MOPO vyplývá, že nejproblematictějšími parametry z množiny společných relevantních znečišťujících látek pro českou část MOPO jsou z pohledu plnění relevantních limitních národních standardů **polyaromatické uhlovodíky** (suma PAU, fluoranthene a anthracene) a ze skupiny těžkých kovů **nikl**.

Je nutné upozornit na skutečnost, že při porovnávání naměřených koncentrací znečišťujících látek s NEK je v současnosti na úrovni EU v procesu přípravy návrh jednotných postupů, kterých bude možné využít pro korekci (normalizaci) naměřených hodnot koncentrací znečišťujících látek ve vzorcích pevných matric (sedimenty/plaveniny). V případě lipofilních organických látek – chlorované organické sloučeniny a PAU půjde o korekci na obsah celkového organického uhlíku (TOC) ve vzorku; v případě obsahu těžkých kovů korekci (normalizace) na obsahy hlíníku a lithia. Možnost použití těchto postupů je zmíněna v příslušném Guidance dokumentu č. 25, který upravuje postupy pro chemický monitoring sedimentů a bioty pro účely Rámcové směrnice 2000/60/ES [7], avšak v současnosti není na úrovni EU sjednocen podrobný postup pro tyto korekce. Autoři článku při zpracování hodnocení testovali jeden z postupů korekce (normalizace) a lze konstatovat, že získané výsledky přepočtených obsahů znečišťujících látek v sedimentech byly v porovnání s výše uvedeným vyhodnocením prakticky totožné.

Pokud bude vyhodnocení koncentrací znečišťujících látek v říčních sedimentech, popř. i v ostatních maticích (např. biota) součástí hodnocení chemického stavu útvarů povrchových vod (tak jak je to nyní zahrnuto v nařízení vlády), je navrhovatel pravděpodobně, a to i na základě v článku uvedených výsledků hodnocení, že zejména v ukazatelích nikl, fluoranthene a zřejmě částečně i v ukazateli suma PAU bude poměrně často překračována NEK a tato skutečnost může znamenat či spolurozhodovat o nedosažení dobrého chemického stavu útvarů povrchových vod. Na tomto místě považujeme za vhodné upozornit, že návrh limitních hodnot NEK pro jiné matrice než vodu (sedimenty, biota) byl inspirován hodnotami pro jednotlivé prioritní látky z tzv. Environmental Quality Standards (EQS) – Data Sheets [7], které byly zpracovány na evropské úrovni pro určení a návrh limitních hodnot koncentrací prioritních látek v různých maticích v rámci EU. Z provedeného screeningového vyhodnocení vyplývá, že použití limitních hodnot uvedených v EQS Data Sheets na národní úrovni jako limitů pro hodnocení chemického stavu útvarů povrchových vod pro matici sediment je značně problematické a jde nad rámec v současnosti nutných povinností podle směrnice 2008/105/ES o NEK [2]. Lze doporučit provést celorepublikové vyhodnocení koncentrací příslušných látek v sedimentech s navrhovanými limitními hodnotami NEK, které jsou uvedeny v nařízení vlády, ve znění pozdějších předpisů. Realizaci tohoto vyhodnocení lze podpořit i faktem, že například navrhovaná limitní hodnota NEK pro nikl (3,0 mg/kg) je v porovnání s hodnotou kritéria A (60 mg/kg) uvedenou v Metodickém pokynu MŽP pro kritéria znečištění zemín, podzemní vody a půdního vzduchu 20krát vyšší, přičemž kritéria A odpovídají přibližně přirozeným obsahům sledovaných látek v přírodě [8].

Při hodnocení trendů obsahu znečišťujících látek v sedimentech si autoři článku plně uvědomují, že použití prostého proložení křivky exponenciální funkce jednotlivými hodnotami má řadu zjednodušujících nedostatků a je pro toto vyhodnocení nutné s největší pravděpodobností mít delší časové řady či více hodnot sledovaných parametrů. Rovněž značná rozkolísanost u jednotlivých parametrů je reálnou skutečností, se kterou je nutné v budoucnosti počítat.

Poděkování

Výzkum byl realizován v letech 2008–2010 za finanční podpory SP/2e7 „Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodní oblasti povodí řeky Odry“, jehož zadavatelem bylo Ministerstvo životního prostředí.

Literatura

- [1] Směrnice 2000/60/ES Evropského parlamentu a Rady z 23. října 2000 ustávající rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky.
- [2] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES ze dne 16. 12. 2008 o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky a o změně směrnice 82/176/EHS,

83/513/EHS, 84/156/EHS, 84/491/ES, 86/280/EHS a o změně směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES.

- [3] Nařízení vlády č. 23/2011 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostí povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Sbírka zákonů, 2011.
- [4] Mezinárodní oblast povodí Odry, Monitoring stavu povrchových vod, podzemních vod a chráněných území. Zpráva pro Evropskou komisi podle čl. 8 směrnice 2000/60/ES Evropského parlamentu a Rady z 23. října 2000 ustávající rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky. Wrocław : MKOOpZ, 2007, ISBN 978-83-919533-7-2.
- [5] Zpráva České republiky (Zpráva 2007) podle článku 15 odst. 2 směrnice 2000/60/ES Evropského parlamentu a Rady z 23. října 2000 ustávající rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky – Zpráva o ustavení programů monitoringu podle čl. 8 Rámcové směrnice 2000/60/ES. Praha : VÚV TGM, 2007.
- [6] Guidance document No. 25, Chemical Monitoring of Sediment and Biota under the Water Framework Directive. Luxembourg : Office for Official Publications of the European Communities, 2010, ISBN 978-92-79-16224-4.
- [7] Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive, Environmental Quality Standards (EQS) – Substance Data Sheet. Brussels, 2005.
- [8] Kritéria znečištění zemín, podzemní vody a půdního vzduchu dle metodického pokynu Ministerstva životního prostředí ze dne 31. července 1996. Praha, 1996.

Ing. Petr Tušil, Ph.D., MBA

VÚV TGM, v.v.i., pobočka Ostrava, tusil@vuv.cz

RNDr. Jarmila Halířová

ČHMÚ, pobočka Brno, halirova@chmi.cz

Příspěvek prošel lektorským řízením.

Occurrence of poly-cyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in river sediments in the Czech part of the international Odra River basin (Tušil, P.; Halířová, J.)

Keywords

relevant pollution compounds – environmental quality standards – international river basin district of Odra River – monitoring sites

The article describes the results of the evaluation of the concentrations of relevant pollutants in the river sediments of the selected monitoring sites of the Czech part of the international district of the Odra River basin from 2003 to 2009. The evaluation focused on the concentrations of selected pollutants – poly-aromatic hydrocarbons and heavy metals – specified in the list of relevant pollutants agreed by the International Commission for the Protection of the Odra River against Pollution. At the same time, these pollutants have been included in the list of priority substances, as per Directive 2008/105/EC, regarding environmental quality standards (EQS) in the field of water policy. The concentrations of pollutants were compared with those EQS suggested for the evaluation of the chemical status of surface water bodies for a sediment matrix and which are mentioned in the Governmental Regulation No 23/2011 Coll., in the wording of later regulations. From the results of the evaluation, it is apparent that in terms of compliance with the environmental quality standards suggested in EQS, the poly-cyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) represent the most problematic factor for river sediments – the indicator is the sum of PAHs (the sum of average annual concentrations of parameters *benzo[b]fluoranthene*, *benzo[k]fluoranthene*, *benzo[a]pyrene*, *benzo[ghi]perylene* and *indeno[1,2,3-c,d]pyrene*), fluoranthene, anthracene and heavy metals – *nickel*, *lead*, *mercury* and *cadmium*. Therefore, this article will deal with the evaluation of developing trends in average annual concentrations of the above-mentioned pollutants in the river sediments between 2003–2009 in the selected frontier profiles of the Czech part of the Odra River basin. The Czech Hydrometeorological Institute submitted the data for evaluation.

MIKROBIÁLNÍ ZNEČIŠTĚNÍ VYPOUŠTĚNÝCH ODPADNÍCH VOD MĚSTSKÝCH ČISTÍREN

Jana Badurová

Klíčová slova

komunální odpadní voda – čistírna odpadních vod – indikátor fekálního znečištění – patogen – *Salmonella* spp. – *Staphylococcus aureus*

Souhrn

Vypouštěné komunální odpadní vody obsahují množství patogenních mikroorganismů, které ovlivňují kvalitu povrchových vod a představují zdravotní rizika pro člověka. V městských čistírnách s mechanicko-biologickým stupněm čištění dochází k 90–99% eliminaci přítomných bakterií, přesto se v jejich odtoku vyskytují hygienicky významné patogeny.

V průběhu dvou let byla sledována mikrobiální kvalita odtoků z pěti vybraných čistíren odpadních vod (ČOV) Moravskoslezského kraje (ÚČOV Ostrava, ČOV Frýdek-Místek, Opava, Havířov, Bohumín). Ve vypouštěných odpadních vodách byly izolovány fekální koliformní bakterie, *E. coli*, intestinální enterokoky, salmonely a *Staphylococcus aureus*. Zároveň byly hodnoceny chemické ukazatele přípustného znečištění odpadních vod (amoniakální dusík, celkový dusík a celkový fosfor), a to z důvodu hledání souvislosti mezi účinností čistírenských systémů při odstraňování chemického znečištění a množstvím přítomných mikroorganismů. Nejvyšší výskyt indikátorů fekální kontaminace a *Staphylococcus aureus* byl zaznamenán ve vypouštěných vodách bohumínské ČOV. Četnost sledovaných mikroorganismů v odpadních vodách této ČOV několikanásobně převyšovala výskyt indikátorových fekálních bakterií u ostatních čistíren, které zpracovávají mnohonásobně větší objemy odpadní vody. Salmonely byly za celé sledované období izolovány pouze ve třech vzorcích. V naší studii se nepodařilo nalézt souvislost mezi hodnotami mikrobiálního a chemického znečištění ve vyčištěných odpadních vodách.

Úvod

Mikrobiální kvalita povrchových vod v povodí řeky Odry je, kromě jiných zdrojů, dlouhodobě zatěžována odpadními vodami městských čistíren. Dokumenty EEA (2003) uvádějí, že evropské řeky jsou významně kontaminovány bakteriemi pocházejícími z odpadních vod městských čistíren (Dechesne and Soyex, 2007). Soller et al. (2010) považuje odtoky odpadních vod z ČOV za hlavní zdroje fekálních mikroorganismů v povrchových vodách.

V České republice není stanovení mikrobiologických parametrů ve vypouštěných vyčištěných odpadních vodách konkrétně požadováno ani základním dokumentem týkajícím se vypouštění odpadních vod do vod povrchových, jímž je v současné době nařízení vlády č. 23/2011 Sb. (Veselá, 2005). Ani směrnice Rady 91/271/EHS týkající se městských čistíren odpadních vod nestanovuje mezní hodnoty mikroorganismů u odtoku z ČOV (Kistemann et al., 2008). S danou situací souvisí i to, že u ČOV nejsou přijímána žádná speciální technologická opatření pro snižování počtů mikroorganismů ve vypouštěných vodách. Výjimkou jsou pouze zařízení, ve kterých jsou čistěny odpadní vody, u nichž je zvýšené riziko výskytu patogenních organismů (např. infekční oddělení nemocnic apod.) (Veselá, 2005).

Ačkoli většina dnešních ČOV není primárně určena k redukci počtu mikroorganismů, dochází v nich k jejich významnému snížení. Vypouštěné odpadní vody přesto stále obsahují řadu patogenů – *Campylobacter coli*, *Clostridium perfringens*, *Klebsiella pneumoniae*, *Shigella flexneri*, *Salmonella* spp., viry hepatitidy A, enteroviry apod. (Howard et al., 2004; Arnone and Walling, 2007; Börjesson, 2009). Určitá hygienická rizika představují i bakteriální alergie a endotoxiny odpadních vod (Fracchia et al., 2006). Gopo a Chingope (1995) uvádějí, že vypouštěné odpadní vody obsahují až 2 % patogenů z původního počtu nalezených v přítoku do ČOV.

Protože téměř každý bakteriální druh má jinou míru přežívání a přizpůsobení se stresovým faktorům během čistírenských procesů, je velmi obtížné stanovit vhodný mikrobiální indikátor (Wéry et al., 2008). Mezi nejčastěji užívané indikátory určené k predikci patogenů v pitné nebo odpadní vodě patří fekální koliformní bakterie, intestinální enterokoky (Howard et al., 2004), ale také *E. coli*. Tyto organismy jsou přítomny v odpadní vodě v relativně konstantním množství. Jejich výskyt ve vodě odráží i přítomnost patogenních mikroorganismů (Wéry et al., 2008). Ve vysokých počtech se nacházejí ve vyčištěných odpadních vodách a ve vodách povrchových. Využívání indikátorových mikroorganismů je časově a finančně méně náročné, a proto v praxi mnohem využí-

vanější než přímá identifikace jednotlivých patogenů. I když jsou jejich možnosti limitovány při odhadu přítomnosti patogenů a potenciálních hygienických rizik, stále patří k významným ukazatelům kvality vody (Arnone and Walling, 2007). Z těchto důvodů byly mikrobiální indikátory fekálního znečištění využity i v našem projektu. Kromě nich byly vybrány další dvě skupiny mikroorganismů – salmonely a *Staphylococcus aureus*.

Salmonely jsou tolerantní vůči změnám teploty, pH, vysoké osmolaritě i nízké dostupnosti živin. Jsou popisovány jako bakterie, které jsou ve vodě odolnější vůči biotickým faktorům (mikrobiální predace, kompetice) než například *E. coli*. Salmonely v porovnání s ostatními fekálními indikátory lépe přežívají biologické čištění, což je připisováno specifické strategií přežití patogenních bakterií, která se vyvinula, aby tyto mikroorganismy byly schopny přežít i mimo tělo svého hostitele (Wéry et al., 2008).

Dalšími rizikovými mikroorganismy vyskytujícími se ve vodním prostředí jsou stafylokoky. Jedná se o grampozitivní koky vysoce tolerantní k faktorům prostředí (Faria et al., 2009). Přibližně u třetiny lidí žije *S. aureus* jako komenzál na lidské kůži a sliznicích a nevyvolává žádné potíže. Stačí však sebemenší porucha imunity a tento patogen vyvolá kožní infekce, záněty vnitřních orgánů až smrtelně probíhající sepse (Votava aj., 2003).

Komunální ČOV rozhodujícím způsobem ovlivňují mikrobiální kvalitu toků a přispívají ke zvyšování počtu rizikových patogenů v povrchových vodách. Proto bylo účelem tohoto projektu sledovat po dobu dvou let množství fekálních mikroorganismů, *Salmonella* spp. a *Staphylococcus aureus* v odtoku z pěti ČOV, jejichž odpadní vody znečišťují povodí řeky Odry.

Metodika

Pro účely sledování mikrobiálních indikátorů fekálního znečištění a vybraných patogenů v odtocích z komunálních ČOV byly vybrány ČOV s kapacitou připojených ekvivalentních obyvatel od 10 000 do 400 000 EO. Šlo o největší ČOV na území Moravskoslezského kraje ÚČOV Ostrava (360 000 EO), dále ČOV Frýdek-Místek (150 000 EO), ČOV Opava (90 000 EO), ČOV Havířov (60 000 EO) a nejmenší ČOV Bohumín (10 000 EO).

Od jara roku 2009 probíhaly odběry vzorků vypouštěných městských odpadních vod z vybraných ČOV. Vzorky byly pravidelně odebírány ve čtrnáctidenních intervalech od dubna až do začátku září, kdy byly odběry ukončeny. Z důvodu četných srážek v jarních měsících roku 2010 byly odběry provedeny pouze šestkrát. Odběry v tomto roce byly zahájeny na konci dubna a ukončeny počátkem srpna.

Ve vzorcích odpadních vod v odtoku z ČOV byl sledován výskyt fekálních koliformních bakterií (FKOLI) a *Escherichia coli* (ESCO, stanoveny podle TNV 75 7835), intestinálních enterokoků (ENT, ČSN EN ISO 7899-2), *S. aureus* (ČSN EN ISO 6888-1) a salmonel (TNV 75 7855).

Z chemických ukazatelů byl v odpadních vodách stanovován amoniakální dusík (ČSN ISO 7150-1), celkový dusík (interní metodika) a celkový fosfor (ČSN EN ISO 6878) – jako ukazatele účinnosti čistírenských technologií, které jsou dávány do souvislosti s efektivitou odstraňování přítomných mikroorganismů v odpadních vodách. Počet odběrů pro stanovení chemických ukazatelů byl pouze orientační a neodpovídal minimální četnosti odběru vzorků vypouštěných odpadních vod pro sledování jejich znečištění daných nařízením vlády č. 23/2011 Sb.

Výsledky

Vysoký výskyt fekálních bakterií byl zjištěn na odtoku z bohumínské ČOV, kdy bylo nalezeno průměrně 116 KTJ·ml⁻¹ ENT, 96 KTJ·ml⁻¹ ESCO a 115 KTJ·ml⁻¹ FKOLI. Tato ČOV je kapacitně nejmenší, je na ni připojeno přibližně 10 000 EO a v porovnání s největší čistírnou Moravskoslezského kraje ÚČOV Ostrava s 31 KTJ·ml⁻¹ ENT, 14 KTJ·ml⁻¹ ESCO a 17 KTJ·ml⁻¹ FKOLI byly na odtoku z ČOV Bohumín zjištěné hodnoty fekálních indikátorů pětinašobně vyšší. Rovněž v odpadních vodách havířovské ČOV se v průměru vyskytovalo významné množství fekálních bakterií: 78 KTJ·ml⁻¹ ENT, 34 KTJ·ml⁻¹ ESCO a 39 KTJ·ml⁻¹ FKOLI. Významné rozdíly v hodnotách jednotlivých mikroorganismů se vyskytly i v jednotlivých letech sledování. V tabulce 1 jsou zaznamenány průměrné hodnoty fekálních indikátorů ve vypouštěných odpadních vodách čistíren za sledované období.

Následkem deštivého a chladného počasí na jaře a počátkem léta roku 2010 byly hodnoty fekálních mikrobiálních indikátorů mnohem nižší než v předchozím roce. Díky této skutečnosti se celkové průměry ukazatelů

Tabulka 1. Přehled výskytu fekálních mikroorganismů zjištěných v odpadních vodách městských čistíren v KTJ·ml⁻¹ (GEOMEAN – geometrický průměr hodnot: FKOLI – fekální koliformní bakterie, ESCO – *Escherichia coli*, ENT – intestinální enterokoky)

| Místo odběru | ENT | | ESCO | | FKOLI | |
|-------------------|------------|--------|-----------|--------|------------|--------|
| | Geomean | Medián | Geomean | Medián | Geomean | Medián |
| ČOV Frýdek-Místek | 31 | 22 | 18 | 20 | 23 | 25 |
| ČOV Havířov | 78 | 60 | 34 | 35 | 39 | 44 |
| ČOV Bohumín | 116 | 170 | 96 | 110 | 115 | 140 |
| ÚČOV Ostrava | 31 | 40 | 14 | 19 | 17 | 22 |
| ČOV Opava | 23 | 25 | 13 | 17 | 14 | 18 |

fekálního znečištění za celé sledované období výrazně snížily (obr. 1). V roce 2009 byly FKOLI a ESCO izolovány z odpadních vod během letních měsíců v rozmezí 10^2 – 10^3 KTJ·ml⁻¹, následující rok byly tyto mikroorganismy nalézány v množství 10^1 – 10^2 KTJ·ml⁻¹.

Dalšími mikroorganismy izolovanými z odpadních vod byly salmonely. Navzdory předpokladům se podařilo izolovat tyto mikroorganismy z jednotlivých vzorků odpadních vod jen u tří ČOV, a to pouze v roce 2009. Jednalo se o ČOV ve Frýdku-Místku, Havířově a Opavě. Opakovaně nebyl v odtoku z žádné ČOV jejich výskyt prokázán. Negativní nálezy salmonel během roku 2010 jsou připisovány velmi chladnému a deštivému počasí na jaře a počátku léta.

Poslední hodnocenou skupinou mikroorganismů v odpadních vodách představovaly stafylokoky, konkrétně *Staphylococcus aureus*. V tabulce 2 jsou uvedeny výsledky izolovaných stafylokoků. Nejvyšší výskyt stafylokoků byl zaznamenán v odpadních vodách ČOV v Bohumíně. V letních měsících se *S. aureus* vyskytoval v jejich vypouštěných vodách v rozmezí 6 000 až 10 000 KTJ·100 ml⁻¹. U ostatních ČOV v tomto období dosahovaly hodnoty *S. aureus* 1 000–4 000 KTJ·100 ml⁻¹. V červnu a červenci byl v porovnání s ostatními ČOV zaznamenán velmi nízký záchyt stafylokoků na odtoku z ÚČOV Ostrava. Průměrné červnové hodnoty dosahovaly 70 KTJ·100 ml⁻¹, v červenci se podařilo izolovat jen 40 KTJ·100 ml⁻¹. Velké rozdíly ve výskytu *S. aureus* byly zjištěny mezi oběma roky sledování. V roce 2009 byl stafylokok izolován u všech ČOV v rozsahu 37–153 KTJ·100 ml⁻¹, v roce 2010 pak 4–88 KTJ·100 ml⁻¹.

Kromě mikrobiologických ukazatelů byly v odpadních vodách stanovovány vybrané chemické ukazatele přípustného znečištění. Amoniakální dusík, celkový dusík a celkový fosfor byly vybrány jako ukazatele, které by mohly souviset s množstvím fekálních mikrobiálních indikátorů ve vyčištěné odpadní vodě.

V nařízení vlády č. 23/2011 Sb. jsou stanoveny emisní standardy pro chemické ukazatele přípustného znečištění odpadních vod. I když podle těchto hodnot nelze usuzovat, do jaké míry je daná ČOV efektivní při eliminaci mikroorganismů a patogenů, představují další vodítko při kontrole kvality vypouštěné odpadní vody z ČOV. U vybraných chemických ukazatelů nebyly zjištěny výrazné rozdíly hodnot mezi roky 2009 a 2010. V tabulce 3 jsou zaznamenány průměrné hodnoty amoniakálního dusíku, celkového dusíku a celkového fosforu za celé dvouleté období.

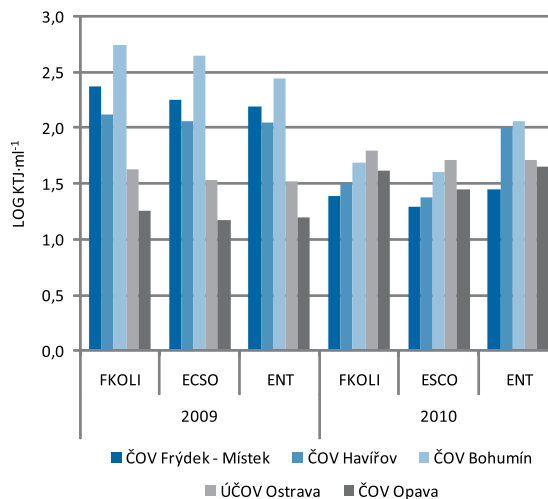
Jak již bylo zmíněno, tyto odběry byly pouze orientační a nebyly prováděny v plném rozsahu, který je stanoven nařízením vlády. Cílem bylo z dostupných měření zjistit, zda existuje závislost mezi vybranými chemickými ukazateli a výskytem mikroorganismů ve vyčištěné odpadní vodě. Rozdíly hodnot chemických ukazatelů se u čistíren příliš nelišily. V porovnání s ostatními ČOV nebylo zjištěno, že by hodnoty chemických ukazatelů byly vyšší v odpadních vodách bohumínské ČOV, u kterých byl zaznamenán vysoký výskyt fekálních mikroorganismů a stafylokoků. Jejich hodnoty dosahovaly přibližně stejné úrovně jako u zbývajících ČOV.

Diskuse

Fekální koliformní bakterie, enterokoky a *E. coli* se celosvětově využívají ke stanovení mikrobiálního znečištění a odhadu výskytu patogenů ve vzorcích odpadních vod (Winfrey et al., 2010). V přítoku se tyto mikroorganismy vyskytují v množství 10^4 – 10^{10} KTJ·ml⁻¹ (Olańczuk-Neyman et al., 2001; Paluszak et al., 2003; Costa et al., 2006). Ve vodě, která prošla mechanicko-biologickými procesy, se četnost těchto mikroorganismů snižuje přibližně na hodnoty FKOLI 10^1 – 10^3 KTJ·ml⁻¹, ENT 10^3 KTJ·ml⁻¹ a *E. coli* 10^3 – 10^5 KTJ·ml⁻¹ (Kistemann et al., 2008; Howard et al., 2004; Olańczuk-Neyman et al., 2001). V našem projektu nebyl zaznamenán tak vysoký výskyt indikátorů fekálního znečištění. Ve vyčištěné odpadní vodě se vyskytovaly tyto mikroorganismy řádově od 10^3 do 10^4 KTJ·ml⁻¹. Velmi vysoký záchyt ESCO, FKOLI a ENT byl zjištěn u nejmenších sledovaných ČOV – bohumínské a havířovské. V odtoku bohumínské ČOV se tyto mikroorganismy vyskytovaly v hodnotách o řád vyšších než u ostatních ČOV.

Pokud se zmíněné fekální mikroorganismy vyskytují v odpadních vodách řádově v tisících jednotek, je velká pravděpodobnost, že v nich budou obsaženy i vysoce patogenní mikroorganismy, i když pravděpodobně v daleko menší míře. V různých studiích byly ve vyčištěné odpadní vodě nalezeny vysoké počty např. *Campylobacter coli*, *Clostridium perfringens*, *Klebsiella pneumoniae*, *Shigella flexneri*, *Salmonella* sp., viry hepatitidy A, adenoviry atd. (Howard et al., 2004; Arnone and Walling, 2007; Börjesson, 2009). Přestože v ČOV dochází k zásadnímu snížení počtu fekálních mikroorganismů, nejsou jejich vypouštěné odpadní vody dokonale dezinfikovány. Olańczuk-Neyman (2001) upozorňuje na hygienické riziko při využívání povrchových vod k rekreačním účelům, pokud se u nich vyskytuje více než 1 000 KTJ·ml⁻¹ FKOLI. Takovéto vody nejsou doporučovány ani WHO k rekreačním účelům. Usuzuje se, že zdravotní riziko představuje kontaminovaná voda pro koupání obsahující enterokoky v množství 35 KTJ·ml⁻¹ a 126 KTJ·ml⁻¹ *E. coli*. Takto kontaminovaná voda může u lidí vyvolat četné infekce (Soller et al., 2010).

Během dvouletého období, kdy byl sledován výskyt salmonel ve vypouštěných odpadních vodách, bylo potvrzeno, že v posledních letech dochází



Obr. 1. Přehled výsledků fekálních mikroorganismů zjištěných v odtoku z městských čistíren v roce 2009 a 2010 (výsledky jsou znázorněny v dekadickém logaritmu geometrického průměru (KTJ·ml⁻¹), FKOLI – fekální koliformní bakterie, ESCO – *Escherichia coli*, ENT – intestinální enterokoky)

Tabulka 2. Průměrné hodnoty výskytu *Staphylococcus aureus* za hodnocené období 2009 a 2010 během jednotlivých měsíců ve vypouštěných odpadních vodách v KTJ·100 ml⁻¹ (geom. průměr)

| Místo odběru/měsíc | IV | V | VI | VII | IX |
|--------------------|-----|-----|-------------|-------------|-----|
| ČOV Frýdek-Místek | 110 | 110 | 630 | 200 | 70 |
| ČOV Havířov | 0 | 340 | 300 | 160 | 20 |
| ČOV Bohumín | 0 | 390 | 2100 | 3700 | 520 |
| ÚČOV Ostrava | 300 | 150 | 70 | 40 | 810 |
| ČOV Opava | 30 | 60 | 220 | 140 | 70 |

Tabulka 3. Průměrné roční hodnoty amoniakálního dusíku, celkového dusíku a fosforu ve vypouštěných odpadních vodách sledovaných čistíren za hodnocené období 2009 a 2010

| Místo odběru | Amoniakální dusík (mg.l ⁻¹) | Celkový dusík (mg.l ⁻¹) | Celkový fosfor (mg.l ⁻¹) |
|-------------------|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
| ÚČOV Ostrava | 0,39 | 8,13 | 0,31 |
| ČOV Opava | 1,22 | 6,82 | 0,27 |
| ČOV Frýdek-Místek | 0,16 | 6,6 | 0,38 |
| ČOV Havířov | 0,62 | 5,04 | 0,63 |
| ČOV Bohumín | 1,02 | 6,55 | 0,27 |

k jejich snižování v populaci. V roce 2009 byly salmonely izolovány v odtoku tří ČOV – frýdecké, havířovské a opavské. V následujícím roce nebyl výskyt salmonel potvrzen u žádného vzorku. Tato skutečnost může být popisována chladnějším a deštivějším počasím v průběhu roku. Salmonely nebyly opakovaně izolovány v žádném odtoku z ČOV. Podle dat Státního zdravotního ústavu klesl v populaci výskyt salmonelóz za posledních pět let o 65 %. Podobná situace je v celé Evropě, kde každoročně dochází k poklesu výskytu salmonelózy. Přesto podle databáze TESSY (The European Surveillance System) patří Česká republika v rámci států Evropské unie mezi země s jejich nejvyšším výskytem. V případě salmonel není možno dosáhnout její 100% redukce ani biologickými procesy s aktivovaným kalem, který je zásadním krokem odstraňujícím mikroorganismy v ČOV (Koivunen et al., 2003).

Dříve se předpokládalo, že některé střevní bakterie (*Salmonella* spp., *Escherichia coli* a *Enterococcus* spp.) přežívají v povrchových vodách krátce. Kultivačními metodami, kterými byly zpracovávány vzorky povrchových vod obsahující střevní bakterie, nebylo možné po 72 hodinách přítomnost těchto mikroorganismů ve vodě detekovat. Bylo to vysvětlováno skutečností, že střevní mikroorganismy se nedokážou oligotrofním podmínkám ve vodě přizpůsobit a přecházejí do stavu, ve kterém jsou životaschopné, ale nekultivovatelné (Schultz-Fademrecht et al., 2008). Proto nelze odhadnout jejich počet ve vodě běžnými kultivačními metodami. Některé z těchto bakterií v tomto stadiu neztrácejí svou patogenitu a dále představují hygienická rizika pro člověka. S rozvojem molekulárně biologických metod bylo dokázáno, že patogenní mikroorganismy jsou schopny ve vodě přežít několik dní až týdnů, viry dokonce několik měsíců (Domingo, Harmon a Bennet, 2000).

Staphylococcus aureus byl z odpadní vody hodnocených ČOV izolován v rozmezí 110–160 KTJ·100 ml⁻¹. V odtoku z ČOV bývá jeho záchyt v porovnání s fekálními indikátory mnohem nižší. Některé studie uvádějí jeho výskyt na odtoku jen 10⁰–10² KTJ·100 ml⁻¹ (Faria et al., 2009; Gilboa and Friedler, 2008), i když v surové odpadní vodě mohou jeho počty dosahovat 10⁶ KTJ·100 ml⁻¹ (Faria et al., 2009). Velmi vysoký záchyt stafylokoků byl zjištěn v Bohumíně hlavně v letních měsících. Při jednorázových odběrech bylo izolováno 11 000 KTJ·100 ml⁻¹. U žádné jiné ČOV nebyl stafylokok v takovém množství zaznamenán. Přestože je bohumínská ČOV kapacitně nejmenší, výskyt fekálních mikroorganismů i stafylokoků byl u ní v porovnání s ostatními ČOV velmi vysoký. Existuje celá řada faktorů (typ využívaných čistírenských systémů, retenční čas, druhy organismů přítomných v aktivovaném kalu, prokysličené odpadní vody, pH, teplota, stupeň znečištění vody v přítoku atd.), které ovlivňují účinnost snižování počtu mikroorganismů v odpadních vodách (Kistemann et al., 2008; Koivunen et al., 2003). Proto nelze přesně shrnout důvody vysokého výskytu fekálních mikroorganismů a stafylokoků v Bohumíně. Výskyt stafylokoků v odpadních vodách a jejich šíření povrchovými vodami představují zejména během letních měsíců vážná hygienická rizika. Rovněž v souvislosti s jejich rezistencí na řadu běžných antibiotik může být léčba stafylokokových infekcí do budoucna značně komplikovaná.

Množství fekálních mikroorganismů na odtoku z ČOV Bohumín bylo značně vysoké, ale nepotvrdilo se, že také hodnoty chemických ukazatelů přípustného znečištění v jejich odpadních vodách by byly oproti ostatním ČOV mnohonásobně zvýšeny. Hodnoty sledovaných chemických ukazatelů jednotlivých ČOV se výrazně nelišily. Předpoklad, že nedokonalá eliminace vybraných, chemických ukazatelů v ČOV bude souviset se zvýšeným výskytem mikroorganismů v odtoku se nepotvrdil.

V městských ČOV by měla být přijímána technologická opatření dezinfikující vypouštěnou odpadní vodu. Přes výrazné snížení počtu mikroorganismů v ČOV stále nelze zabránit významné bakteriální kontaminaci recipientů. Hlavně v letních měsících se z odtoku čistíren do povrchových vod dostávají vysoké počty fekálních mikroorganismů a patogenů.

Závěr

Vypouštěné odpadní vody z městských čistíren obsahují množství fekálních mikroorganismů a potencionálních patogenů. Oproti očekávání se ve vypouštěných odpadních vodách salmonely nacházely ve velmi malém množství. Tyto mikroorganismy byly detekovány pouze v necelých 4 % všech vzorků. Naproti tomu vyčištěné komunální odpadní vody obsahují značné množství *S. aureus*, řádově od 10¹ do 10⁴ ve 100 ml. Pokud by byly povrchové vody s takto vysokým znečištěním *S. aureus* využívány k rekreačním účelům, existuje vážné riziko vzniku infekčního onemocnění. Přestože patogeny gastrointestinálního traktu teplotokrevných živočichů nejsou schopny se v povrchových vodách rozmnožovat ale pouze přežívat, mají vypouštěné odpadní vody vliv na mikrobiální kvalitu povrchových vod a představují reálná hygienická rizika pro člověka.

Poděkování

Článek by připraven za finanční podpory Ministerstva životního prostředí, v rámci projektu SP/2e7/67/08 „Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodního povodí řeky Odry“.

Literatura

- Arnone, RD. and Walling, JP. (2007) Waterborne pathogens in urban watersheds. *Journal of Water and Health*, vol. 5, No. 1, p. 149–162.
- Börjesson, S., Melin, S., Matussek, A., and Lindgren, PE. (2009) A seasonal study of the *mecA* gene and *Staphylococcus aureus* including methicillin-resistant *S. aureus* in a municipal wastewater treatment plant. *Water Research*, vol. 43, p. 925–935.
- ČSN EN ISO 6878 Jakost vod – Stanovení fosforu – Spektrofotometrická metoda s molybdenem amonným.
- ČSN EN ISO 6888-1 Mikrobiologie potravin a krmiv – Horizontální metoda stanovení počtu koaguláza pozitivních stafylokoků (*Staphylococcus aureus* a další druhy) – Část 1: Technika s použitím agarové pudy podle Baird-Parkera.
- ČSN EN ISO 7899-2 Jakost vod – Stanovení intestinálních enterokoků – Část 2: Metoda membránových filtrů.
- ČSN ISO 7150-1 Jakost vod – Stanovení amonných iontů. Část 1: Manuální spektrometrická metoda.
- Costa, P., Vaz-Pires, P., and Bernardo, F. (2006) Antimicrobial resistance in *Enterococcus* spp. isolated in inflow, effluent and sludge from municipal sewage water treatment plants. *Water Research*, vol. 40, p. 1735–1740.
- Databáze Státního zdravotního ústavu: Vybrané infekční nemoci v ČR v letech 1999–2008 – relativně: Hlášený výskyt vybraných infekčních nemocí v České republice v Epidatu v letech 1999–2008, na 100 000 obyvatel. <http://www.szu.cz/tema/prevence/infekcni-nemoci> [online 3-9-10].
- Dechesne, M. and Soyeux, E. (2007) Assessment of source water pathogen contamination. *Journal of Water and Health*, vol. 5, p. 39–50.
- Domingo, JWS., Harmon, S., and Benett, J. (2000) Survival of *Salmonella* species in river water. *Current Microbiology*, vol. 40, p. 409–417.

- Faria, C., Vaz-Moreira, I., Serapicos, E., Nunes, O., and Manaia, CM. (2009) Antibiotic resistance in coagulase negative staphylococci isolated from wastewater and drinking water. *Science of the Total Environment*, vol. 407, no. 12, p. 3876–3882.
- Fracchia, L., Pietronave, S., Rinaldi, M., and Martinotti, MG. (2006) Site-related airborne biological hazard and seasonal variations in two wastewater treatment plants. *Water Research*, vol. 40, p. 1985–1994.
- Gilboa, Y. and Friedler, E. (2008) UV disinfection of RBC-treated light greywater effluent: kinetics, survival and regrowth of selected microorganisms. *Water Research*, vol. 42, p. 1043–1050.
- Gopo, JM. and Chingope, N. (1995) Salmonella contamination of recycled effluent of treated sewage and urban waste water. *Water SA*, vol. 21, No. 3, p. 245–248.
- Howard, I., Espigares, E., Lardelli, P., Martín, JL., and Espigares, M. (2004) Evaluation of microbiological and physicochemical indicators for wastewater treatment. *Environmental Toxicology*, vol. 13, p. 241–249.
- Kistemann, T., Rind, E., Rechenburg, A., Koch, Ch., Claßen, T., Herbst, S., Wienand, I., and Exner, M. (2008) A comparison of efficiencies of microbiological pollution removal in six sewage treatment plants with different treatment systems. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 211, p. 534–545.
- Koivunen, J., Siitonen, A., and Heinonen-Tanski, H. (2003) Elimination of enteric bacteria in biological-chemical wastewater treatment and tertiary filtration units. *Water Research*, vol. 37, p. 690–698.
- Nařízení vlády č. 23/2011 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostí povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení vlády č. 229/2007 Sb.
- Olańczuk-Neyman, K., Stosik-Fleszar, H., and Mikolajski, S. (2001) Evaluation of indicator bacteria removal in wastewater treatment process. *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 10, No. 6, p. 457–461.
- Paluszak, Z., Ligocka, A., and Breza-Boruta, B. (2003) Effectiveness of sewage treatment based on selected faecal bacteria elimination in municipal wastewater treatment in Toruń. *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 12, No. 3, p. 345–349.
- Soller, JA., Schoen, ME., Bertrand, T., Ravenscroft, JE., and Ashbolt, NJ. (2010) Estimated human health risks from exposure to recreational waters impacted by human and non-human sources of faecal contamination. *Water Research*, vol. 44, No. 16, p. 4674–4691.
- Schultz-Fademrecht, C., Wichern, M., and Horn, H. (2008) The impact of sunlight on inactivation of indicator microorganisms both in river water and benthic biofilms. *Water Research*, vol. 42, p. 4771–4779.
- TNV 75 7835 Jakost vod – Stanovení termotolerantních koliformních bakterií a *Escherichia coli*.
- TNV 75 7855 Jakost vod – průkaz přítomnosti bakterií rodu *Salmonella*.
- Veselá, M. (2005) Aplikace UV záření pro dezinfekci vyčištěných odpadních vod. Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava. Řada hornicko-geologická, vol. LI, No.1, s. 83–88, ISSN 0474-8476.
- Votava, M. aj. (2003) Lékařská mikrobiologie speciální. Brno : Neptun. ISBN 80-902-896-6-5.
- Wéry, N., Lhoutellier, C., Ducray, F., Delgenes, JP., and Godon, JJ. (2008) Behaviour of pathogenic and indicator bacteria during urban wastewater treatment and sludge composting, as revealed by quantitative PCR. *Water Research*, vol. 42, p. 53–62.
- Winfrey, BK., Strosnider, WH., Nairn, RW., and Strevett, KA. (2010) Highly effective reduction of faecal indicator bacteria counts in an ecologically engineered municipal wastewater and acid mine drainage passive co-treatment system. *Ecological Engineering*, vol. 36, p. 1620–1626.

Mgr. Jana Badurová

VÚV TGM, v. v. i., pobočka Ostrava
tel. 420 595 134 831, e-mail: jana_badurova@vuv.cz
Příspěvek prošel lektorským řízením.

Microbiological pollution of municipal wastewater effluent (Badurová, J.)

Keywords

urban wastewater – wastewater treatment plant – faecal indicator bacteria – pathogen – *Salmonella* spp. – *Staphylococcus aureus*

Municipal wastewaters contain many pathogenic microorganisms affecting the quality of surface waters and presenting a hygienic risk to humans. Municipal treatment plants, using the mechanical-biological treatment, eliminate 90–99% of present bacteria. In spite of this fact, the outflows still contain hygienically very important pathogens.

The effluent microbial quality at five selected treatment plants in the Moravian-Silesian region (Central WWTP in Ostrava, WWTPs in Frýdek-Místek, Opava, Havířov, and Bohumín) was monitored for two years. Indicators of faecal pollution were isolated in the wastewaters (the faecal coliform bacteria, *E. coli*, enterococci) as well as salmonellas and *Staphylococcus aureus*. In addition, we also assessed chemical indicators of allowed pollution (ammonia nitrogen, the total nitrogen, and

the total phosphorus) related to the flows' eutrophication which mean just another nutrients' source for microorganisms. It can also contribute to their further survival in the environment. We recorded the highest existence of *Staphylococcus aureus*, including the indicators of faecal pollution in waters released by the plant in Bohumín. The frequency of

the monitored microorganisms in the released waters exceeded several times the presence of indicator faecal bacteria at other treatment plants processing larger volumes of wastewater. In contrast with assumptions, we succeeded in isolating these microorganisms from individual samples of wastewaters from only three treatment plants.

PRVNÍ VYHODNOCENÍ JAKOSTI POVRCHOVÝCH VOD Z HLEDISKA PLNĚNÍ Norem ENVIRONMENTÁLNÍ KVALITY PRO PRIORITYNÍ LÁTKY A NĚKTERÉ DALŠÍ ZNEČIŠŤUJÍCÍ LÁTKY PODLE NOVELIZOVANÉHO NAŘÍZENÍ VLÁDY Č. 61/2003 SB.

Tomáš Mičaník, Petr Vyskoč, Pavel Richter, Renata Filippi

Klíčová slova

prioritní látky – vyhodnocení jakosti povrchových vod – normy environmentální kvality

Souhrn

Článek pojednává o vyhodnocení jakosti povrchových vod na území ČR z hlediska jejich znečištění prioritními látkami a některými dalšími znečišťujícími látkami podle § 39 odst. 3 zákona č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů, po jeho novelizaci zákonem č. 150/2010 Sb. Vyhodnocení je provedeno k tzv. normám environmentální kvality, jež jsou pro tyto látky specifikovány v nařízení vlády č. 61/2003 Sb., ve znění nařízení vlády č. 23/2011 Sb. Podkladem pro vyhodnocení se stala data o jakosti povrchových vod z monitorovacích programů situačního monitoringu a provozního monitoringu za období 2006–2008.

Úvod

Dne 17. února 2011 bylo ve Sbírce zákonů zveřejněno nařízení vlády č. 23/2011 Sb. [1], které novelizuje nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Novela v příloze č. 6 k tomuto nařízení specifikuje seznam prioritních látek, které představují významné riziko ve vodním prostředí. V příloze č. 3, části A k nařízení jsou pro tyto látky a některé další znečišťující látky v oddíle „Prioritní látky“ uvedeny tzv. normy environmentální kvality (dále NEK). Ty jsou vyjádřeny jako roční průměrná koncentrace a pro některé prioritní látky jako nejvyšší přípustná hodnota. Účelem je chránit vodní prostředí před akutními a chronickými účinky těchto látek. Tyto mezní hodnoty byly do nařízení transponovány směrnicí 2008/105/ES o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky a o změně směrnice 2000/60/ES [2]. Normou environmentální kvality se podle § 2a odst. 8 zákona o vodách, ve znění pozdějších předpisů, rozumí koncentrace znečišťující látky nebo skupiny látek ve vodě, sedimentech nebo živých organismech, která nesmí být překročena z důvodu ochrany lidského zdraví a životního prostředí. Nahrazuje a rozšiřuje do této doby platný a zažitý pojem „imisní standard“. Transpozicí směrnice 2008/105/ES vyvolaný nový přístup byl impulsem pro provedení vyhodnocení jakosti povrchových vod z hlediska plnění norem environmentální kvality pro prioritní látky.

Postup hodnocení jakosti povrchových vod

Vyhodnocení jakosti povrchových vod z hlediska výskytu prioritních látek a požadavků směrnice 2008/105/ES, resp. novely nařízení vlády č. 61/2003 Sb. bylo zpracováno s podporou Hydroekologického informačního systému VÚV TGM, v.v.i. (HEIS VÚV). Hodnoceno bylo období 2006–2008. Zdrojem dat pro hodnocení se staly výsledky z programů situačního a provozního monitoringu povrchových vod (údaje poskytl ČHMÚ Praha z IS ARROW).

Vyhodnocení bylo pro každý profil a ukazatel zpracováno v následujících krocích:

1. statistické vyhodnocení řady měření pro jednotlivé ukazatele v příslušném kalendářním roce,
2. porovnání relevantních statistických charakteristik s hodnotami požadovanými směrnicí 2008/105/ES, resp. přílohou č. 3 k nařízení vlády č. 61/2003 Sb., v platném znění,
3. vyhodnocení plnění požadavků směrnice, resp. nařízení v příslušném kalendářním roce,

4. souhrnné hodnocení plnění požadavků směrnice za období 2006 až 2008.

Pro každý kalendářní rok a příslušný ukazatel byly podle údajů ze situačního a provozního monitoringu vyhodnoceny statistické charakteristiky: počet měření, aritmetický průměr, maximum, medián, 95% percentil, počet měření pod mezí stanovitelnosti, maximální a minimální hodnota meze stanovitelnosti. V případě kadmia a jeho sloučenin bylo statistické hodnocení zpracováno pro každou třídu tvrdosti zvlášť, pokud byla v monitorovaném profilu proměnlivá. Statistické charakteristiky (aritmetický průměr, maximální hodnota) byly porovnány s hodnotami NEK vyjádřenými jako průměrná hodnota (NEK-RP), popř. nejvyšší přípustná hodnota (NEK-NPH) v kalendářním roce. Kromě vlastního porovnání vybraných charakteristik s hodnotami NEK bylo třeba jednotným způsobem přistoupit k hodnotám pod mezí stanovitelnosti (< MS). Vodítkem byly jednak požadavky směrnice 2009/90/ES, kterou se stanoví technické specifikace chemické analýzy a monitorování stavu vod, a dále vlastní systém vyhodnocení spolehlivosti hodnocení. Směrnice 2009/90/ES [3] v článku 4 totiž ukládá, aby mez stanovitelnosti použitých analytických metod byla rovna nebo nižší než 30 % příslušných norem environmentální kvality. Vzhledem k tomu, že při výpočtu aritmetického průměru byly v souladu s výše uvedenou směrníci hodnoty < MS nahrazeny polovinou meze stanovitelnosti, v případě nesplnění podmínky podle článku 4 se u vybraných ukazatelů vyskytují případy, kdy $1/2 MS > NEK$. Metodický přístup musel být navržen i pro další případy velikosti nebo četnosti MS. V případě, že NEK jsou dány součtem skupiny ukazatelů nebo jejich izomerů, produktů rozkladu apod. (např. dichlorbenzeny, cyklohexanové pesticidy), pro hodnocení souladu s příslušnou NEK se jednotlivé meze stanovitelnosti nahrazují hodnotou 0. Vyhodnocení spolehlivosti vzhledem k mezi stanovitelnosti shrnuje *tabulka 1*.

Spolehlivost hodnocení pro každý jednotlivý profil a ukazatel byla klasifikována v kategoriích vysoká, střední a nízká. Soulad s hodnotami NEK byl vyhodnocen v kategoriích:

- splňuje, pokud příslušná statistická charakteristika nepřekračuje hodnotu NEK a spolehlivost hodnocení je vysoká nebo střední;
- nesplňuje, pokud příslušná statistická charakteristika překračuje hodnotu NEK a spolehlivost hodnocení je vysoká nebo střední;
- neklasifikováno, pokud spolehlivost vyhodnocení byla klasifikována jako nízká.

Spolehlivost hodnocení byla klasifikována jako nízká i v případě, že ukazatel v příslušném kalendářním roce byl měřen s menší četností než 4krát. Výjimkou bylo hodnocení NEK-NPH, kdy při překročení přípustné hodnoty byl výsledek hodnocení klasifikován v kategorii nesplňuje s vysokou spolehlivostí i v případě malého počtu měření.

Vyhodnocení jakosti povrchových vod

Vyhodnocení jakosti povrchových vod v ČR za období 2006–2008 je shrnuto v *tabulce 2*. Celkový počet profilů, které byly v uvedeném období pro daný ukazatel sledovány, je uveden ve třetím sloupci tabulky. Stejně jsou údaje o překročení NEK-RP a NEK-NPH a počet neklasifikovaných profilů. Poslední dva sloupce poskytují informaci o velikosti MS vůči příslušné NEK. U většiny ukazatelů není MS jednotná a mění se i řádově, proto je při hodnocení zásadní (ovlivněním vypočtených charakteristik při náhradě MS poloviční hodnotou).

Nejpočetnější skupinu mezi prioritními látkami tvoří pesticidy. Vzhledem k charakteru jejich použití jen po určité období roku, fyzikálně-chemickým vlastnostem (zvl. sorpce na pevné částice, degradace) nebo vlivem dlouhodobého zákazu jejich použití (DDT, cyklohexan) je výskyt v povrchových vodách ojedinelý s nevýznamným překračováním NEK v průměrné i nejvyšší přípustné hodnotě. Nejčastější překračování NEK bylo potvrzeno v případě hexachlorcyklohexanu, jehož použití je také zakázáno. Průměrná i maximální hodnota NEK byla překročena v profilech: Sázava-Zruč nad Sázavou (2008), Loděnice-Hostim (2007) a Ploučnice-Noviny (2008).

Zcela neproblematické je znečištění povrchových vod těžkými organickými látkami, které díky vysoké tenzi par odtékávají a ve vodním prostředí

Tabulka 1. Vyhodnocení spolehlivosti vzhledem k mezi stanovitelnosti

| | Všechna měření < MS | Část měření < MS | Žádné měření < MS |
|---------------------|--------------------------|--|-------------------|
| | Spolehlivost vyhodnocení | | |
| MS ≤ 30 % NEK | vysoká | vysoká | vysoká |
| MS < NEK > 30 % NEK | střední | střední | vysoká |
| MS > NEK | nízká | při více než 50 % měření nad MS střední, v ostatních případech nízká | vysoká |

Tabulka 2. Souhrnné vyhodnocení plnění norem environmentální kvality pro prioritní látky a některé další znečišťující látky v profilech sledování jakosti povrchových vod na území ČR v rámci provozního a situačního monitoringu za období 2006–2008

| Název látky | Číslo CAS | Sledované profily a jejich hodnocení k NEK | | | | Faktor překročení NEK | NEK (µg.l ⁻¹) RP/NPH | Počet profilů s MS | |
|--|--|--|----------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-------------------------------------|--------------------|------------------|
| | | celkem | vyhovuje | nevyhovuje prům./max. | neklasifikováno | | | 30–100 % NEK-RP | nad 100 % NEK-RP |
| Alachlor | 15972-60-8 | 662 | 643 | 0/3 | 3 | 1,14–2,57 | 0,3/0,7 | 0 | 0 |
| Atrazin | 1912-24-9 | 728 | 657 | 0/3 | 68 | 1,15–1,75 | 0,6/2,0 | 279* | 0 |
| Benzen | 71-43-2 | 707 | 679 | 0/0 | 28 | 0,0 | 10/50 | 0 | 0 |
| Bromované difenylethery | 32534-81-9 | 17 | 0 | 0/– | 17 | 1,00 | 0,0005/– | – | 17 |
| Cyklopentadienové pesticidy: aldrin, dieldrin, endrin, isodrin | 309-00-2 60-57-1 72-20-8 465-73-6 | 618 | 484 | 0/– | 134 | 0,0 | ∑0,01/– | 467** | 101** |
| DDT celkové | nepřirazeno | 666 | 623 | 0/– | 43 | 0,0 | 0,025/– | 439** | 0** |
| p,p'-DDT | 50-29-3 | 665 | 621 | 1/– | 43 | 0,0 | 0,01/– | 125 | 0 |
| 1,2-dichlorethan | 107-06-2 | 706 | 679 | 0/– | 27 | 0,0 | 10/– | 0 | 0 |
| Dichlormethan | 75-09-2 | 664 | 642 | 0/– | 22 | 0,0 | 20/– | 0 | 0 |
| Di(2-ethylhexyl)ftalát (DEHP) | 117-81-7 | 333 | 206 | 2/– | 125 | 1,40–1,47 | 1,3/– | 49 | 221 |
| Diuron | 330-54-1 | 292 | 281 | 0/1 | 10 | 1,03 | 0,2/1,8 | 1 | 0 |
| Endosulfan | 115-29-7 | 31 | 30 | 0/0 | 1 | 0,0 | 0,005/0,01 | 190 | 0 |
| Hexachlorbenzen | 118-74-1 | 665 | 619 | 3/3 | 43 | 1,90–3,50 | 0,01/0,05 | 0 | 0 |
| Hexachlorbutadien | 87-68-3 | 616 | 602 | 1/2 | 12 | 1,07–2,17 | 0,1/0,6 | 592 | 0 |
| Hexachlorcyklohexan | 608-73-1 | 665 | 562 | 3/11 | 92 | 1,05–13,5 | 0,02/0,04 | 0 | 0 |
| Chlorované alkany C ₁₀₋₁₃ | 85535-84-8 | 39 | 0/0 | 0 | 39 | 17,9–62,5 | 0,4/1,4 | – | 39 |
| Chlorfenvinfos | 470-90-6 | 495 | 482 | 0/0 | 13 | 0,0 | 0,1/0,3 | 2 | 0 |
| Chlorpyrifos | 2921-88-2 | 552 | 531 | 3/4 | 17 | 1,20–150 | 0,03/0,1 | 0 | 3 |
| Isoproturon | 34123-59-6 | 313 | 287 | 0/1 | 25 | 1,32 | 0,3/1,0 | 28 | 0 |
| Kadmium celk. – třída 1 | 7440-43-9 | 186 | 70 | 99/19 | 16 | 1,02–19,8 | < 0,08/ < 0,45 | 75* | 26* |
| Kadmium celk. – třída 2 | 7440-43-9 | 193 | 105 | 65/5 | 23 | 1,04–10,8 | 0,08/0,45 | 90* | 24* |
| Kadmium celk. – třída 3 | 7440-43-9 | 567 | 357 | 163/20 | 46 | 1,04–19,5 | 0,09/0,6 | 321* | 72* |
| Kadmium celk. – třída 4 | 7440-43-9 | 651 | 526 | 98/27 | 27 | 1,03–74,1 | 0,15/0,9 | 68* | 0* |
| Kadmium celk. – třída 5 | 7440-43-9 | 417 | 378 | 38/11 | 0 | 1,03–43,4 | 0,25/1,5 | 76* | 0* |
| Kadmium rozp. – třída 3 | 7440-43-9 | 6 | 6 | 0/0 | 0 | 0,0 | 0,09/0,6 | 6 | 0 |
| Kadmium rozp. – třída 4 | 7440-43-9 | 18 | 18 | 0/0 | 0 | 0,0 | 0,15/0,9 | 18 | 0 |
| Kadmium rozp. – třída 5 | 7440-43-9 | 8 | 8 | 0/0 | 0 | 0,0 | 0,25/1,5 | 0 | 0 |
| Naftalen | 91-20-3 | 590 | 548 | 0/– | 42 | 0,0 | 2,4/– | 0* | 0* |
| Nikl celk. | 7440-02-0 | 1116 | 1094 | 8/– | 14 | 1,07–2,81 | 20/– | 0* | 0* |
| Nikl rozp. | 7440-02-0 | 18 | 17 | 0/– | 1 | 0,0 | 20/– | 0* | 0* |
| 4-nonylfenol | 104-40-5 | 152 | 152 | 0/0 | 0 | 0,0 | 0,3/2,0 | 152 | 0 |
| Nonylfenoly | 25154-52-3 | 289 | 268 | 4/1 | 17 | 1,04–3,05 | 0,3/2,0 | 0* | 0* |
| 4-oktylfenol | 140-66-9 | 152 | 152 | 0/– | 0 | 0,0 | 0,1/– | 152 | 0 |
| Oktylfenoly | 1806-26-4 | 183 | 160 | 8/– | 0 | 1,61–5,09 | 0,1/– | 30 | 1 |
| Olovo celk. | 7439-92-1 | 1074 | 1041 | 18/– | 15 | 1,06–16,2 | 7,2/– | 2* | 0* |
| Olovo rozp. | 7439-92-1 | 18 | 17 | 0/– | 1 | 0,0 | 7,2/– | 0* | 0* |
| Pentachlorbenzen | 608-93-5 | 639 | 599 | 1/– | 39 | 1,14 | 0,007/– | 0 | 0 |
| Pentachlorfenol | 87-86-5 | 485 | 419 | 2/2 | 64 | 8,21–45,0 | 0,4/1,0 | 0 | 0 |
| Polycyklické aromatické uhlovodíky: | nepřirazeno | | | | | | | | |
| Anthracen | 120-12-7 | 551 | 529 | 0/1 | 21 | 5,31 | 0,1/0,4 | 0 | 0 |
| Benzo(a)pyren | 50-32-8 | 747 | 684 | 4/37 | 26 | 1,08–17,3 | 0,05/0,1 | 0* | 0* |
| Benzo(b)fluoranthen a benzo(k)fluoranthen | 205-99-2 207-08-9 | 747 | 623 | 28/– | 96 | 1,03–9,90 | ∑0,03/– | 0** | 0** |
| Benzo(g,h,i)perylene a indeno(1,2,3-cd)pyren | 191-24-2 193-39-5 | 747 | 2 | 497/– | 248 | 1,50–32,0 | ∑0,002/– | 175** | 449** |
| Fluoranthen | 206-44-0 | 747 | 708 | 12/6 | 26 | 1,02–7,8 | 0,1/1,0 | 0 | 0 |
| Rtuť celk. | 7439-92-6 | 914 | 587 | 98/289 | 37 | 1,02–64,4 | 0,05/0,07 | 889 | 21 |
| Rtuť rozp. | 7439-92-6 | 18 | 9 | 6/8 | 1 | 1,06–2,57 | 0,05/0,07 | 18 | 0 |
| Simazin | 122-34-9 | 728 | 660 | 1/1 | 67 | 1,06–1,58 | 1,0/4,0 | 0 | 0 |
| Tetrachlorethylen | 127-18-4 | 706 | 679 | 0/– | 27 | 0,0 | 10/– | 0 | 0 |
| Tetrachlormethan | 56-23-5 | 664 | 642 | 0/– | 22 | 0,0 | 12/– | 0 | 0 |
| Trichlorethylen | 79-01-6 | 706 | 679 | 0/– | 27 | 0,0 | 10/– | 0 | 0 |
| Trichlorbenzeny | 12002-48-1 | 666 | 610 | 1/– | 55 | 1,32 | 0,4/– | 580** | 29** |
| Trichlormethan | 67-66-3 | 708 | 678 | 0/– | 30 | 0,0 | 2,5/– | 0 | 0 |
| Trifluralin | 1582-09-8 | 585 | 567 | 0/– | 18 | 0,0 | 0,03/– | 1 | 0 |

Vysvětlivky: NEK – norma environmentální kvality, RP – roční průměr, NPH – nejvyšší přípustná hodnota, MS – mez stanovitelnosti, * – údaje o MS u některých profilů neuvedeny, ** – podle směrnice 2009/90/ES se výsledky pod MS nahrazují hodnotou 0; podtržené hodnoty v předposledním sloupci překračují 30 % NEK jen těsně (např. 33 %).

nesetrvávají dlouho. Je zaznamenán jen sporadický výskyt a NEK jsou plněny u všech monitorovaných profilů.

Pokud pomineme bromované difenylethery a chlorované alkany C₁₀₋₁₃, které byly v hodnoceném období monitorovány jen v malém rozsahu a s nedostatečnou citlivostí ve vztahu k NEK, je překračování norem environmentální kvality ostatních organických látek až na polyaromatické uhlovodíky také jen ojedinělé. Průměrné hodnoty NEK jsou překračovány v případě hojně používaných alkylfenolů (zvl. nonylfenolů), které jsou součástí přípravků stavební a spotřební chemie, a v povrchových vodách se vyskytují víceméně trvale. Pokud však budeme hodnotit jen ty alkylfenoly, které jsou výslovně specifikovány směrnici 2008/105/ES (CAS 104-40-5

a CAS 140-66-9 náleží k prioritním látkám), může být hodnocení příznivé – nedošlo k žádnému překročení NEK. Jejich monitoring však nebyl prováděn v takovém rozsahu jako v případě alkylfenolů sledovaných v ČR dlouhodobě (CAS 25154-52-3 a CAS 1806-26-4). Mez stanovitelnosti 4-nonylfenolu a 4-oktylfenolu (0,1 µg.l⁻¹) je dostatečná, protože stanovenou hranici 30 % NEK překračuje jen nepatrně, takže spolehlivost hodnocení těchto látek je dostačující.

Další široce rozšířenou organickou sloučeninou je di(2-ethylhexyl)ftalát (DEHP), který se používá především jako plastifikátor při výrobě plastických a náterových hmot. Vzhledem k tomu, že mez stanovitelnosti používaných analytických metod (1,5–2,0 µg.l⁻¹) překračuje hodnotu NEK-RP, nemohla

být třetina monitorovaných profilů vyhodnocena (neklasifikováno). Nejvyšší koncentrace DEHP byly nacházeny na páteřním toku středního a dolního Labe (Labe-Obříství, max. 7,6 $\mu\text{g.l}^{-1}$, 2006).

Zásadní neplnění norem environmentální kvality je zjevné v případě polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) a narůstá se zvyšujícím se počtem benzenových kruhů (a tím i velikostí stanovených NEK). Tyto látky jsou perzistentní povahy, přednostně se vážou na pevné částice a u většiny z nich jsou prokázány rakovinotvorné účinky. K překračování NEK dochází plošně na celém území ČR, čtenější je v oblastech s hutním a koksochemickým průmyslem (ost-ravsko-karvinská oblast). Jednorázově vysoké koncentrace PAU byly zaznamenány také na některých málovodných tocích nižšího řádu pod městskými aglomeracemi, v jejichž intravilánu se nachází průmyslová výroba (např. Loděnice-Hostim, Drnovský potok pod Klatovy, Studenský potok pod Studenou).

Z kovů k prioritním látkám náleží kadmium, rtuť, olovo a nikl. Norny environmentální kvality jsou v případě kadmia stanoveny v závislosti od tvrdosti vody vymezené pomocí pěti druhů tříd (viz poznámku 11 pod tabulkou 1a přílohy č. 3 k nařízení vlády č. 61/2003 Sb., v platném znění). Pro všechny prioritní kovy se NEK vztahují k jejich rozpuštěné formě (viz poznámku 10 pod tabulkou 1a přílohy č. 3 k nařízení). Protože v hodnoceném období 2006–2008 nebyla rozpuštěná forma kovů ještě běžně monitorována, bylo vyhodnocení provedeno na celkový vzorek. Výsledky hodnocení jsou proto pouze informativní.

Hodnocení kadmia bylo provedeno pro každou třídu tvrdosti vody zvláště tím způsobem, že každá naměřená hodnota kadmia byla srovnávána s příslušnou limitní hodnotou NEK platnou pro danou třídu tvrdosti vody. Jednotlivé profily byly tedy hodnoceny v kalendářním roce tolikrát, v rámci kolika tříd se tvrdost vody pohybovala. Z tabulky 2 je zřejmé, že většina profilů odpovídá 3. a 4. třídě tvrdosti vody. Počet profilů nevyhovujících normám environmentální kvality v případě celkového kadmia je značný, příznivě však vychází při hodnocení jeho rozpuštěné formy (rozsah monitoringu $\text{Cd}_{\text{rozp.}}$ byl v hodnoceném období nedostačující). Nejvyšší koncentrace $\text{Cd}_{\text{celk.}}$ byly dosahovány v řece Litavce (povodí Berounky).

Četná jsou rovněž překročení NEK v případě rtuti. Na rozdíl od kadmia došlo k překročení limitních hodnot i v případě rozpuštěné rtuti. Nejvyšší stabilní obsah $\text{Hg}_{\text{rozp.}}$ byl zaznamenán v Bohumínské Stružce (medián 0,35 $\mu\text{g.l}^{-1}$, 2007) v povodí Odry. V ostatních případech dochází k překračování NEK ojediněle. Skutečný rozsah plnění/překračování NEK $\text{Hg}_{\text{rozp.}}$ bude možné provést po zpracování širšího souboru dat.

Příznivěji vychází hodnocení ostatních dvou prioritních kovů: olova a niklu. Norma environmentální kvality stanovená pouze jako roční průměr je překračována jen ojediněle, rozpuštěné formy nejsou překračovány vůbec (malý soubor dat). Zátěž olovem je typická pro řeku Litavku, kde max. nalezená koncentrace $\text{Pb}_{\text{celk.}}$ činila 900 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (2006). Občasné vysoké koncentrace celkového niklu se vyskytují na tocích nižšího řádu (Lužická Nisa-Proseč nad N., Lužnice-Tábor nad ČOV, Výmola-Vyšehořovice).

Prezentace výsledků hodnocení

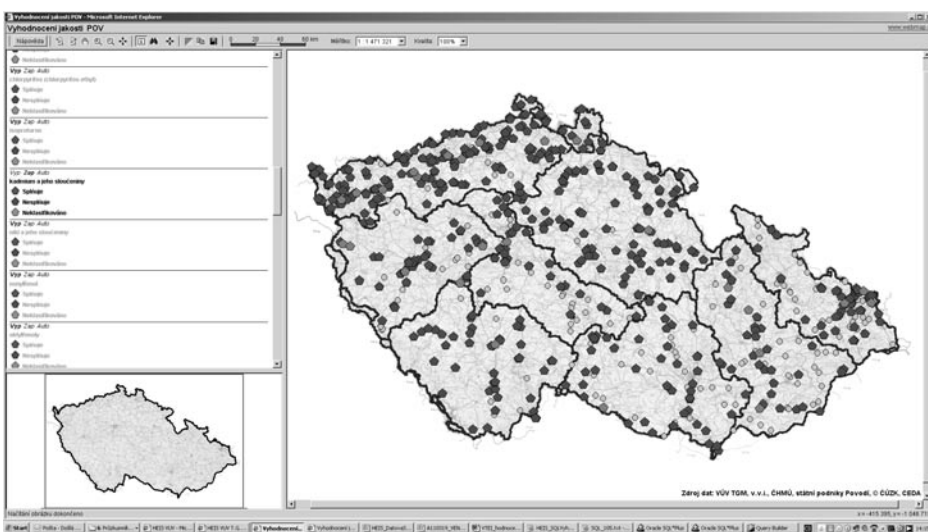
Výsledky hodnocení jsou dostupné na portálu Hydroekologického informačního systému VÚV TGM, v.v.i. (HEIS VÚV) na adrese <http://heis.vuv.cz/projekty/vyhodnoceni-jakosti-pov>. Výsledky lze prohlížet prostřednictvím mapového prohlížeče, přístupné jsou dále zpracované přehledové mapy vyhodnocení pro jednotlivé látky a ke stažení jsou rovněž dostupné datové soubory výsledků hodnocení ve formátu ESRI Shapefile (SHP) a „TXT“, což umožňuje uživatelům jejich další zpracování nástroji GIS.

Závěr

Bylo provedeno vůbec první souhrnné vyhodnocení jakosti povrchových vod na území ČR podle té části novelizovaného nařízení vlády č. 61/2003 Sb., která transponuje normy environmentální kvality stanovené směrnicí Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES, a to za období 2006–2008. Přehlednou a široké veřejnosti přístupnou formou prostřednictvím portálu HEIS VÚV je možné seznámit se s konkrétní situací v zájmovém území nebo říčním profilu. Z tohoto vyhodnocení vyplývá především potřeba usilovat o sjednocení a snížení úrovně meze stanovitelnosti u vybraných prioritních

| Území | Název vodního útvaru | Tržba tvrdosti | Prům. profil, ve kterém je dosaženo nejnižší | Prům. vyhodnocení profilů | Prům. vyhodnocení profilů | Prům. vyhodnocení profilů |
|-------------|-----------------------|----------------|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| J.ČUDOVÁ | 1,2-Bohemská ČOV | 6,2 | 217 | 3 | 3 | 3 |
| 4-DOKLADSKÝ | 4-Bohemská ČOV | 6,2 | 87 | 3 | 3 | 3 |
| ALADOLC | Aladolc | 6,2 | 218 | 3 | 3 | 3 |
| ANTONÍN | Antonín | 6,2 | 273 | 3 | 3 | 3 |
| ATRAŽEN | Atrazen | 6,2 | 349 | 3 | 3 | 3 |
| BRANČEK | Branček | 6,2 | 318 | 3 | 3 | 3 |
| BRNOŠTICE | Brnoštice | 6,2 | 31 | 3 | 3 | 3 |
| ČALOUPEK | 10,1-Čaloupecký náhon | 6,2 | 36 | 3 | 3 | 3 |
| ČEKV | 10,1-Čekvický náhon | 6,2 | 311 | 3 | 3 | 3 |
| ČEKVŮVKA | Čekvůvka | 6,2 | 324 | 3 | 3 | 3 |
| ČEKVŮVKA | Čekvůvka | 6,2 | 327 | 3 | 3 | 3 |

Obr. 1. Ukázka tabulkových sestav vyhodnocení jakosti povrchových vod v HEIS VÚV



Obr. 2. Ukázka GIS vyhodnocení jakosti povrchových vod v HEIS VÚV – kadmium celk.

látek, kde je hodnocení problematické nebo nemožné (neklasifikováno), pokud je toho možné dosáhnout současnými nejlepšími dostupnými analytickými technikami. Problematika monitorování kovů v jejich rozpuštěné formě náležejících k prioritním látkám je již řešena a vyhodnocení výsledků následných kalendářních let ukáže skutečnou míru dosahování norem environmentální kvality pro tyto prioritní látky (současné hodnocení bylo provedeno na celkový obsah kovů).

Poděkování
Tato práce byla realizována s podporou výzkumného záměru MZP0002071101 Výzkum a ochrana hydrosféry.

Literatura

- [1] Nařízení vlády č. 23/2011 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostí povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení vlády č. 229/2007 Sb.
- [2] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES ze dne 16. prosince 2008 o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky, změně a následném zrušení směrnice Rady 82/176/EHS, 83/513/EHS, 84/156/EHS, 84/491/EHS a 86/280/EHS a o změně směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES.
- [3] Směrnice Komise 2009/90/ES ze dne 31. července 2009, kterou se podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES stanoví technické specifikace chemické analýzy a monitorování stavu vod.

Ing. Tomáš Mičaník
VÚV TGM, v.v.i., pobočka Ostrava
e-mail: tomas_micanik@vuv.cz
Ing. Petr Vyskoč, Ing. Pavel Richter, RNDr. Renata Filippi
VÚV TGM, v.v.i., Praha
Příspěvek prošel lektorským řízením.

The first assessment of surface water quality in terms of pollution by priority substances and some other pollutants according to the amended Government Regulation No. 61/2003 Coll. (Mičaník, T.; Vyskoč, P.; Richter, P.; Filippi, R.)

Key words

priority substances – surface water quality evaluation – environmental quality standards

OPTIMALIZACE METODY SKUPINOVÉHO STANOVENÍ FENOLŮ KAPALINOVOU CHROMATOGRafiÍ (HPLC) VE VODÁCH A SEDIMENTECH

Ivana Truxová, David Chrastina

Klíčová slova

fenoly – extrakce tuhou fází – kapalinová chromatografie – povrchová a odpadní voda – sediment

Souhrn

Článek se zabývá skupinovým stanovením fenolu, vybraných methylfenolů, chlorfenolů a nitrofenolů metodou kapalinové chromatografie s detekcí pomocí fluorescenčního detektoru a detektoru s diodovým polem. U vodných vzorků byla použita k extrakci a prekoncentraci analytů pevná fáze v off-line uspořádání, u vzorků sedimentů extrakce rozpouštědlem s případnou prekoncentrací na pevné fázi. Metodou je možné stanovit fenoly ve vodách od 0,05 µg/l a v sedimentech od 0,2 mg/kg.

Úvod

Problematika výskytu fenolů ve složkách životního prostředí je celkem známá. Fenoly a jejich deriváty (alkylfenoly, chlorfenoly, nitrofenoly) patří mezi prioritní polutanty [1, 2] a do životního prostředí se dostávají především z antropogenních zdrojů, při výrobě ochranných prostředků na dřevo a textil, jako součástí pesticidních prostředků nebo degradační produkty neiontových tenzidů. Jedná se často o látky toxické a perzistentní. Z tohoto důvodu je velmi důležité jejich sledování ve složkách životního prostředí.

Metody izolace a zkoncentrování fenolů ve vodách jsou založeny především na extrakci kapalina-kapalina. Vhodnou technikou pro izolaci fenolů z vodných vzorků je extrakce na tuhou fázi (SPE) [3, 4] s použitím různých sorbentů. Velice užitečná je mikroextrakce na tuhou fázi (SPME) [5, 6, 7], která je vhodná pro vodné, ale i pevné vzorky. Navíc tato technika nevyžaduje použití organických rozpouštědel. Soxhletova extrakce byla porovnáвана s mikrovlnnou asistovanou extrakcí pro analýzu fenolů v pevné matici [8]. V posledních letech je stále více populární extrakční technika QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe), původně zavedená pro izolaci pesticidů v ovoci a zelenině [9]. Metoda zahrnuje extrakci acetonitrilem, následné oddělení přidávkem octanu sodného, síranu hořečnatého, popř. i dalších solí a přečištění pomocí disperzní SPE. Od té doby byla již pozměněna a také vyzkoušena i pro jiné analyty, mimo jiné pro izolaci fenolů z půdy [10]. Pro stanovení fenolů se využívají především chromatografické metody. Zcela běžná je plynová chromatografie [4, 6, 11–14] s FID, ECD nebo MS detekcí po derivatizaci vyextrahovaných fenolů diazomethanem nebo acetanhydridem. Je možné také využít přímou derivatizaci fenolů acetanhydridem a následnou extrakci acetátů organickým rozpouštědlem nebo SPE. České normy popisují pouze stanovení jednotlivých skupin alkylfenolů [13], chlorfenolů [11] a nitrofenolů [12] ve vodách metodou plynové chromatografie (GC). Americká EPA popisuje současné stanovení vybraných alkylfenolů, chlorfenolů a nitrofenolů plynovou chromatografií [14]. Dosti užívanou metodou je kapalinová chromatografie [3, 7, 8] (s UV, DAD, MS nebo elektrochemickou detekcí), u které na rozdíl od GC odpadá nutnost derivatizace. Kapilární zónová elektroforéza jakožto vysoce účinná a rychlá technika může být pro analýzu fenolů vhodnou alternativou chromatografických metod [15–17].

Výběr stanovených fenolů vycházel ze seznamu prioritních látek [1, 2] a ze znalosti výskytu látek v povrchových a odpadních vodách v povodí řeky Odry. Zvoleny byly tyto látky: fenol, m-kresol, o-kresol, 4-nitrofenol, 2-chlorfenol, 2,4-dinitrofenol, 2-nitrofenol, 2,4-dimethylfenol, 2,4-dichlorfenol, 2,3,4-trichlorfenol, 2,4,6-trichlorfenol, 2,3,4,5-tetrachlorfenol a pentachlorfenol. Ověření možnosti současného stanovení vybraných alkylfenolů (nonylfenol, oktylfenol) budou náplní dalších prací.

This article provides an assessment of surface water quality in the territory of the Czech Republic in terms of pollution by priority substances according to § 39(3) of Act No. 254/2001 Coll., on waters, as amended by Act No. 150/2010 Coll. The evaluation has been performed against so called environmental quality standards specified for these substances in Government Regulation No. 61/2003 Coll., as amended by the Government Regulation No. 23/2011 Coll. The evaluation was based on the surface water quality data from monitoring programs of surveillance monitoring and operational monitoring for the period 2006–2008.

Při výběru metody pro skupinové stanovení fenolů v naší laboratoři jsme vycházeli ze známých, výše uvedených extrakčních a separačních postupů, které byly modifikovány a optimalizovány v rámci možností laboratoře (přístrojové a materiální vybavení atd.). Vybrány byly tyto postupy stanovení:

Methylfenoly, chlorfenoly a nitrofenoly byly separovány a stanoveny pomocí HPLC s gradientovou elucí při použití detektoru s diodovým polem (DAD) a fluorescenčního detektoru (FLD). Prekoncentrace analytů z vodných vzorků byla prováděna extrakcí tuhou fází (SPE) na komerčně dostupných sorpčních kolonkách SPE Sorbent–strata™ X plněných polymerním sorbentem, který je určen k extrakci fenolů. Před extrakcí byl ke vzorkům přidáván chlorid sodný jako „vysolovací činidlo“ [3]. V rámci optimalizace metody byl porovnán vliv objemu extrahovaného vzorku a vliv použitého elučního rozpouštědla na výtěžnost SPE extrakce stanovených fenolů. Pro extrakci vybraných fenolů ze vzorků sedimentu byly porovnány dva způsoby extrakce. První využívá dvojnásobnou extrakci 5% hydroxidem sodným [4] a následné zkoncentrování fenolů pomocí SPE. Jako druhá byla zvolena modifikace metody QuEChERS [10].

Metodika

Chemikálie, roztoky

Pro přípravu základních roztoků fenolů byly používány standardy v pevném stavu od firmy Dr. Ehrenstorfer. Z těchto standardů byly připraveny roztoky jednotlivých látek v methanolu o koncentraci 1 mg/ml, ze kterých byl připraven směsný zásobní roztok o koncentraci 50 µg/ml jednotlivých analytů v methanolu. Tento zásobní roztok byl následně používán k přípravě pracovních roztoků standardů o požadovaných koncentracích, a to jak pro kontaminaci modelových terénních vzorků, tak jako standardní roztoky pro modelová stanovení a kalibrace. Jednalo se o tyto standardy: fenol (Ph), m-kresol (3-MP), o-kresol (2-MP), 4-nitrofenol (4-NP), 2-chlorfenol (2-CP), 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP), 2-nitrofenol (2-NP), 2,4-dimethylfenol (2,4-DMP), 2,4-dichlorfenol (2,4-DCP), 2,3,4-trichlorfenol (2,3,4-TCP), 2,4,6-trichlorfenol (2,4,6-TCP), 2,3,4,5-tetrachlorfenol (2,3,4,5-TeCP) a pentachlorfenol (PCP).

K přípravě modelových vzorků a mobilní fáze byla použita deionizovaná voda, stupeň 1 podle ISO 3696 (Labconco, USA). Používaná rozpouštědla aceton, methanol (MeOH), dichlormethan (DCM) a acetonitril (ACN) byla kvality Chromapur GG pro HPLC (Chromservis). Všechny ostatní používané chemikálie byly čistoty p.a. (Lach-Ner, ČR). K zahuštění extraktů byl použit dusík kvality 5.0 (Messer).

Použité přístroje a zařízení

Pro SPE extrakci byly použity sorpční kolonky SPE Sorbent–strata™ X – 500 mg/6 ml polypropenová kolonka s polymerním sorbentem (Phenomenex) a aparatura složená z vakuového čerpadla Vacc-Space 20 a Alltech Vacuum manifoldu s 12 pozicemi. Vzorky byly analyzovány na kapalinovém chromatografu – sestava Agilent 1100, která zahrnuje kvartérní čerpadlo, degasser, autosampler, blok pro termostatování kolon, fluorescenční detektor (FLD) a detektor s diodovým polem (DAD) – UV detekce s rozsahem vlnových délek 190–400 nm. Separace fenolů byla realizována na koloně Kinetex 2,6 µm C18 100A, 50 x 4,6 mm chráněná pomocí předklonky Security Gard™ – C18, 30 x 4 mm (Phenomenex). Dále byly použity ultrazvuková lázeň UC006DM1 (Tesla), centrifuga MPW–6.15/6K15 (Optingservis) a třepačka IKA (Labortechnik).

Příprava vzorků

Vzorky povrchové vody a vzorek sedimentu byly odebrány z řeky Odry v Ostravě-Petřkovicih do skleněných vzorkovnic z tmavého skla. Odpadní voda byla odebrána na výstři z čistírny odpadních vod chemického závodu. Použité vzorkovnice, jejich předúprava, odběr a manipulace se vzorky při odběru se řídily podle technických norem řady ČSN EN ISO 5667 část 1, 3, 6, 10, 14, 15. Po převozu do laboratoře byly vodné vzorky zfiltrovány na vakuovém filtračním zařízení za použití membránového filtru Nylon 66 (47 mm x 0,45 µm) a okyseleny kyselinou octovou na pH 3,5. Současně byl přidán 1,0 g síranu měďnatého na litr vzorku. Pro experimentální práce byl vzorek sedimentu sušen 8 hodin při teplotě 150 °C a následně přesítován. Vyšší teplota při sušení sedimentu byla zvolena z důvodu snížení možného obsahu fenolů v reálném sedimentu před jeho umělou kontaminací fenolovými látkami. Teplota 150 °C byla maximální možná (technicky) nastavitelná teplota sušárny. Pro další práce byla používána frakce o zrnitosti < 2 mm. Vzorky sedimentu byly před započítáním pokusů

kontaminovaný směsným standardem fenolů v methanolu na potřebnou koncentraci. Během ověřování metod byly rovněž analyzovány modelové vodné vzorky připravené z deionizované vody prosté fenolů, do které bylo přidáno známé množství sledovaných analytů formou standardního přídatku. Bylo analyzováno 21 reálných vzorků se standardním přídatkem 100 µg/l pro odpadní vodu a 25 µg/l pro vodu povrchovou, hlavně za účelem zjištění výtěžnosti SPE extrakce. U těchto vzorků byl sledován vliv použitého objemu k preseparaci na tuhé fázi v souvislosti s koncentrací stanovovaných analytů, a také v souvislosti s celkovým znečištěním analyzované vody. Průměrná relativní výtěžnost stanovení [%] byla vypočtena vždy ze tří paralelně prováděných analýz.

K ověření dvou zvolených metod z hlediska výtěžnosti analytů pro skupinové stanovení vybraných fenolů v sedimentu byly vzorky kontaminovány na třech koncentračních úrovních: 0,2 mg/kg, 0,5 mg/kg a 1,0 mg/kg. Byly analyzovány tři paralelní vzorky na všech třech úrovních, vždy oběma způsoby. Rovněž byl analyzován nekontaminovaný sediment.

Pracovní postupy

HPLC analýza

Separace a následná analýza probíhaly pro vodné vzorky i pro sediment stejným způsobem. Vzorky byly měřeny na kapalinovém chromatografu ve spojení s DAD a FLD detektorem. Fluorescenční detektor byl používán pro detekci fenolu, 2-methylfenolu, 3-methylfenolu a 2,4-dimethylfenolu, u kterých vykazoval vyšší odezvu. Pro detekci ostatních analytů byl používán DAD detektor. Mobilní fáze je míchána ze dvou složek: složka A – voda s 0,1 % H₃PO₄, složka B – acetonitril s 0,1 % H₃PO₄. Při separaci fenolů bylo použito gradientové eluce s následujícím průběhem: počáteční poměr složky A : B je 80 : 20; v čase 0–5,5 min, lineární gradient na 5 % složky A; isokratický úsek 5,5–8,5 min; následně návrat na 80 % složky A během 2 minut. Čas na zpětnou ekvilibraci kolony je 5 min po návratu k počátečnímu poměru složek. Teplota kolony byla 24 °C, průtok mobilní fáze 0,5 ml/min v čase 0–5,5 min s následným zvýšením na 1 ml/min v čase 7,5–10 min a návrat zpět na 0,5 ml/min. Nástřik vzorku 10 µl. Optimální nastavení vlnových délek fluorescenčního detektoru bylo Ex/Em 275/350 nm. Detekce na DAD detektoru byla prováděna při vlnových délkách 230 a 290 nm. Pracovní podmínky analýzy na kapalinovém chromatografu byly s jistými úpravami převzaty z aplikačního listu firmy Phenomenex Inc. [18].

Extrakce fenolů z vodných vzorků

Hodnota pH vody byla upravena na 3,5 pomocí ledové kyseliny octové a následně bylo přidáno 10 g chloridu sodného na 100 ml vzorku. Kolonka se sorbentem byla nasazena na vakuové odsávací zařízení a kondicionována 5 ml metanolu a následně 5 ml ultračisté vody. Extrakce fenolů probíhala ze 100 ml v vzorku odpadních vod a ze 400 ml u povrchových vod. Analyty byly eluovány 5 ml acetonu a následně 5 ml acetonitrilu. Eluát vysušen pomocí síranu sodného a pod proudem dusíku zahuštěn na objem 1 ml, při analýze povrchové vody až na 400 µl.

Výtěžnost extrakce metodou SPE z vodných vzorků ovlivňuje mnoho faktorů. Naše experimentální pokusy byly v této fázi zaměřeny na zjištění optimálního extrahovaného objemu vodných vzorků na kolonkách Sorbent–strata™ X (500 mg/6 ml) a na ověření vhodného elučního rozpouštědla. Zkoušena byla následující kombinace rozpouštědel: 5 ml acetonu + 5 ml dichlormethanu, 10 ml acetonu a 5 ml acetonu + 5 ml acetonitrilu.

Extrakce fenolů ze vzorků sedimentu

Postup A (modifikace metody QuEChERS [10]): Na extrakci bylo bráno 5 g (10 g) kontaminovaného sedimentu a vloženo do 50ml polypropylenové

Tabulka 1. Průměrné výtěžnosti SPE [%] analytů získané při použití tří různých elučních rozpouštědel

| Analyt | Výtěžnost ^a | | |
|-------------|------------------------|----------------|----------------|
| | 1 ^b | 2 ^c | 3 ^d |
| Ph | 63,6 | 92,6 | 100,6 |
| 4-NP | 90,8 | 103 | 99,2 |
| 1,3-MeP | 55,4 | 95,1 | 83,8 |
| 1,2-MeP | 58,8 | 100 | 96,1 |
| 2-CP | 46,5 | 67,6 | 98,3 |
| 2,4-DNP | 107,9 | 95,8 | 90,0 |
| 2,4-DMP | 79,0 | 53,5 | 89,0 |
| 2,4-DCP | 113 | 119 | 99,3 |
| 2,4,6-TCP | 78,1 | 59,5 | 95,0 |
| 2,3,4,5-TCP | 61,2 | 50,3 | 90,1 |
| PCP | 84,4 | 73,0 | 101 |

^a relativní výtěžnosti vypočtené ze tří stanovení

^b eluce 5 ml acetonu + 5 ml DCM

^c eluce 10 ml acetonu

^d eluce 5 ml acetonu + 5 ml ACN

zkumavky. Bylo přidáno 10 ml ACN s přídatkem 1 % kyseliny octové (V/V) a 5 ml ultračisté vody. Směs byla třepána 1 hod na třepačce s nastavenou frekvencí třepání na 180 ot./min. Poté bylo přidáno 1,7 g octanu sodného (NaOAc), 6 g bezvodého MgSO₄ a 4 g NaCl a zkumavka byla ještě třepána 5 min. Po odstředění bylo z acetonitrilové fáze odebráno 1,5 ml do 10 ml zkumavky obsahující ještě 0,5 g bezvodého MgSO₄ k odstranění zbytkové vody. Dále byla potřebná část převedena do vialky k následné HPLC analýze. Nástřik na separační kolonu byl 10 µl. Případné čištění extraktu od koextrahujících látek, které by mohly rušit při chromatografické analýze, v této fázi prací nebylo řešeno.

Postup B – extrakce 5% vodným roztokem NaOH [4]: Ke kontaminovanému sedimentu, resp. k 5 g terénního neupraveného vzorku sedimentu bylo přidáno 20 ml 5% roztoku NaOH. Směs byla třepána na laboratorní třepačce 30 min s frekvencí třepání 180 ot./min. Extrakce byla provedena dvakrát. Extrakt byl oddělen odstředěním a spojené extrakty byly okyseleny koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na pH 2. Sraženina huminových kyselin, která se vyvinula cca po 15 min stání, byla rovněž oddělena odstředěním. Poté pH vodného extraktu upraveno na pH 3,5 a následovala prekoncentrace analytů na tuhé fázi na kolonkách SPE Sorbent–strata™ X (500 mg/6 ml) přesně podle postupu popsaného při extrakci fenolů z vodných vzorků.

Výsledky a diskuse

Volba elučního rozpouštědla

Eluční činidlo použité k desorpci analytů ze sorbentu při SPE je jedním z velmi důležitých faktorů ovlivňujících výtěžnost stanovení. Na kolonkách SPE Sorbent–strata™ X (500 mg/6 ml) byl testován aceton, aceton v kombinaci s ACN a aceton v kombinaci s DCM. Poslední varianta je doporučována výrobcem kolonek. Sorbované analyty byly eluovány rozpouštědly o celkovém objemu 10 ml, v případě kombinací dvou rozpouštědel byl jejich poměr 1 : 1. Sorpce probíhala ze 100 ml modelového vzorku. Hodnota koncentrace modelových vzorků byla pro každou ze tří možností 0,5 µg/l, 5 µg/l a 25 µg/l. Průměrná výtěžnost SPE vybraných zástupců jednotlivých skupin fenolů je uvedena v *tabulce 1*.

Nižších výtěžností bylo dosahováno pro fenol, methylfenoly a monochlorfenoly při eluci acetonem v kombinaci s DCM, což mohlo být způsobeno ztrátami při zkoncentrování eluátu. Při eluci acetonem byly získány nízké hodnoty výtěžnosti u výše chlorovaných fenolů. Nejvyšších výtěžností bylo dosaženo pro eluční činidlo aceton v kombinaci s ACN. Tato varianta je vhodná i z hlediska následné chromatografické analýzy pomocí HPLC.

Vliv objemu extrahovaného vzorku

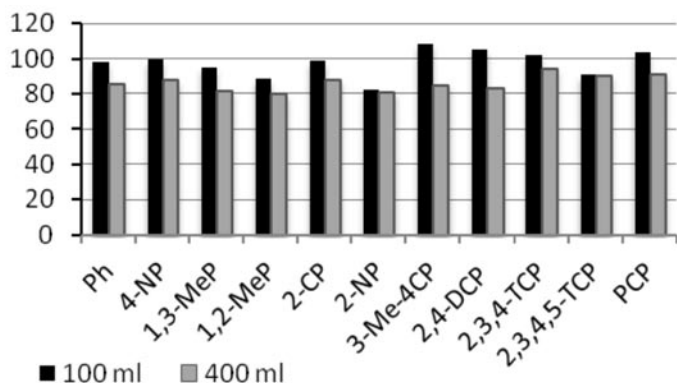
Bylo analyzováno celkem 21 reálných vzorků se standardním přídatkem 100 µg/l pro odpadní vodu a 25 µg/l pro vodu povrchovou. U těchto vzorků byl sledován vliv objemu vzorku použitého k preseparaci analytů na výtěžnosti SPE. U vzorků odpadní vody byly testovány následující objemy: 25 ml, 50 ml, 100 ml, 200 ml a 250 ml; u vzorků povrchové vody objemy 100 ml a 400 ml. Výsledky závislosti výtěžnosti SPE na extrahovaném objemu jsou pro odpadní vodu uvedeny v *tabulce 2* a pro povrchovou vodu zpracovány graficky na *obr. 1*. Tato závislost je mimo jiné úzce spojena s koncentrací stanovovaných analytů ve vzorku a s celkovým znečištěním analyzovaného vzorku. Kapacita sorbentu (použité SPE kolony) je totiž definována jako celkové množství komponent, tedy stanovovaných analytů, ale i interferujících látek, které mohou být kvantitativně zadrženy ze vzorku. Průměrná relativní výtěžnost

Tabulka 2. Hodnoty průměrné výtěžnosti SPE [%]^a fenolů v závislosti na objemu extrahovaného vzorku odpadní vody se standardním přídatkem o koncentraci 100 µg/l

| Analyt | Výtěžnost SPE [%] | | | | |
|--------------|-------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| | 25 ^b | 50 ^b | 100 ^b | 200 ^b | 250 ^b |
| Ph | 61,8 | 60,0 | 85,1 | 45,1 | 35,2 |
| 4-NP | 94,1 | 96,2 | 97,1 | 89,6 | 89,2 |
| 3-MeP | 63,1 | 71,9 | 79,0 | 49,7 | 61,6 |
| 2-MeP | 71,5 | 83,0 | 60,6 | 48,8 | 45,6 |
| 2-CP | 65,0 | 77,9 | 88,0 | 55,4 | 60,9 |
| 2,4-DNP | 68,2 | 89,4 | 90,4 | 55,0 | 59,3 |
| 2,4-DMP | 49,5 | 61,1 | 89,8 | 56,4 | 31,1 |
| 3-Me-4CP | 45,0 | 71,9 | 88,6 | 53,3 | 51,1 |
| 2,4-DCP | 42,6 | 64,3 | 85,1 | 62,1 | 52,0 |
| 2,3,4-TCP | 24,1 | 48,3 | 60,5 | 91,2 | 72,1 |
| 2,4,6-TCP | 65,0 | 87,0 | 91,0 | 81,3 | 69,1 |
| 2,3,4,5-TeCP | 46,6 | 89,9 | 69,5 | 24,6 | 39,5 |
| PCP | 41,3 | 89,5 | 94,4 | 78,4 | 54,1 |

^a jedná se o relativní výtěžnost, která byla vypočtena ze tří nezávislých měření

^b objem extrahovaného vzorku povrchové vody [ml]; pro každý objem byly extrahovány tři vzorky odpadní vody se standardním přídatkem 100 µg/l



Obř. 1. Porovnání výtěžnosti SPE [%] vybraných fenolů ve vzorcích povrchové vody se standardním přidavkem 25 µg/l při extrakci ze 100 a 400 ml vzorku

stanovení [%] byla vypočtena vždy ze tří paralelně prováděných analýz. Pro odpadní vody byl jako optimální objem pro SPE extrakci na kolonkách strata™ X stanoven objem 100 ml. Při objemu 200 ml extrahovaného vzorku se totiž výtěžnost stanovených analytů v průměru snížila o 14 %. Kapacita použité kolonky byla tedy již vyčerpána a docházelo k následnému vymývání zachycených analytů ze sorbentu prosávaným vzorkem. Naproti tomu při porovnání výtěžností s extrahovaným objemem u povrchových vod došlo u extrakce 400 ml vzorku ke snížení výtěžnosti v průměru pouze o 11 % oproti výtěžnosti při použitím objemu 100 ml a výtěžnost SPE neklesla pod 80 %.

Z toho je zřejmé, že pro povrchové vody s nižším celkovým znečištěním a s nižším obsahem stanovených fenolů může být k SPE extrakci použit i vyšší objem, maximálně však 400 ml.

Stanovení fenolů v sedimentu

Oběma metodami byly analyzovány vzorky sedimentu kontaminované na třech koncentračních úrovních: 0,2 mg/kg, 0,5 mg/kg a 1,0 mg/kg. U obou metod bylo dosaženo srovnatelných výsledků. V tabulce 3 jsou uvedeny průměrné hodnoty výtěžnosti získané ze tří paralelních stanovení na všech koncentračních úrovních pro postup A, tj. modifikace metody QuEChERS. Pro postup B byly získané výtěžnosti v průměru o 10 % nižší. Z tohoto důvodu a z důvodu jednoduchosti provedení metody QuEChERS budou následující práce na metodě skupinového stanovení fenolů v sedimentu pokračovat pouze postupem A.

Meze stanovitelnosti

Validace metod skupinového stanovení fenolů ve vodách a sedimentech nebyla v této fázi předmětem prováděných prací. V tabulce 4 jsou uvedeny pouze předběžné hodnoty mezi stanovitelnosti vybraných fenolů, které byly určeny na základě vyhodnocení poměru signál/šum = 10, tj. k hodnotě signálu 10x větší než hodnota signálu šumu základní linie byla přiřazena odpovídající koncentrace jednotlivých analytů. Poté byly dopočítány meze stanovitelnosti pro stanovení v odpadní vodě, povrchové vodě a sedimentu při respektování postupu pro jednotlivé typy vzorků.

Závěr

Cílem práce bylo optimalizovat podmínky pro skupinové stanovení fenolů ve vodách a v sedimentech, které mají zásadní vliv na výtěžnost stanovení. Methylfenoly, chlorfenoly a nitrofenoly byly separovány a stanoveny pomocí metody HPLC s gradientovou elucí při použití detektoru DAD a (FLD). Pre-koncentrace analytů z vodných roztoků byla prováděna při pH 3,5 pomocí SPE na kolonkách SPE Sorbent–strata™ X, za přítomnosti chloridu sodného. V rámci optimalizace metody byl porovnán vliv objemu extrahovaného vzorku a vliv použitého elučního rozpouštědla na výtěžnost extrakce stanovených fenolů. Rovněž byla uskutečněna optimalizace podmínek chromatografické analýzy. Pro extrakci vybraných fenolů ze vzorků sedimentu byla porovnávána extrakce 5% NaOH a modifikace metody QuEChERS. Pro detekci fenolů, 2-methylfenolu, 3-methylfenolu a 2,4-dimethylfenolu byl používán fluorescenční detektor, který vykazoval pro tyto látky vyšší odezvu než DAD detektor. Meze stanovitelnosti se podle charakteru jednotlivých fenolů pohybují v rozmezí 0,05–0,2 µg/l pro povrchové vody, 0,5–2,0 µg/l pro odpadní vody a 0,05–0,2 mg/kg pro sedimenty.

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory výzkumného záměru MZP00020711.01 a projektu VaV-SP/2F2/98/07 Výzkum v oblasti odpadů jako náhrady primárních surovinových zdrojů (2007–2011, MZP/SP).

Literatura

[1] List of the 129 priority pollutants by United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA). Appendix A to part 423 [cit. 24. 3. 2011]. Dostupné z <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm>.

Tabulka 3. Průměrná relativní výtěžnost stanovení [%] fenolů v sedimentu, vypočtená ze tří měření na třech koncentračních úrovních (0,2 mg/kg, 0,5 mg/kg a 1,0 mg/kg)

| Analyt | Výtěžnost | Analyt | Výtěžnost |
|---------|-----------|-------------|-----------|
| Ph | 77,9 | 4-NP | 61,9 |
| 3-MeP | 79,9 | 3-Me-4CP | 81,9 |
| 2-MeP | 87,6 | 2,4-DCP | 75,9 |
| 2,4-DNP | 82,2 | 2,3,4-TCP | 86,3 |
| 2,4-DMP | 66,3 | 2,3,4,5-TCP | 76,5 |
| 2-CP | 67,5 | PCP | 69,9 |

Tabulka 4. Meze stanovitelnosti pro některé fenoly v povrchové a odpadní vodě a v sedimentu

| Analyt | Povrchová voda ^c µg/l | Odpadní voda ^d µg/l | Sediment mg/kg |
|--------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| Ph | 0,2 ^a | 2,0 ^a | 0,2 ^{a,b} |
| 4-NP | 0,2 | 2,0 | 0,2 ^b |
| 3-MeP | 0,1 ^a | 1,0 ^a | 0,1 ^{a,b} |
| 2-MeP | 0,1 ^a | 1,0 ^a | 0,1 ^{a,b} |
| 2-CP | 0,2 | 2,0 | 0,2 ^b |
| 2,4-DNP | 0,1 | 1,0 | 0,1 ^b |
| 2,4-DMP | 0,05 ^a | 0,5 ^a | 0,05 ^{a,b} |
| 3-Me-4CP | 0,1 | 1,0 | 0,1 ^b |
| 2,4-DCP | 0,1 | 1,0 | 0,1 ^b |
| 2,3,4-TCP | 0,1 | 1,0 | 0,1 ^b |
| 2,4,6-TCP | 0,1 | 1,0 | 0,1 ^b |
| 2,3,4,5-TeCP | 0,1 | 1,0 | 0,1 ^b |
| PCP | 0,05 | 0,5 | 0,05 ^b |

^a signál pro výpočet meze stanovitelnosti byl získán pomocí fluorescenčního detektoru

^b výpočet pro metodu QuEChERS

^c pro objem extrahovaného vzorku 400 ml, extrakt zahuštěn na objem 400 µl

^d pro objem extrahovaného vzorku 100 ml, extrakt zahuštěn na objem 1 000 µl

- [2] Rozhodnutí č. 2455/2001/ES Evropského parlamentu a Rady ze dne 20. listopadu 2001 ustávající seznam prioritních látek v oblasti vodní politiky a pozměňující směrnici 2000/60/ES.
- [3] Kostrhounová, R., Hrdlička, A. a Sommer, L. Stanovení fenolů a chlorfenolů ve směsích metodou HPLC po předchozím zkoncentrování na pevné hydrofóbní sorbenty. *Chemické Listy*, 2004, 98, 33–38.
- [4] Tesařová, E., Vozňáková, Z., Podehradská, J. a Popl, M. Optimalizace podmínek pro izolaci a plynově chromatografické stanovení fenolů v tuhých vzorcích. *Chemické Listy*, 1999, 93, 334–337.
- [5] Barták, P. and Čáp, L. Determination of phenols by solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1997, 767, 171–175.
- [6] Jursíková, K. a Janda, V. Analýza chlorfenolů ve vodách mikroextrakcí tuhou fází a plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí. *Chemické Listy*, 1999, 93, 803–805.
- [7] Peñalver, A., Pocerull, E., Borrull, F., and Marcé, RM. Solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography to determine phenolic compounds in water samples. *Journal of Chromatography A*, 2002, 953, 79–87.
- [8] Alonso, MC., Puig, D., Silgoner, I., Grasserbauer, M., and Barceló, D. Determination of priority phenolic compounds in soil samples by various extraction methods followed by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1998, 823, 231–239.
- [9] Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., and Schenck, F.J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and „dispersive solid-phase extraction“ for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International*, 2003, 86, 412–431.
- [10] Padilla-Sánchez, JA., Plaza-Bolaños, P., Romeo-González, R., Garrido-Frenich, A., and Martínez Vidal, J.L. Application of a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe-based method for the simultaneous extraction of chlorophenols, alkylphenols, nitrophenols and cresols in agricultural soils, analyzed by using gas chromatography-triple quadrupole-mass spectrometry/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217, 5724–5731.
- [11] ČSN EN 12673 – Jakost vod – Stanovení některých vybraných chlorfenolů metodou plynové chromatografie. 2000.
- [12] ČSN EN ISO 17495 – Jakost vod – Stanovení vybraných nitrofenolů – Metoda plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí po extrakci tuhou fází. 2003.
- [13] ČSN EN ISO 18857-1 – Jakost vod – Stanovení vybraných alkylfenolů – Část 1: Metoda pro nefiltrované vzorky s využitím extrakce kapalina-kapalina a plynové chromatografie s hmotnostně selektivní detekcí. 2007.

- [14] EPA Method 8041A – Phenols by Gas Chromatography. Revision 1, November 2000.
- [15] Martínez, D., Pocurull, E., Marcé, R.M., Borrull, F., and Calull, M. Separation of eleven priority phenols by capillary zone electrophoresis with ultraviolet detection. *Journal of Chromatography A*, 1996, 734, 367–373.
- [16] Morales, S. and Cela, R. Highly selective and efficient determination of US Environmental Protection Agency priority phenols employing solid-phase extraction and non-aqueous capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 2000, 896, 95–104.
- [17] Rodríguez, I., Turnes, M.I., Bollaín, M.H., Mejuto, M.C., and Cela, R. Determination of phenolic pollutants in drinking water by capillary electrophoresis in the sample stacking mode. *Journal of Chromatography A*, 1997, 778, 279–288.
- [18] List of the HPLC Application ID No.: 18677 by Phenomenex Inc. EPA 604-Fast Separation of Phenols Mixture Using Kinetex 2,6 µm C18, 50 x 4,6 mm. Dostupné z <http://www.phenomenex.com>

Ing. Ivana Truxová, Mgr. David Chrastina
VÚV TGM, v.v.i., Ostrava
ivana_truxova@vuv.cz
Příspěvek prošel lektorským řízením.

Optimization of the method for simultaneous determination of phenols by liquid chromatography in waters and sediments (Truxová, I.; Chrastina, D.)

Key words

phenols – solid phase extraction – liquid chromatography – surface and waste water – sediment

This paper deals with a group determination of phenol, selected methylphenols, chlorophenols and nitrophenols by liquid chromatography with fluorescence detector and diode array detector. Off-line solid phase extraction was used for extraction and preconcentration of water samples; sediments were extracted by liquid-liquid extraction with appropriate preconcentration on a solid phase. The method allows determination of phenols from concentration of 0.05 µg/l in water and 0.2 mg/kg in sediments.

CHLORPYRIFOS V POTENCIÁLNĚ RIZIKOVÝCH ÚTVARECH POVRCHOVÝCH VOD

Jiří Šajer, Hana Sezimová, Ivana Truxová

Klíčová slova

pasivní vzorkování – pesticidy – semipermeabilní membrány – kvalita vody – aktivita acetylcholinesterázy

Souhrn

Všech 144 vodních útvarů, na které je členěno povodí Odry na území České republiky, bylo seřazeno podle potencionálního rizika výskytu látky chlorpyrifos v povrchových vodách. Vycházelo se přitom z údajů Státní rostlinolékařské správy. Z vodních útvarů, u kterých se ukázalo potenciální riziko jako nejvyšší, byly vybrány tři vodní útvary. V závěrečných profilech takto určených vodních útvarů byl pak ověřován skutečný stav metodami pasivního vzorkování. Pro posouzení míry znečištění sedimentů byl při řešení využít také kontaktní test akutní toxicity na žížalách *Eisenia foetida* a zástupce biomarkerů expozice organismů k organofosfátovým pesticidům – stanovení inhibice produkce enzymu acetylcholinesterázy (AChE). U všech tří vybraných vodních útvarů se podařilo prokázat výskyt účinné látky chlorpyrifos a shodu množství výskytu této látky s poklesem aktivity AChE.

Úvod

Používání řady perzistentních pesticidů již bylo v České republice zakázáno a postupně jsou nahrazovány novějšími, jejichž perzistence v prostředí je podstatně kratší, mají malou nebo vůbec žádnou toxicitu, vysoce specifický účinek, jsou biodegradabilní a mají netoxické biodegradační produkty. Současný provozní a situační monitoring provozovaný na tocích v povodí Odry zahrnuje pravidelné sledování výskytu vybraných účinných látek pesticidů, z nichž některé v dřívějších letech pravidelně sledovány nebyly. Mezi účinnými látkami pesticidů, které jsou v současné době povoleny, zaujímá významné místo chlorpyrifos (úplným názvem: O,O-diethyl-O-(3,5,6-trichlor-2-pyridyl)-fosfotioát). V nařízení vlády č. 3/2011 Sb. figuruje jako prioritní látka. Chlorpyrifos má pro povrchové vody tímto nařízením stanoveny normy environmentální kvality 0,03 µg/l (roční aritmetický průměr) a 0,1 µg/l (maximální přípustná hodnota). Pro sediment a biotu nemá chlorpyrifos v tomto nařízení normy environmentální kvality specifikovány. Organofosfáty, mezi které chlorpyrifos patří, inhibují řadu hydrolytických enzymů, zejména acetylcholinesterázu (AChE) na nervových synapsích. Při otravě organofosfáty je proces inhibice AChE ireverzibilní. U karbamátů, které se v současné době rovněž používají jako účinné látky pesticidů, je mechanismus toxického účinku stejný jako při působení organofosfátů, s tím rozdílem, že proces inhibice AChE je reverzibilní. Chlorpyrifos se používá nejvíce jako insekticid, v druhotném využití jako akaricid. Je používán jako účinná látka v přípravcích Alielok, Alifos 48 EM, Dursban 480 EC, Metanion 48 EM, Oleokol a Nurele D.

Nurele D se používá jako insekticid u brambor proti mandelince a mšici, u cukrovky a krnné řepy proti dřepčikům, květilce řepné a mšici, u hrachu proti kyjatce hrachové, u jabloní proti obaleči, pídálkám a podkopníčkům, v lesním hospodářství proti kůrovcům a lýkožroutům, u obilovin proti kohoutkům a mšici, u okrasných rostlin proti mšici a třásněnce a u řepky olejky proti krytonoscům.

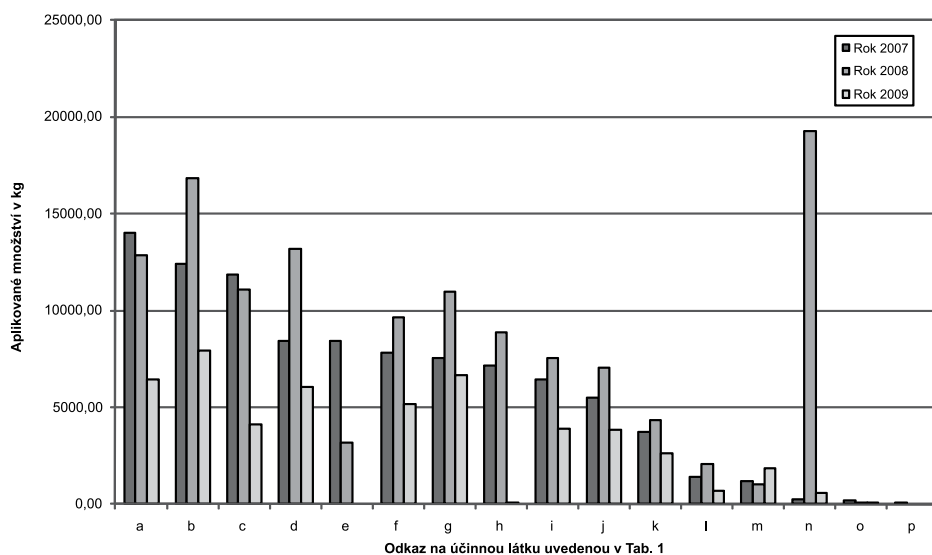
Předkládaný článek je zaměřen na výsledky průzkumu tří vodních útvarů, které se nacházejí v české části povodí Odry. Byly vybrány vodní útvary, u kterých je na převážné ploše povodí provozována významná zemědělská činnost. Cílem bylo prokázání výskytu účinné látky chlorpyrifos v povrchové vodě a sedimentu. Chlorpyrifos má v povrchových vodách a v sedimentu obvykle velmi nízké koncentrace. Kitada et al. (2008) například uvádí koncentrace v říčních sedimentech pod mezí stanovitelnosti (< 0,41 µg/kg) nebo pod mezí detekce. Pro průzkum povrchových vod byly proto použity semipermeabilní membrány, které dokážou podchytit znečištění lipofilními polutanty daleko citlivěji než pouhé bodové odběry vzorků vody. Odebrané vzorky sedimentu byly vystaveny kontaktním testům. Důvodem použití žížal ke kontaktním testům byl předpoklad, že se u nich projevuje inhibice AChE i při velmi nízkých koncentracích organofosfátů a karbamátů v sedimentu.

Použité metody

Metodu vyhledávání vodních útvarů s největším potenciálním rizikem výskytu účinných látek pesticidů v povrchových vodách, při které se vychází z údajů o aplikovaném množství, o ploše orné půdy a vodnosti toku, blíže popisuje Šajer (2009).

K průzkumu byly použity nízkonákladové semipermeabilní membrány vyvinuté brněnskou pobočkou VÚV TGM, v. v. i., které blíže popisuje Kupec (2007). Ve stejných profilech, ve kterých byly vystaveny expozici membrány, byly odebrány také vzorky dnových říčních sedimentů. Odebrané vzorky sedimentu pak byly použity ke kontaktním testům akutní toxicity na žížalách *Eisenia foetida* a byly také podrobeny chemickým analýzám. Jako ukazatel expozice organofosfáty a karbamáty byl cíleně zvolen zástupce biomarkerů – stanovení aktivity enzymu acetylcholinesterázy (AChE).

Membrány byly vystaveny expozici ve vodním prostředí po dobu 28 dnů. Exponované membrány byly třikrát extrahovány směsí cyklohexan-etylacetát



Obr. 1. Aplikovaná množství účinných látek na ornou půdu v povodí Odry za roky 2007 až 2009

1 : 1. Extrakty byly odpařeny na objem 2,0 ml. Polovina objemu tohoto roztoku, tj. 1,0 ml, byla přečištěna gelovou chromatografií. Přečištěný extrakt byl zahuštěn k suchu a doplněn hexanem na objem 1,0 ml. Metodou plynové chromatografie pak byly v extraktu stanoveny koncentrace pesticidů.

Odebírané vzorky sedimentů reprezentovaly tzv. čerstvý sediment, který je v průběhu roku obměňován v závislosti na změnách průtoků vody. Metodika odběru odpovídala normě ISO 5667-12 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 12: Pokyny pro odběr vzorků sedimentů. Vzorky sedimentů byly odebírány pod hladinou ze dna vybraných toků.

Pro stanovení organochlorových pesticidů (OCP) pomocí metody plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu (GC-ECD) byl použit Standardní operační postup A.33 – související dokument příručky jakosti pracoviště chemických a biologických analýz VÚV TGM, v. v. i., pobočky Ostrava pro stanovení OCP podle ČSN ISO 6468 (75 7580).

U vzorků sedimentu byla zjišťována akutní toxicita kontaktním testem toxicity na žížalách *Eisenia foetida* (OECD 207, 1984). Výsledným hodnotícím kritériem bylo stanovení mortality pomocí LC 50. Žížaly, které prošly testem akutní toxicity a nebyla u nich pozorována letalita, byly podrobeny testu stanovení inhibice enzymu acetylcholinesterázy (AChE). Stanovení inhibice acetylcholinesterázy je využíváno jako biomarker expozice organismů k organofosfátovým pesticidům, kdy je aktivita tohoto enzymu stanovována Ellmanovou reakcí (Ellman et al., 1961). Reakce je založena na detekci produktu hydrolyzy acetylthiocholinu acetylcholinesterázou (AChE) pomocí Ellmanova činidla.

Výsledky a diskuse

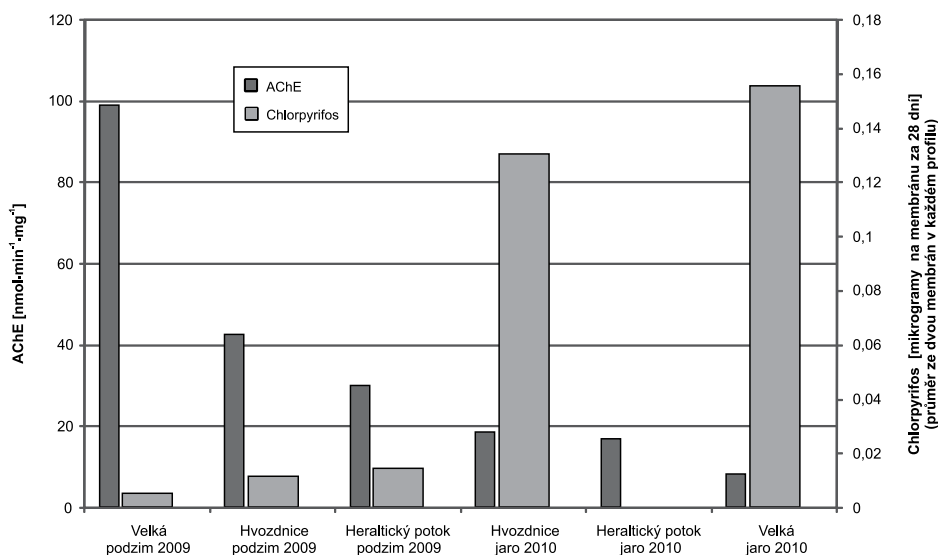
Aplikované množství účinné látky chlorpyrifos figuruje na jednom z čelních míst při srovnání s aplikovaným množstvím ostatních účinných látek pesticidů vyskytujících se v povrchových vodách povodí Odry na území České republiky. Svědčí o tom graf na obr. 1 a s ním související tabulka 1. Na základě vyhodnocení jednotlivých vodních útvarů z hlediska potenciálního rizika výskytu účinných látek pesticidů v povrchových vodách byly vybrány tři vodní útvary: Heraltický potok po ústí do toku Opava, Velká po ústí do toku Opava a Hvozdnice po ústí do toku Moravice. V prvním případě zaujímá povodí vodního útvaru plochu 50,52 km² a 78,1 % tvoří orná půda, v druhém případě 40,16 km² a 81 % tvoří orná půda a ve třetím 163,45 km² s podílem orné půdy 62,7 %. Charakteristické průtoky, které trvají nebo jsou překročeny po 355 dní v roce, činí v prvním případě 0,011 m³/s, v druhém 0,012 m³/s a ve třetím 0,069 m³/s.

Ve srovnání s aplikovaným množstvím účinné látky chlorpyrifos bylo v české části mezinárodního povodí Odry v uplynulých letech aplikované množství ostatních organofosfátových pesticidů a karbamátů podstatně nižší. Jako příklad uvádíme odhad aplikovaného množství na ornou půdu v české části mezinárodního povodí řeky Odry za rok 2009 provedený na základě údajů od Státní rostlinolékařské správy (tabulka 2). Nepředpokládáme, že kromě organofosfátů a karbamátů by mohly jiné látky aplikované v zemědělství mít na inhibici AChE podstatný vliv. Z toho usuzujeme, že na pokles aktivity enzymu acetylcholinesterázy při kontaktních testech, které jsme prováděli, měl rozhodující vliv především chlorpyrifos. Nasvědčuje tomu i dobrá shoda s výsledky získanými u membrán, které byly vystaveny osmadvacetidenní expozici v toku v době těsně před odběrem vzorků dnových říčních sedimentů, následně použitých pro kontaktní testy na žížalách. Na obr. 2 jasně vidíme, že aktivita AChE zjištěná u žížal klesá s rostoucím obsahem látky chlorpyrifos v membránách. Chybí údaje o výsledcích u membrán vystavených expozici v závěrovém profilu Heraltického potoka na jaře 2010, protože membrány vystavené expozici v toku v průběhu května odnesla povodeň. Membrány byly vystavovány expozici ve třech osmadvacetidenních cyklech na jaře a ve třech osmadvacetidenních cyklech na podzim tak, aby se v závěrových útvarech vodních útvarů podařilo zachytit vliv jarní a podzimní aplikace účinných látek pesticidů na ornou půdu.

Získané výsledky znázorňuje obr. 3. Vyhodnocení grafu je shrnuto do tabulky 3. Vlivem déletrvajících zim 2009/2010 došlo na jaře k aplikaci účinné látky chlorpyrifos na ornou půdu v povodí sledovaných vodních útvarů zhruba o měsíc později. Toto zpoždění se projevilo i na koncentracích, které byly zjištěny v membránách. V roce 2008 se projevilo vliv podzimní aplikace v srpnu, zatímco v roce 2009 až v září. Výjimku tvoří vodní útvar Velká, v jehož povodí patrně k podzimní aplikaci v roce 2009 vůbec nedošlo. Svědčí pro to jednak sestupný trend koncentrací v membránách v průběhu měsíců srpen až říjen 2009, jednak nepatrná inhibice AChE u žížal podrobených kontaktnímu testu na podzimních vzorcích sedimentu.

Tabulka 1. Popis ke grafu na obr. 1 Aplikovaná množství účinných látek na ornou půdu v povodí Odry za roky 2007 až 2009

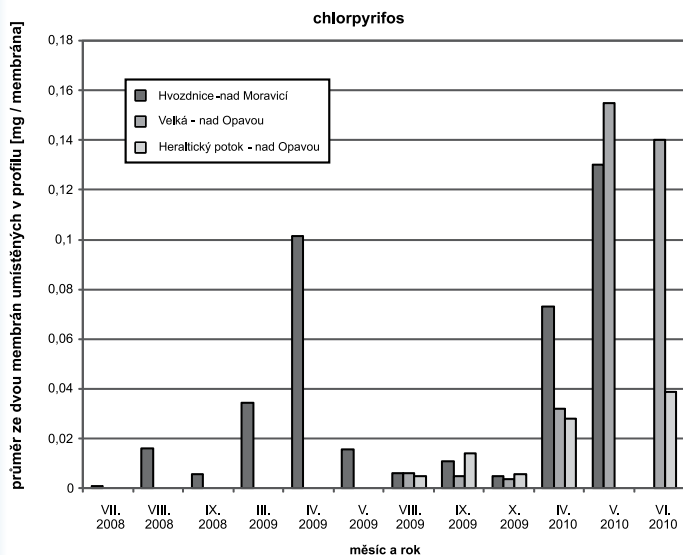
| Označení v grafu na obr. 1 | Účinná látka | Rok 2007 | Rok 2008 | Rok 2009 |
|----------------------------|----------------|----------|----------|----------|
| a | Chlorotoluron | 14007 | 12839 | 6470 |
| b | Acetochlor | 12404 | 16836 | 7910 |
| c | MCPA | 11880 | 11107 | 4106 |
| d | Isoproturon | 8437 | 13208 | 6032 |
| e | Alachlor | 8427 | 3183 | 0 |
| f | Chlorpyrifos | 7847 | 9676 | 5147 |
| g | Metazachlor | 7529 | 10965 | 6660 |
| h | Trifluralin | 7141 | 8877 | 82 |
| i | Pendimethalin | 6427 | 7550 | 3908 |
| j | Terbuthylazine | 5528 | 7072 | 3858 |
| k | 2,4-D | 3738 | 4368 | 2622 |
| l | Mecoprop-P | 1403 | 2093 | 682 |
| m | Linuron | 1180 | 1049 | 1846 |
| n | Bentazone | 245 | 19254 | 568 |
| o | Lenacil | 187 | 90 | 26 |
| p | Hexazinone | 7 | 0 | 0 |



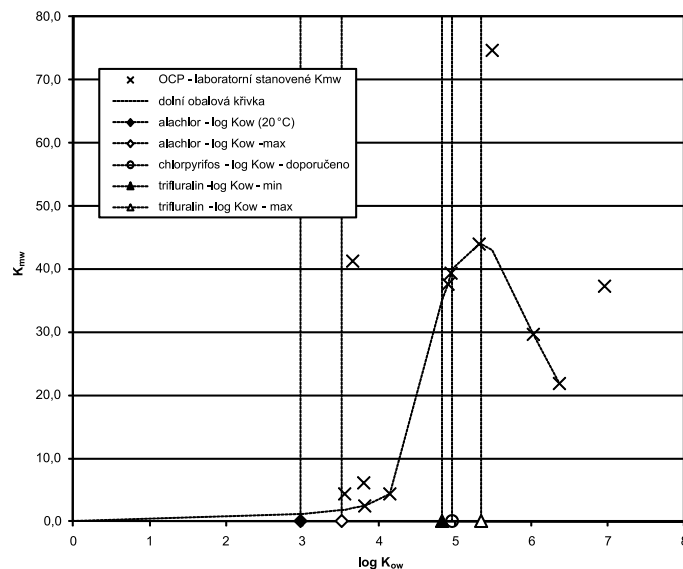
Obr. 2. Porovnání AChE v žížalách s obsahem látky chlorpyrifos v membránách

Tabulka 2. Odhad aplikovaného množství organofosfátů a karbamátů na ornou půdu v české části mezinárodního povodí Odry

| Účinná látka | Aplikované množství (kg) | Poznámka |
|---------------------------|--------------------------|--------------|
| Chlorpyrifos | 5146,51 | organofosfát |
| Dazomet | 3393,74 | karbamát |
| Propamocarb-hydrochloride | 2285,35 | karbamát |
| Chlorpyrifos-methyl | 1802,42 | organofosfát |
| Desmedipham | 1003,81 | karbamát |
| Thiram | 733,61 | karbamát |
| Asulam | 382,44 | karbamát |
| Metiram | 376,39 | karbamát |
| Dimethoate | 193,9 | organofosfát |
| Pirimicarb | 113,36 | karbamát |
| Pyraclostrobin | 94,1 | karbamát |
| Methiocarb | 62,13 | karbamát |
| Prosulfocarb | 24,78 | karbamát |
| Fosetyl-AI | 3,59 | karbamát |
| Fenoxycarb | 2,53 | karbamát |
| Propamocarb | 0,6 | karbamát |
| Pirimiphos-methyl | 0 | organofosfát |



Obr. 3. Výsledky chemických analýz prováděných na extraktu z membrán



Obr. 4. Odhad distribučního koeficientu membrána-voda na základě log K_{ow}

Ve všech odebraných vzorcích říčního dna sedimentu byly chemickou analýzou zjištěny pro chlorpyrifos hodnoty nižší než 0,01 mg/kg. V databázi vlastností pesticidů Hertfordské univerzity (online 2011) je uváděna pro žížaly *Eisenia foetida* akutní 14denní LC50 129 mg/kg a chronická 14 denní NOEC pro reprodukci 12,7 mg/kg. Z toho usuzujeme, že koncentrace látky chlorpyrifos v sedimentu neměla na mortalitu žížal podstatný vliv. Pokud se vyskytla mortalita žížal ve větší míře, musela být způsobena přítomností jiných látek v odebraných vzorcích sedimentu. Proto se mortalitou žížal v článku podrobněji nezabýváme.

Pro chlorpyrifos nebyly prozatím přepočítávací koeficienty z koncentrace v membráně na průměrnou koncentraci ve vodě laboratorními testy stanoveny, ale byla alespoň zhruba odhadnuta jejich hodnota na základě znalosti distribučního koeficientu oktanol-voda (obr. 4).

Přepočet na průměrnou koncentraci ve vodě pomocí takto odhadnutého přepočítávacího koeficientu naznačuje, že průměrné koncentrace byly pravděpodobně podstatně nižší než norma environmentální kvality – hodnota celoročního aritmetického průměru podle nařízení vlády č. 23/2011 Sb., a také než norma environmentální kvality pro vnitrozemské povrchové vody – hodnota celoročního aritmetického průměru podle směrnice 2008/105/ES. Je však nutno počítat s určitou rezervou z následujících důvodů:

Obdobně jako je tomu u výsledků z jiných typů pasivních vzorkovačů, je nutno počítat s degradací, ke které dochází v průběhu vzorkovací periody, aby nedošlo k podcenění skutečné expozice (Gunold et al., 2008). Významným faktorem, který ovlivňuje rychlost vzorkování, je teplota okolní vody. Změna teploty se především uplatňuje při celoročním monitoringu. Obecně platí, že čím vyšší je teplota, tím větší je rychlost vzorkování – například změna teploty vody o 16 °C může vést k dvou až čtyřnásobnému zvýšení rychlosti vzorkování u organochlorovaných pesticidů (Huckins et al., 2002). Při vzorkování vod, zejména eutrofizovaných, dochází na vnějším povrchu membrány k vytvoření biotické vrstvy, která zpomaluje příjem polutantů, ale nezamezuje absorpci polutantů v SPMD. Absorpce některých sloučenin silně znečištěnou SPMD může být snížena až o 69 %. Týká se to především sloučenin s vysokými hodnotami K_{ow} , které jsou zpravidla více zadržovány. První dva týdny expozice je omezení vzorkování znečištěním zanedbatelné. Znečištění vnějšího povrchu membrány může dosáhnout maxima už po jednom měsíci (tato doba je především závislá na charakteru okolního prostředí, teplotě vody a množství biousozenin) a poté se už nezvyšuje.

Závěry

Pomocí metody hodnocení potenciálního rizika se podařilo nalézt vodní útvary v povodí Odry, ve kterých se v povrchových vodách prokazatelně vyskytoval chlorpyrifos.

Z průzkumu vyplývá, že s nejvyššími koncentracemi v povrchových vodách vodních útvarů lze počítat na jaře v měsících dubnu až květnu a na podzim v měsících srpnu až září. V jarních měsících lze počítat s koncentracemi podstatně vyššími než na podzim. Například v povodí Velké ve sledovaném období na podzim roku 2009 (měsíce srpen až říjen) k aplikaci organofosfátů na ornou půdu s největší pravděpodobností vůbec nedošlo, a pokud ano, tak v nepodstatném množství.

Tabulka 3. Vyhodnocení grafu na obr. 3

| Rok | Měsíc, ve kterém se projevila výrazný vliv | | Poznámka |
|------|--|-------------------|---|
| | jarní aplikace | podzimní aplikace | |
| 2008 | | srpen | |
| 2009 | duben | září* | *V povodí Velké pravděpodobně nedošlo k podzimní aplikaci |
| 2010 | květen** | | **Membrány osazené v Heraltickém potoce odnesla povodeň |

Průzkum pomocí nízkonákladových semipermeabilních membrán podchytil vliv aplikace pesticidů obsahujících účinnou látku chlorpyrifos podstatně citlivěji než průzkum sedimentů. Na rozdíl od sedimentů byla u polyethylenových membrán plněných trioleinem imitována vazba polutantů na živočišné tuky skutečných živočichů.

Příčinou inhibice AChE u živočichů jsou z používaných pesticidů organofosfáty a karbamáty. Výsledky průzkumu nasvědčují tomu, že u sledovaných tří vodních útvarů měl na pokles aktivity enzymu acetylcholinesterázy u žížal vystavených kontaktnímu testu se vzorky dna sedimentu rozhodující vliv především chlorpyrifos.

Literatura

- [1] Ellman, GLK., Courtenay, KD., Valentino, AJ., and Featherstone, EM. (1961) A new rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity. *Bioche. Pharmacol.*, 7, p. 88–95.
- [2] Gunold, R., Schäfer, RB., Paschke, A., Schürmann, G., and Liess, M. (2008) Calibration of the Chemcatcher passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. *Environmental Pollution*, vol. 155, 1, p. 52–60.
- [3] Huckins, JN. and Petty, JD. (2002) Answers to Frequently Asked Questions about SPMD Technology, http://www.aux.cerc.cr.usgs.gov/spmd/SPMD_questions.htm.
- [4] Kupec, J. (2007) Nízkonákladové semipermeabilní membrány, možnosti laboratorní kalibrace. *VTEI*, 2007, roč. 49, č. 1, s. 8–11, ISSN 0322-8916, příloha *Vodního hospodářství* č. 2/2007.
- [5] OECD (1984) Guideline for Testing of Chemicals No. 207. Earthworm, acute toxicity tests.
- [6] Šajer, J. (2009) Vliv aplikace pesticidů na jakost povrchových vod v povodí řeky Odry. *VTEI*, 2009, roč. 51, č. 5, s. 8–11, ISSN 0322-8916, příloha *Vodního hospodářství* č. 10/2009.
- [7] University of Hertfordshire (on line 2011). Pesticide Properties DataBase <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/Reports/154.htm>
- [8] Kitada, Y., Kawahata, H., Suzuki, A., and Oomori, T. (2008) Distribution of pesticides and bisphenol A in sediments collected from rivers adjacent to coral reefs. *Chemosphere*, vol. 71, 11, p. 2082–2090.

Ing. Jiří Šajer, Ing. Ivana Truxová
 VÚV TGM, v. v. i., pobočka Ostrava
 jiri_sajer@vuv.cz, ivana_truxova@vuv.cz
 Mgr. Hana Sezimová, Ph.D.
 Ostravská univerzita, Fakulta přírodních věd
 e-mail: hana.sezimova@osu.cz
 Příspěvek prošel lektorským řízením.

Poděkování

Uvedené výsledky byly získány díky finanční podpoře poskytnuté projektu SP/2e7/67/08 „Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodního povodí řeky Odry“ Ministerstvem životního prostředí České republiky.

Chlorpyrifos in Water Bodies at Potential Risk (Šajer, J.; Sezimová, H.; Truxová, I.)

Keywords

passive sampling – pesticides – semipermeable membranes – water bodies at risk – water quality – acetylcholinesterase activity

Whereas there are 144 water bodies in the Odra River basin in the Czech Republic, the implementation of the monitoring in all these bodies

STUDIUM KINETIKY SORPCE POLYAROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ, KADMIA A RTUTI NA VYBRANÉ TYPY PEVNÝCH MATRIC A ŘÍČNÍ SEDIMENT

Tomáš Mičaník, František Sýkora, Ivana Truxová, David Chrastina, Monika Kadlčíková, Lucie Cséri

Klíčová slova

kinetika sorpce – polycyklické aromatické uhlovodíky – kadmium – rtuť

Souhrn

Vzhledem k tomu, že říční sediment představuje významný receptor možného znečištění, je zapotřebí detailně studovat sorpční a distribuční procesy probíhající ve vodním prostředí. V tomto článku jsou představeny výsledky experimentů kinetiky sorpce polycyklických aromatických uhlovodíků, rtuti a kadmia na vybrané typy pevných matric včetně reálného říčního sedimentu.

Úvod

Sorpce znamená zachycování složky kapalně či plynně směsi (sorbatu) na povrchu tuhé fáze (sorbentu) vlivem chemických vazebných sil (chemisorpce), nebo sil ne vazebné interakce. Proces sorpce je ovlivněn řadou faktorů, především podílem organické a anorganické hmoty, molekulární hmotností polutantu, jeho polaritou, hydrofilními a hydrofobními vlastnostmi, teplotou a pH prostředí. Důležitou roli může hrát přítomnost určitých atomů nebo funkčních skupin, stejně tak větvené molekuly. Čím je molekula větší, tím je hydrofobnější a má větší tendenci vázat hydrofobní molekuly. Přítomnost elektronegativních atomů O, N, X, NO má zásadní význam pro tvoření vodíkových můstků, a tím pro kompetici s molekulami ostatních polutantů [1]. K procesu sorpce dochází při současném působení více typů povrchových reakcí, včetně van der Waalsových interakcí, elektrostatických sil, komplexace, tvorby kovalentních vazeb a dalších.

Použitá sorbaty

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) představují organické látky, které se skládají ze dvou a více kondenzovaných benzenových jader. Za normálních podmínek jsou to tuhé látky s relativně vysokými body tání a varu, které závisí na počtu benzenových jader a na struktuře molekuly.

Rozpustnost PAU ve vodě je obecně nízká, nejvyšší pro naftalen (30 mg.l⁻¹) a nejnižší pro indeno(c,d)pyren (0,062 mg.l⁻¹) a liší se v závislosti na teplotě, obsahu solí a organických látek [2]. V odpadních vodách se může rozpustnost některých PAU zvýšit až řádově. Mezi další významné vlastnosti PAU patří schopnost adsorbce na pevných materiálech, která je nepřímo úměrná jejich parciálnímu tlaku par. Sorpce je jedním z hlavních faktorů ovlivňujících pohyb a akumulaci PAU v životním prostředí.

Kadmium je prvek přirozeně obsažený v zemské kůře. Elementární kadmium je ve vodě nerozpustný. Mobilita sloučenin ve vodním prostředí závisí na jejich rozpustnosti. Zatímco oxidy a sulfidy kadmia jsou poměrně nerozpustné, chloridy a sírany rozpustné jsou. Koncentrace kadmia v dnových sedimentech je obvykle více než desetkrát vyšší než ve vodě. Adsorpce kadmia na půdy a oxidy křemíku a hliníku silně závisí na hodnotě pH a vzrůstá s rostoucí alkalitou prostředí. Pokud je pH nižší než 6–7, dochází k desorpci kadmia z těchto materiálů.

Elementární rtuť je ve vodě v podstatě nerozpustná. Nejvíce rozpustný je dusičnan rtuťnatý Hg(NO₃)₂ a chlorid rtuťnatý HgCl₂, prakticky nerozpustný je sulfid rtuťnatý HgS. Organické sloučeniny rtuti jsou ve vodě rozpustné, avšak méně než anorganické. Rtuť je těžkým kovem, který má schopnost

would be too costly and was tried to find out a way how to reveal water bodies with the highest potential risk of the presence of the above-limit concentrations. The most potentially risky parts, from the amount of the applied chlorpyrifos point of view, were identified in the upper part of the Odra River basin. The real situation was verified in the three of them by means of semipermeable membranes. The sediment samples were taken, too. They were taken from under the surface, from the bottom of selected water flows. The sediment samples represented the so-called fresh sediment, which changes throughout the year according to the changing water flow rates. In the case of sediment samples the acute toxicity was determined by the contact toxicity test with the use of earthworms *Eisenia foetida*. Results acquired by membranes were compared with assessment of toxic effects of chlorpyrifos on acetylcholinesterase activity in the earthworm *Eisenia foetida*.

se ve vodním prostředí vázat na organickou hmotu a nerozpuštěné částice (plavenina, sediment). V podobě organických sloučenin se kumuluje v živých organismech.

K solubilizaci kovů (převodu na rozpustnou formu) často dochází tvorbou komplexů s organickými sloučeninami, které mohou být antropogenního původu (např. komplexní činidla v pracích prostředcích), ale také zcela přírodního původu. Huminové a fulvinové kyseliny vznikající rozkladem organické hmoty mohou k solubilizaci kovů přispívat také.

Polycyklické aromatické uhlovodíky, rtuť i kadmium náleží k tzv. prioritním látkám z hlediska ochrany vodního prostředí (viz Příloha č. 6 k nařízení vlády č. 23/2011 Sb.).

Použitá matrice

Sorpce byla studována na vybraných homogenních pevných maticích, které byly komerčně snadno dostupné, a přitom se mohou vyskytovat v půdě a říčních sedimentech.

Rašelina – je zástupcem humusu, který je součástí organické půdní hmoty. Je tvořena odumřelými organickými látkami v různém stupni rozkladu a resyntézy, jejichž část je vázána na minerální podíl. Je významnou zásobárnou energie, uhlíku a živin pro rostliny i edafon. Pomáhá při zadržování vody, pozitivně ovlivňuje strukturu půdy, podílí se na řadě půdotvorných procesů a na sorpci, tj. zadržování živin a jiných látek [3].

Kaolín – je zástupcem jílových minerálů, které mají výrazný vliv na chemické a fyzikální vlastnosti půdy. Jsou tvořeny tetraedry (Si) a oktaedry (Al). Mohou vznikat syntézou, přeměnou primárních minerálů při zvětrávání či jsou zděděny z matečné horniny. K důležitým vlastnostem jílových minerálů patří schopnost bobtnat, vysoký specifický povrch (skupina montmorillonitu 250–500 m².g⁻¹) a jejich sorpční kapacita (vermikulit 120–150 mmol(+) na 100 g). Rozlišuje se několik skupin jílových minerálů, např. skupina alofanu, kaolinitu, illitu, montmorillonitu, chloritu [4].

Mastek – je zástupcem primárních minerálů v půdě, které obtížně zvětrávají a tvoří zrna s menší povrchovou plochou. Je složen z Mg 19,23 %, Si 29,62 %, H 0,53 %, O 50,62 %. Mastek je chemicky velmi odolný a nerozpustný v kyselinách. V říčních sedimentech se může vyskytovat velmi zřídka, do experimentu však byl vybrán pro srovnání sorpce vzhledem k své inertní povaze.

Říční sediment – představuje významný receptor znečištění, obzvláště pokud zůstává v anaerobních podmínkách. Důvody záchytu toxických kovů v sedimentech jsou především vysoký specifický povrch minerálních částic – jílových minerálů (převládá převážně kaolinit), dále je to přítomnost vysokého obsahu organické hmoty v sedimentech (huminových kyselin a fulvokyselin) a nakonec specifické mikrobiální pochody (proces redukce sulfátů specifickými rody bakterií).

Pomocí těchto vybraných matric byly prováděny modelové zkoušky kinetiky sorpce ve vodním prostředí o obsahu nerozpuštěných látek (NL) 50 mg.l⁻¹ a 500 mg.l⁻¹. Tyto hodnoty byly navrženy na základě obecného průběhu koncentrací nerozpuštěných látek v tocích za zvýšeného průtoku vlivem srážkové činnosti (zvýšený a extrémně zvýšený obsah NL).

Experimentální část

Chemikálie

Jako standardy čistoty byly použity dusičnan kademnatý o koncentraci 1 000 mg.l⁻¹ (MERCK), dusičnan rtuťnatý o koncentraci 1 000 mg.l⁻¹ (MERCK) a PAH-Mix9 o koncentraci 100 ng.μl⁻¹ (Dr. Ehrenstorfer GmbH). Ke kontaminaci byl připraven standardní vodný roztok kadmia o koncentraci 50 μg.l⁻¹, standardní vodný roztok rtuti o koncentraci 50 μg.l⁻¹ a standardní vodný roztok PAU o koncentraci 1,5 μg.l⁻¹.

Aparatura

Sestava pro síťové rozborů RETSH AS200 basic, třepačka IKA HS501 digital, odstředivka MPW 6.15/6K15, přístroj pro stanovení pH JENWAY 3510, absorpční spektrofotometr AMA 254, absorpční spektrofotometr Solar M6, kapalninový chromatograf sestava Agilent 1100, která zahrnuje kvartérní čerpadlo, degasser, autosampler, blok pro termostatování kolon, fluorescenční detektor.

Použitá matrice

- rašelina (frakce < 63 μm),
- kaolin – Sedlecký kaolin MKM mletý a sušený (frakce < 63 μm),
- mastek (frakce < 63 μm),
- říční sediment (frakce < 63 μm), řeka Odra – Ostrava Petřkovice.

Příprava vzorků

Matrice rašelina, kaolin a mastek byly sušeny na vzduchu při teplotě 45 °C. V případě říčního sedimentu bylo provedeno nejprve vysušení vzorku při teplotě 180 °C. Po vysušení byl proveden síťový rozbor na sestavě pro síťové analýzy RETSH AS200 basic na síti 63 μm pro získání vzorku říčního sedimentu o frakci < 63 μm . Říční sediment byl před zahájením experimentů analyzován na obsah studovaných kontaminantů. U rašeliny a říčního sedimentu byl stanoven obsah rozpuštěného organického uhlíku (DOC), který činil 94 mg.l^{-1} a 197 mg.l^{-1} .

Použitá metody

- síťová analýza pro zatřídění velikosti částic,
- hodnota pH – přístroj JENWAY 3510,
- koncentrace rtuti – analýza na absorpčním spektrofotometru AMA 254,
- koncentrace kadmia – analýza na absorpčním spektrofotometru AAS Solar M6,
- koncentrace PAU – analýza provedena na kapalinovém chromatografu – sestava Agilent 1100,
- obsah organického uhlíku – analýza provedena na analyzátoru C mat 5500,
- zákal – hodnota změřena na turbidimetru Turb 2100P.

Modelové vzorky byly připraveny tak, že do redestilované vody byla navážena příslušná pevná matrice tak, aby obsah NL činil 50 mg.l^{-1} , resp. 500 mg.l^{-1} , a kontaminant v takovém množství, aby výsledná koncentrace modelového roztoku činila 50 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Cd nebo Hg) nebo 1,5 $\mu\text{g.l}^{-1}$ PAU. Hodnota pH připravených modelových roztoků byla upravena na 7 až 8.

Expozice pevných matric kadmii a rtuťí byla prováděna po dobu 15 až 480 minut při neustálém třepání při stabilních otáčkách 120 ot.min^{-1} . Po vyjmutí z třepačky byly modelové vzorky odstředěny při 3 500 ot.min^{-1} . Následně byla provedena analýza koncentrace kovů ve vodném roztoku pro jednotlivé časové rozsahy. Před započítáním a během experimentu bylo kontrolováno pH a popř. upravováno na hodnotu blízkou povrchové vodě, tj. pH 7–8 (především v případě rašeliny, kdy během sorpce docházelo ke snižování pH).

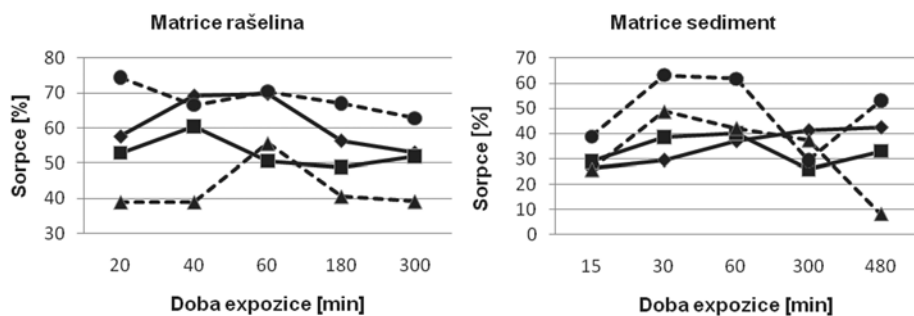
Expozice polycyklickými aromatickými uhlovodíky byla prováděna v rozsahu 10, 20, 30, 60 a 120 minut při neustálém třepání ve třepačce při 120 ot.min^{-1} . Po vyjmutí z třepačky byly modelové vzorky odstředěny při 3 500 ot.min^{-1} . Následně byla provedena analýza koncentrace PAU ve vodném roztoku pro jednotlivé časové rozsahy.

Výsledky a vyhodnocení

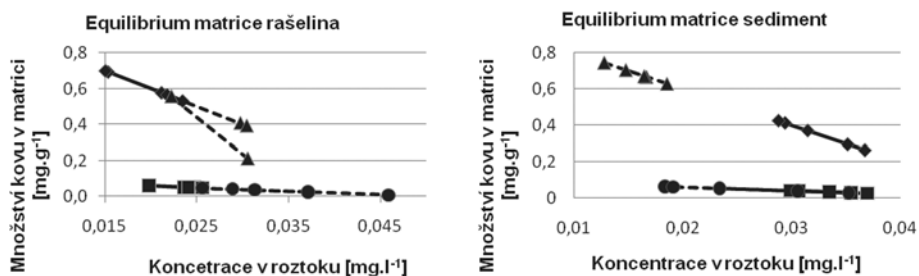
Kovy

Experimenty bylo ověřeno, že k největší sorpci kovů ze studovaných matric dochází u rašeliny. Velikost (účinnost) sorpce od nejvyšší k nejnižší je v následujícím pořadí: rašelina, sediment, kaolin, mastek. Z hlediska množství navážky charakterizující množství nerozpuštěných látek ve vodním prostředí vyplývá, že v případě rtuti dochází k vyšší sorpci u nižší navážky; v případě kadmia je tomu naopak (obr. 1). Závislost množství kovu v matrici na koncentraci v roztoku vyjadřuje equilibrium (obr. 2).

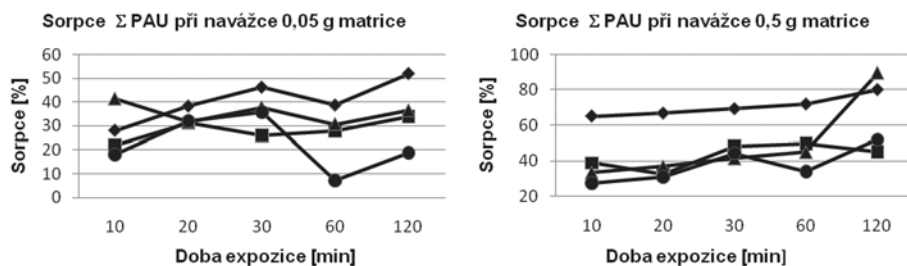
Z průběhu sorpčních křivek u kovů vyplývá, že k největší sorpci dochází kolem 60 minut



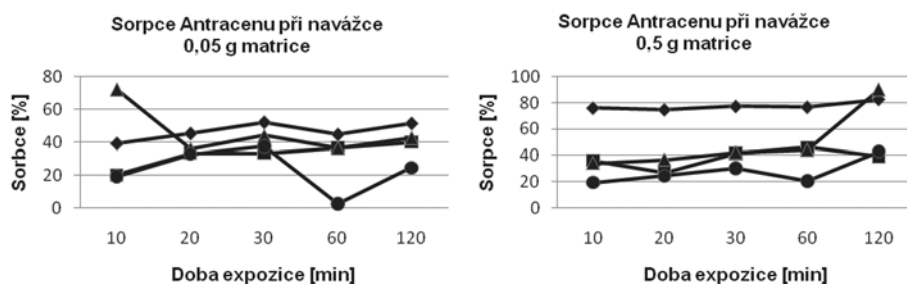
Obr. 1. Závislost sorpce kovů (%) na době kontaminace (min): ◆ Hg, navážka matrice 0,05 g; ■ Hg, navážka matrice 0,5 g; ▲ Cd, navážka matrice 0,05 g; ● Cd, navážka matrice 0,5 g



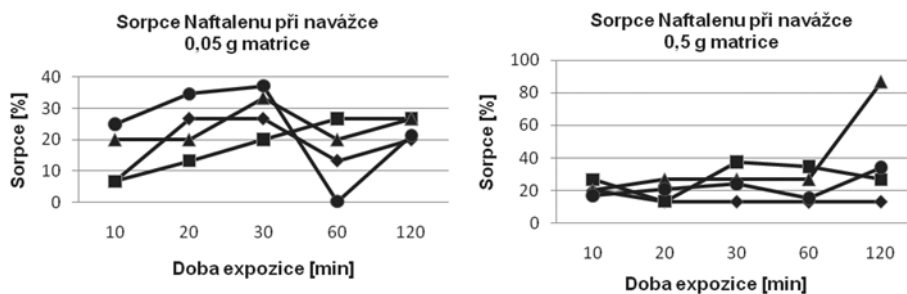
Obr. 2. Equilibrium – závislost množství kovu v matrici (mg.g^{-1}) na koncentraci v roztoku (mg.l^{-1}): ◆ Hg, navážka matrice 0,05 g; ■ Hg, navážka matrice 0,5 g; ▲ Cd, navážka matrice 0,05 g; ● Cd, navážka matrice 0,5 g



Obr. 3. Závislost sorpce Σ PAU (%) na době kontaminace (min): ◆ rašelina; ■ kaolin; ▲ mastek; ● sediment



Obr. 4. Závislost sorpce antracenu (%) na době kontaminace (min): ◆ rašelina; ■ kaolin; ▲ mastek; ● sediment



Obr. 5. Závislost sorpce naftalenu (%) na době kontaminace (min): ◆ rašelina; ■ kaolin; ▲ mastek; ● sediment

expozice matrice. Poté zpravidla nastává pokles sorpce, resp. částečná desorpce. Vzhledem ke složitosti sorpce a množství procesů, které se při ní zapojují, je patrné, že v systému kapalina-pevná látka může docházet i za stabilních definovaných podmínek k sorpci nebo desorpci především vlivem změny pH v modelovém vodném roztoku.

Polycyklické aromatické uhlovodíky

Kinetika sorpce byla studována na následujících PAU: naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, benzo(a)antracen, chrysen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, benzo(ghi)perylene, dibenzo(ah)antracen, indeno(123cd)pyren. Z experimentálně získaných dat vyplývá, že k největší sorpci PAU (pokud hodnotíme sumu PAU) dochází u matrice rašelina (obr. 3). Následují v pořadí podle velikosti sorpce: matrice mastek, sediment, kaolin (v případě navážky matrice 0,5 g). Míra sorpce při navážce 0,5 g je vyšší než při navážce 0,05 g.

Z průběhu sorpčních křivek PAU (obr. 3, 4, 5) vyplývá, že k nejvyšší sorpci většinou dochází po 30 minutách expozice matric. Poté nastává pokles sorpce (60 min) a následný vzestup, obdobně jako u sorpce kovů může docházet i za stabilních definovaných podmínek k sorpci nebo desorpci především vlivem změny pH v modelovém vodném roztoku.

Průběh kinetiky sorpce vybraných jednotlivých PAU (obr. 5) je až na výjimky (zvl. naftalen) obdobný jako u případě Σ PAU. Z grafů je také patrné, že sorpce na rašelinu probíhá velice rychle a již po 10 minutách trvání experimentu je významná.

Během experimentu s matricí sediment bylo paralelně s procesem sorpce provedeno stanovení koncentrace PAU desorbovaných do nekontaminovaného modelového vodného roztoku (vodný vyluh) ve shodných dobách expozice, jehož výsledek byl od zkoušky sorpce pro daný časový interval odečten (obr. 6).

Závěr

Účelem provedených experimentů bylo studovat kinetiku a míru sorpce na vybraných typech pevných matric včetně říčního sedimentu. Podmínky experimentu se měly přibližovat přírodním podmínkám, charakteristickým pro odtokové poměry za intenzivních srážek (obsahem NL, turbulentním prouděním, délkou expozice). Z analýzy výsledků monitorovacích programů vyplývá těsná závislost mezi obsahem PAU a nerozpuštěných látek (obr. 7). Bylo potvrzeno, že míra sorpce se v rámci jednotlivých matric výrazně liší. Nejvyšší sorpční kapacitu má rašelina, která je charakteristická vysokým obsahem huminových kyselin. Během experimentu docházelo v případě této matrice k postupnému poklesu pH, v přírodních podmínkách by v důsledku toho mohla být její sorpční schopnost částečně snížena. Maximální sorpce bylo dosahováno v naprosté většině případů do 60 min u kovů (Cd, Hg) a do 30 min v případě PAU. V experimentu i v odborné literatuře je sorpce významná již v prvních 10 až 15 minutách. Při interpretaci výsledků je třeba také vzít v úvahu míru přesnosti analytických stanovení, která v případě kovů podle Standardních operačních postupů činí max. $\pm 20\%$ a u PAU $\pm 35\%$.

Poděkování

Tato práce byla realizována s podporou výzkumného záměru MZP0002071101 Výzkum a ochrana hydrosféry.

Nové publikace vydané ve Výzkumném ústavu vodohospodářském

T. G. Masaryka, v.v.i.

T. G. Masaryk Water Research Institute's Research Activities in the Odra River Basin

Luděk Trdlíka, Petr Tušil (eds)

Ostrava, 2010. ISBN 978-80-87402-03-0.

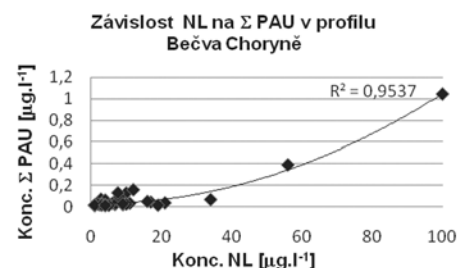
Publikace seznamuje s výsledky výzkumné činnosti prováděné ostravskou pobočkou VÚV TGM, v.v.i., a seznámit veřejnost s jejím odborným obsahem, zaměřeným na dosažení dobrého stavu vod v povodí řeky Odry.

Od roku 1993 byl stěžejním výzkumným úkolem řešeným pobočkou Projekt Odry, zadaný Radou vlády pro vědu a výzkum (Projekt VaV). Na tento projekt pak navazovaly Projekt Odry II a Projekt Odry III, který byl ukončen v roce 2006. Na tyto práce navázal v roce 2007 projekt Identifikace antropogenních tlaků v české části mezinárodního povodí řeky Odry, ukončený v r. 2010.

Hlavní výstupy z řešení **Projektu Odry**:



Obr. 6. Desorpce Σ PAU ze sedimentu do vodného roztoku: \blacklozenge navážka 0,05 g; \blacksquare navážka 0,5 g



Obr. 7. Závislost nerozpuštěných látek na Σ PAU v profilu Bečva-Choryně

Literatura

- [1] Petrovič, D. (2010) Vliv půdních podmínek na sorpci organických polutantů. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Brno, s. 1–2.
- [2] Neff, J.M. (1979) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. London : Applied Science Publishers.
- [3] Borůvka, L. (2008) Základy pedologie a ochrana půd pro PřF UK Praha.
- [4] Šefrna, L. (2008) Složení půdy, pedogeneze, znaky a vlastnosti půd. Studijní podklady pro předmět Pedologie, PřF UK Praha.
- [5] Pokorný, E. a Šarapatka, B. (2003) Půdoznalství pro ekozemědělce. Praha : Ústav zemědělských a potravinářských informací, MZe ČR, 40 s.
- [6] Nařízení vlády č. 23/2011 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostí povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení vlády č. 229/2007 Sb.
- [7] Dalí-Youcef, N., Ouddane, B., and Derriche, Z. (2005) Adsorption of zinc natural sediment of Tafna River (Algeri). *Journal of Hazardous Materials*, July 2005.
- [8] Khokhotva, O. and Waara, S. (2009) The influence of dissolved organic carbon on sorption of heavy metals on urea-treated pine bark. *Journal of Hazardous Materials*, September 2009.

Ing. Tomáš Mičaník, Ing. František Sýkora, Ing. Ivana Truxová,
Mgr. David Chrastina, Monika Kadlčíková, Lucie Cséři
VÚV TGM, v.v.i., Ostrava
frantisek_sykora@vuv.cz

Příspěvek prošel lektorským řízením.

Research of sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons, mercury, and cadmium to selected types of solid matrices and river sediments (Mičaník, T.; Sýkora, F.; Truxová, I.; Chrastina, D.; Kadlčíková, M.; Cséři, L.)

Key words

sorption kinetics – polycyclic aromatic hydrocarbons – mercury – cadmium

In regards to the fact that river sediment features a significant receptor of potential pollution, absorption and distribution processes occurring in water environment must be thoroughly researched. The goal of this article is to introduce results from experiments of sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons, mercury, and cadmium to selected types of solid matrices including real river sediment.

- Akční plán povodí Odry – obsahující návrhy opatření k odstranění nevhovujícího stavu povrchových vod rozdělené do časových etap k rokům 2000, 2005 a 2010;
- Hydroatlas povodí řeky Odry – shrnující v grafickém vyjádření, formou kartogramů, základní údaje o vodním hospodářství v povodí a nejdůležitější poznatky a výsledky výzkumu, sledování a hodnocení prováděná v rámci Projektu Odry;
- Hydrologická charakteristika povodí Odry – zpracovaná v rámci Projektu Odry ostravskou pobočkou ČHMÚ a obsahující hodnocení hydrologického režimu pro období 1931–1990;
- Registr bodových zdrojů znečištění – vytvořený jako programový prostředek pro podporu řešení projektu a soustřeďující data a údaje o bodových zdrojích v povodí. Hlavní závěry Projektu Odry:
- Do intenzifikací, výstavby městských ČOV a rekonstrukcí vodního hospodářství podniků v povodí bylo v období 1993–1997 investováno 9–10 miliard Kč. Došlo k výraznému zlepšení kvality odpadních vod u rozhodujících bodových zdrojů;
- Odkanalizovány a čištěny jsou odpadní vody ze všech obcí nad 10 000 obyvatel. Podstatná část městských ČOV nad 25 000 ekvivalentních obyvatel provádí eliminaci dusíkatých látek;

- Zvýšením podílů recirkulovaných vod, včetně působení dalších vlivů, došlo k poklesu odběru a snížení množství vypouštěných odpadních vod, zvláště v podnicích těžkého průmyslu;
- Objem vypouštěných odpadních vod z bodových zdrojů se snížil o cca 30 %, u většiny sledovaných drobných toků byla potvrzena klesající tendence znečištění.

Cílem **Projektu Odra II** bylo:

- Komplexní posouzení stavu ochrany vod v povodí řeky Odry na základě hodnocení hydrochemických, hydrobiologických a ekotoxikologických sledování, včetně vyhodnocení vlivu zdrojů znečištění;
- Vypracování zásad pro návrh pilotního projektu plánu povodí podle požadavků vyplývajících z Rámcové směrnice EU o vodě.

V rámci řešení Projektu bylo prováděno posuzování stavu ochrany vod v povodí řeky Odry zahrnující vyhodnocení ukazatelů jakosti vod, ekotoxikologická šetření a hodnocení stavu ichtyofauny. Dále bylo prováděno hodnocení bodových a nebodových zdrojů znečištění, hydrologická sledování, včetně syntézy získaných poznatků. Pozornost byla věnována aplikaci předpisů EU ve vodním hospodářství na podmínky v ČR a bylo provedeno porovnání hodnocení jakosti vod podle směrnic EU a legislativy ČR. Byl zpracován návrh opatření na prosazení environmentálních cílů v povodí Odry týkající se eutrofizace.

Hlavní výstupy z řešení Projektu Odra II:

- Opatření na prosazení environmentálních cílů v povodí řeky Odry týkající se eutrofizace;
- Stanovení prioritních bodových zdrojů znečištění v povodí řeky Odry;
- Návrhy opatření podle priorit pro povodí drobných hraničních toků;
- Zpráva o stavu ichtyofauny ve vybraných profilech povodí za období 1999–2001;
- Trendy množství a kvality vypouštěných odpadních vod ze sledovaných bodových zdrojů znečištění za období 1998–2001.

Hlavní závěry Projektu Odra II:

- U všech komunálních čistíren odpadních vod nad 10 000 EO v povodí Odry zajistit odstraňování dusíku a fosforu v souladu s požadavky směrnice 91/271/EEC do konce roku 2010;
- Účinně nastavit ekonomické podmínky pro využívání čistírenských kalů v souladu s plánem odpadového hospodářství ČR a Moravskoslezského kraje;
- Upravit vodohospodářská rozhodnutí k vypouštění odpadních vod do citlivých oblastí v dotčených aglomeracích vzhledem k vyhlášení všech vodních útvarů povrchových vod ČR citlivou oblastí;
- Realizovat nápravná opatření v povodích drobných hraničních toků (podle zpracovaného návrhu priorit);
- V maximální možné míře realizovat Návrh na prosazení environmentálních cílů v povodí Odry v oblasti eutrofizace.

Oba projekty byly realizovány ve spolupráci s dalšími odbornými organizacemi, především ČHMÚ, pobočka Ostrava, a s. p. Povodí Odry Ostrava.

S ohledem na význam ochrany vod v povodí řeky Odry pokračovalo v **Projektu Odra III** rozšiřování poznatků o aktuálním vlivu bodových, plošných a difuzních zdrojů znečištění na hydrosféru povodí, včetně hodnocení vývoje těchto vlivů v návaznosti na požadavky Mezinárodní komise pro ochranu Odry před znečištěním (MKOO) a dále požadavky, které vyplynuly ze spolupráce na hraničních vodách mezi Českou republikou a Polskou republikou (Prováděcí ujednání zmocněnců vlád).

Význam ochrany vod a dalších složek vodních ekosystémů vzrostl v souvislosti se vstupem České republiky do Evropské unie. Veškerou činnost v oblasti vodního hospodářství bylo nutno přizpůsobit platným směrnicím Rady EU. Proto i řešení Projektu Odra III bylo koncipováno tak, aby umožnilo specifikaci a zpracování podkladových materiálů pro tvorbu plánu oblasti povodí Odry, v intencích požadavků Rámcové směrnice EU o vodní politice – směrnice 200/60/ES. Náplní Projektu Odra III byla mimo výše uvedeného rovněž specifikace opatření a činností pro zajištění účinné ochrany jakosti povrchových a podzemních vod, při systematickém zlepšování jejich jakosti.

Cílem řešeného projektu bylo zejména:

- dokončení komplexního hodnocení stavu ochrany vodní složky a ekosystému v povodí řeky Odry, zahrnující vyhodnocení hydrochemických (fyzikálně-chemických), hydromorfologických a hydrobiologických parametrů, včetně ekotoxikologických;
- výzkum a hodnocení stavu jakosti vod, vlivu zdrojů znečištění a odběru vod na tento stav, a to jak v rámci povodí, tak jednotlivých vodních útvarů v něm stanovených, ve vztahu k příslušným předpisům a legislativním normám ČR a směrnicím EU;
- příprava podkladů nutných pro zpracování vodohospodářského plánu oblasti povodí v souladu s požadavky směrnice 2000/60/ES a v návaznosti na postup prací prováděných v rámci systému plánování v oblasti vod ČR.

V Projektu Odra III pokračovalo hodnocení jakosti vod vypouštěných z městských čistíren odpadních vod o velikosti nad 10 000 EO a hodnocení znečištění zaměřené na účinné látky pesticidů. Průběžnou činností bylo sledování toxicity sedimentů a jejich vlivu na vodní organismy v nádržích Slezská Harta a Kružberk a monitoring vlivu jakosti vod na biocenózy řek. Biologický a ekotoxikologický monitoring potvrdil pokračující fekální znečištění vod, z toxického rizika plyne výrazně vyšší nebezpečí způsobené koncentracemi kovů (Cr, Zn, Cu) oproti organické složce. Průzkum ichtyofany ukázal na vysoký stupeň renaturalizace dřívějších úprav, takže ichtyocenóza v hodnocených profilech vykazuje obvyklou druhovou skladbu. Dlouhodobě nízké vodní stavy a rozvoj nárůstových řas měly vliv na nepříznivé hodnoty monitoringu makrozoobentosu v porovnání s předchozími obdobími. Nejproblematičtější je dodržení limitů pro měď a zinek, z ekologického hlediska zůstávají rizikovými složkami celkový fosfor, BSK₅ a saprobní index makrozoobentosu. Při zpracování podkladů pro plán řízení povodí byly doporučeny nevhodnější postupy péče o koryta toků, včetně břehových porostů. Na pěti vybraných tocích byly posouzeny spádové objekty ve vztahu k migraci ryb. Celkem 59 objektů představuje absolutní bariéru. Rovněž pokračovala inventarizace skládek a starých ekologických zátěží a posouzení jejich vlivů na kvalitu vod. Byla provedena analýza nakládání s kaly z čistíren odpadních vod, je doporučena přednostně recyklace, popřípadě spalování před skládkováním.

Tekoucí (povrchová) voda. Právně-filosofický pohled na rozdílné způsoby vymezování ochrany vody a vodního prostředí

Arnošt Kult

Praha, 2010. ISBN 978-80-87402-07-8.

Autor této publikace se pokusil provést podrobnou právně-historickou a lingvistickou analýzu pojmu tekoucí (povrchová) voda a zhodnotit některé aspekty jejího pojetí v římském, rakouském, českém a německém vodním právu. S ohledem na zpracování předkládaného příspěvku byly přeloženy relevantní části původních latinských textů římské kodifikace zahrnutých do sbírky Digesta seu Pandectae a právní učebnice Institutiones seu Elementa. Dále bylo prostudováno znění rakouského Obecného občanského zákoníku z roku 1811 (ABGB), říšského vodního zákona č. 93/1869 ř. z. a českého zemského vodního zákona č. 71/1870 čes. z. z. (též v německých verzích). Kromě těchto právních dokumentů byla rovněž využita dostupná právní literatura (převážně z 19. století), která s pojednáváním problematikou věcně souvisí. Především lze jmenovat publikace vydané v Rakousko-Uhersku (např. A. Randa, J. Pražák, Peyrer von Heimstätt), Německu (např. A. Pernice, A. Ossig, F. Eisele), Švédsku (např. A. Lström) a Švýcarsku (např. A. Kapeller). V další části této publikace byl zhodnocen současný český zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), ve znění pozdějších předpisů. Pro srovnání jsme rovněž vybrali ustanovení jak slovenského zákona č. 364/2004 Z. z. o vodách, tak i bavorského vodního zákona. Pozornost byla věnována i definicím obsaženým ve směrnici Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES ze dne 23. října 2000 ustavující rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky.

Redakce

VTEI VODOHOSPODÁŘSKÉ TECHNICKO-EKONOMICKÉ INFORMACE

Water Management Technical and Economical Information

Odborný dvouměsíčník specializovaný na výzkum v oblasti vodního hospodářství

Redakční rada: RNDr. D. Baudišová, Ph.D., Ing. Š. Blažková, DrSc., Ing. P. Bouška, Ph.D., prof. Ing. A. Grünwald, CSc., doc. Ing. A. Havlík, CSc., prof. Ing. P. Pitter, DrSc., prof. RNDr. A. Sládečková, CSc., prof. Ing. J. Zezulák, DrSc.

Ročník 53

**ISSN 0322 - 8916
MK ČR 6365**

Kontakt: Mgr. S. Garciova
Tel.: 220 197 282, e-mail: garciova@vuv.cz



**Výzkumný ústav
vodohospodářský
T. G. Masaryka, v.v.i.
Podbabská 30
160 00 Praha 6
IČO 00020711**