

# Výskyt vybraných léčiv a jiných xenobiotik v povrchových vodách

Martin Ferenčík  
Povodí Labe, státní podnik  
Odbor vodohospodářských laboratoří  
Hradec Králové

[ferencikm@pla.cz](mailto:ferencikm@pla.cz), 495 088 762



STÁTNÍ FOND  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ  
ČESKÉ REPUBLIKY

**Společně pro zelenou Evropu**  
Podpořeno Norskem prostřednictvím  
Norských fondů.



# Osnova

- Problematika pesticidů, léčiv a dalších xenobiotik
- Legislativa
- Fyzikálně-chemické vlastnosti
- Metodika stanovení
- Výskyt léčiv a pesticidů ve vzorcích vod
- Závěry

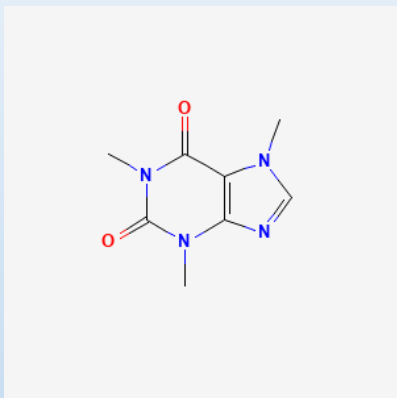
# Legislativní požadavky na kvalitu vod

- Nařízení vlády č. 445/2021 Sb. Účinné od 1.1.2022, kterým se mění nařízení vlády č. 401/2015 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
- Seznam prioritních a prioritních nebezpečných látek aktualizován **Směrnici 2013/39/EU** (celkem **45 látek** a jejich směsí, z toho **20 pesticidů**).
- Prováděcí rozhodnutí Komise (EU) od roku 2015 (dále 2018, 2020, 2022) nařizují monitoring potenciálních prioritních látek (Watch List 1 až 4, především pesticidy, antibiotika, UV filtry, ...).
- Závazný podklad pro hodnocení jakosti **pitné vody** je Vyhláška Ministerstva zdravotnictví České republiky č. 252/2004 Sb. Aktuální znění z 27.04.2018, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. **NMH 100 ng/l**, suma pesticidů, jejich rozkladných a reakčních produktů a metabolitů **500ng/l**. Připravuje se implementace SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (EU) 2020/2184 ze dne 16. prosince 2020 o jakosti vody určené k lidské spotřebě. Přibudou perfluorované alkylované sloučeniny (PFAC's) a halogenoctové kyseliny.

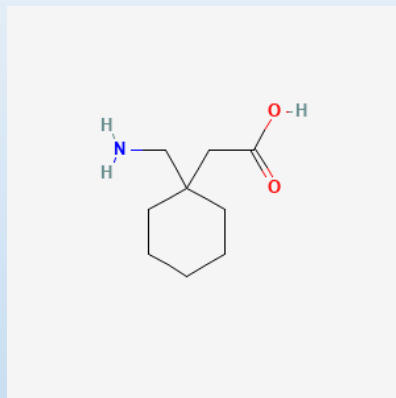
# Spotřeba, použití a vlastnosti vybraných pesticidů

• Název pesticidu	Spotřeba v kg v roce		Hlavní plodina	Rozpustnost mg/l	Poločas rozkladu v půdě dny	K <sub>oc</sub>
	2004	2021				
• Atrazin	114256,9	-	99,9% kukuřice	33	60	100
• Prometryn	5231,5	-	65,6% ostatní	33	60	400
• Terbutylazin	16652,5	68129	88,5% kukuřice	8,5	30-60	220
• Terbutryn	2117	-	54% brambory	22	42	2000
• Hexazinon	16,3	-	100% lesnictví	33000	90	54
• Acetochlor	253028,1	-	86% kukuřice	282	8-18	156
• Alachlor	149294,4	-	96,3% řepka	240	15	170
• Metazachlor	75067,4	132787	94% řepka	430	6-25	54
• S-metolachlor	27804,2	47414	92,7% kukuřice	530	90	200
• Pendimethalin	69977,4	86165	57% obiloviny, 24% lusk., 12% píce	90	5000	17490
• Trifluralin	110782,9	-	60% obiloviny, 16% řepka	0,3	60	8000
• Chlorpyrifos	90264,1	-	82% řepka	0,4	30	6070
• Dicamba	23551	-	79% obiloviny	400000	14	2
• 2,4-D	76403,7	33406	93% obiloviny	890	10	20
• MCPA sůl	124379,8	30261	93% obiloviny	866000	25	20
• MCPB	2472,6	1046	53% luskoviny	200000	14	20
• Mecoprop, MCPP	7909,6	630	98% obiloviny	660000	21	20
• Bentazone		20430	37,2% píce, 33,7% obiloviny	2300000	20	34
• Chlortoluron	102345,3	156983	89,3% obiloviny	74	30-40	300
• Isoproturon	114627,2	-	96,7% obiloviny	65	6-28	300
• Linuron	18295,4	-	38% ostatní, 28% brambor	75	60	400
• Glyphosate-IPA	381748	478000	45% ostatní, 33% obiloviny	900000	47	24000
• Chlormequat-chloride	493767,7	362538	87% obiloviny, 13% řepka	>10 <sup>6</sup>	1-32	203
• Mancozeb	152617,7	80565	60% brambory	6,2	<1	998
• Carbendazim	83618,5	-	60% obiloviny, 30% řepka	8	120	400

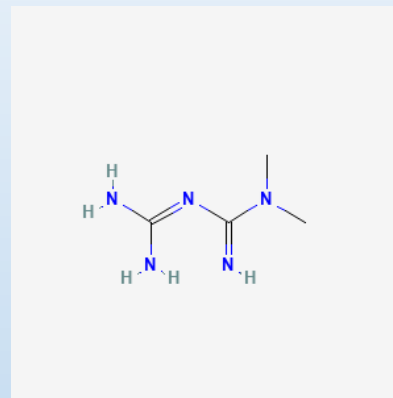
# Příklady struktur vybraných léčiv (PubChem)



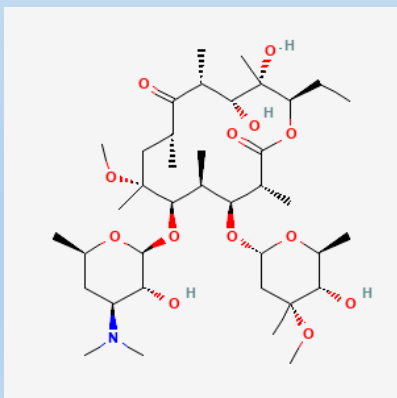
Kofein, 4,5g/L, Koc=59



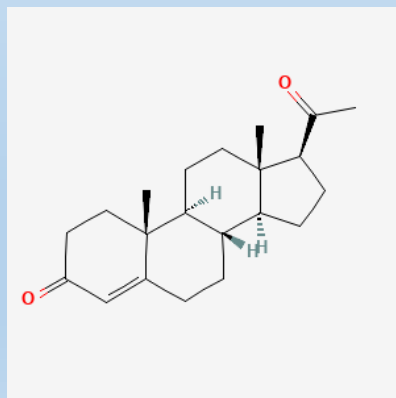
gabapentin, 1,85% odbour.



Metformin, 1,85% odbour.



Klaritromycin



progesteron, Koc7987, 25% sorpce karbamazepin, 3% odb.

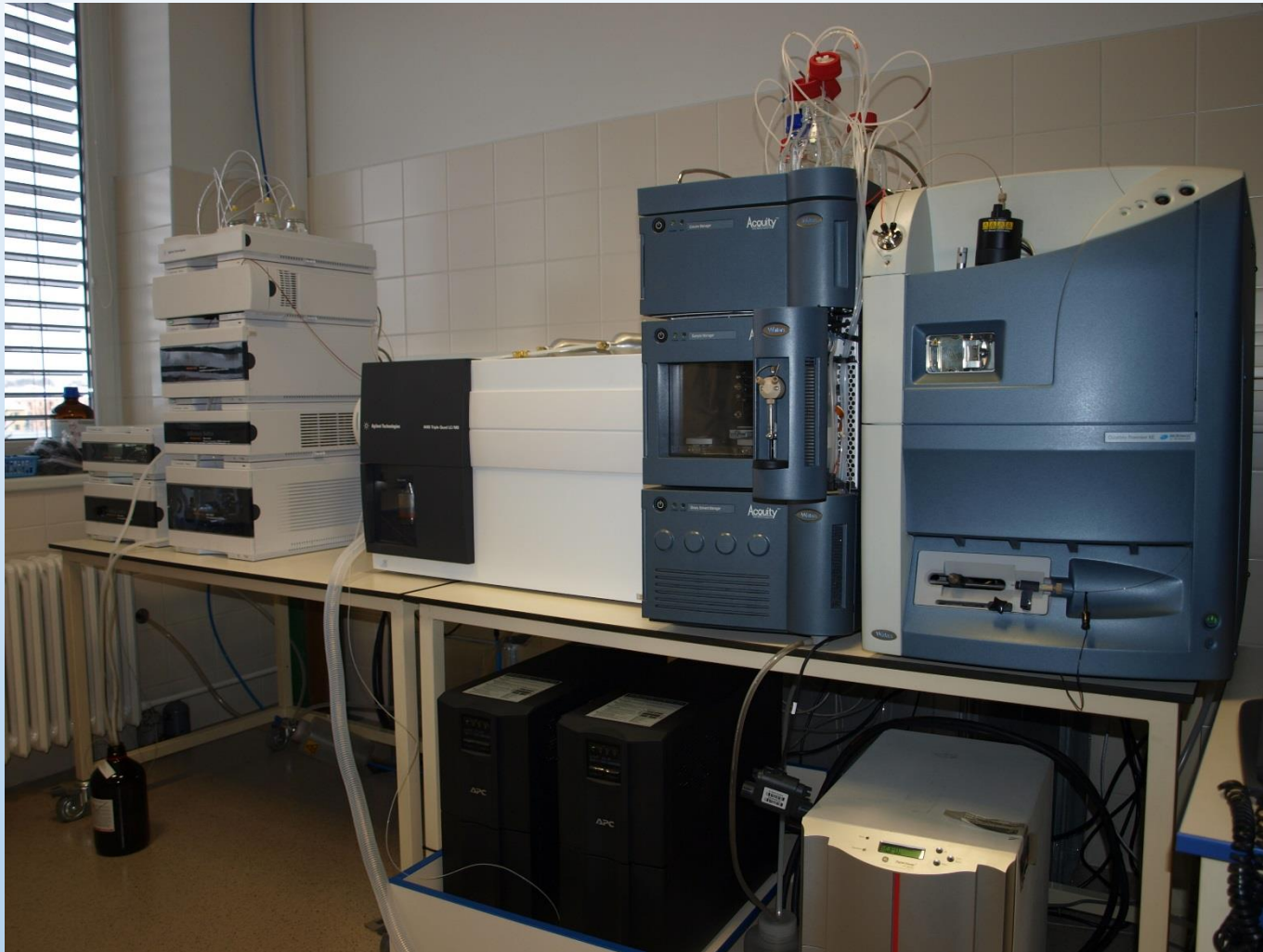
# Příklady sledovaných léčiv

sulfamethoxazol	acetaminophen	azitromycin	torasemid
kofein	sotalol	atorvastatin	valsartan acid
trimethoprim	atenolol	warfarin	venlafaxin
carbamazepin	sulfamerazin	acesulfam	venlafaxin-O-desmethyl
diclofenac	metoprolol	metformin	klotrimazol
hydrochlorothiazid	tramadol	tiamulin	4-acetamidoantipyrin
ibuprofen	naproxen	gabapentin-laktam	cetirizin
iopamidol	ketoprofen	valsartan	4-formylaminoantipyrin
iomeprol	roxitromycin	klindamycin	
iopromid	sulfamethazin	lamotrigin	
pentoxifyllin	erytromycin	lidokain	
gabapentin	klaritromycin	sitagliptin	

# Summary of analysed organic parameters in water

- More than **750** analytes, v Orlici 250 parameters
- Several multiresidue and dedicated methods: number of analytes
- Determination of Volatiles (TOL, VOC) Purge&Trap GC-MS 41+
- Determination of Chlorinated Pesticides and PCBs GC-MS, GC-MS/MS 33+
- Determination of Musks, PBDEs and other BFR GC-MS, GC-MS/MS 16+
- Determination of Pyrethroids GC-MS, GC-MS/MS 12
- Determination of Phthalates GC-MS 13
- Determination of chlorophenols, alkylphenol ethoxylates, bisphenols GC-MS 27+
- Determination of nitroaromates, anilines GC-MS 31+
- Determination of alkylphosphates, chloroalkylphosphates GC-MS 7
- Determination of nitrogen and phosphorus pesticides (NPP) GC-MS 42+
- Determination of polar pesticides, metabolites LC-MS/MS 75+
- Determination of pharmaceuticals LC-MS/MS 70+
- Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarb. (PAH) LC-Flu or GC-MS/MS 16+
- Determination of glyphosate, glufosinate and AMPA after derivat. LC-MS/MS 3
- Complexones(EDTA), Chlorinated parafines (SCCP, MCCP), alipatic and aromatic fractions, benzotriazoles, PFAC's, Organotins (TBT), halogenacetic acids...

# LC-MS/MS instrumentace



Obr.1 Sestava UHPLC/MS/MS Agilent 1290 - 6495 a Waters Acuity - Premier XE

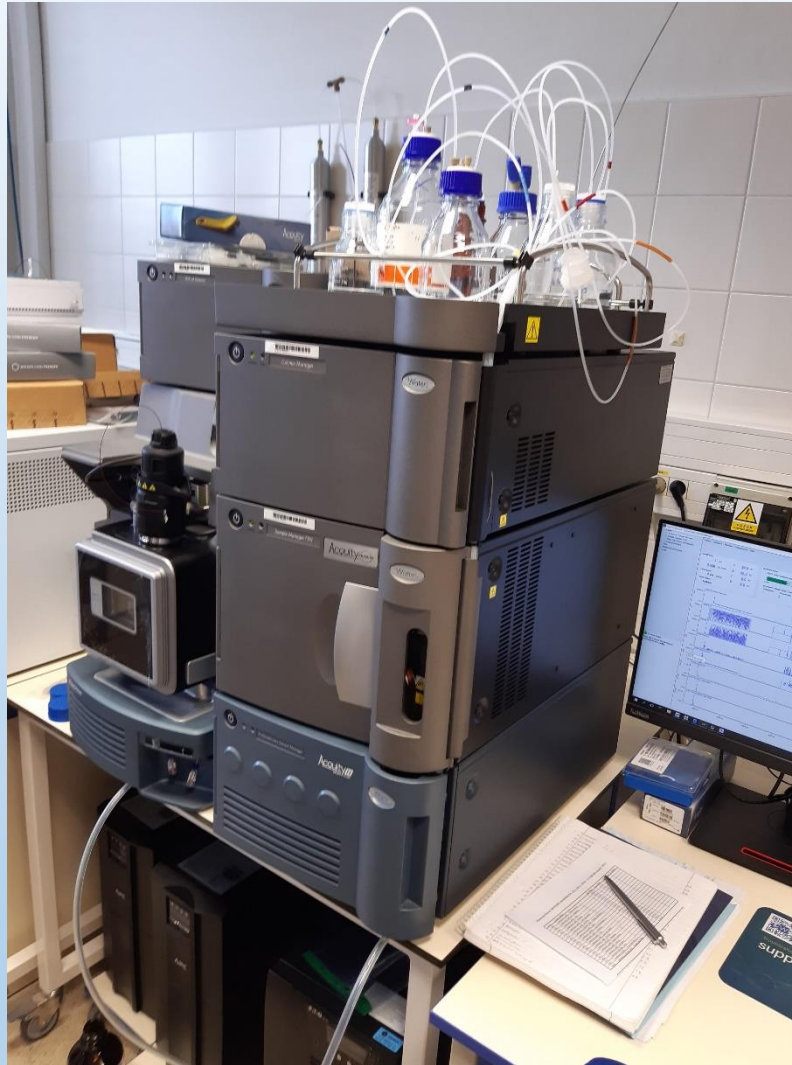


# LC-MS/MS instrumentace 2020



Obr. 2 Sestava UHPLC/MS/MS Waters Acquity H-class Binary + XEVO TQ-XS

# LC-MS/MS instrumentace 2022



Obr.3 Sestava UHPLC/MS/MS Waters Acquity H-class Bio Quaternary + XEVO TQ-S micro

# LC-MS/MS instrumentace 2023



STÁTNÍ FOND  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ  
ČESKÉ REPUBLIKY

**Společně pro zelenou Evropu**  
Podpořeno Norskem prostřednictvím  
Norských fondů.



Obr.4 Sestava UHPLC/MS/MS Waters Acquity H-class + XEVO TQ Absolute

# GC-MS/MS instrumentace 2023



STÁTNÍ FOND  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ  
ČESKÉ REPUBLIKY

**Společně pro zelenou Evropu**  
Podpořeno Norskem prostřednictvím  
Norských fondů.



Obr.5 Sestava GC-APCI-MS/MS Agilent 7890, Waters XEVO G3 Q-TOF

30.05.2023

Konference VITATOX 2023

12

# Příklad použitých chromatografických podmínek pro negativní mód LC-MS/MS

Kolona ACQUITY UPLC<sup>®</sup> HSS T3 1,8 $\mu$ m, 2,1x100+5 mm

Průtok mobilní fáze: 0,25 ml/min

Teplota termostatu: 40°C

Nástřik: 100  $\mu$ l

Složení mobilní fáze: A – methanol,

B – 0,001 % kys. octová/3% methanol.

čas [min]	průtok [ml/min]	A [%]	B [%]	křivka
počáteční	0,25	0	100	
0,5	0,25	0	100	6
12	0,25	100	0	6
15	0,25	100	0	6
15,1	0,45	0	100	6
17	0,45	0	100	6
24,2	0,25	100	0	6
27,0	0,00	0	100	6

# Příklad použitých chromatografických podmínek pro pozitivní mód LC-MS/MS

Kolona ACQUITY UPLC<sup>®</sup> HSS T3 1,8 $\mu$ m, 2,1x100 mm, Teplota: 40°C

Složení mobilní fáze: A – 5mM octan amonný/methanol,

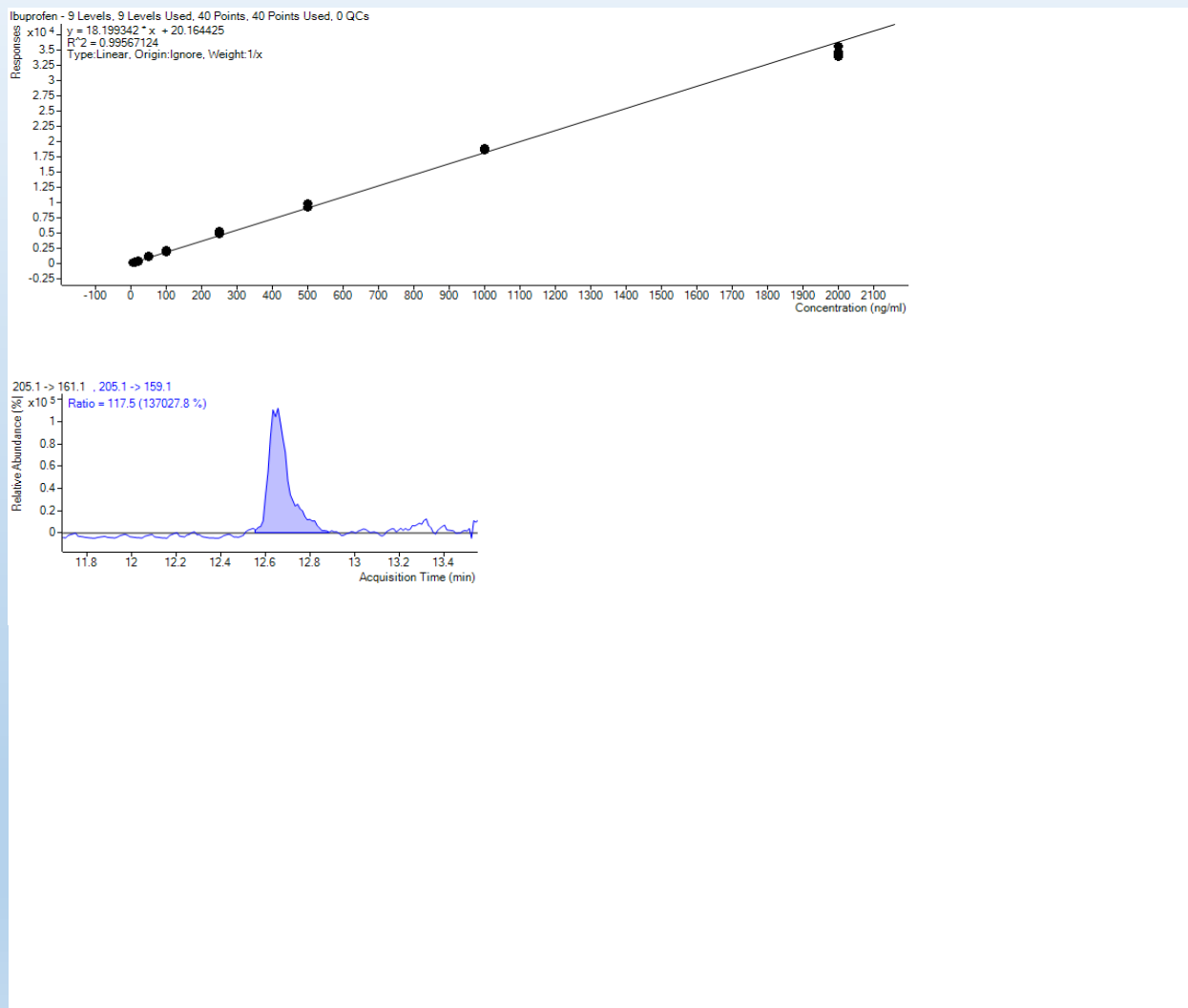
B – 5mM octan amonný/5% methanol.

čas [min]	průtok [ml/min]	A [%]	B [%]	křivka
počáteční	0,25	0	100	
3,0	0,25	0	100	6
4,0	0,25	40	60	11
9,0	0,25	75	25	6
11,4	0,25	99,9	0,1	6
13,8	0,25	100	0	11
14,2	0,25	100	0	6
14,8	0,25	0	100	6
16,5	0,25	0	100	1
25,0	0,00	0	100	11

# Experimentální podmínky na UHPLC:

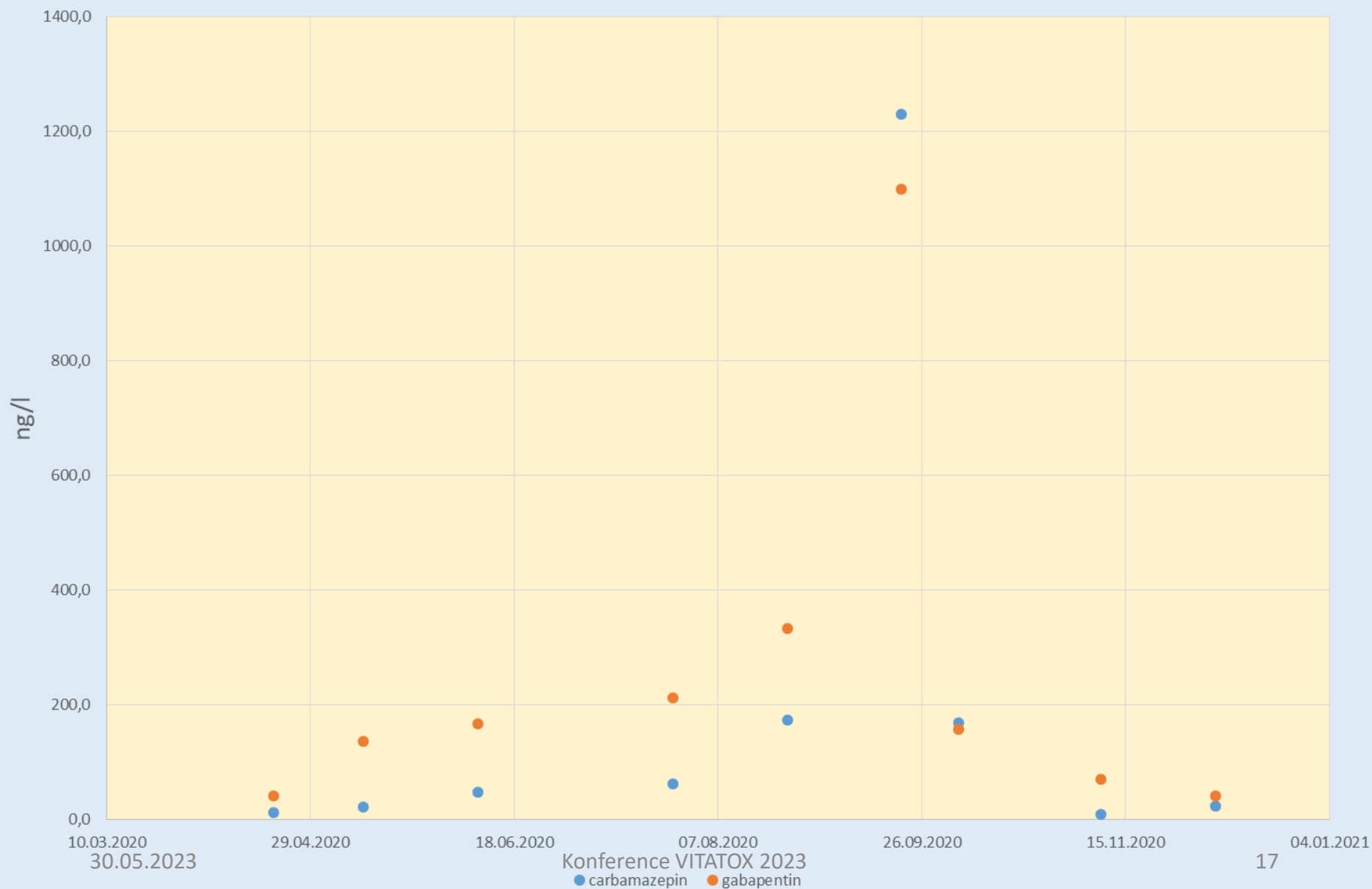
- K 1 ml přefiltrovaného vzorku (0,2um RC) se přidá 50 ul roztoku vnitřního standardu v metanolu s octanem amonným (1 mol/l) . Pro pozitivní mód elektrosprej ionizace (ESI+) je koncentrace vnitřních standardů cca 50 ng/l, pro negativní mód (ESI-) je koncentrace vnitřních standardů cca 100 ng/l. Vzorky jsou chlazeny v termostatu autosampleru při cca 6 °C a nastříkuje se 100 ul metodou FTN.
- Mobilní fáze se pravidelně vyměňuje, nejlépe každý druhý den.

# Obr. 10 Kalibrační křivka ibuprofenu, rozsah 5 až 2000 ng/l a chromatogram na koncentraci 5 ng/l

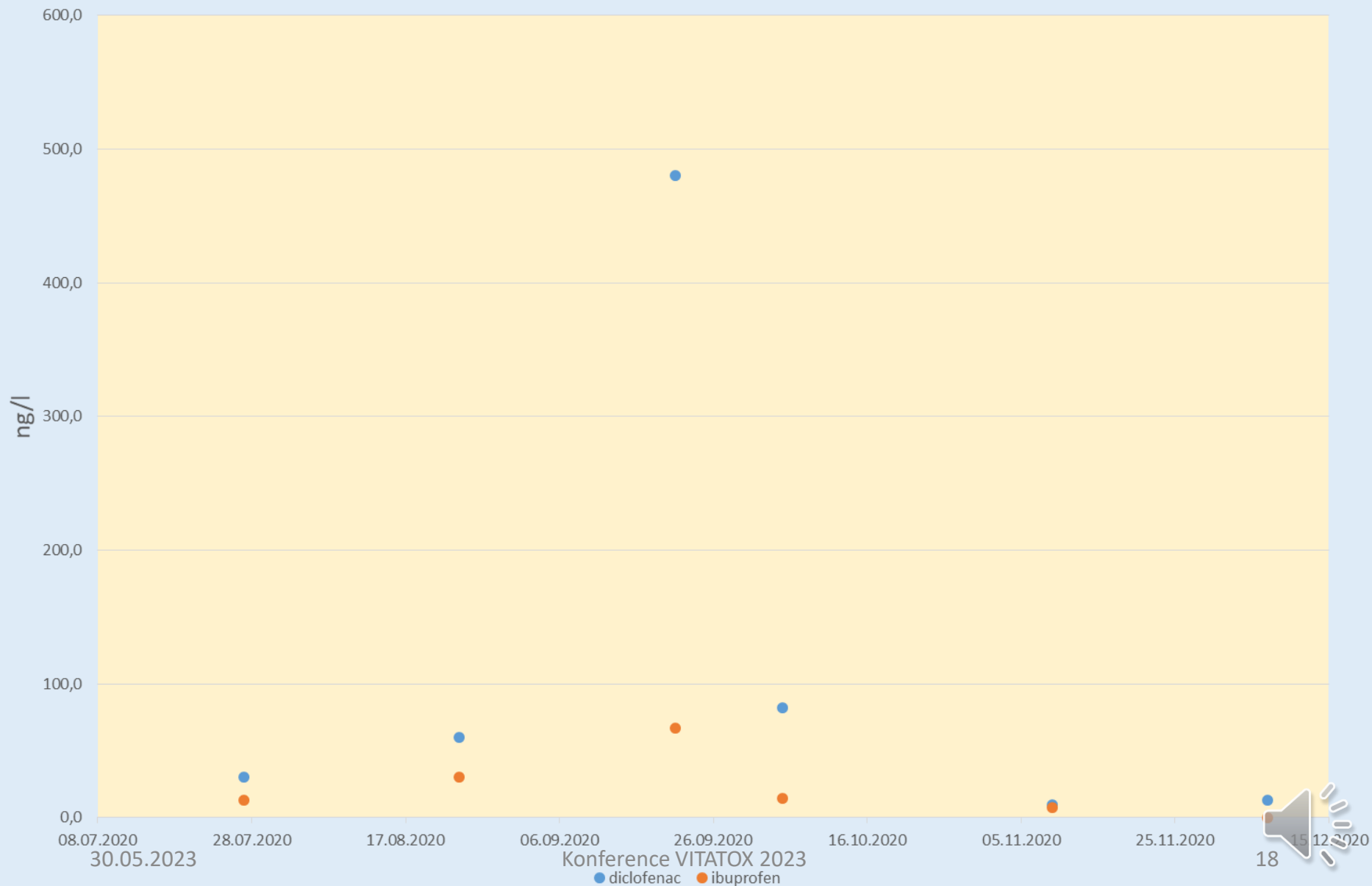




# Nálezky karbamazepinu a gabapentinu ve Vrchlici pod Chlístovicemi 2020



# Nálezny diklofenaku a ibuprofenu ve Vrchlici pod Chlístovicemi 2020

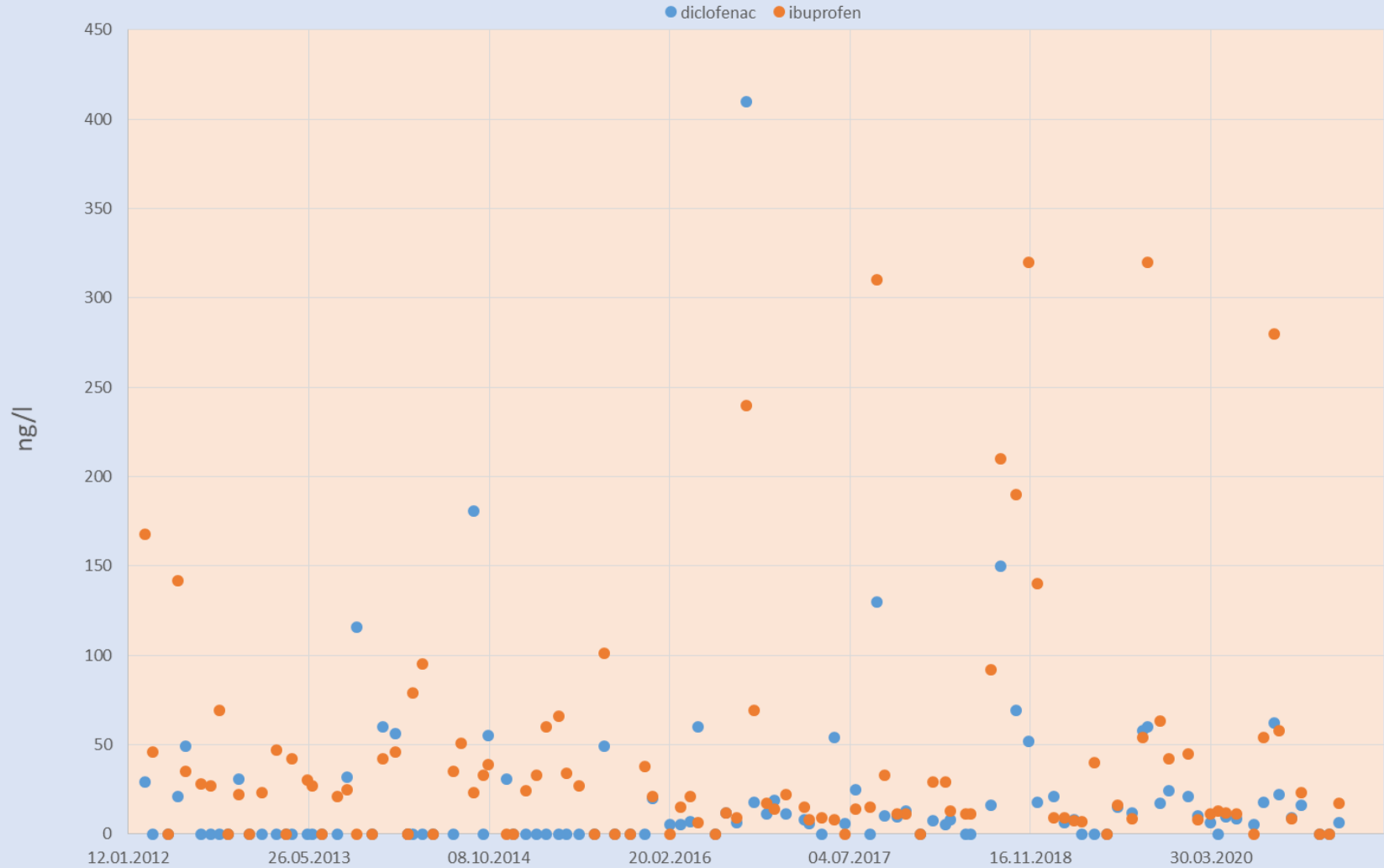


Konference VITATOX 2023

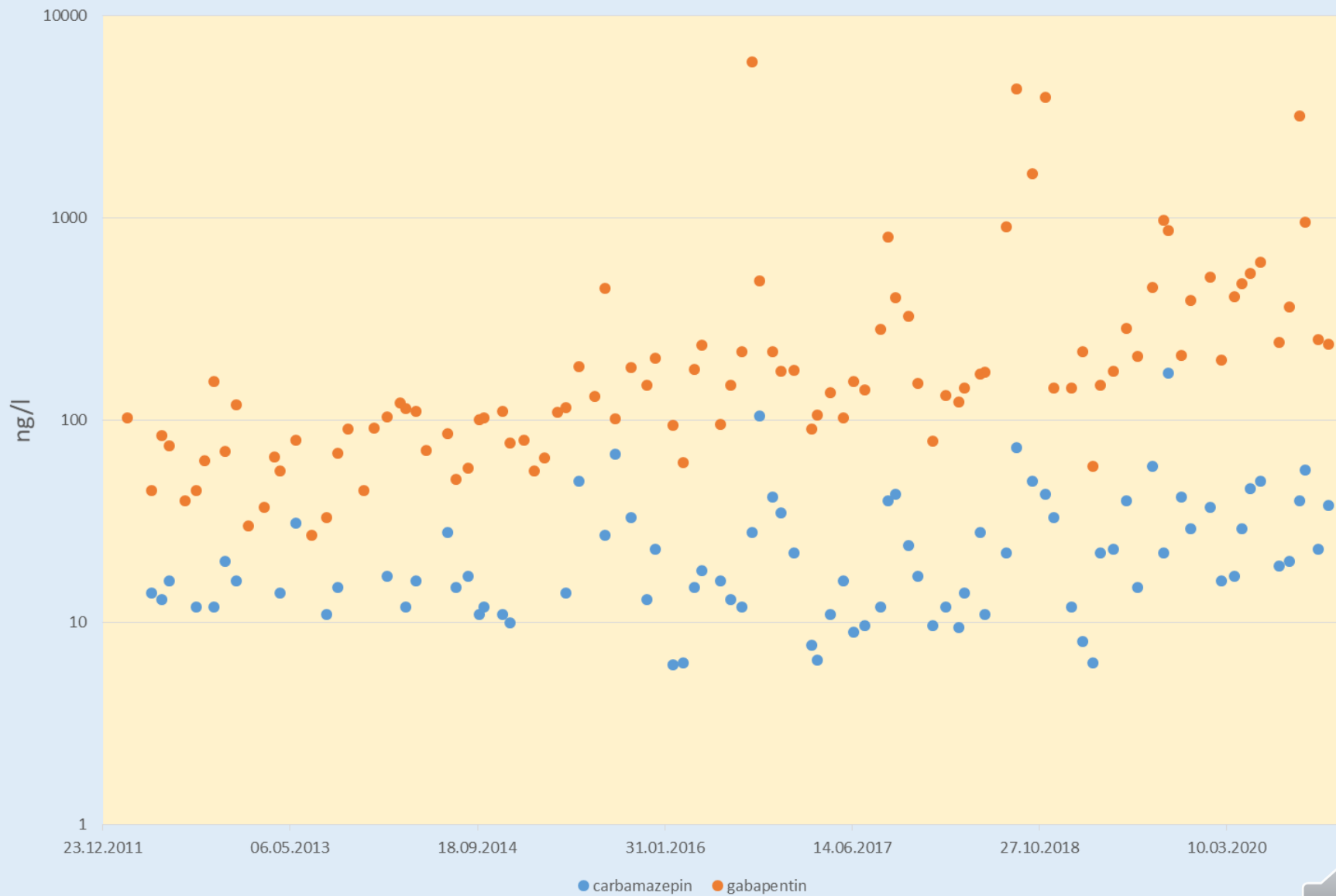
● diclofenac ● ibuprofen



# Nálezky protizánětlivých léčiv v přítoku VN Vrchlice 2012-2020

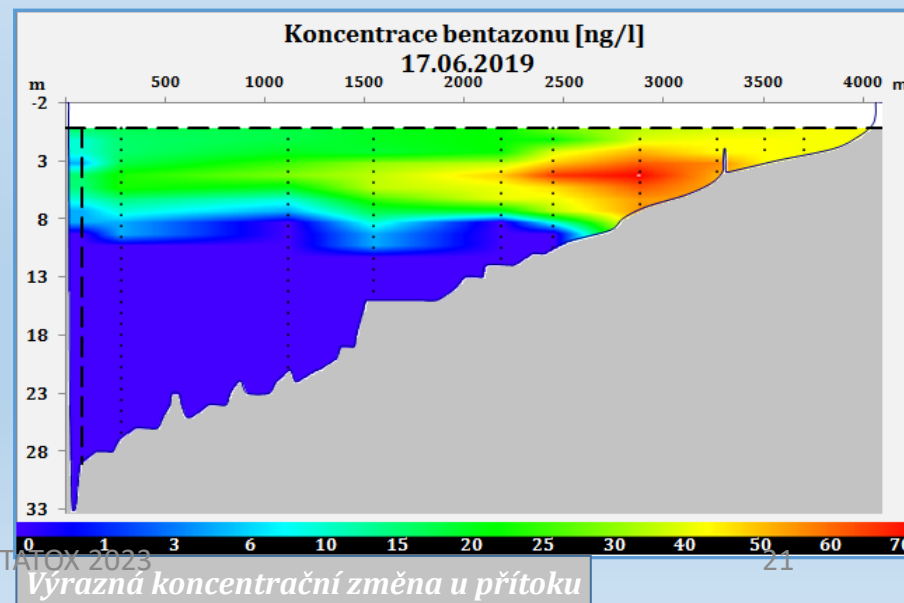
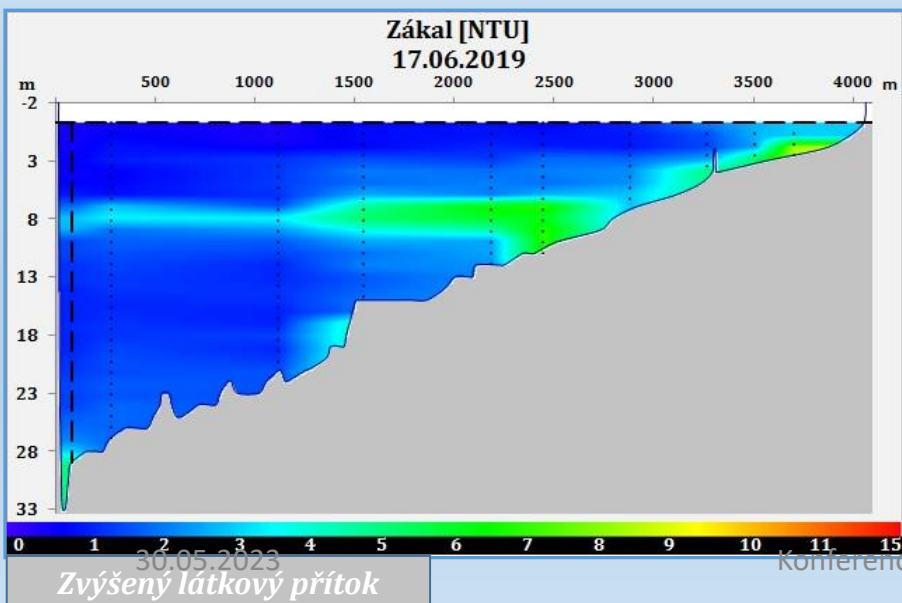
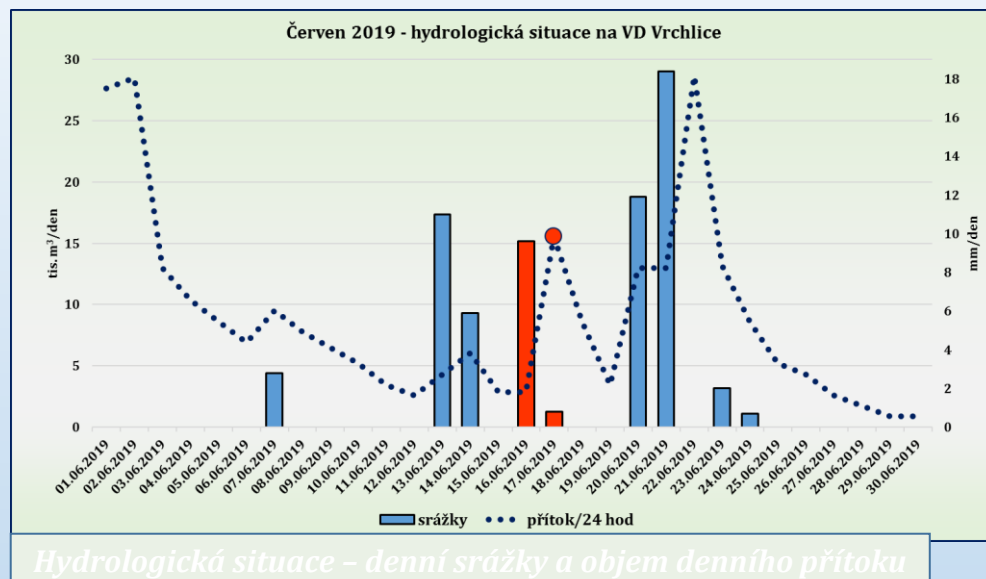
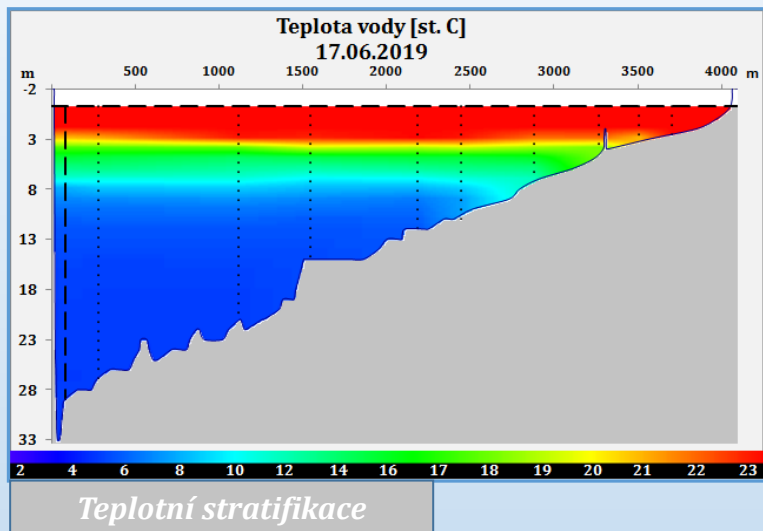


# Nálezky antiepileptik v přítoku VN Vrchlice 2012-2020

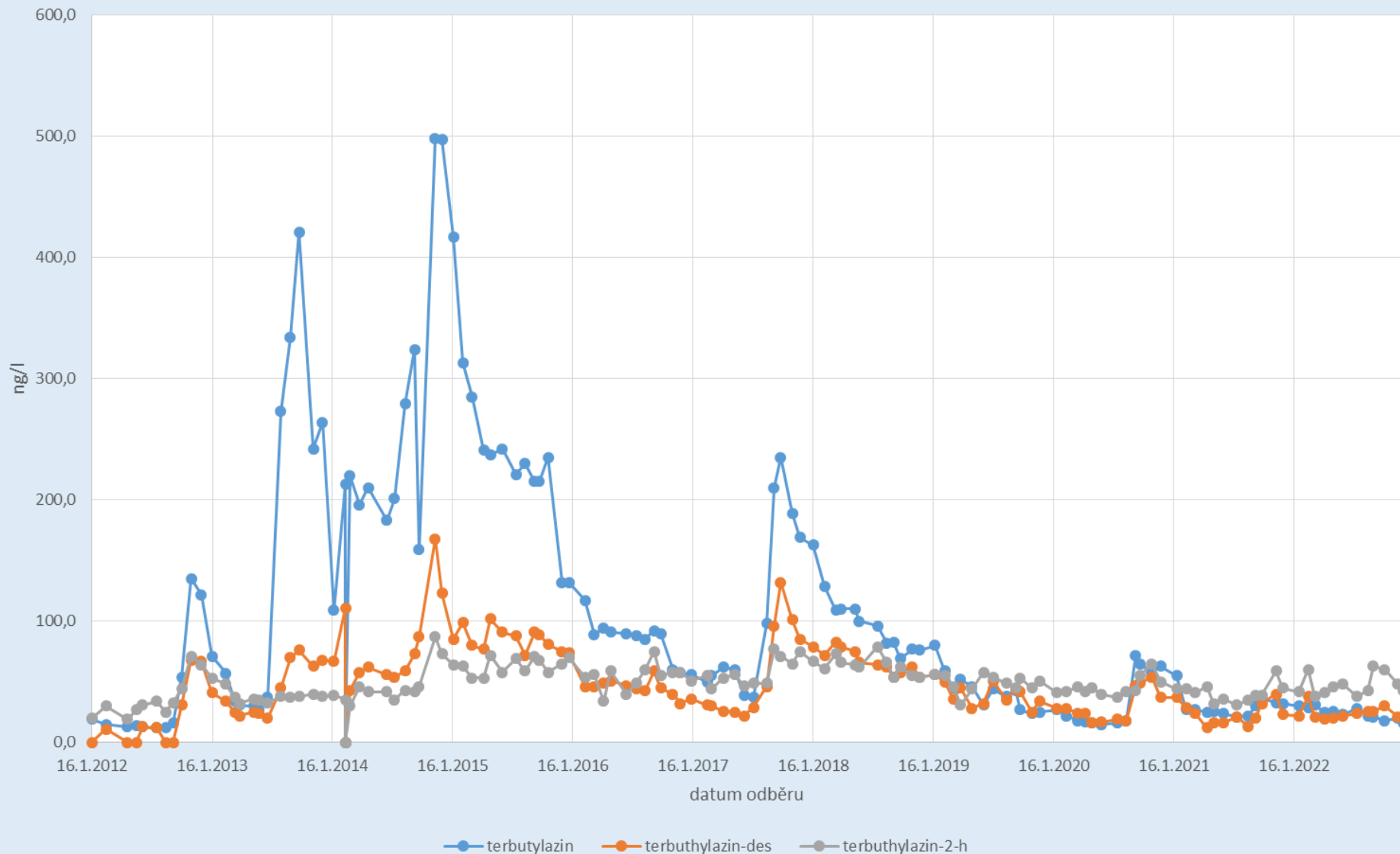


# Vodárenská nádrž Vrchlice 17.6.2019

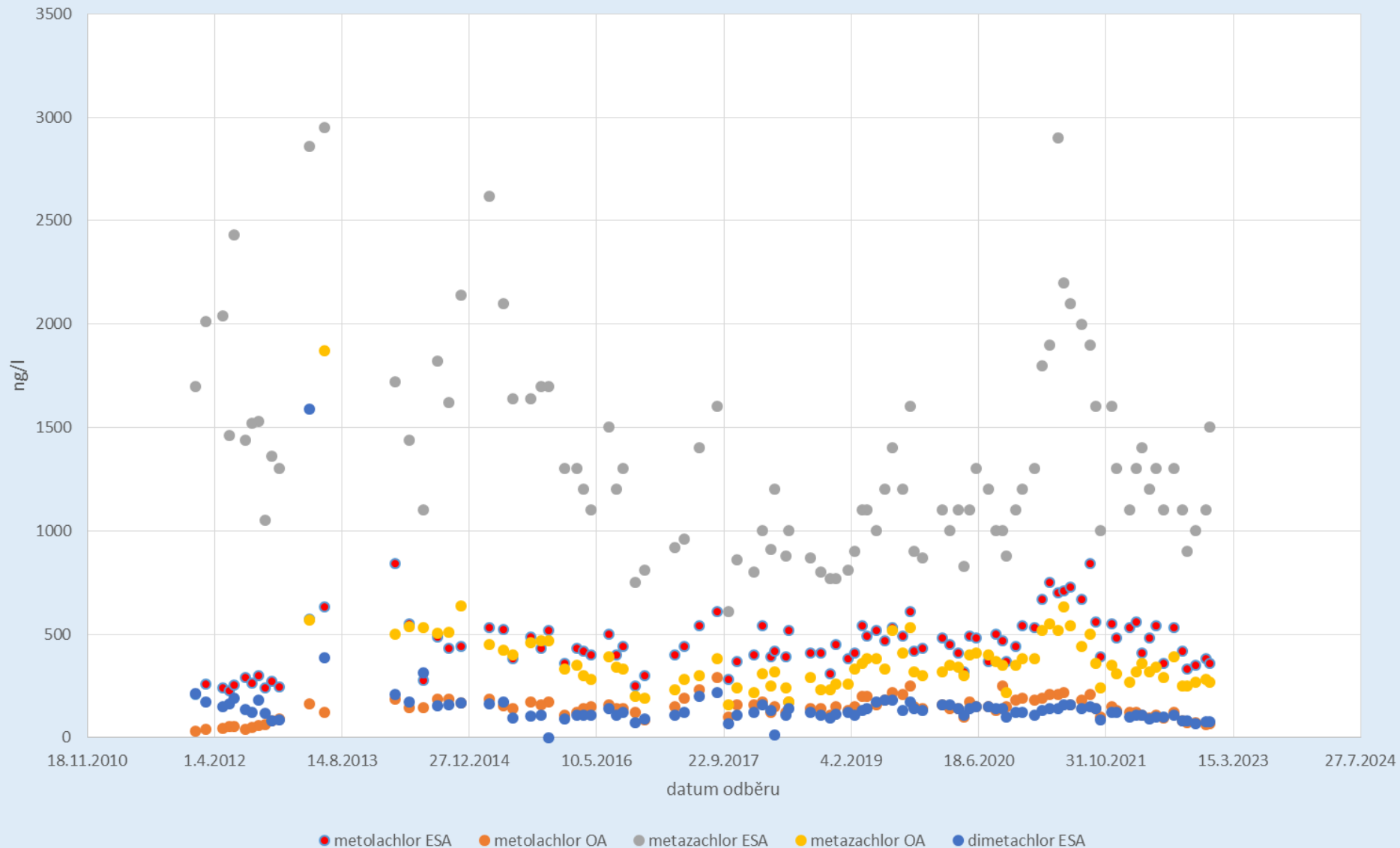
## Záznam zkratového proudění v nádrži během letní srážkové epizody ve stratifikované nádrži



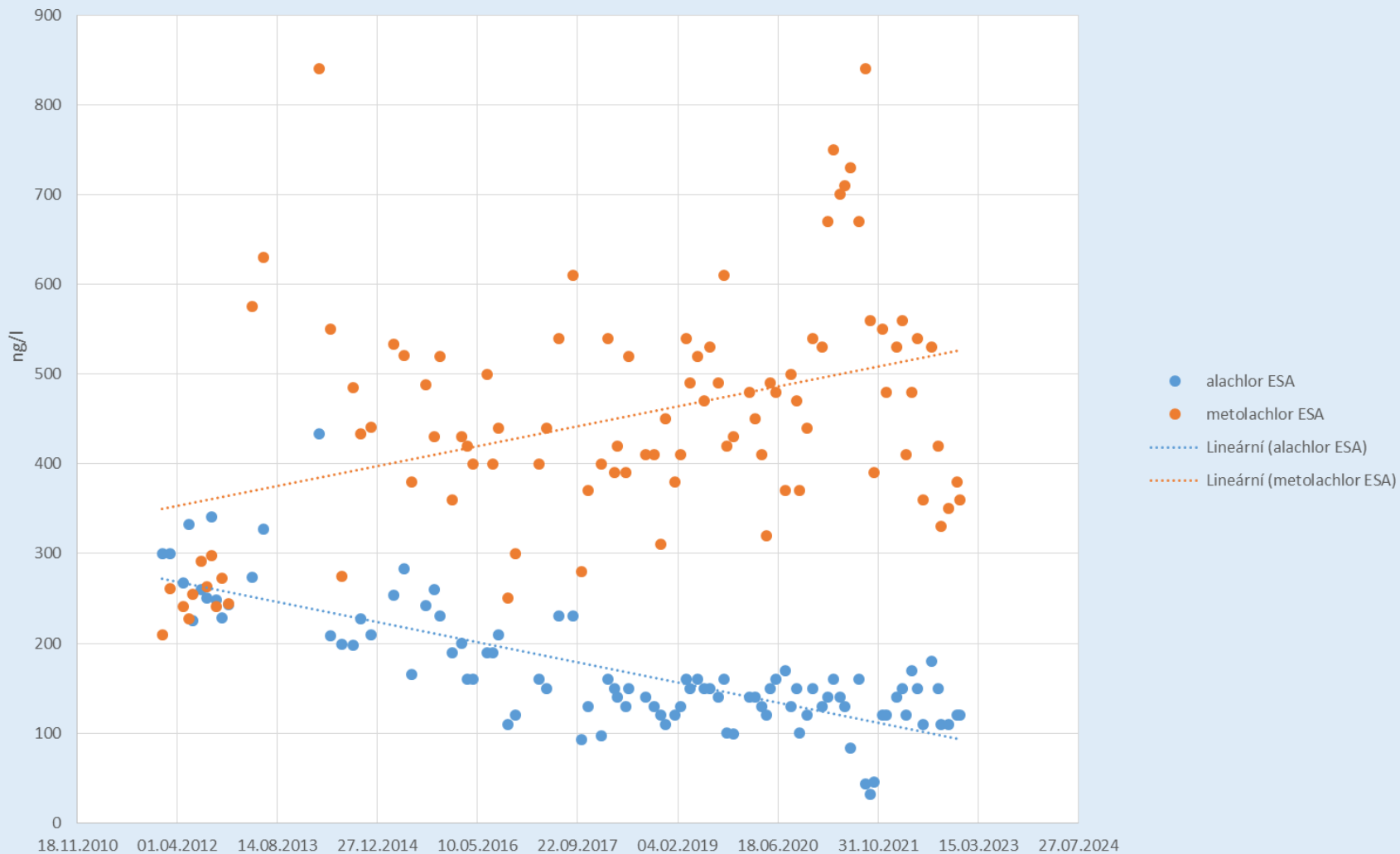
## Terbutylazin a jeho metabolity v VN Vrchlice



# Metabolity OA a ESA chloracetanilidů v VN Vrchlice



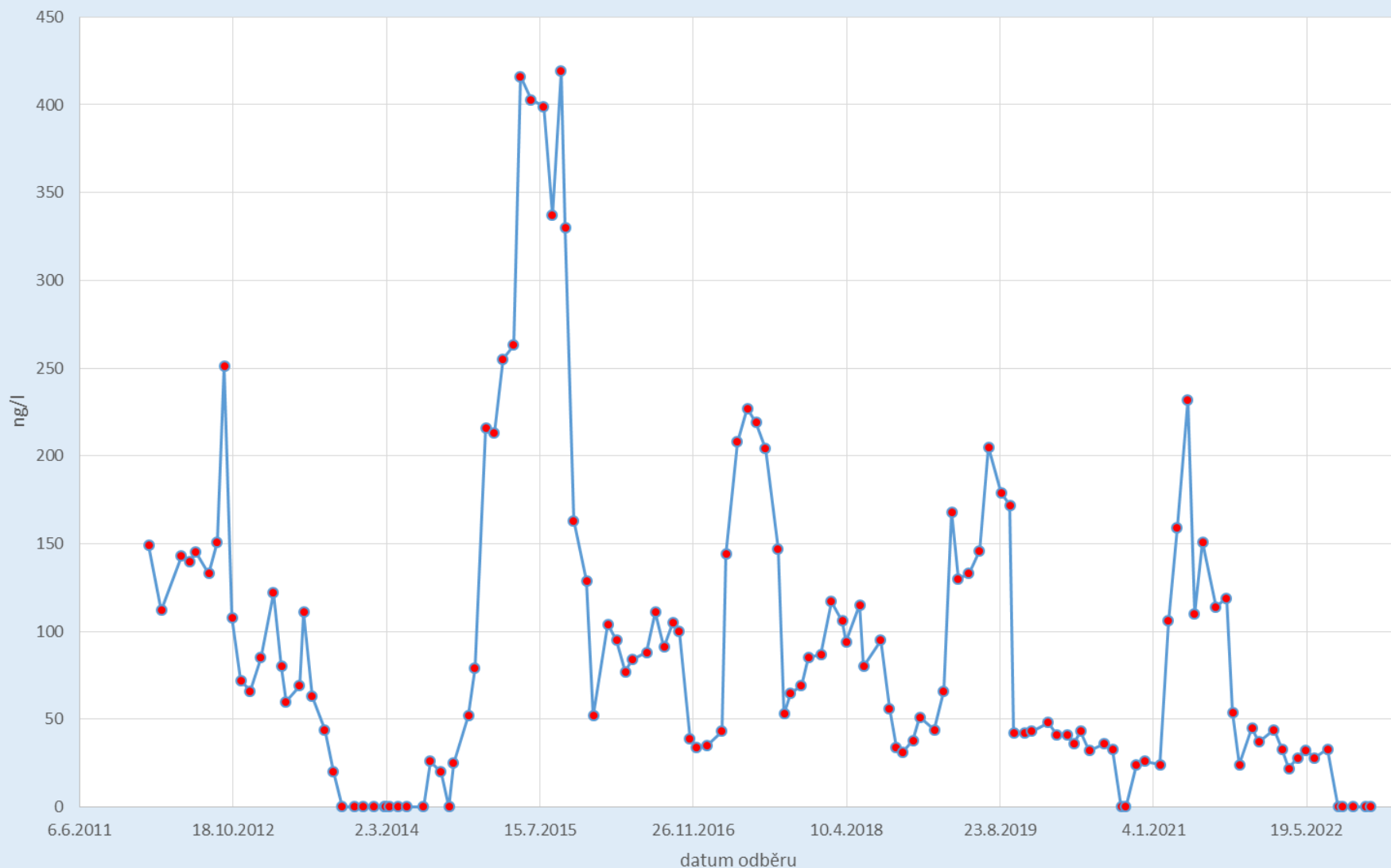
### Srovnání trendů metabolitů alachlor ESA a metolachlor ESA



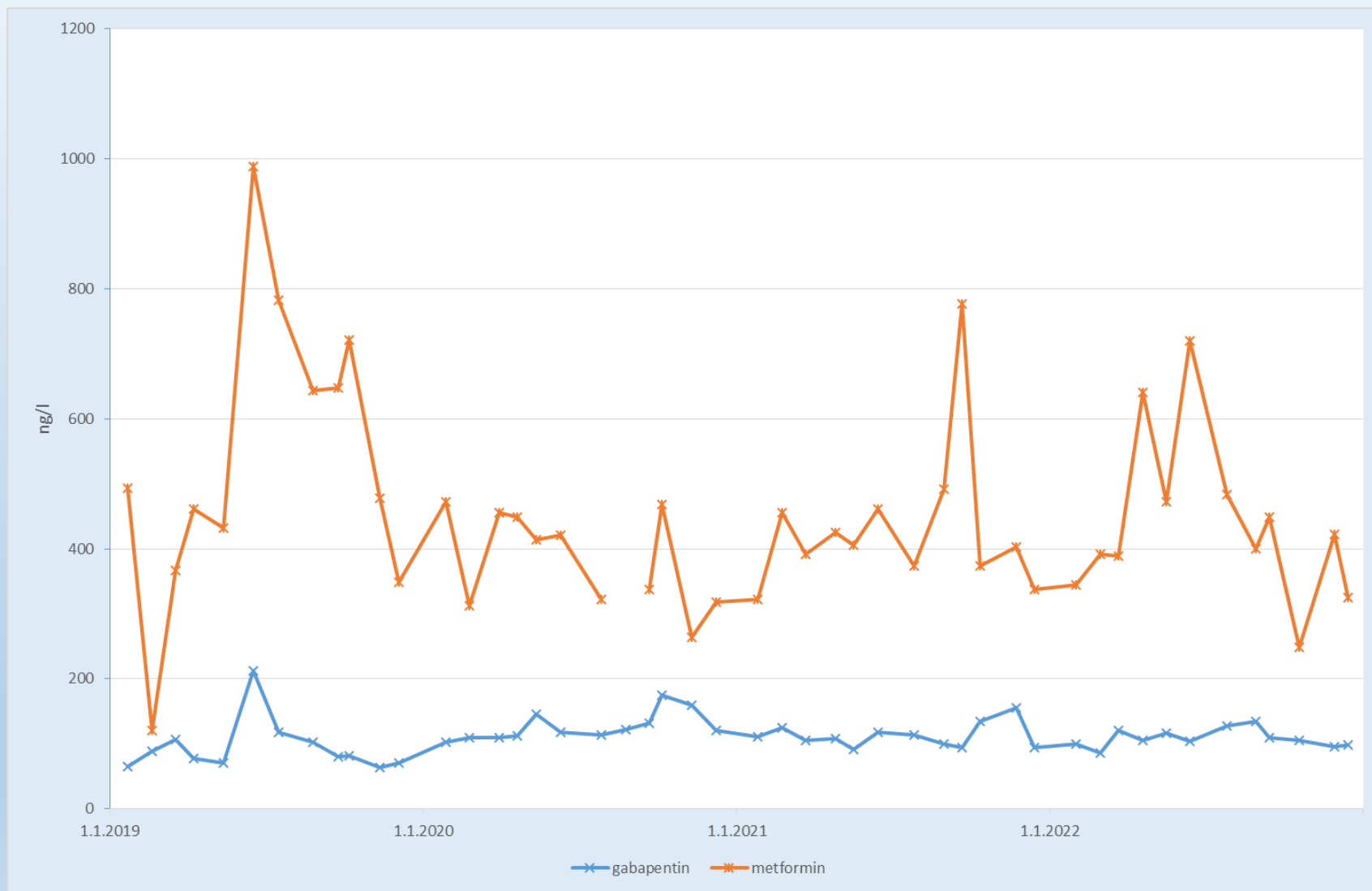


# Nálezy chlortoluronu u hráze VN Vrchlice 2012-2022

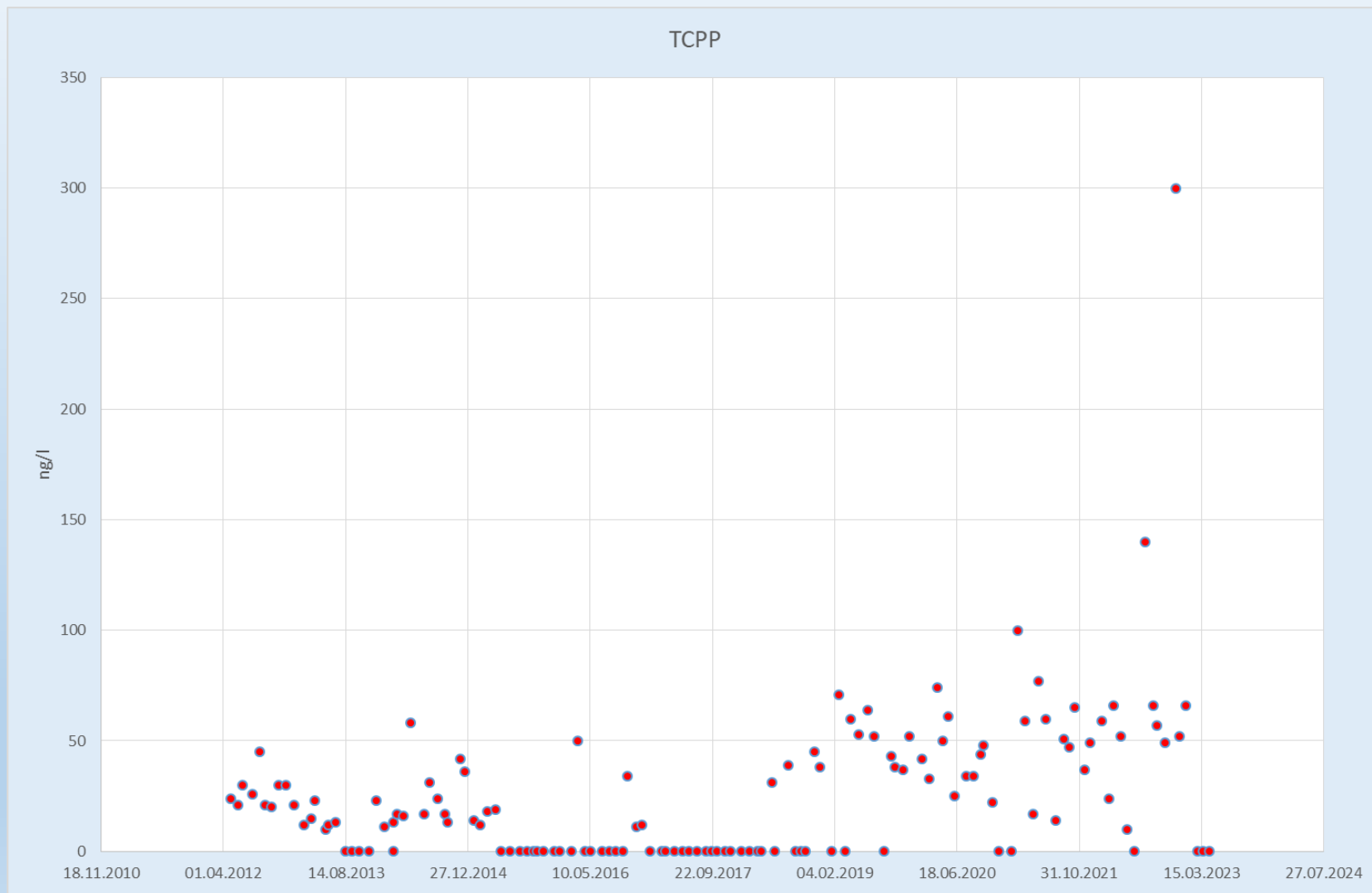
chlortoluron ve VN Vrchlice 2012-2022



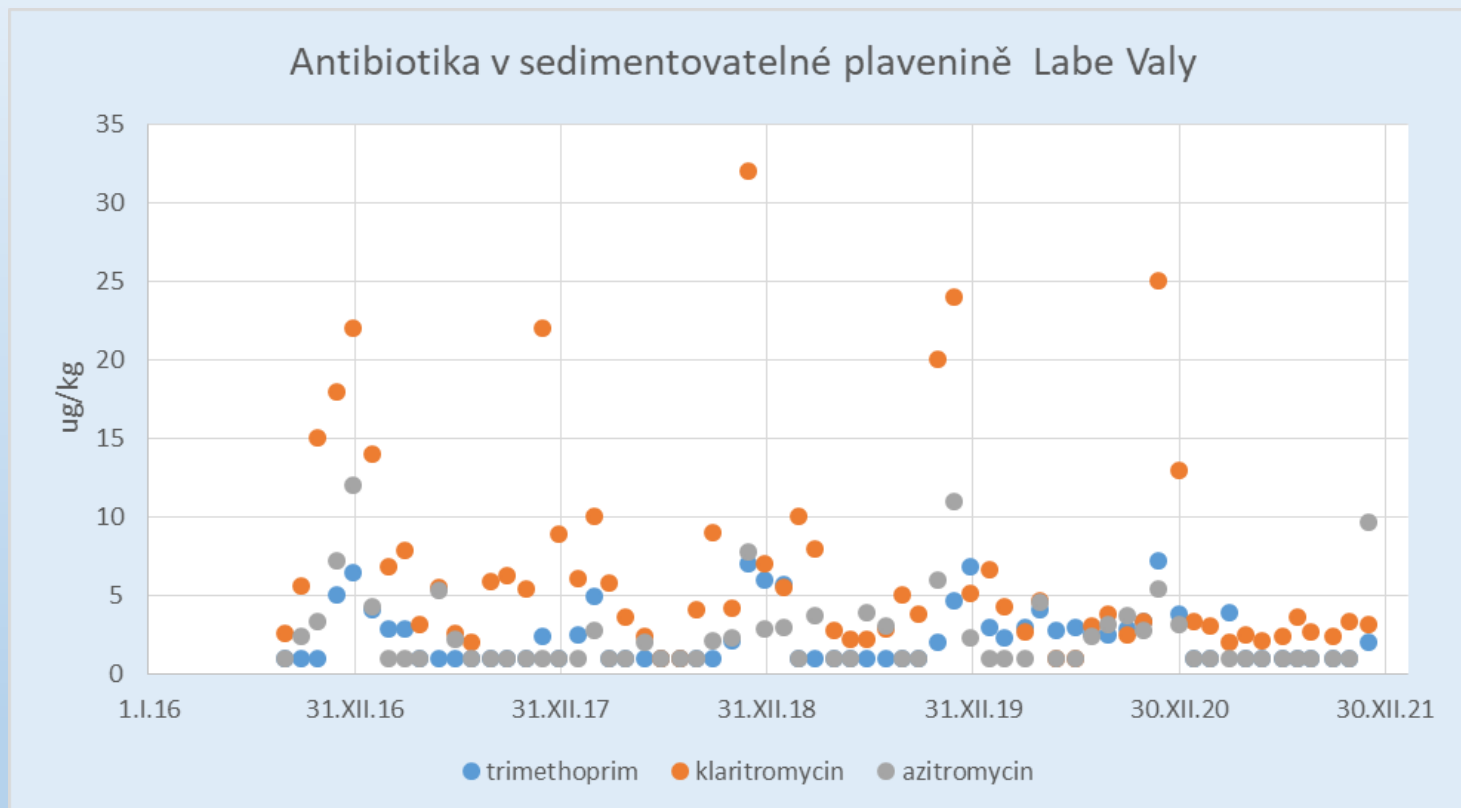
# Nálezy léčiv u hráze VN Vrchlice 2019-2022



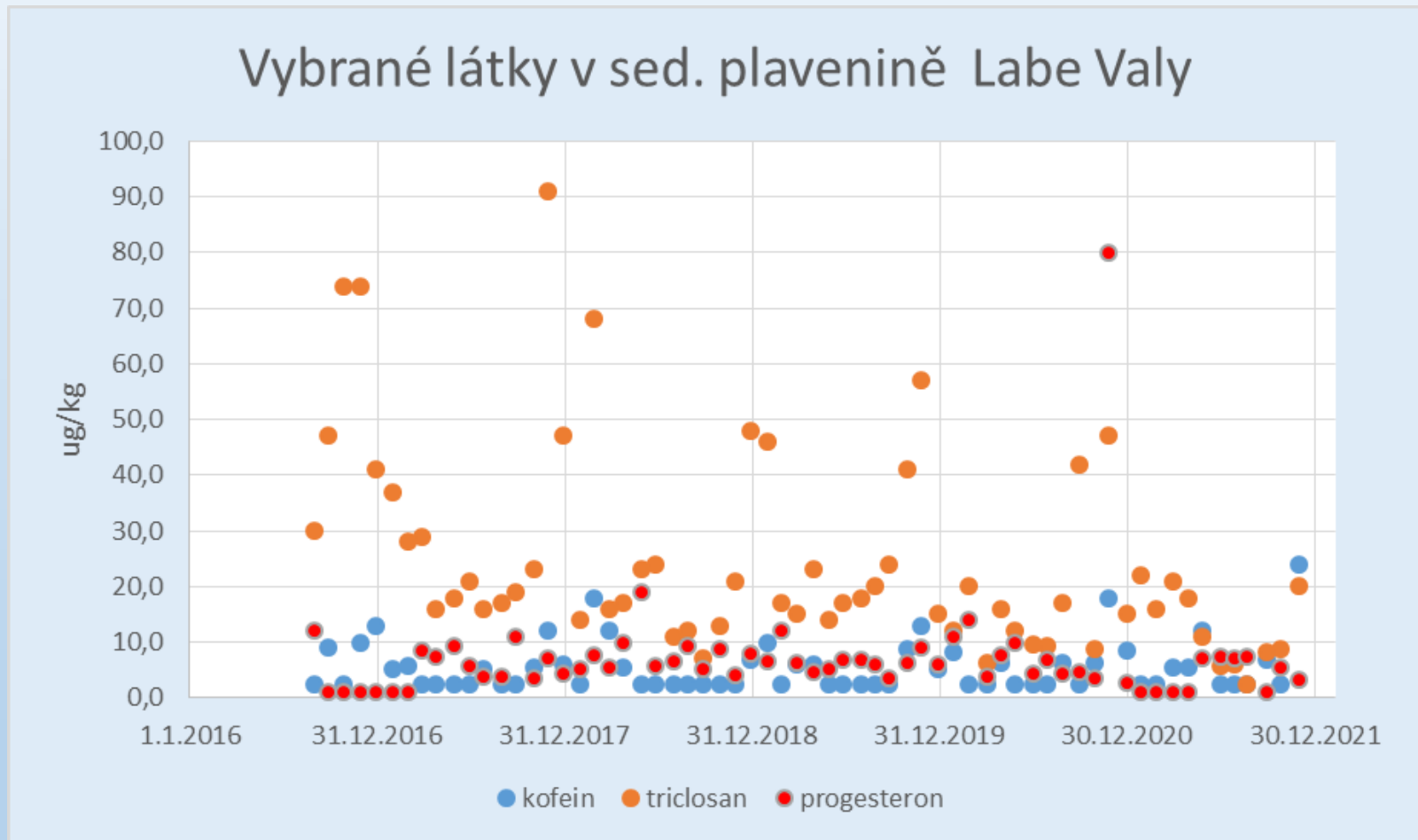
# Nálezny TCPP u hráze VN Vrchlice 2012-2022



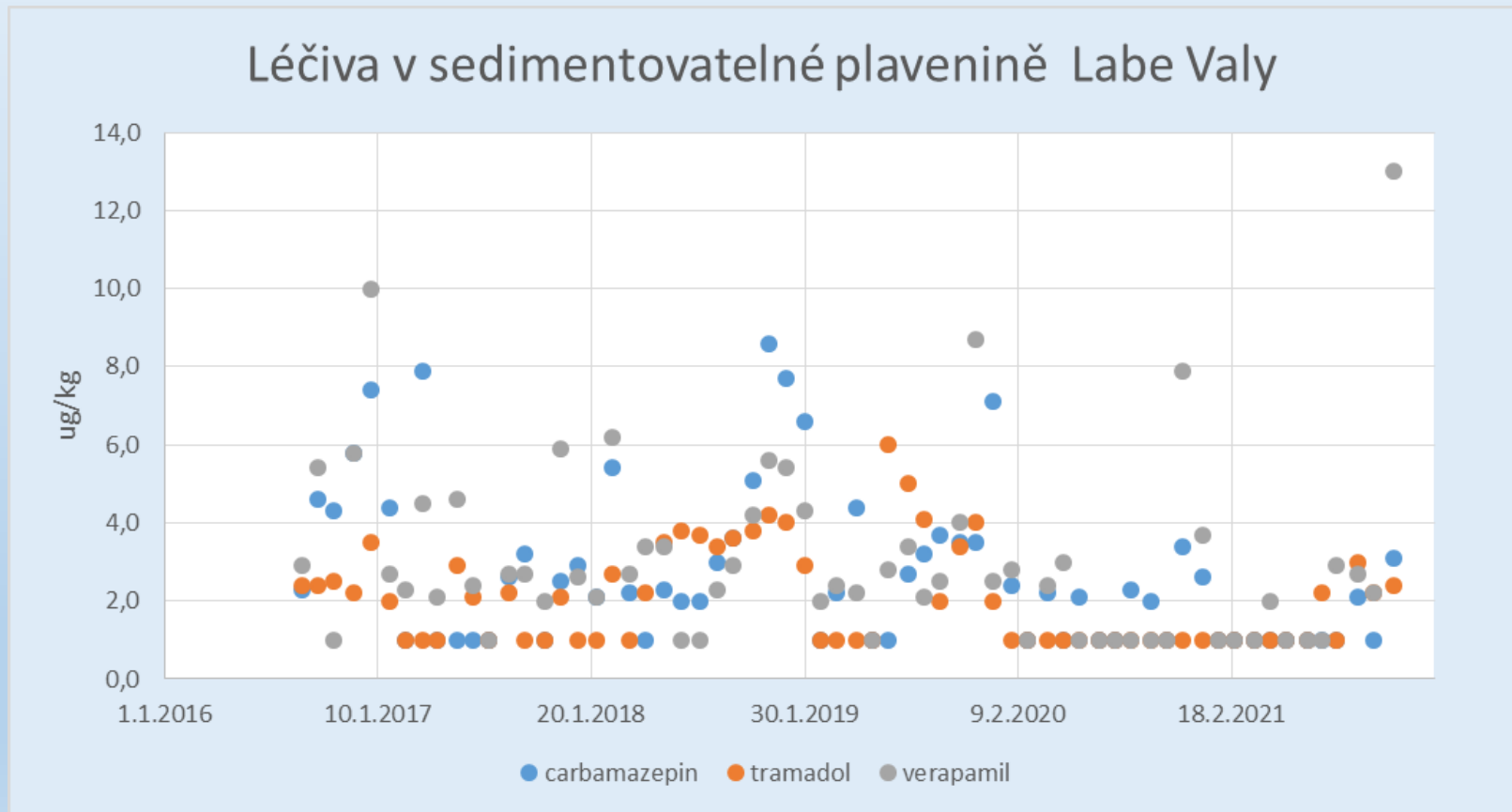
# Antibiotika v sedimentovatelné plavenině Labe Valy 2016-2021



# Vybrané látky v sedimentovatelné plavenině Labe Valy 2016-2021



# Léčiva v sedimentovatelné plavenině Labe Valy 2016-2021



# Závěr I

Léčiva představují jedny z nejčastěji nalézaných organických mikropolutantů.

U některých sezónní průběh, jiná celoročně v závislosti na mnoha faktorech: zatížení toku počtem ekvivalentních obyvatel, fungování čistíren (odlehčování, technologie), podíl nečištěných vod v závislosti na průtoku v tocích.

Přítomnost významných zdrojů (ČOV, sociální zařízení, obce bez ČOV).

Nutnost rozšiřovat množství sledovaných látek (ty, které se nejvíce používají, případně jsou stabilní ve vodním prostředí).

Potřeba citlivějších přístrojů a metod pro některé s velkými estrogenními účinky (EE2).

## Závěr II

Pesticidy vedle léčiv představují jedny z nejčastěji nalézaných organických mikropolutantů.

Většinou sezónní průběh u aktivních látek, stabilní metabolity celoročně v závislosti na množství dešťových srážek nebo tání sněhu.

Na rozdíl od léčiv, kde je možno čistit na ČOV, případně odklonit z povodí vodárenské nádrže, plošné znečištění.

Možno ovlivnit osevními postupy (více víceletých pícnin, případně trvalé travní porosty), způsobem obhospodařování (méně perzistentních pesticidů, snížení vodní eroze, menší půdní bloky).

Nutnost rozšiřovat množství sledovaných látek (ty, které se nejvíce nebo nově používají, případně jsou stabilní ve vodním prostředí).

Potřeba citlivějších přístrojů pro ty s největší toxicitou (insekticidy).



Děkuji za Vaši pozornost!

