

Příklad využití látek PPCPs jako stopovačů na lokalitě skládek komunálního odpadu různého stáří

Pavel ECKHARDT, Dagmar VOLOŠINOVÁ, Lenka SMETANOVÁ

Výzkumný ústav vodohospodářský TGM, v.v.i., Podbabská 30, 160 00 Praha 6,

e-mail: pavel.eckhardt@vuv.cz, dagmar.volosinova@vuv.cz

Souhrn

V blízkosti skládky komunálního odpadu v České republice došlo k havarijnímu vývěru kontaminovaných podzemních vod. Nebylo jasné, zda kontaminace pochází z provozované zabezpečené skládky komunálního odpadu, nebo z kontaminovaných míst staré uzavřené skládky, kam byl odpad ukládán dříve. Vody staré i nové skládky komunálního odpadu obsahovaly obdobné běžné makropolutanty, jako kontaminované vody podzemní. Pro ověření stáří kontaminace byla vyzkoušena metoda, založená na základě analýz koncentrací mikropolutantů typu PPCPs (Léčiva a přípravky osobní péče) jako stopovačů. Metoda ověřila přítomnost desítek těchto látek jak v podzemní vodě, tak i ve skládkových vodách jednotlivých různě starých částí skládky komunálního odpadu. Vzhledem k postupnému vnosu jednotlivých látek typu PPCPs do životního prostředí České republiky bylo možno identifikovat stáří jednotlivých látek a tím prokázat i původ kontaminace vod.

Klíčová slova: Skládka komunálního odpadu, ekologická zátěž, kontaminovaná místa, skládkové vody, podzemní voda, mikropolutanty

1 Úvod

K nejběžnějším typům kontaminovaných míst patří skládky komunálního odpadu, případně obdobné lokality, které skládkováním komunálního odpadu vznikly v minulosti. V blízkosti skládky komunálního odpadu ve Středočeském kraji došlo k havarijnímu vývěru kontaminovaných podzemních vod. Nebylo jasné, zda kontaminace pochází z provozované¹, izolací zabezpečené skládky komunálního odpadu, nebo z kontaminovaných míst staré skládky, kam byl odpad na stejné lokalitě ukládán dříve. Vody staré i nové skládky komunálního odpadu obsahovaly obdobné běžné makropolutanty, jako kontaminované vody podzemní.

Pro ověření těsnosti stávající provozované skládky bylo uvažováno použití geofyzikálních metod nebo aplikace speciálních látek jako stopovačů. Mimo jiné i vzhledem k nízkému rozpočtu na uvedené práce a potřebě mít výsledky relativně brzo k dispozici byla k určení původu kontaminace vyzkoušena experimentální metoda, založená na základě analýz koncentrací mikropolutantů typu PPCPs (Pharmaceutical and personal care products – léčiva a přípravky osobní péče) jako stopovačů ve skládkových a podzemních vodách. Vycházeli jsme z úvahy, že jednotlivé látky PPCPs byly do prostředí zaváděny postupně a různě staré skládky komunálního odpadu či jejich části by mohly obsahovat různé mikropolutanty.

Látky typu PPCPs se vyskytují ve vodách v životním prostředí, ovšem většinou pouze v koncentracích řádu desítek až stovek nanogramů na litr. Až pokrok v citlivosti analytických metod v posledních letech umožnil velmi nízké koncentrace těchto látek detekovat a kvantifikovat jejich přítomnost. Běžné jsou výzkumy koncentrací látek PPCPs v odpadních vodách, odkud se šíří do povrchových vod. Srovnání koncentrací látek PPCPs ve vybraných evropských řekách uvádí m.j. Hrkal a Pastuszek². Také pitné vody jsou látkami typu PPCPs v některých případech zasaženy, ovšem většinou ve výrazně nižší míře, než vody povrchové^{3,4}. Některé práce se zabývají i chováním jednotlivých látek typu PPCPs v horninovém prostředí, například v rámci infiltrace odpadních vod². Látky typu PPCPs (například některá léčiva, Bisfenol A ap.) jsou analyzovány a nalézány i v české pozorovací síti podzemních vod⁵.

Odborné publikace, týkající se látek PPCPs ve skládkách, jsou méně zastoupené. Například v rámci rešerše polského výzkumu ohledně látek PPCPs bylo nalezeno přes 50 prací, které se většinou zaměřovaly na odpadní a povrchové vody, pouze několik se týkalo výluhů ze skládek. V těchto výlužích byly nalezeny extrémně vysoké koncentrace Bisfenolu A (až 2,2 mg/l) a Diclofenaku (přes 0,108 mg/l)⁶. Látky typu PPCPs jsou vyhazovány do směsného komunálního odpadu, chybí však jejich globální a komplexní hodnocení ve výlužích ze skládek. Poznatky o látkách PPCPs ve výlužích skládek a metodách jejich eliminace uvádí Laiju et al.⁷. Nebezpečný odpad z domácností tvoří obecně jen 1 až 4 % komunálního odpadu, ale jeho potenciální rizika pro zdraví a životní prostředí jsou neúměrná tomuto zastoupení, zejména jako úniky ze skládek. Je proto nezbytné zajišťovat separovaný sběr tohoto nebezpečného odpadu⁸. Výluhy vznikající při zpracování a likvidaci směsného komunálního odpadu mohou být významným zdrojem látek PPCPs. Zkoumáno bylo 49 těchto látek ve výlužích směsného komunálního odpadu a výlužích potravinářského odpadu v Číně. Výluhy směsného komunálního odpadu obsahovaly vyšší koncentrace PPCPs než výluhy potravinářského odpadu, převládala v nich makrolidová antibiotika⁹. Výluhy ze skládek byly identifikovány jako významný zdroj látek PPCPs. Bylo zkoumáno 18 látek typu PPCPs ve vodním prostředí poblíž největší skládky v Číně. Složení PPCPs v okolní podzemní vodě bylo podobné, jako ve výluhu ze skládky, jejich koncentrace v podzemní vodě se vzdáleností od skládky klesaly¹⁰. Zdroje látek PPCPs ve vodním prostředí byly zkoumány pomocí indikátorových PPCPs v deltě řeky Jang-c'-ťiang v Číně, analyzováno bylo 70 látek typu PPCPs. Ve výlužích ze skládek dosahovalo nejvyšší koncentrace antiparazitikum Albendazol (až 61 600 ng/l)¹¹.

2 Experimentální část

V blízkosti skládky komunálního odpadu, umístěné v České republice ve Středočeském kraji, došlo v roce 2018 k havarijnímu vývěru kontaminovaných podzemních vod. Bylo třeba ověřit, zda kontaminace pochází z provozované skládky komunálního odpadu, nebo jen z nezabezpečených kontaminovaných míst starých částí skládky, kam byl odpad skládkován dříve.

2.1 Přírodní poměry a historie lokality skládky

Zájmová lokalita leží z morfoloického hlediska na terénní elevaci, podzemní i povrchová voda odtud generelně pouze odtéká. Z hydrogeologického hlediska je hlubší podloží lokality většinou málo propustné – tvoří ho ordovické břidlice a droby. Na nich se vyskytuje výrazně propustnější denudační relikt neogénních lakustrijských a fluviolakustrijských štěrků, písků a jílů. Povrch je kryt jen slabší vrstvou kvartérních sedimentů. Na lokalitě byly vyčleněny dvě zvodně – mělčí ve víceméně vodorovně uloženém průlinovém kolektoru neogénních štěrků a písků, a hlubší v přípovrchově rozpukané zóně skalních hornin ordoviku.

Lokalita byla původně využívána jako těžebna štěrku. Do těžbou vytvořené terénní deprese byly bez jakýchkoli izolačních prvků od sedmdesátých let minulého století z blízkého města naváženy zejména komunální odpady. V devadesátých letech skládkování odpadů pokračovalo, proběhly pokusy o izolaci skládky od podloží. Rozhodným rokem byl rok 2003, kdy byly veškeré starší fáze skládky zakryty, a pokračovalo skládkování komunálního odpadu na zabezpečené skládce, od podloží již izolované. Izolace „nové“ skládky byla provedena těsnícím souvrstvím podle platné ČSN. Skládková voda z jednotlivých tří etap této „nové“ od podloží izolované skládky byla zachycována do nepropustných betonových jímek a odvážena k likvidaci na čistírnu odpadních vod.

Vody „staré“ i „nové“ části skládky komunálního odpadu obsahovaly obdobné makropolutanty, běžné u skládek komunálního odpadu (vysoký obsah amonných iontů, chloridů, rozpuštěných látek, sodíku, zvýšená byla chemická spotřeba kyslíku a další parametry), jako kontaminované vody podzemní. Úroveň kontaminace vybraných makropolutantů ve skládkové vodě „nové“ skládky (konkrétně „3. etapa“) a v podzemní vodě mělké zvodně ukazuje tabulka 1 (výsledky jednorázové analýzy).

Tabulka 1: Obsahy vybraných makropolutantů ve skládkových a podzemních vodách zájmové lokality (Zdroj: ČIŽP - archivní analýza z dubna roku 2022)

Základní chemická analýza			Poměr skládková/ podzemní
Stanovení	Skládková voda [mg/l]	Mělká zvodněň [mg/l]	
Amonné ionty	650	800	0,81
Chloridy	1670	1990	0,84
Železo	3,1	25	0,12
Dusičnany	198	455	0,44
Rozpuštěné látky	5720	6930	0,83
Sodík	1000	1200	0,83
CHSK Mn	280	400	0,70
TOC	320	410	0,78

Mělké podzemní vody lokality byly prokazatelně prvotně kontaminovány „starším“ komunálním odpadem ze sedmdesátých až devadesátých let minulého století z „původní“ staré skládky. Z mělké zvodně pronikla kontaminace i do hlubší zvodně. Otázkou zůstávalo, zda se na kontaminaci podzemních vod podílí i „nová“ skládka komunálního odpadu.

Schéma skládky znázorňuje obrázek 1. Z něj je patrné, že na lokalitě původního odpadu v těžebně („stará“ nezabezpečená skládka) byly postupně vytvořeny 3 etapy „nové“ skládky, jejichž skládková voda je zaústěna do jímek. Srážková voda vsakem proniká do mělké zvodně monitorované studnou a dále do hlubší, plošně rozšířené zvodně, monitorované vrtem.

2.2 Vzorkování a analýzy vod

Pro určení původu kontaminace podzemních vod byly v roce 2022 odebrány čtyři vzorky vod na stanovení látek typu PPCPs. Jednalo se o dva vzorky skládkové vody provozované skládky ze dvou různě starých oddělených částí skládky komunálního odpadu. Typ odběru byl volen podle aktuální situace na lokalitě. Vzorek skládkové vody z mladší části „nové“ skládky („3. etapa“) byl odebrán přímo z výtoku skládkové vody trubkou (ústíčí do záchytné jímky na východní straně skládky). Vzorek skládkové vody ze starší části „nové“ provozované skládky („1. etapa“) byl pro nepřítomnost přímého výtoku skládkové vody odebrán ze záchytné betonové jímky pod touto částí skládky. Dále byly odebrány dva vzorky vody podzemní z objektů pod mladší částí skládky, a to ze dvou různých zvodní. Vzorek z mělké zvodně byl odebrán z hadice čerpadla po odčerpání většího objemu kontaminované podzemní vody ze studny. Vzorek z hlubší zvodně byl odebrán hlubinným odběrákem ze střední části vodního sloupce blízkého hydrogeologického vrtu.

Vzorky vod byly odebrány do originálních vzorkovnic, dodaných laboratoří. Všechny čtyři odebrané vzorky vod měly tmavě hnědý zákal a zapáchaly. Sensoricky byl silnější zákal zaznamenán u skládkové vody mladší fáze skládky a podzemní vody mělké zvodně. Hladina podzemní vody mělké zvodně se pohybovala v hloubce cca 2 metry pod terénem, u hlubší zvodně okolo 5 metrů pod terénem. V rámci odběru byly měřeny základní parametry vod, výsledky terénního měření konduktivity a teploty vody shrnuje tabulka 2.

Vzorky vod byly bezprostředně po odběru transportovány v uzavřené chlazené příruční lednici do laboratoře. Analyzovány byly v akreditované laboratoři Povodí Vltavy, s.p., na 116 látek typu PPCPs, zejména na obsah různých léčiv, jejich metabolitů, umělých sladidel, součástí plastů, kofeinu, repelentních látek proti hmyzu a podobně. Metoda analýzy kombinuje fyzikální separaci pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (LC-MS/MS). Část mezí stanovitelnosti jednotlivých analyzovaných látek je patrná z tabulky 3.

Tabulka 2: Výsledky terénního měření odebíraných skládkových a podzemních vod

Výsledky terénních měření vzorků vod		
Název vzorku	Konduktivita	Teplota vody
	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	[$^{\circ}\text{C}$]
Skládková voda 1.etapa	6540	16,1
Skládková voda 3.etapa	12190	20,2
Mělká zvodeň - studna	9630	13,4
Hlubší zvodeň - vrt	4807	12,9

2.3 Vnos látek typu PPCPs do životního prostředí ČR

Jednotlivé látky typu PPCPs byly do životního prostředí České republiky vnášeny postupně. Některé uvedené látky jsou přírodního původu (například kofein nebo nikotin), jejich významnější vnos do prostředí bude tedy závislý na rozšíření jejich užívání (v uvedeném případě užívání kávy nebo tabáku).

Aktuálně široce využívanými látkami typu PPCPs jsou například umělá sladidla. Z nich sacharin byl vynalezen již roku 1879, acesulfam byl objeven v roce 1967, cyklamát byl pro toto využití objeven v roce 1937, sukralóza byla vynalezena v roce 1976. Ovšem od vynálezu dané látky do jejího povolení, následného rozšíření užívání a z toho plynoucího pozdějšího ukládání na skládky, existuje většinou ještě delší časový úsek. Například sladidlo acesulfam bylo schváleno pro použití v EU až v roce 1983, sukralóza byla povolena k použití v EU až v roce 2003 (cit ¹²).

Nejvíce typů aktuálně analyzovaných látek PPCPs představují léčiva a jejich metabolity. Léčivé přípravky podléhají před uvedením na trh v ČR registraci, tu vykonává Státní ústav pro kontrolu léčiv (SÚKL). Příkladem postupně zaváděných léčiv jsou antibiotika (využívána k prevenci a zastavení bakteriálních infekcí). První antibiotikum objevil v roce 1928 Alexander Fleming. Moderní éra antibiotik však byla zahájena až ve 40. letech dvacátého století, kdy byl nalezen způsob, jak vyrábět velká množství čistého penicilinu. Následně, zejména v 60. letech dvacátého století, se podařilo připravit celou řadu dalších antibiotik¹³.

Z hlediska zaměření výzkumu nás zejména zajímaly látky, které byly zavedeny do všeobecného užívání až po roce 2003. Takovými látkami byla například některá léčiva na snížení krevního tlaku, jmenovitě Eprosartan, Valsartan a Irbesartan, která ještě v roce 2007 nebyla na českém trhu dostupná¹⁴.

2.4 Uvažovaná schémata šíření látek PPCPs na lokalitě

Vzhledem k charakteru hydrogeologického prostředí a charakteru skládek na lokalitě bylo očekáváno, že v případě prokázání koncentrací látek typu PPCPs ve vodách může dojít ke dvěma základním stavům:

V prvním modelovém případě bude vše v pořádku – provozovaná skládka bude těsná, skládkové vody byly řádně likvidovány a nepronikly tedy do okolního horninového prostředí. V tomto případě mohou skládkové i podzemní vody obsahovat některé „starší“ mikropolutanty typu PPCPs, které byly schváleny k použití či používány před rokem 2003. Naopak „mladší“ mikropolutanty, které byly schváleny či se začaly používat až po uvedeném roce, budou přítomny pouze ve skládkové vodě.

V druhém uvažovaném modelovém případě budou prakticky veškeré analyzované látky typu PPCPs zastoupené ve skládkových vodách, nalezeny i ve vodě podzemní. To by indikovalo průnik skládkových vod do vod podzemních i po izolaci skládky od podloží.

Obrázek 1: Schéma skládky na zájmové lokalitě



3 Výsledky a diskuse

3.1 Výsledky chemických analýz vod

Odebrané vzorky skládkové a podzemní vody lokality byly shodně analyzovány na 116 látek typu PPCPs. V odebraných vzorcích vod bylo zastiženo 65 látek typu PPCPs nad mezí stanovitelnosti analytických stanovení. Z toho celkem 43 mikropolutantů bylo zjištěno nad úroveň meze stanovitelnosti ve všech čtyřech odebraných vzorcích vod. Výběr z výsledků analýz uvádí tabulka 3.

Co se týče jednotlivých skupin látek, tak na zájmové lokalitě byla nalezena antibiotika, léky na snižování krevního tlaku, antidepresiva, antiepileptika, betablokátory, diuretika, léky proti bolesti, nesteroidní protizánětlivé léky, umělá sladidla, ostatní léčiva, látky pro výrobu plastů, repelentní látky a další mikropolutanty. Naopak nad mezí analytické stanovitelnosti nebyly zaznamenány fibráty, antimikrobiální látky, rentgenkontrastní látky a veterinární léčiva.

Nejvyšší koncentrace byla zjištěna u Bisfenolu A – v mělkých podzemních vodách přesáhla 2 mg/l, v odpadních vodách „3. etapy“ byla jeho koncentrace jen o něco nižší, dosáhla 1,46 mg/l. To odpovídá uváděné extrémní hodnotě skládkového výluhu z Polska⁶. Řádově až v desítkách mikrogramů na litr se pohybovaly koncentrace dalších deseti látek: Ibuprofenu, Ibuprofenu-2-hydroxy, Ibuprofenu-carboxy, Gabapentinu, Acesulfamu, Bisfenolu S, DEET, Cyclamátu, Sukralózy a Venlafaxin(e) O-desmethyl.

Ostatní zaznamenané koncentrace analyzovaných látek PPCPs se pohybovaly od jednotek mikrogramů na litr až po deset nanogramů na litr. Například koncentrace Diclofenaku dosahovala ve skládkové vodě i mělké podzemní vodě zájmové skládky maximální koncentrace mírně přes 2400 ng/l, což je 44x méně, než uváděná extrémní hodnota skládkového výluhu z Polska⁶. Makrolidová antibiotika, která převažovala ve výluzích komunálního odpadu v Číně⁹, měla v našich výsledcích koncentrace řádově nižší (například Clarithromycin do 100 ng/l), nebo dokonce pod mezí stanovitelnosti (například Erythromycin, Roxithromycin a Azithromycin pod 10 ng/l).

Stručná charakteristika koncentracemi nejvíce zastoupených stanovených PPCPs látek ve vodách zájmové lokality skládky komunálního odpadu je následující: Bisfenol-A se používá při výrobě plastů, obdobně i Bisfenol-S se používá v plastech, například na povrch termopapíru. Ibuprofen patří mezi nesteroidní protizánětlivé látky, volně prodejný léčivý přípravek, který se užívá na zmírnění bolesti, zmírnění zánětů a tlumení horečky. Ibuprofen-2-hydroxy a Ibuprofen-carboxy jsou metabolity Ibuprofenu. Gabapentin je léčivý přípravek původně vyvinutý pro léčbu epilepsie, v posledních letech se ale používá i pro zmírnění bolesti, demence a roztroušené sklerózy. Acesulfam, Cyclamát a Sukralóza představují umělá sladidla. DEET neboli Diethyltoluamid je aktivní složkou v repelentech proti hmyzu. Venlafaxin(e) O-desmethyl je derivát Venlafaxinu, což je antidepresivum.

Tabulka 3: Vybrané výsledky analýz skládkových a podzemních vod lokality na látky typu PPCPs

Koncentrace [ng/l]	Název vzorku			
	1. etapa	3. etapa	Vrt	Studna
Bisfenol A	1400	1460000	312000	2040000
Karbamazepin	145	159	18,4	116
Ibuprofen	2900	71800	25200	83300
Diclofenac	1290	2460	990	2430
Atenolol	57,3	16,8	<10,0	54,1
Coffein	219	<100	<100	<100
Ketoprofen	1330	3780	1070	4990
Metoprolol	83,2	166	11,3	333
Sulfamethazin	196	814	246	2380
Sulfapyridin	161	243	33,2	211
Furosemid	1560	3310	1050	3280
Chloramphenicol	<20,0	25,3	<20,0	24,0
Warfarin	157	94,1	38,7	72,7
Sacharin	2000	1720	<50,0	1720
Gabapentin	17700	4110	1620	1960
Tramadol	84,2	232	32,2	615
Paracetamol	258	658	113	821
Sulfanilamid	418	400	241	641
Clarithromycin	44,1	97,9	<10,0	98,9
Karbamazepin-DHH	<10,0	20,7	<10,0	12,4
Ibuprofen-2-hydroxy	12400	44800	7950	29300
Ibuprofen-carboxy	2040	26400	3050	10200
Diclofenac-4-hydroxy	64,9	79,0	<20,0	43,4
Naproxene-O-desmeth.	860	1910	118	691
Venlafaxine	29,5	<10,0	<10,0	<10,0
Sertraline	<10,0	10,1	<10,0	<10,0
Karbamazepin-2-hydr.	<10,0	<10,0	<10,0	13,9
Cotinin	940	5220	2150	2850
Acesulfam	6180	17700	3560	10200
Bisfenol S	8810	34600	6120	35500
Oxypurinol	114	1150	391	551
Acebutolol	13,0	<10,0	<10,0	24,6
Bisoprolol	<10,0	<10,0	<10,0	29,4
Clindamycin	168	58,6	30,2	284
Fluconazol	361	199	23,9	182
Lamotrigin	13,3	24,2	15,7	14,0
Memantin	24,8	<20,0	<20,0	21,4
Mirtazapin	<10,0	<10,0	<10,0	11,3
Phenazon	513	612	69,0	754
Primidon	291	650	540	941
Propyphenazon	1380	2660	564	3550
Telmisartan	32,5	24,1	<20,0	31,5
Valsartan	613	1120	615	2210
Metformin	935	333	<20,0	140
DEET	127	12600	2120	9420
PFOS	30,3	40,1	25,4	44,8
PFOA	138	816	313	697
Benzotriazol	1070	2530	286	3160
Benzotriazol 5-methy	1490	1840	130	1540
Benzotriazol 1-methy	151	241	<50,0	199
4-formylaminoantipyr	418	344	80,6	484
Atorvastatin	13,5	<10,0	<10,0	<10,0
Cyclamat	499	5180	679	11200
Propylparaben	<20,0	<20,0	<20,0	31,0
Salbutamol	18,4	22,4	<10,0	36,2
Sucralosa	15400	25600	<1000	8060
Valsartan acid	597	413	155	389
Eprosartan	22,8	436	22,3	142
Lincomycin	218	303	53,9	323
Losartan	46,6	287	17,8	277
Venlafaxine O-desmet	915	23600	1950	13600
4-acetamidoantipyrin	1550	2700	673	1410
Cetirizin	44,6	98,5	23,5	458
Sitagliptin	19,1	<10,0	<10,0	<10,0
Sulfadiazin	41,6	185	68,7	589

3.2 Porovnání jednotlivých vzorků vod a jejich interpretace

Co se týká míry kontaminace ze čtyř analyzovaných vzorků má nejvyšší koncentraci jednotlivých mikropolutantů nejčastěji podzemní voda mělké zvodně (28 případů), pak mladší skládková voda 3. etapy (24 případů) a starší skládková voda 1. etapy (13 případů). Podzemní voda hlubší zvodně měla u všech analyzovaných mikropolutantů stanovených nad mez stanovitelnosti nižší hodnotu koncentrace než alespoň jeden z ostatních vzorků.

Nejméně byla kontaminována podzemní voda hlubší zvodně. V devíti případech neobsahovala stanovené látky (resp. obsahovala je pod mezí stanovitelnosti analytické metody) tam, kde ostatní 3 vzorky tyto látky prokazatelně obsahovaly. Při srovnání hlubší podzemní vody vrtu a mělké podzemní vody studny vychází, že ve všech případech (kromě jediné drobné výjimky - Lamotriginu) jsou koncentrace ve studni vyšší (1,2 až 29krát, průměrně 6,75x), než koncentrace v podzemní vodě vrtu. Obecně tedy platí úvaha, že mělká zavěšená zvodně bezprostředně pod skládkou (charakterizovaná mj. vodou studny) je výrazně kontaminovanější, než hlubší zvodně, charakterizovaná vrtem. Můžeme tedy přijmout logickou hypotézu, že kontaminace omezeně proniká z mělké zavěšené zvodně do hlubší zvodně. Hlouběji umístěná zvodně je lépe chráněna. Dochází zde bezpochyby k procesům přirozené atenuace, jako je sorpce, biodegradace a ředění pozadřovou podzemní vodou.

Vztah obou skládkových vod, tedy vzorku vody „1. etapy“ a „3. etapy“ je jiný. Existuje 5 látek, u kterých byla kontaminace nad mezí stanovitelnosti zjištěna pouze ve skládkové vodě, ovšem ani v jednom případě se nejednalo o oba vzorky současně. Ve čtyřech případech byla daná sloučenina nalezena pouze ve vodě 1. etapy, v jednom případě pouze ve vodě 3. etapy. Tam, kde existují hodnoty pro obě skládkové vody, jejich poměr silně kolísá, a to oběma směry (od 0,23násobek u Gabapentinu po 1043násobek u Bisfenolu A) při převažující kontaminaci ve vodě 3. etapy. Skládková voda jímkou 1. etapy je v průměru méně kontaminovaná, příčinou může být vyšší stáří této části skládky. Určitou roli může hrát i jiný typ odběru – v otevřené jínce na skládkovou vodu může docházet k ředění srážkovou vodou a degradaci některých látek slunečním zářením. Celkově lze konstatovat, že obě skládkové vody jsou značně rozdílné, podle analýzy obsahů PPCPs nedochází k jejich vzájemnému mísení.

Také poměr obsahu mikrokontaminantů ve vzorcích starší skládkové vody 1. etapy a mělké podzemní vody studny silně kolísá (od 9tinásobku do 0,0007krát), obě vody jsou velmi rozdílné. Lze konstatovat, že nedochází ani nedocházelo k výraznějšímu průniku skládkové vody z 1. etapy do podzemních vod studny. Totéž lze konstatovat u teoretického průniku vod 1. etapy do hlubších podzemních vod vrtu, obě vody jsou také velmi rozdílné (poměr koncentrací polutantů 0,0045krát až 11,5krát).

Vztah hlubší podzemní vody vrtu a vzorku mladší skládkové vody 3. etapy je takový, že podzemní voda vrtu má vždy nižší koncentrace analyzovaných mikropolutantů (často velmi výrazně), než skládková voda 3. etapy, a to nad mezí stanovitelnosti daných látek v poměru od 1,2násobku po 16,2násobek (průměrně 5,98krát). Určitý vnos kontaminace ze skládkových vod 3. etapy do podzemních vod vrtu nelze vyloučit, je silně pravděpodobný.

Zásadní je vztah mělké podzemní vody studny a mladých skládkových vod 3. etapy, jde o dva nejsilněji kontaminované vzorky. U čtyř jednotlivých mikropolutantů se obsah nad mezí stanovitelnosti vyskytuje jen v podzemní vodě studny. Naopak pouze ve skládkové vodě 3. etapy se vyskytuje nad mezí stanovitelnosti pouze jedna látka (Sertralin), a to jen ve velmi nízké koncentraci. Tento fakt nevylučuje průsak skládkových vod 3. etapy do podzemních vod studny. Poměr koncentrací mikropolutantů obou vod je průměrně 1,19násobek ve prospěch vyššího obsahu ve skládkových vodách 3. etapy (0,21krát až 3,2krát). Výsledek je tedy v průměru mírně odlišný, než u archivní analýzy makropolutantů (viz tabulka 1).

Je velmi pravděpodobné, že minimálně v minulosti došlo k průniku skládkové vody 3. etapy do podzemních vod lokality. To dokladují i obsahy některých mikropolutantů, zavedených do všeobecného využití v ČR poměrně pozdě, například Sukralózy, Valsartanu a Eprosartanu (viz tabulka 3). Jejich obsah v podzemních vodách lokality indikuje vliv nové skládky na tyto vody.

Pokud bychom například porovnávali obsahy Sukralózy a Eprosartanu ve skládkové vodě 3. etapy a podzemní vodě studny, dostaneme přibližně poměr ředění nové zátěže ve výši 1 ku 3. Sukralóza do hlubší zvodně vrtu nad mezí stanovení zatím nepronikla, u Eprosartanu je teoretický poměr ředění skládkové vody 3. etapy vzhledem k hlubší podzemní vodě cca 1 : 20.

3.3 Nejistoty

Určité nejistoty pocházejí z různého typu odběrů vod, které byly dány situací na lokalitě a možností odebrání reprezentativních vzorků. Například na odebranou skládkovou vodu z otevřené jímky (1. etapa skládky) může působit do jisté míry ředění srážkami a sluneční záření, které může způsobit rozklad části látek. Nejistotu zvyšuje také zatím malý počet odebraných vzorků a provedených analýz.

Nejistoty analytických metod byly pro jednotlivá stanovení uvedeny v protokolech o provedených zkouškách, dodaných laboratoří. Nejistota stanovení chemických analýz byla často poměrně vysoká, pohybovala se většinou mezi 30 až 40 %.

3.4 Stručná diskuse metod datování stáří vod a kontaminace vod

Metodu stopování původu vod pomocí látek typu PPCPs by po ověření bylo možné pravděpodobně využít jako efektivní stopovací a datovací metodu kontaminace. Kontaminace vody, obsahující danou chemickou látku, by teoreticky neměla být starší, než rok povolení této látky v ČR.

Stávající datovací metody vod mají určité nevýhody. V podzemních vodách dochází často k mísení vod různého stáří. Výsledkem datování například radiometrickými a dalšími metodami (stanovení tritia, radioaktivního uhlíku, SF₆, freonů apod.) je jednak poměrně široký interval pravděpodobného stáří, z druhé strany se často jedná o určitý vážený průměr stáří jednotlivých částí podzemní vody. Od ukončení atmosférických jaderných testů obsah tritia ve srážkách klesá a postupně se blíží přirozeným koncentracím, je třeba používat citlivé metody stanovení⁹.

Pro kvalitu a zdravotní nezávadnost vod bývá problematický zejména rychlý vnos „mladých“ vod do zvodně. Látky typu PPCPs lze využít jako indikátor podzemních vod ohrožených povrchovou kontaminací⁵.

Mikropolutanty typu PPCPs představují organické látky, které se mohou sorbovat na horninové prostředí, jejich pohyb může být oproti proudění podzemní vody různými procesy zpomalen. Mikropolutanty však mohou datovat pohyb a původ organického znečištění.

3.5 Vyhodnocení výsledků

Z analyzovaných 116 mikropolutantů (látek typu PPCPs) bylo v odebraných vzorcích skládkových a podzemních vod zastiženo 65 jednotlivých mikropolutantů (tedy více než polovina) nad mezí analytického stanovení, z toho 43 mikropolutanty ve všech čtyřech odebraných vzorcích (více než třetina). Z hlediska počtu i koncentrací zastižovaných látek jde o poměrně překvapující zjištění, neboť jako hlavní zdroj mikropolutantů ve vodním prostředí České republiky byly dosud uvažovány zejména komunální odpadní vody.

Byl posouzen vliv uzavřené a provozované skládky na vody. Nejvyšší kontaminace byla zjištěna u mělké zavěšené zvodně, v kontaminaci podzemních vod má dominantní postavení znečištění ze staré ekologické zátěže, tedy bývalé uzavřené skládky nezabezpečené izolací. Na základě analýz mikropolutantů byl s velmi vysokou pravděpodobností potvrzen průnik skládkové vody z provozované skládky do podzemních vod, a to konkrétně z mladší „3. etapy“ provozované skládky. Na toto propojení ukazuje nejen zastoupení specifických mikropolutantů typu PPCPs a obdobné výše jejich koncentrací, ale i průnik velmi mladých látek do podzemních vod.

Ze získaných výsledků není možné určit, zda ke kontaminaci podzemních vod z nové skládky došlo přímo – například netěsností podloží provozované skládky, nebo nepřímo – například technologickou nekázní. Archivní materiály, kde je zmiňováno přetečení jímky skládkové vody, nebo dokonce cílené vypouštění skládkové vody z jímky na okolní terén, podporují spíše druhou možnost. Rovněž stabilní výrazný přítok skládkové vody do záchytné jímky 3. etapy skládky ukazuje spíše na únik skládkových vod v minulosti a ne na porušené těsnění skládky.

Vlivem přírodních podmínek, zejména nízké propustnosti a nevyužívání podzemních vod v okolí skládky, je kontaminace podzemních vod spíše lokálního charakteru bez významnějšího dopadu do širšího okolí skládky.

4 Závěry

Na lokalitě s různě starými částmi skládky komunálních odpadů bylo třeba vyřešit otázku, zda kontaminace podzemních vod pochází i z dosud provozované skládky. Za tímto účelem byly odebrány, analyzovány a zhodnoceny vzorky skládkové a podzemní vody z lokality na obsah 116 mikropolutantů (látek typu PPCPs). Ukázalo se, že české skládky komunálního odpadu mohou být významným zdrojem kontaminace mikropolutanty, protože v odebraných vzorcích skládkových a podzemních vod bylo detekováno 65 jednotlivých mikropolutantů nad mezí stanovitelnosti analytické metody. Z toho 43 mikropolutantů bylo zastiženo ve všech čtyřech odebraných vzorcích.

Byl posouzen vliv staré a nové skládky na vody. Nejvyšší kontaminace byla zjištěna u mělké zavěšené zvodně, v kontaminaci podzemních vod má zřejmě dominantní postavení znečištění ze staré ekologické zátěže, tedy bývalé staré nezabezpečené skládky. Na základě analýz mikropolutantů byl s vysokou pravděpodobností potvrzen průnik skládkové vody z dosud provozované skládky do podzemních vod.

Použitou experimentální metodu stopování a datování kontaminace na základě obsahů látek typu PPCPs by bylo třeba dále ověřit a upřesnit na dalších lokalitách. Metoda má po dalším ověření podle našeho názoru potenciál stát se rozšířenou stopovací metodou a metodou určování stáří kontaminace vod, pocházejících z komunálních skládek a dalších ekologických zátěží.

Literatura

1. Filip J., Božek F., Kotvicová J.: *Komunální odpad a skládkování*. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, Brno, 2003. s. 63. ISBN 80-7157-712-X
2. Hrkal Z., Pastuszek F.: *Behaviour of PPCP substances in a Fluvial Aquifer after Infiltration of Treated Wastewater*. Applied Sciences (2023) 13:9348.
3. Hrkal Z., Eckhardt P., Hrabánková A., Novotná E., Rozman D.: *PPCP Monitoring in Drinking Water Supply Systems: The Example of Káraný Waterworks in Central Bohemia*. Water, 2018/10, ISSN 2073-4441.
4. Hrkal Z., Adomat Y., Rozman D., Grischek.: *Efficiency of micropollutant removal through artificial recharge and riverbank filtration - case studies Káraný, Czech Republic and Dresden-Hosterwitz, Germany*. Environmental Earth Sciences (2023) 82:155.
5. Marešová D., Juranová E., Sedlářová B., Kodeš V.: *Radiologické metody v hydrosféře 23*. (Petráková Kánská K. ed.), 25. – 26.4.2023, Kutná Hora, Česká republika, s. 22 – 26. ISBN 978-80-88238-27-0.
6. Ślósarczyk K., Jakóbczyk-Karpierz S., Rózkowski J., Witkowski A.J.: *Occurrence of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Water Environment of Poland: A Review*. Water [online]. 2021, roč. 13, č. 16, s. 2283. ISSN 2073-4441. Dostupné z: doi:10.3390/w13162283
7. Lajju A.R., Gandhimathi R., Nidheesh P.V.: *Removal of pharmaceutical and personal care products in landfill leachate treatment process*. Current Opinion in Environmental Science & Health [online]. 2023, roč. 31, s. 100434. ISSN 24685844. Dostupné z: doi:10.1016/j.coesh.2022.100434
8. Slack R.J., Gronow J.R., Voulvoulis N.: *Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate*. Science of The Total Environment [online]. 2005, roč. 337, č. 1 – 3, s. 119 – 137. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2004.07.002
9. Zhang J., Yu X., Wang J., Sui Q., Zhao W.: *Impacts of garbage classification and disposal on the occurrence of pharmaceutical and personal care products in municipal solid waste leachates: A case study in Shanghai*. Science of The Total Environment [online]. 2023, roč. 874, s. 162467. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2023.162467

10. Yu X., Sui Q., Lyu S., Zhao W., Cao X., Wang J., Yu G.: *Do high levels of PPCPs in landfill leachates influence the water environment in the vicinity of landfills? A case study of the largest landfill in China*. Environment International [online]. 2020, roč. 135, s. 105404. ISSN 01604120. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2019.105404
11. Wu D., Sui Q., Yu X., Zhao W., Li Q., Fatta-Kassinos D., Lyu S.: *Identification of indicator PPCPs in landfill leachates and livestock wastewaters using multi-residue analysis of 70 PPCPs: Analytical method development and application in Yangtze River Delta, China*. Science of The Total Environment [online]. 2021, roč. 753, s. 141653. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141653
12. <https://bezpecnostpotravin.cz/sladidla-a-mezinarodni-legislativa/>, staženo 15. 11. 2023
13. https://www.olecich.cz/uploads/infoLISTY/Infolisty_antibiotika.pdf, staženo 22. 9. 2023
14. <https://www.remedia.cz/archiv-rocniku/rocnik2007/3-2007/antagoniste-receptoru-AT1>, staženo 26. 6. 2022
15. Marešová D., Hanslík E., Juranová E., Sedlářová B.: *Stanovení velmi nízkých objemových aktivit tritíu pro potřeby využití tritíu jako stopovače*, VTEI, 2018 (60), 4: 4 – 8, ISSN 0322-8916.

An example of the use of PPCPs as tracers at the site of municipal waste landfills of various ages

Pavel ECKHARDT, Dagmar VOLOŠINOVÁ, Lenka SMETANOVÁ

T. G. Masaryk Water Research Institute, p.r.i.

Summary:

An emergency release of contaminated groundwater occurred near a municipal waste dump in the Czech Republic. It was not clear whether the contamination came from an operating secured municipal waste landfill or from contaminated sites of an old closed landfill where waste was previously stored. The waters of old and new municipal waste landfills contained similar common macropollutants as contaminated groundwater. To verify the age of the contamination, a method based on analyzes of concentrations of PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) as tracers was tested. The method verified the presence of dozens of these substances both in the groundwater and in the landfill waters of individual parts of the municipal waste dump of various ages. Due to the gradual introduction of individual substances of the PPCPs type into the environment of the Czech Republic, it was possible to identify the age of the individual substances and thereby prove the origin of water contamination.

Keywords: *Municipal landfill, dump, contaminated site, wastewater, groundwater, micropollutants, contamination*