



**Správa
o výsledkoch monitorovania sledovaných látok
alebo skupín látok
za Slovenskú republiku
(watch list 2020)**



December 2020

**Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky
Výskumný ústav vodného hospodárstva
Slovenský hydrometeorologický ústav**



ÚVOD

Na základe smernice Európskeho parlamentu a Rady 2013/39/EÚ, ktorou sa menia smernice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokiaľ ide o prioritné látky v oblasti vodnej politiky, sa zriaďuje zoznam sledovaných látok, ktoré sa budú monitorovať v celej únii s cieľom doplnenia údajov a následného zostavenia budúceho zoznamu prioritných látok. Slovenská legislatíva (Nariadenie 167/2015 Z.z.) používa pojem „zoznam ďalších sledovaných látok alebo skupín látok“. Tento pojem sme v texte skrátili na „sledované látky“.

Podľa v priebehu roka 2020 aktuálneho Vykonávacieho rozhodnutia Komisie (EÚ) 2018/840 z júna 2018, ktorým sa zavádza zoznam sledovaných látok na monitorovanie v oblasti vodnej politiky v celej únii podľa smernice EP a Rady 2008/105/ES (tzv. druhý zoznam sledovaných látok, ang. 2nd watch list), sa majú v roku 2020 sledovať látky 17-alfa-etinylestradiol (EE2), 17-beta-estradiol (E2), estrón (E1), makrolidové antibiotiká (erytromycín, klaritromycín, azitromycín), metiokarb, neonicotinoidy (acetamiprid, imidakloprid, tiakloprid, klotianidín, tiametoxám), metaflumizón, amoxicilín a ciprofloxacín na príslušných požadovaných koncentračných úrovniach (ďalej len ako „sledované látky“).

Od roku 2021 bude Vykonávacím rozhodnutím Komisie (EÚ) 2020/1161 z augusta 2020 (oznámeným pod číslom C(2020) 5205) v platnosti nový aktualizovaný zoznam sledovaných látok.

MONITOROVANIE

V roku 2015 bol na Slovensku vypracovaný Rámcový program monitorovania vôd Slovenska na obdobie rokov 2016 - 2021. Tento program bol schválený ministrom životného prostredia v januári 2016.

Rámcový program monitorovania vôd Slovenska na obdobie rokov 2016 - 2021 obsahuje v rámci prieskumného monitorovania kvality povrchových vôd aj časť venovanú monitorovaniu látok zo zoznamu sledovaných látok (watch list).

Informácie týkajúce sa odberových miest, vodných útvarov a čiastkových povodí sú uvedené v Tabuľke 1.

V rámci druhého zoznamu sledovaných látok (označovaného ako „2nd watch list“ z pohľadu mechanizmu aktualizácie zoznamu sledovaných látok na úrovni EÚ) Slovensko sledovalo v roku 2020 deväť látok alebo skupín látok, uvedených v nasledujúcej kapitole (Tabuľka 2) na štyroch vybraných odberových miestach.

Pri výbere reprezentatívnych miest, frekvencie monitorovania a časového harmonogramu pre každú látku je potrebné zohľadniť spôsob jej používania a možnosť jej výskytu. Frekvencia monitorovania musí byť minimálne jeden odber za rok.

METODIKA

V roku 2020 sa vykonalo monitorovanie podľa druhého zoznamu sledovaných látok alebo skupín látok uvedeného vo Vykonávacom rozhodnutí Komisie EÚ 2018/840, ktorý pozostával z deviatich látok alebo skupín látok. Ide o látky hormonálnej antikoncepcie, antibiotiká a účinné látky prípravkov na ochranu rastlín. Ich zoznam s popisom, výskytom a doporučeným obdobím pre monitorovanie je uvedený v Tabuľke 2.

V nasledujúcej tabuľke (Tabuľka 1) sú uvedené odberové miesta, ktoré boli navrhnuté na odbery vzoriek pre analýzy sledovaných látok. Monitorovacie profily boli zvolené tak, aby vybrané rieky

odvodňovali čo najväčšie územie Slovenska (Váh, Hron, Hornád, Obrázok 2, 3, 4), teda sú to uzáverové profily. Pre Dunaj bol vybraný profil Bratislava (Obrázok 1), ktorý zachytáva aj povodie Moravy. Tieto miesta sú súčasťou národnej ale aj medzinárodnej monitorovacej siete, a tak je zabezpečené prípadné porovnanie výsledkov s inými monitorovacími programami (napr. bilaterálne monitorovacie programy pre Dunaj, Váh, Hron, Hornád, monitorovanie v rámci ICPDR Trans National Monitoring Network pre Dunaj, Váh, Hron).



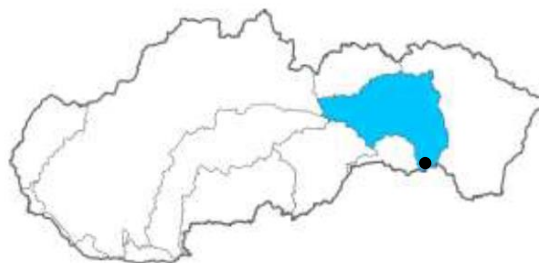
Obrázok 1. Mapka čiastkového povodia Dunaja s vyznačením odberového miesta.



Obrázok 2. Mapka čiastkového povodia Váhu s vyznačením odberového miesta.



Obrázok 3. Mapka čiastkového povodia Hrona s vyznačením odberového miesta.



Obrázok 4. Mapka čiastkového povodia Hornádu s vyznačením odberového miesta.

Na vybraných odberových miestach sa predpokladá výskyt uvedených látok. Prístup k lokalitám je bezproblémový v každom ročnom období. Základné informácie o odberových miestach sú uvedené v Tabuľke 1.

Tabuľka 1. Charakteristiky týkajúce sa odberových miest, vodných útvarov a čiastkových povodí..

Tok	DUNAJ	VÁH	HRON	HORNÁD
<i>Vodný útvar</i>	<i>SKD0019/SKD0016</i>	<i>SKV0027</i>	<i>SKR0005</i>	<i>SKH0004</i>
<i>Typ</i>	<i>D1(P1V)</i>	<i>V3(P1V)</i>	<i>R2(P1V)</i>	<i>H2(K2V)</i>
<i>Charakter</i>	<i>HMWB/NAT</i>	<i>HMWB</i>	<i>NAT</i>	<i>NAT</i>
<i>Plocha povodia (km²) nad VÚ</i>	<i>118,63 (len slovenské územie)</i>	<i>18 969,89</i>	<i>5 462,63</i>	<i>4 427,03</i>
<i>Odberové miesto</i>	<i>Bratislava</i>	<i>Komárno</i>	<i>Kamenica nad Hronom</i>	<i>Hidasnémeti</i>
<i>r.km</i>	<i>1 869,0</i>	<i>1,50</i>	<i>1,70</i>	<i>0,00</i>
<i>SK kód (NEC)</i>	<i>D002051D</i>	<i>V787501D</i>	<i>R365010D</i>	<i>H385000D</i>
<i>EÚ/EEA kód</i>	<i>SKIDK022</i>	<i>SKIDK052</i>	<i>SKIDK127</i>	<i>SKIDK202</i>
<i>Typ monitorovacieho miesta</i>	<i>KHV/TNMN/ EEA/SM/OM/IM</i>	<i>KHV/TNMN/ EEA/SM/OM/IM</i>	<i>KHV/TNMN/ EEA/SM/OM/IM</i>	<i>KHV/TNMN/ EEA/SM/OM/IM</i>
<i>Plocha celého čiastkového povodia</i>	<i>1 158 km² (GIS 1 096 km²)</i>	<i>18 769 km² (GIS 18 794 km²)</i>	<i>5 465 km² (GIS 5 463 km²)</i>	<i>4 414 km² (GIS 4 420 km²)</i>
<i>Celková dĺžka toku</i>	<i>2 888 km, na území SR: 172 km</i>	<i>367,2 km</i>	<i>279,0 km</i>	<i>178,8 km (z toho braničný úsek: 0,00 – 11,7 km)</i>
<i>Dlhodobý priemerný prietok</i>	<i>2264 m³ .s⁻¹ (Štúrovo)</i>	<i>195,8 m³ . s⁻¹ (ústie)</i>	<i>55,2 m³ .s⁻¹ (ústie)</i>	<i>28,9 m³ .s⁻¹ (koniec št. hranice)</i>
<i>Kraje</i>	<i>Trnavský, Bratislavský a Nitriansky</i>	<i>Žilinský, Trenčiansky, Nitriansky, Trnavský, Bratislavský, Prešovský a Banskobystrický</i>	<i>Nitriansky, Banskobystrický, Trenčiansky</i>	<i>Košický, Prešovský a Banskobystrický</i>
<i>Počet obyvateľov v čiastkovom povodí</i>	<i>333 413 (v roku 2006)</i>	<i>2462300 (v roku 2006)</i>	<i>481424 (v roku 2006)</i>	<i>697 589 (v roku 2006)</i>
<i>Mestá nad 50 000 obyvateľov</i>	<i>Bratislava</i>	<i>Žilina, Martin, Trenčín, Trnava, Prievidza, Nitra, Bratislava</i>	<i>Banská Bystrica</i>	<i>Košice, Prešov</i>

Poznámka:

Plochy povodí podľa GIS – sú vypočítané v ArcView a sú preto odlišné od oficiálnych plôch.

Odbery vzoriek sa uskutočnili v nasledovných termínoch (pre jednotlivé ukazovatele):

10.2.2020	Dunaj - Bratislava, Váh - Komárno, Hron - Kamenica nad Hronom, Hornád - Hidasnémeti (hormóny a antibiotiká)
4.3.2020	Hornád - Hidasnémeti (metiokarb a metaflumizón)
9.3.2020	Dunaj - Bratislava, Váh - Komárno, Hron - Kamenica nad Hronom (metiokarb a metaflumizón)
5.8.2020	Hornád - Hidasnémeti (neonikotinoidy)
10.8.2020	Dunaj - Bratislava , Váh - Komárno, Hron - Kamenica nad Hronom (neonikotinoidy)

Odbery vzoriek a analýzy boli vykonané v Národnom referenčnom laboratóriu pre oblasť vôd na Slovensku vo Výskumnom ústave vodného hospodárstva v Bratislave, ktoré je pracoviskom akreditovaným v zmysle STN EN ISO/IEC 17025. Analýzy boli uskutočnené metódami uvedenými v Tabuľke 3. Požadované kritériá analytických metód boli splnené s výnimkou hormónu EE2.

Tabuľka 2. Zoznam sledovaných látok alebo skupín látok.

Látka alebo skupina látok	Popis	Výskyt	Doporučené obdobie pre monitorovanie
17-alfa-etinylestradiol (EE2)	<i>hormonálna antikoncepcia</i>	<i>nepravidelný/ nesezónny výskyt</i>	<i>január/ február</i>
17-beta-estradiol (E2)	<i>hormonálna antikoncepcia, veterinárne liečivo</i>	<i>nesezónny výskyt, najvyššia koncentrácia sa očakáva v zime kvôli degradácii</i>	<i>január/ február</i>
estrón (E1)	<i>oxidačný produkt 17-beta-estradiolu</i>	<i>nesezónny výskyt, najvyššia koncentrácia sa očakáva v zime kvôli degradácii</i>	<i>január/ február</i>
erytromycín, klaritromycín, azitromycín	<i>makrolidové antibiotiká</i>	<i>zimné obdobie</i>	<i>január/ február</i>
metiokarb	<i>insekticíd, repelent, aplikácia na semená rastlín</i>	<i>skoro na jar</i>	<i>marec</i>
Neonikotinoidy (imidakloprid, tiakloprid, tiametoxám, klotianidín, acetamiprid)	<i>insekticídy</i>	<i>leto, jeseň</i>	<i>júl/ august</i>
metaflumizón	<i>prípravok na ochranu rastlín, insekticíd</i>	<i>skoro na jar</i>	<i>marec</i>
amoxicilín	<i>antibiotikum</i>	<i>zimné obdobie</i>	<i>január/ február</i>
ciprofloxacín	<i>antibiotikum</i>	<i>zimné obdobie</i>	<i>január/ február</i>

Tabuľka 3. Zoznam sledovaných látok, CAS označenie, analytické metódy, požadovaný maximálne prípustný limit detekcie podľa Vykonávacieho rozhodnutia Komisie EÚ 2018/840 (LOD) a limity kvantifikácie (LOQ) analytických metód.

Látka alebo skupina látok	CAS	Použitá analytická metóda	Požadované LOD _{max} (µg/l)	LOD použitej metódy (µg/l)	LOQ použitej metódy (µg/l)
17-Alfa-etinylestradiol (EE2)	57-63-6	SPE(der.)-LC-MS-MS	0,000035	0,0001	0,0003
17-Beta-estradiol (E2)	50-28-2	SPE(der.)-LC-MS-MS	0,0004	0,0001	0,0003
Estrón (E1)	53-16-7	SPE(der.)-LC-MS-MS	0,0004	0,0001	0,0003
Makrolidové antibiotiká: Erytromycín Klaritromycín Azitromycín	114-07-8 81103-11-9 83905-01-5	SPE -LC-MS-MS	0,019	0,003	0,010
Metiokarb	2032-65-7	SPE-LC-MS-MS	0,002	0,0006	0,002
Neonikotinoidy: Imidakloprid Tiakloprid Tiametoxám Klotianidín Acetamiprid	105827-78-9/138261-41-3 111988-49-9 153719-23-4 210880-92-5 135410-20-7/ 160430-64-8	SPE-LC-MS-MS	0,0083	0,0006	0,002
Metaflumizón	139968-49-3	LC-MS-MS	0,065	0,02	0,06
Amoxicilín	26787-78-0	LC-MS-MS	0,078	0,012	0,04
Ciprofloxacín	85721-33-1	LC-MS-MS	0,089	0,015	0,05

Poznámky: SPE – extrakcia na tuhej fáze, LC – kvapalinová chromatografia, MS – hmotnostná spektrometria, der. – derivatizácia, LOD_{max} – požadovaný limit detekcie analytickej metódy, LOQ – limit kvantifikácie analytickej metódy; Komisia na základe 2018/840 EU stanovuje požiadavky na analytické metódy ako „maximálne prípustný detekčný limit metódy“ (LOD_{max}), avšak výsledky analýz sa reportujú vo vzťahu k limitu kvantifikácie (LOQ). Ich vzájomný vzťah je $LOD = 0,3 \times LOQ$

VÝSLEDKY

Výsledky monitorovania sledovaných látok podľa druhého zoznamu sledovaných látok na území Slovenska v roku 2020 sú uvedené v Tabuľke 4.

Tabuľka 4. Výsledky analýz sledovaných látok z roku 2020.

Sledovaná látka (µg/l)	Dátum odberu											
	10.2.2020	10.2.2020	10.2.2020	10.2.2020	9.3.2020	9.3.2020	9.3.2020	4.3.2020	10.8.2020	10.8.2020	10.8.2020	5.8.2020
	Odberové miesto											
	Dunaj	Váh	Hron	Hornád	Dunaj	Váh	Hron	Hornád	Dunaj	Váh	Hron	Hornád
Acetamiprid									<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Amoxicilín	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04								
Azitromycín	0,016	0,038	0,041	0,028								
Ciprofloxacín	< 0,05	< 0,05	< 0,05	<0,05								
Estrón E1	<0,0003	0,0003	<0,0003	<0,0003								
17-beta-estradiol E2	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003								
17-alfa-etinyloestradiol EE2	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003								
Erytromycín	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010								
Imidaklopid									<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Klaritromycín	0,013	0,011	0,011	0,066								
Klotianidín									<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Metiokarb					<0,002	<0,002	<0,002	<0,002				
Metaflumizón					< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06				
Tiaklopid									<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Tiametoxám									<0,002	<0,002	<0,002	<0,002

Ako možno vidieť v Tabuľke 4, na všetkých odberových miestach, s výnimkou makrolidových antibiotík azitromycínu a klaritromycínu a v prípade Váhu pre hormón estrón E1, boli namerané hodnoty pre sledované ukazovatele pod limitom kvantifikácie použitých analytických metód.

MODELOVÉ KONCENTRÁCIE ESTROGÉNOV V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Metodika

V povrchových vodách neboli pri estrogénoch zachytené koncentrácie prekračujúce LOQ použitej analytickej metódy (s výnimkou jednej hodnoty na hranici LOQ pre E1 na Váhu), pričom takáto situácia sa pri estrogénoch, až na niekoľko výnimiek, opakuje pri monitorovaní sledovaných látok každý rok. Pre ukazovateľ EE2 použitá metóda nespĺňa požiadavku na maximálny prípustný detekčný limit, takže môže nastať situácia, že limit stanovený rozhodnutím EÚ 2018/840 (LOD_{max})

= 0,000035 µg/L) bude v sledovaných vodných útvaroch prekročený, avšak použitou analytickou metódou (LOD = 0,0001 µg/L) sa tento stav neodhalí.

V snahe získať relevantné kvantitatívne dáta, využili sme výsledky z bodových odberov vzoriek na vybraných komunálnych čistiarnach odpadových vôd (ČOV). Na základe informácií o prietoku na odtoku z ČOV a prietoku v recipiente, sme pomocou jednoduchého zried'ovacieho faktora namodelovali možnú koncentráciu sledovaných ukazovateľov v recipiente.

Všetky kvantifikovateľné výsledky z ČOV sa pohybovali rádovo v jednotkách a v prípade estrónu maximálne v desiatkach nanogramov na liter (ng/l).

Výsledky

Pomocou údajov z ČOV Košice a dostupných vodomerných staníc na rieke Hornád, by sa koncentrácie estrónu a 17-alfa-etinylestradiolu mohli pohybovať v stotínach až desatinách ng/l, teda pod LOQ analytickej metódy (LOQ = 0,3 ng/l), avšak pre 17-alfa-etinylestradiol nad LOD_{max} podľa rozhodnutia EÚ 2018/840. Podobné výsledky pre estrón boli z príslušných ČOV namodelované aj na rieke Váh v blízkosti Strečna a na rieke Nitra.

Koncentráciu pod 1 ng/l pre estrón možno očakávať na základe vzorky z ČOV Lučenec podľa modelu v Krivánskom potoku v meste Lučenec. V prípade 17-alfa-etinylestradiolu je to hodnota rádovo v stotínach ng/l.

Najvyššia koncentrácia pre estrón bola nameraná na ČOV Trnava-Zeleneč (14 ng/l), zvyšné estrogény boli na úrovni 1 ng/l. Najbližšia vodomerná stanica bola stanica Dolný Dudváh-Čierny Brod. V období odberu vzorky by uvažovaná vypočítaná koncentrácia po smere toku mohla byť na úrovni jednotiek ng/l pre estrón a okolo hodnoty 0,3 ng/l pre zvyšné estrogény.

Všetky tri ukazovatele boli namerané aj na ČOV Banská Bystrica na rieke Hron. Ani tu však predpokladaná koncentrácia v toku nepresiahla desatiny ng/l, resp. 0,3 ng/l.

Chceme zdôrazniť, že ide o zjednodušený model a takto vypočítané hodnoty sú zat'ažené značnou neistotou, nakoľko nie vždy bola k dispozícii vodomerná stanica v bezprostrednej vzdialenosti od danej ČOV a svoju úlohu zohrávajú aj zmiešavanie a neznáme koncentrácie predmetných ukazovateľov v prítokoch. Napriek tomu, možno zo získaných údajov usudzovať, že v budúcnosti by bolo vhodné zamerať sa pri monitorovaní estrogénov na odbery z komunálnych ČOV, kde možno s pomocou dostupnej analytickej techniky získať kvantifikovateľné koncentrácie. Namerané hodnoty by sa potom, za predpokladu dostupnosti detailných údajov o prietokoch v relevantnom čase a mieste, mohli použiť na modelovanie koncentrácií estrogénov vo vodných útvaroch.

ZÁVER

V roku 2020 bolo na Slovensku na základe druhého zoznamu sledovaných látok podľa Vykonávacieho rozhodnutia Komisie (EÚ) 2018/840 sledovaných deväť látok alebo skupín látok: 17-alfa-etinylestradiol (EE2), 17-beta-estradiol (E2), estrón (E1), makrolidové antibiotiká (erytromycín, klaritromycín, azitromycín), metiokarb, neonikotinoidy (acetamiprid, imidakloprid, tiakloprid, klotianidín, tiametoxám), metaflumizón, amoxicilín a ciprofloxacín.

Časové obdobie odberu bolo vyberané vzhľadom na charakter a možný výskyt sledovaných látok. Zároveň odberové miesta boli vybrané tak, aby tieto rieky zbierali vodu z čo najväčšieho územia Slovenska. Všetky miesta sú súčasťou národnej a medzinárodnej monitorovacej siete.

Vzorky vôd boli spracované odporúčanými analytickými metódami, ktoré okrem estrogénu EE2 spĺňajú požadované kritériá analytických metód.

Okrem makrolidových antibiotík azitromycínu a klaritromycínu, a v prípade Váhu pre hormón estrón E1, boli namerané hodnoty pre sledované ukazovatele pod limitom kvantifikácie použitých analytických metód. Požadovaný maximálne prípustný limit detekcie bol prekročený len pre azitromycín, a to na riekach Váh, Hron a Hornád a pre klaritromycín na rieke Hornád. Pre ukazovateľ 17-alfa-etinylestradiol nie je možné takéto zhodnotenie, nakoľko analytická metóda nedosahuje požadovaný limit detekcie.

Podľa vypočítaných výsledkov pre estrogény, vo väčšine modelovaných prípadov, za použitia koncentrácií nameraných vo vzorkách z odtokov z komunálnych ČOV a údajov o prietokoch, nepresiahli koncentrácie vo vodných tokoch maximálny prípustný LOD analytickej metódy podľa 2018/840 EÚ. Výnimkou by bol z dostupných údajov 17-alfa-etinylestradiol (EE2). Existuje preto pravdepodobnosť, že v niektorých vodných útvaroch na Slovensku sa estrogény vyskytujú v koncentráciách, ktoré pôsobia toxicky na vodné organizmy, avšak použitá analytická metóda tento stav nie je schopná odhaliť. Do budúcnosti by preto bolo vhodné zamerať odbery vzoriek za účelom analýzy estrogénov na komunálne odpadové vody, kde možno očakávať väčší záchyt merateľných koncentrácií a je možné využiť namerané dáta na odhad koncentrácií v recipiente, resp. v dotknutých útvaroch povrchových vôd.

POUŽITÁ LITERATÚRA

SMERNICA EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY 2013/39/EÚ z 12. augusta 2013, ktorou sa menia smernice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokiaľ ide o prioritné látky v oblasti vodnej politiky
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/TXT/?uri=celex%3A32013L0039>

NARIADENIE VLÁDY Slovenskej republiky č. 167 /2015, Z. z. o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky
<https://www.slov-lex.sk/pravne-predpisy/SK/ZZ/2015/167/>

Rámcový program monitorovania vôd Slovenska na obdobie 2016-2021. MŽP SR, 2015.
<http://www.vuvh.sk/rsv2/default.aspx?pn=RPMV2PO>

VYKONÁVACIE ROZHODNUTIE KOMISIE (EÚ) 2018/840, ktorým sa zavádza zoznam sledovaných látok na monitorovanie v oblasti vodnej politiky v celej Únii podľa smernice EP a Rady 2008/105/ES a zrušuje sa vykonávajúce rozhodnutie (EÚ) 2015/495 (oznámené pod číslom C (2018) 3362).
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018D0840&from=EN>

VYKONÁVACIE ROZHODNUTIE KOMISIE (EÚ) 2020/1161, ktorým sa zavádza zoznam sledovaných látok na monitorovanie v oblasti vodnej politiky v celej Únii podľa smernice EP a Rady 2008/105/ES (oznámené pod číslom C(2020) 5205).
https://eurlex.europa.eu/legalcontent/SK/TXT/?uri=uriserv%3AOJ.L_.2020.257.01.0032.01.SLK&toc=OJ%3AL%3A2020%3A257%3AFULL

Údaje o prietokoch na odtokoch z ČOV a na vodomerných staniách, zdroj: príslušné ČOV a Slovenský hydrometeorologický ústav