

KODEŠ, V., ACKERMANOVÁ, M., 2023. Výsledky pasivního vzorkování vod, organické mikropolutanty. In: TOLASZ, R., POLCAROVÁ, E. (Eds.), 2023. Sborník příspěvků z První konference projektu PERUN (TA ČR, SS02030040). Praha: ČHMÚ, 261–268, ISBN 978-80-7653-063-8.
<https://doi.org/10.59984/978-80-7653-063-8.32>

Výsledky pasivního vzorkování vod, organické mikropolutanty (Results of surface water passive sampling, polar organic micropollutants)

Vít Kodeš, Český hydrometeorologický ústav, vit.kodes@chmi.cz

Markéta Ackermanová, Český hydrometeorologický ústav, marketa.ackermanova@chmi.cz

Abstrakt: V rámci cíleného screeningu organických mikropolutantů v povrchových vodách České republiky byla využita technika pasivního vzorkování určená pro polární organické látky. Do zpracování byly zahrnuty výsledky ze dvou vzorkovacích kampaní realizovaných v letech 2021–2022 a i výsledky pořízené v předchozích letech (2012–2020). Sledování pasivními vzorkovači bylo realizováno ve 43 profilech povrchových vod. Sledovány byly látky ze skupin pesticidů, léčiv, bisfenolů, benzotriazolů, perfluorovaných látek, nelegálních drog, látek personální péče včetně UV filtrů, zpomalovačů hoření apod. Pomocí cíleného screeningu 412 polárních mikropolutantů v období 2012–2020 byl prokázán výskyt 342 látek (83 % sledovaných látek). V letech 2021–2022 bylo sledováno 252 látek, z nichž byl prokázán výskyt u 205 látek (81 % sledovaných látek).

Klíčová slova: povrchová voda – pasivní vzorkování – cílený screening – polární organické mikropolutanty

Abstract: For a targeted screening of organic micropollutants in the surface waters of the Czech Republic, a passive sampling technique designed for polar organic substances was used. The results from two sampling campaigns in 2021–2022 as well as the results obtained in previous years (2012–2020) in 43 surface water profiles were included in the assessment. Various substances from the groups of pesticides, pharmaceuticals, bisphenols, benzotriazoles, perfluorinated substances, illicit drugs, personal care products including UV filters, flame retardants, etc. were monitored. Using the targeted screening of 412 polar micropollutants in 2012–2020, the occurrence of 342 substances (83% of the monitored substances) was proven. 205 substances of 252 monitored ones (81%) were found in years 2021–2022.

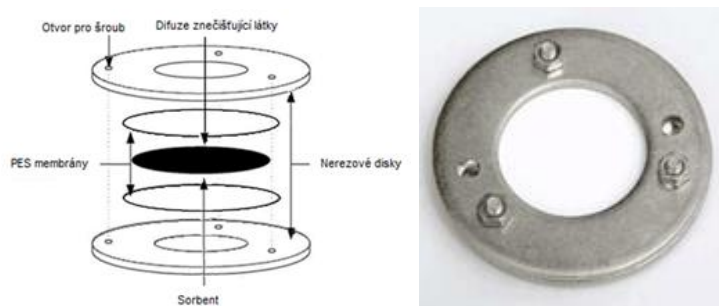
Keywords: surface water – passive sampling – targeted screening – polar organic micropollutants

1. Úvod

Pro screening organických mikrokontaminantů lze s výhodou využít techniky pasivního vzorkování, která na rozdíl od konvenčního vzorkování pomocí bodových vzorků poskytuje výsledky za další časové období a je schopna zachytit řadu událostí v toku, které mohou nastat po celou dobu expozice pasivního vzorkovače v toku. Navíc dochází k zakoncentrování a stabilizaci cílových analytů v pasivním vzorkovači, tudíž lze touto technikou nalézt více látek než v prostých vzorcích vody (Miège et al. 2015).

2. Materiál a metody

Pro screenig byly použity pasivní vzorkovače typu POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Sampler*) v konfiguraci pro sledování velmi polárních organických látek (obr. 1).



Obr. 1 Pasivní vzorkovač POCIS a jeho konstrukce.

Fig. 1 POCIS passive sampler and its design.

Do zpracování byly zahrnuty jak výsledky ze dvou vzorkovacích kampaní realizovaných v letech 2021–2022, tak i výsledky pořízené v těchto profilech v předchozích letech. Sledování pasivními vzorkovači bylo realizováno ve 43 profilech povrchových vod (tab. 1).

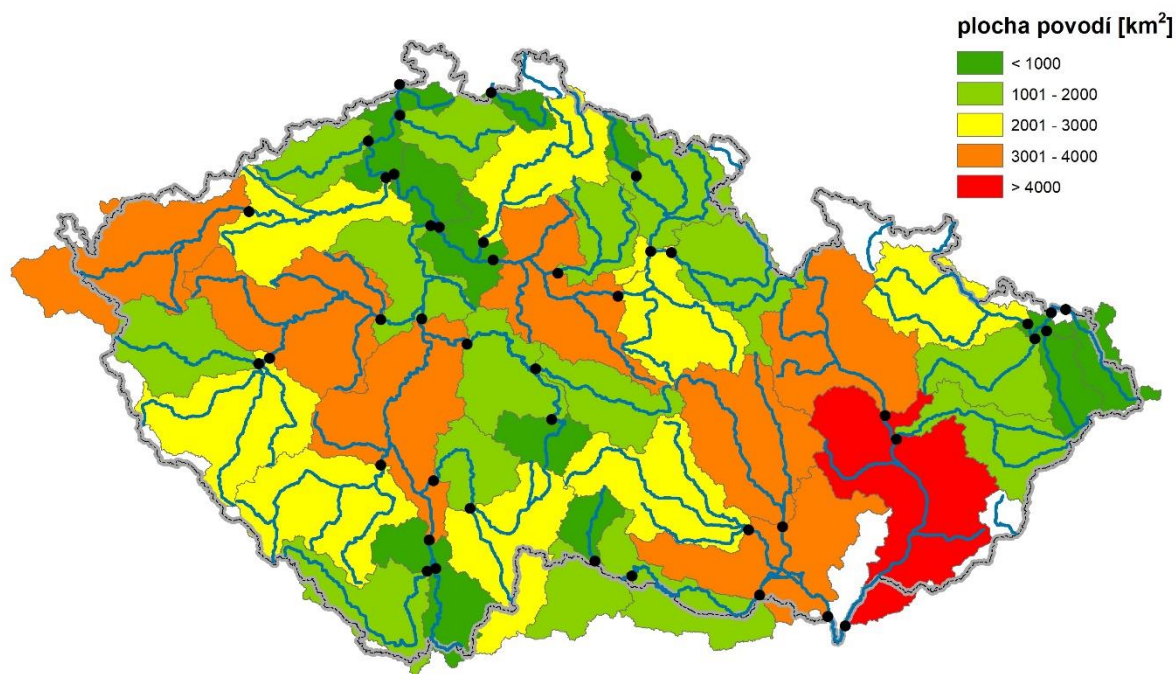
Tab. 1 Sledované lokality.

Tab. 1 Monitored sites.

Profil	Tok	Profil	Tok	Profil	Tok
Troubky	Bečva	Litoměřice	Labe	Děhylov	Opava
Bukovec	Berounka	Schmilka	Labe	Nepasice	Orlice
Srbsko	Berounka	Hrádek n. N.	Luž. Nisa	Ostrava	Ostravice
Ústí n. L.	Bílina	Veselí n. L.	Lužnice	Topělec	Otava
Sány	Cidlina	Bechyně	Lužnice	Březiny	Ploučnice
Pohansko	Dyje	Roudné	Malše	Zruč n. S.	Sázava
Podhradí	Dyje	Písečné	Mor. Dyje	Nespeky	Sázava
Jevišovka	Dyje	Blatec	Morava	Židlochovice	Svratka
Ivančice	Jihlava	Lanžhot	Morava	Březí	Vltava
Předměřice	Jizera	Plzeň Roudná	Mže	Hluboká n.V.	Vltava
Vestřev	Labe	Svinov	Odra	Vrané n.V.	Vltava
Hradec Králové	Labe	Bohumín	Odra	Zelčín	Vltava
Valy	Labe	Želina	Ohře	Poříčí	Želivka
Lysá nad Labem	Labe	Terezín	Ohře		
Obříství	Labe	Věřňovice	Olše		

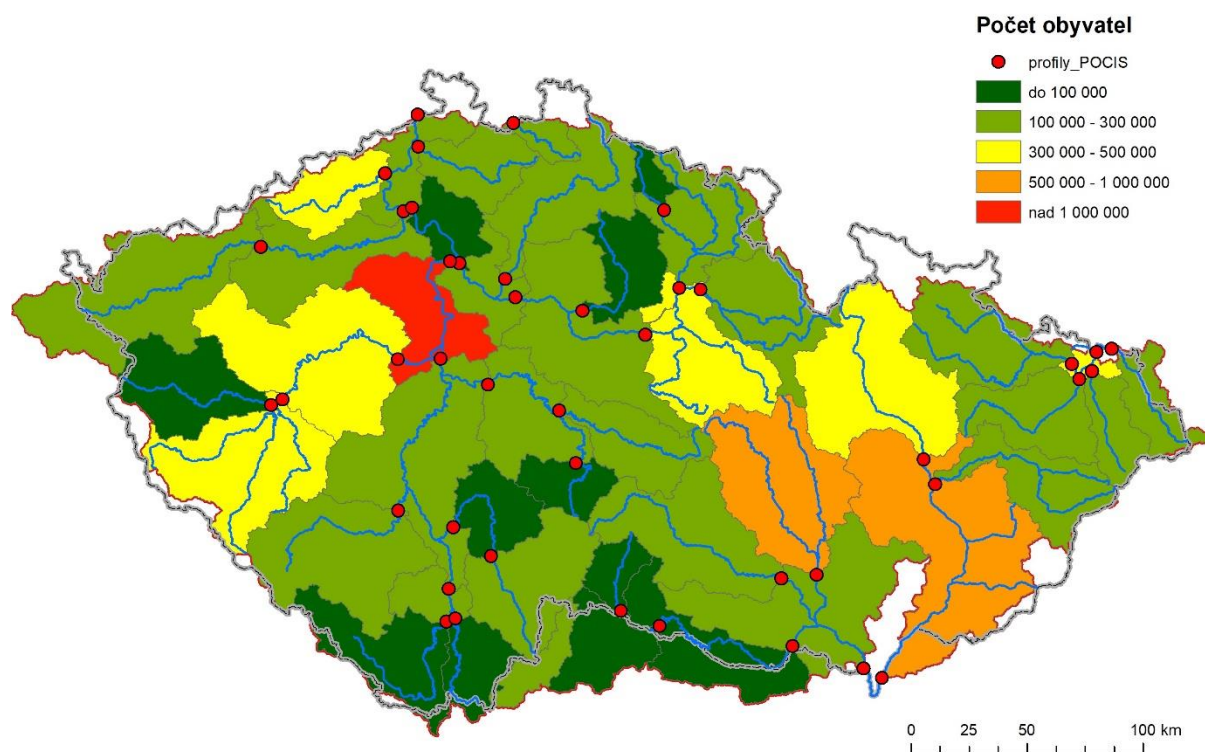
Tato síť profilů reprezentuje 94,5 % plochy území ČR, pouze 4363 km² území ČR není touto sítí pokryto, zejména jsou to povodí Kyjovky, Vlárky, Stěnavy, Mandavy a oblasti Šluknovského výběžku, Jesenicka a Osoblažska (obr. 2). Příslušná povodí sledovaných profilů se liší jak využitím území, tak počtem obyvatel, kde v některých povodích a mezipovodích žije pouze do 100 000 obyvatel, v jiných je to 500 000 obyvatel a více (obr. 3). Sledované lokality se liší i průtokovými poměry, které mají vliv na ředění odpadních vod a tím i na nálezy látek (obr. 4). Významným faktorem se ukazuje i počet obyvatel v povodí profilu na 1 m³ průtoku, kde se tento poměr může lišit řádově, z tohoto pohledu je nejvyšší podíl obyvatelstva na jednotku průtoku v profilu Lužická Nisa-Hrádek nad Nisou, v jehož povodí je aglomerace Liberce a Jablonce nad Nisou a profil Svratka-Židlochovice, který je ovlivněn brněnskou aglomerací, oba

tyto profily jsou na tocích s menšími hodnotami průměrných ročních průtoků (obr. 5), takovéto lokality s vyšším počtem obyvatel na jednotku průtoku obvykle vykazují nejvyšší zatížení sledovanými látkami.



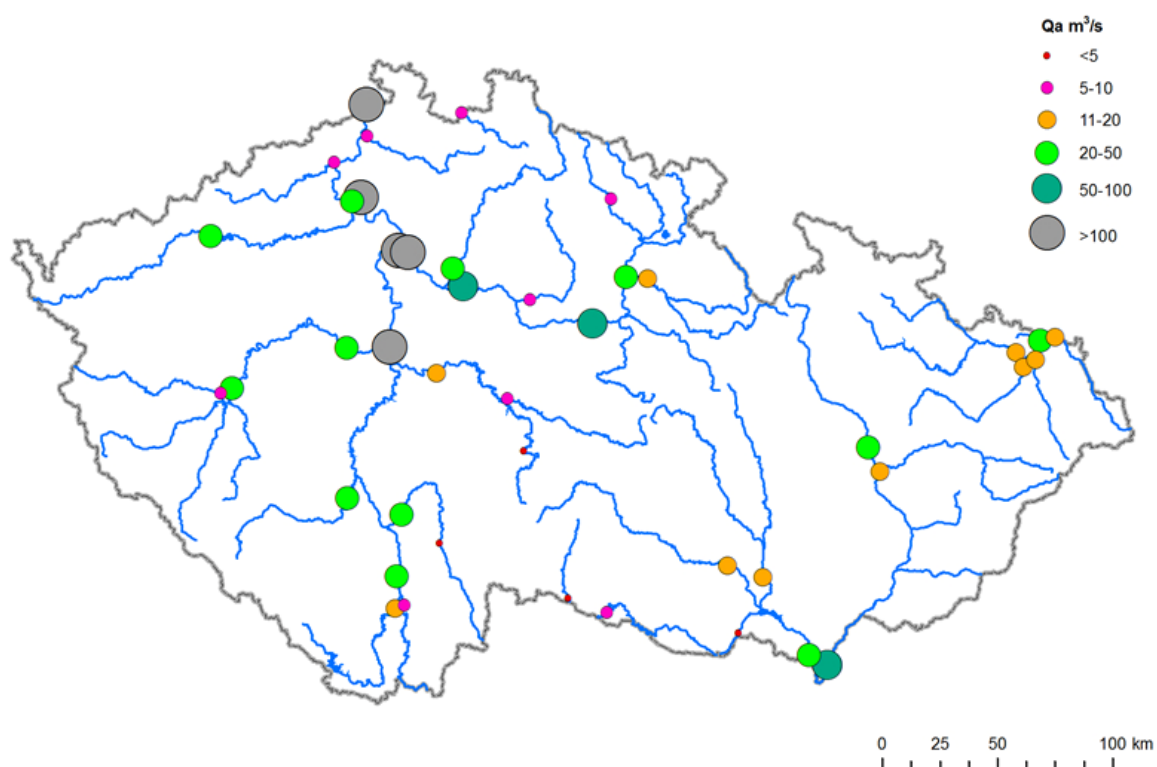
Obr. 2 Lokalizace profilů a příslušné plochy povodí/mezipovodí.
Fig. 2 Locations of profiles and relevant catchment/inter-basin areas.

Po třítydenní expozici v toku byly pasivní vzorkovače deinstalovány a zakonzervovány mražením při teplotě $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do doby zpracování v laboratoři. Celkem bylo historicky na území ČR v pasivních vzorkovačích analyzováno 412 organických mikropolutantů z různých skupin jako jsou pesticidy (163 látek), léčiva (155 látek), bisfenoly používané jako aditiva do plastů a termopapíru (15 látek), benzotriazoly používané jako antikoroziiva (3 látky), perfluorované a polyfluorované látky (29), které pro svou teplotní stabilitu a schopnost měnit povrchové vlastnosti materiálů mají široké využití v produktech jako Teflon, Goretex, mazadla, hasicí pěny apod., nelegální drogy (22), přípravky osobní péče včetně UV filtrů používaných v opalovacích krémech (12), zpomalovače hoření (8 látek) atd. V letech 2021 a 2022 bylo sledováno 252 polárních organických mikropolutantů ze skupin zmíněných výše, z toho 105 pesticidů, 74 léčiv, 3 benzotriazoly, 13 bisfenolů, 7 zpomalovačů hoření, 14 nelegálních drog, 28 perfluorovaných látek a 8 látek ze skupiny přípravků osobní péče a UV filtrů.



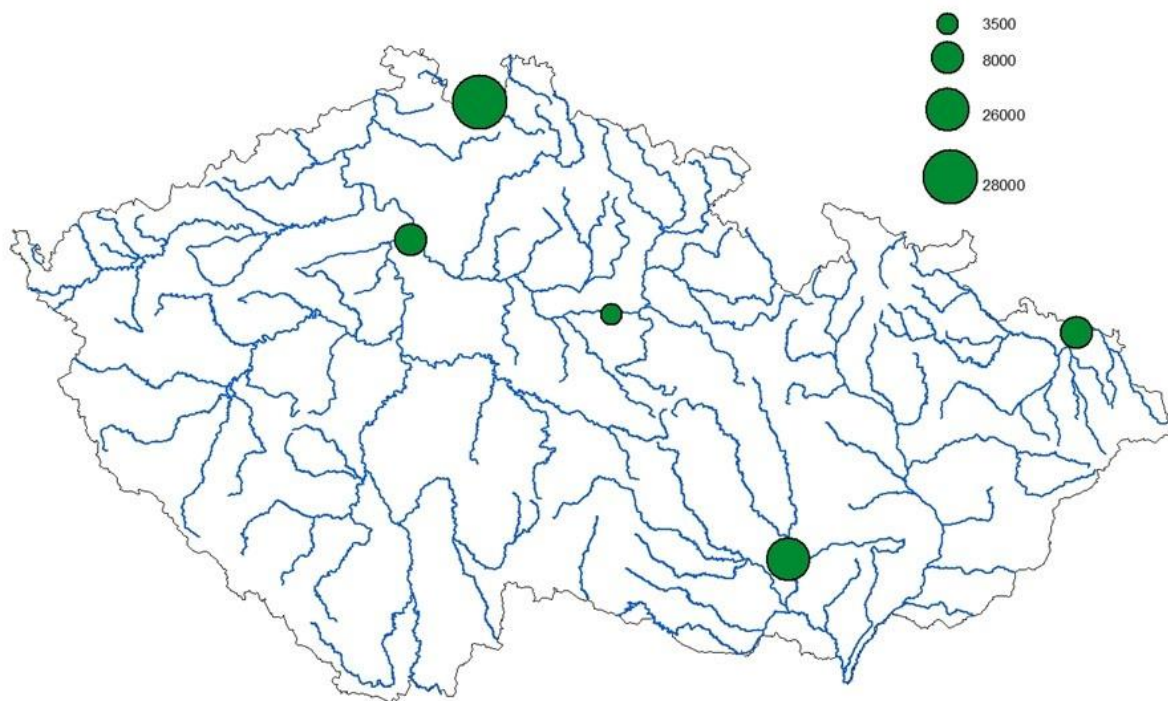
Obr. 3 Počet obyvatel v povodích a mezipovodích profilů sledování.

Fig. 3 Population in the catchment and inter-catchment areas of the monitoring profiles.



Obr. 4 Průměrné roční průtoky ve sledovaných profilech.

Fig. 4 Average annual flows in the monitored profiles.



Obr. 5 Počet obyvatel na $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ průměrného ročního průtoku v povodí vybraných profilů (Lužická Nisa-Hrádek nad Nisou, Svatka-Židlochovice, Odra-Bohumín, Vltava-Zelčín a Labe-Valy).

Fig. 5 Population per $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ of average annual flow in the basin of selected profiles (Lužická Nisa-Hrádek nad Nisou, Svatka-Židlochovice, Odra-Bohumín, Vltava-Zelčín and Elbe-Valy).

3. Výsledky

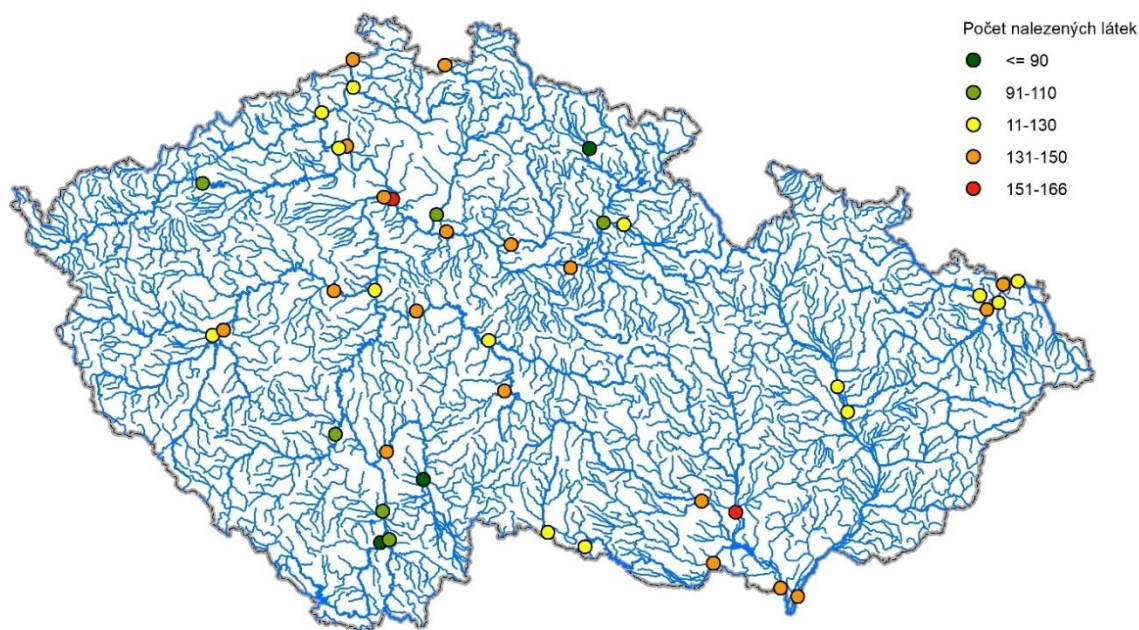
3.1 Období 2012–2020

Ve více jak 50 % sledovaných profilů bylo nalezeno 129 látek, z toho 67 pesticidů, 36 léčiv, 3 benzotriazoly, 4 bisfenoly, 1 zpomalovač hoření, 2 nelegálních drogy, 5 perfluorovaný látek a 5 látek ze skupiny přípravků osobní péče a UV filtrů. U 35 látek byl prokázán výskyt ve všech sledovaných profilech, z toho 12 pesticidů, 18 léčiv, 1 zpomalovač hoření, 1 nelegální droga, a 3 látky ze skupiny přípravků osobní péče a UV filtrů. U 70 sledovaných látek nebyl prokázán výskyt na území ČR. Mezi nejčastěji nalézané látky patřily: karbamazepin (léčivo pro léčbu epilepsie), fosforové zhašeče hoření (tributylfosfát, tris(2-chloretyl)fosfát a tris(2-butoxyetyl)fosfát), telmisartan (léčivo na vysoký tlak), tramadol (léčivo na bolest), venlafaxin (léčivo na léčbu depresí), UV filtry ensulizol a sulisobenzon používané v opalovacích prostředcích, clydamycin (antibiotikum), lamotrigin (léčivo pro léčbu epilepsie), clarithromycin (antibiotikum), metoprolol (léčivo pro léčbu srdce), oxazepam (léčivo pro zmírnění nervozity, napětí, úzkosti a neklidu), sotalol (léčivo na léčbu srdeční arytmie), sulfamethoxazol (antibiotikum), valsartan (léčivo na vysoký krevní tlak), DEET (repelent proti hmyzu), atenolol (léčivo na vysoký krevního tlak a bolesti na hrudi spojené se srdcem), fexofenadin (léčivo na alergie), diklofenak (léčivo na zmírnění bolesti a zánětu zejména kloubů), atrazin 2-hydroxy (metabolit pesticidu atrazin používaného jako herbicid pro ošetření kukuřice), sulfapyridin (antibiotikum), trimethoprim (antibiotikum), terbutylazin 2-hydroxy a terbutylazin desethyl (metabolity herbicidu terbutylazin používaného jako herbicid pro ošetření kukuřice), hexazinon (pesticid používaný v lesnictví), irbesartan (léčivo na vysoký krevní tlak), 1H-benzotriazol (antikorozivní látka), chloridazon methyl-desphenyl (matbolit herbicidu chloridazon používaného na ošetření cukrové řepy), propikonazol (pesticid s fungicidním účinkem) a metazachor ESA (metabolit herbicidu metazachlor používaného pro ošetření řepky).

3.2 Období 2021–2022

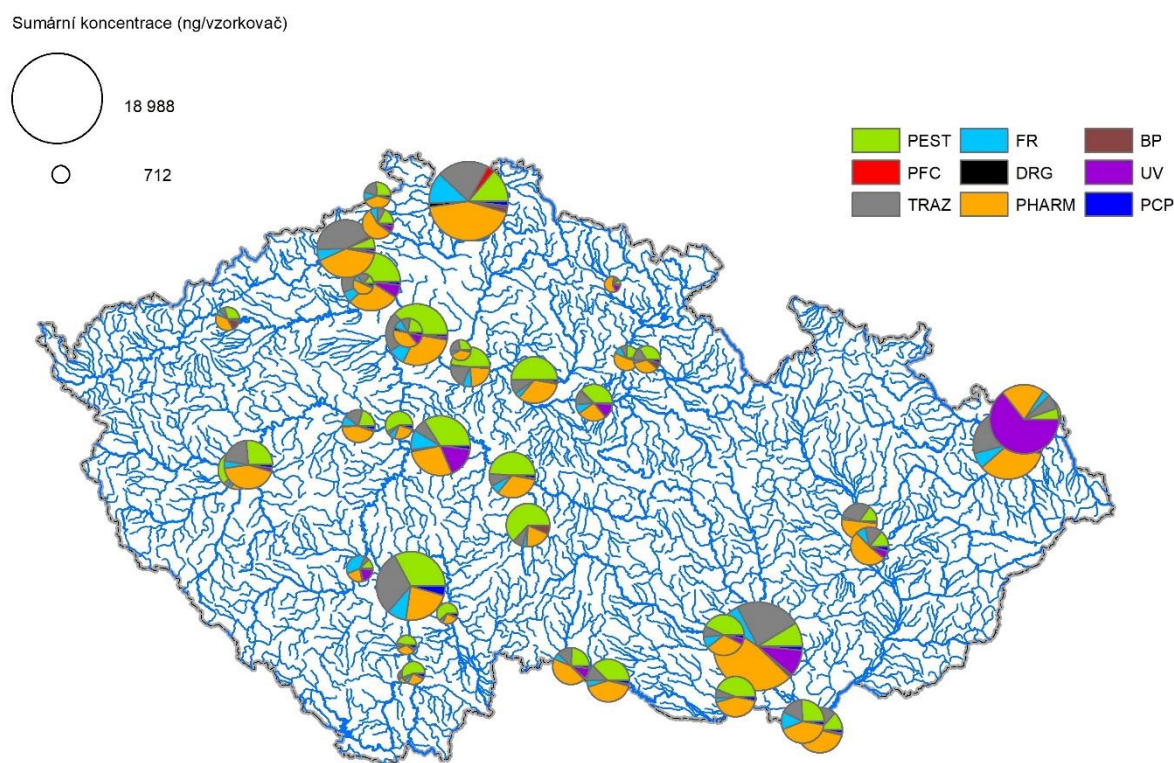
Ve více jak 50 % sledovaných profilů bylo nalezeno 116 látek, z toho 59 pesticidů, 34 léčiv, 3 benzotriazoly, 2 bisfenoly, 6 zpomalovačů hoření, 6 nelegálních drog, 3 perfluorované látky a 3 látky ze skupiny přípravků osobní péče a UV filtrů. U 49 sledovaných látek byl prokázán ve všech sledovaných profilech, z toho 17 pesticidů, 24 léčiv, 2 benzotriazoly, 1 bisfenol, 2 zpomalovače hoření, 1 nelegální droga, a 2 látky ze skupiny přípravků osobní péče a UV filtrů. Alespoň v jednom ze sledovaných profilů bylo nalezeno 205 látek, z toho 94 pesticidů, 63 léčiv, 3 benzotriazoly, 6 bisfenolů, 7 zpomalovačů hoření, 13 nelegálních drog, 14 perfluorovaných látek a 5 látek ze skupiny přípravků osobní péče a UV filtrů. U 47 sledovaných látek nebyl prokázán výskyt na území ČR. Mezi nejčastěji nalézané látky patřily: 1-H-benzotriazol, 4-methyl-1H-benzotriazol a 5-methyl-1H-benzotriazol (antikorozivní látky), z léčiv to byly karbamazepin, clarithromycin, diklofenak, flukonazol (léčivo na infekce vyvolané houbami), lamotrigin, metoprolol, sotalol, sulfamethoxazol, sulfapyridin, temisartan, tramadol, valsartan a venlafaxin, z pesticidů acetochlor ESA (metabolit herbicidu acetochlor používaného na ošetření řepky a kukuřice), chloridazon desphenyl (metabolit herbicidu chloridazon na ošetření cukrové řepy), chlorotoluron (herbicid pro ošetření obilovin), metazachlor (herbicid pro ošetření řepky) a jeho metabolity metazachlor ESA a metazachlor OA, metabolity terbuthylazinu terbuthylazin desethyl a terbuthylazin 2-hydroxy, z UV filtrů pak ensulizol, ze zpomalovačů hoření tributylfosfát a tris(2-butoxyetyl)fosfát) a z přípravků perzonální péče látka DEET. Výsledky screeningu v letech 2021–2022 víceméně s drobnými odchylkami odpovídaly výsledkům z předchozích let.

Nejméně zatíženými byly profily Labe-Vestřev, kde bylo nalezeno „pouze“ 73 látek v sumární koncentraci 938 ng/vzorkovač a Vltava-Březí (82 látek, 713 ng/vzorkovač), naopak nejvíce zatížené byly profily Svratka v Židlochovicích (166 látek, 18 988 ng/vzorkovač), Lužická Nisa v Hrádku nad Nisou (133 látek, 15 550 ng/vzorkovač), Odra v Bohumíně (138 látek, 12 197 ng/vzorkovač), Odra ve Svinově (134 látek, 12 223 ng/vzorkovač), Lužnice v Bechyni (139 látek, 12 177 ng/vzorkovač) a Labe v Obříství (156 látek, 100 002 ng/vzorkovač). Počty nalezených látek v jednotlivých profilech jsou uvedeny na obr. 6.



Obr. 6 Počty nalezených látek v jednotlivých profilech v období 2021–2022.
Fig. 6 Numbers of detections in each profile for the period 2021–2022.

V jednotlivých profilech se látky vyskytovaly v různých směsích v závislosti na charakteru využití území a hustotě obyvatelstva v jejich povodích. V některých profilech dominovaly pesticidy (polabí, posázaví, Cidlina), jinde léčiva (Berounka, Svratka, Morava, Odra v Děhylově) a jinde spíše průmyslové kontaminanty, typickým příkladem je Blina v Ústí nad Labem. Zajímavý ve velký podíl UV filtrů na celkových koncentracích v profilu Odra-Bohumín a vcelku vysoký podíl benzotriazolů na celkových koncentracích ve většině profilů, ačkoliv se sledovaly pouze 3 látky ze skupiny benzotriazolů. Z pohledu celkových koncentrací byly nejméně významné látky ze skupin drog, perfluorovaných látek (kromě vcelku vysokých koncentrací látky 62FTS (6:2 fluorotelomer sulfonic acid) v profilu Lužická Nisa-Hrádek nad Nisou) a přípravků perzonální péče (bez zahrnutí UV filtrů), kde nejvyšší koncentrace byla zjištěna u látky DEET (diethyltoluamid) v profilu Lužnice-Bechyně. Ve všech profilech byli nalezeni zástupci všech skupin látek, a to včetně drogy metamfetamin, spíše známé jako pervitin. Z drog byla (jako druhá nejčastěji nalézaná) ve 35 profilech nalezena látka MDMA (známá jako taneční droga Extáze). Z perfluorovaných látek byla na 38 profilech nalezena látka PFOA (perfluorooctanoic acid) následovaná látkou 62FTS (nalezena ve 35 profilech). Podíl jednotlivých skupin sledovaných látek na celkových koncentracích je uveden na obr. 7, kde je zřejmý i vliv malého naředění látek v toku díky vysokému počtu obyvatel v povodí daného profilu a malého průtoku v profilech Lužická Nisa-Hrádek nad Nisou a Svratka-Židlochovice.



Obr. 7 Sumární koncentrace nalezených látek a jejich poměr v jednotlivých profilech v období 2021–2022 (PEST = pesticidy, FR = zhášecí hoření, BP = bisfenoly, PFC = per- a polyfluorované látky, DRG = drogy, UV = UV filtry, TRAZ = benzotriazoly, PHARM = léčiva, PCP = přípravky perzonální péče).

Fig. 7 Total concentrations of detected substances and their proportion in each profile for the period 2021–2022 (PEST = pesticides, FR = flame retardants, BP = bisphenols, PFC = per- and polyfluorinated substances, DRG = drugs, UV = UV filters, TRAZ = benzotriazoles, PHARM = pharmaceuticals, PCP = personal care products).

4. Závěr

Byl prokázán výskyt vysokého počtu polárních organických mikropolutantů jejichž zdrojem jsou průmyslové podniky, komunální sféra i zemědělství. Tyto látky se vyskytují ve všech monitorovaných profilech, nejčastěji byly zachyceny látky ze skupin léčiv, pesticidů, benzotriazolů a UV filtrů. Mezi nejzatíženější lokality patří Svatka v Židlochovicích, Lužická Nisa v Hrádku nad Nisou, Odra v Bohumíně a ve Svinově, Lužnice v Bechyni a Labe v Obříství. Většina zachycených látek není dosud nijak regulována, v legislativě pro ně neexistují limitní hodnoty ani v EU ani v ČR. Připravuje se návrh Evropské komise na zařazení některých látek do legislativy týkající se kvality vody, zejména se jedná o perfluorované látky a vybraná léčiva. Je třeba si uvědomit, že významným faktorem, ovlivňujícím zachyty těchto látek i jejich výsledné koncentrace, je ředění protékající vodou v toku. V periodách sucha může být tento faktor ředění minimalizován, podíl znečištěných vod na celkovém průtoku může dramaticky vzrůst (toto platí pro látky, jejichž zdrojem je vypouštění odpadních vod do recipientu) a dochází ke zhoršení kvality vody. Stávající technologie čištění odpadních vod používané běžně v ČR neumí odstranit řadu těchto látek, pro jejich účinné odstranění je nutné využít technologie kvartérního čištění založené na sorpčních a oxidačních procesech, což je v případě odpadních vod prozatím ekonomicky neúnosné. U látek, jejichž zdrojem je zemědělství (typicky pesticidy) naopak dochází k významným vnosům do toků během významných srážkových událostí, v období sucha je vnos těchto látek do toku realizován pouze případnou dotací z vod podzemních. Celková směs organických mikropolutantů ve vodních tocích se tedy může měnit v závislosti na změně klimatických a hydrologických podmínek v povodí.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl s podporou TA ČR, projektu SS02030040 „Predikce, hodnocení a výzkum citlivosti vybraných systémů, vlivu sucha a změny klimatu v Česku (PERUN)“.

Literatura:

MIÈGE, C., MAZZELLA, N., ALLAN, I., DULIO, V., SMEDES, F., TIXIER, C., VERMEIRSEN, E., BRANT, J., O'TOOLE, S., BUDZINSKI, H., GHESTEM, J., STAUB, P., LARDY-FONTAN, S., GONZALEZ, J., COQUERY, M., VRANA, B., 2015. Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment – Achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, **8**, ISSN 2214-1588. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2015.07.001>