



VŠCHT PRAHA

**Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha
CSlab spol. s r.o.**

Odborná skupina pro analýzy a měření CzWA

Sborník 10. konference

HYDROANALYTIKA 2024

HRADEC KRÁLOVÉ, 24. - 25. 9. 2024

Generální partner



Partneři konference



**Pražské vodovody
a kanalizace**

**SKUPINA
SEVEROČESKÁ VODA**



editor

Vladimír Sýkora

ISBN 978-80-904986-6-2

Programový a organizační výbor

Ing. Alena Nižnanská

Doc. Ing. Vladimír Sýkora, CSc.

Ing. Hana Kujalová, Ph.D.

Ing. Jan Vilímec

Ing. Zuzana Cejpková, CSc.

© CSlab spol. s r.o., 2024

Texty publikované ve sborníku neprošly jazykovou korekturou, proto za věcnou a jazykovou správnost odpovídají jednotliví autoři. Editoři pouze formátováním textu zajistili jednotnou úpravu všech příspěvků.

SEKCE PLENÁRNÍ	1
PLÁNOVÁNÍ ÚČASTI VE ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI NA ZÁKLADĚ ANALÝZY RIZIK	3
Klokočníková E., Nižnanská A.	
ZMĚNA KVALITY PITNÉ VODY VE VODOVODU HL. M. PRAHY	5
Vavrušková L., Sýkorová Z., Stránský D., Tláskalová B., Sýkora P.	
NOVÉ NORMY PRO ANALÝZU VODY	11
Fremrová L.	
VEDLEJŠÍ PRODUKTY DEZINFEKCE BAZÉNOVÝCH VOD – JEJICH ANALYTIKA A VÝZNAM	15
Krýsl S.	
EKOTOXICITA ODPADNÍCH VOD - MONITOROVÁNÍ, PŘÍČINY A NÁSLEDKY	23
Boháčková Z., Vorálek J.	
VĚROHODNOST VÝSLEDKŮ ANALÝZ.....	27
Vilímec J.	
ZABEZPEČENÍ KVALITY VZORKOVÁNÍ ORGANICKÝCH MIKROPOLUTANTŮ	31
Zelený L., Koželuh M., Duchková L., Kule L., Váverková L., Sikorová L.	
VÝSKYT SLOUČENIN PFAS V PITNÉ VODĚ V ČR VE SVĚTLE NOVÉ LEGISLATIVY.....	37
Jeligová H., Kožíšek F., Mayerová L., Kotal F., Dvořáková D., Pulkrabová J.	
PROBLEMATIKA STANOVENÍ PFAS V ODPADNÍCH VODÁCH	45
Dvořáková D., Svobodová V., Pulkrabová J.	
SLEDOVÁNÍ PERFLUOROVANÝCH LÁTEK (PFAS) VE VODÁCH POVODÍ VLTAVY	49
Kule L., Sikorová L., Koželuh M.	
SPECIFICKÉ ORGANICKÉ MIKROPOLUTANTY V POVRCHOVÝCH VODÁCH SLOUŽÍCÍCH JAKO ZDROJ (SUROVÁ VODA) K ÚPRAVĚ PITNÝCH VOD V PŮSOBNOSTI POVODÍ LABE, S.P.	53
Ferenčík M.	
NEZÁKONNÉ LÁTKY V POVRCHOVÝCH VODÁCH V ODBĚROVÝCH PROFILECH V BLÍZKOSTI VÝTOKŮ Z ČOV	55
Očenášková V., Pospíchalová D., Bohadlová E.	
STANOVENÍ LÉČIV V ODPADNÍCH VODÁCH - ČISTIT ČI NEČISTIT PŘES SPE KOLONKY? ...	59
Kříženecká S., Veronesi Dáňová P.	
POŽADAVKY NA KOMPETENCI POSKYTOVATELE ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI JAKO EXTERNÍHO DODAVATELE LABORATOŘE	65
Klokočníková E.	
ANALÝZA MIKROPLASTŮ V POVRCHOVÝCH A ODPADNÍCH VODÁCH	67
Wimmerová L., Horáková E., Lexa M.	
ODPADNÍ VODY A NOVÁ SMĚRNICE O ČIŠTĚNÍ MĚSTSKÝCH ODPADNÍCH VOD Z POHLEDU MIKROBIOLOGA	73
Matějů L., Březovský P., Kořínková M., Drahošová Z.	
MAPOVÁNÍ KVALITY A MNOŽSTVÍ SEDIMENTŮ VE ZDRŽÍCH ČESKÉHO LABE (PROJEKT “MASEL”)	79
Medek J.	
NENÍ TO TISKÁRNA NA PENÍZE ANEB CO OBNÁŠÍ PROVOZ KOMERČNÍ AKREDITOVANÉ LABORATOŘE.....	83
Jankovský P., Klokočníková E., Jankovská M., Balcarová L.	

SEKCE POSTEROVÁ.....85

**MONITORING PFAS VE SNĚHU, POVRCHOVÉ VODĚ A PŮDÁCH Z BĚŽKAŘSKÝCH OBLASTÍ
V ČR87**

Svobodová V., Pařízek O., Dvořáková D., Pulkrabová J.

REJSTŘÍK AUTORŮ.....89

INZERCE.....93

VŠCHT Praha, Ústav technologie vody a prostředí95

CSlab spol. s r.o.....97

Česká asociace pro vodu CzWA99

Pražské vodovody a kanalizace, a.s.101

Severočeské vodovody a kanalizace. a.s.103

Monitoring s.r.o.105

SHIMADZU Handels GmbH.....107

Merck Life Science spol. s r.o.109

SEKCE PLENÁRNÍ

PLÁNOVÁNÍ ÚČASTI VE ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI NA ZÁKLADĚ ANALÝZY RIZIK

Eva Klokočnicková, Alena Nižnanská

Moto: „Na základě výsledků provedené analýzy rizik se v přírodě děje úplně všechno. Sledujme zvířata, jak se chovají, a zjistíme, že to umí velmi dobře. Pokud chybují, výsledek bývá fatální“.

Norma ČSN EN ISO/IEC 17025 „Všeobecné požadavky na kompetenci zkušebních a kalibračních laboratoří“/1/ uvádí v kapitole 7.7.2 požadavek na sledování výkonnosti laboratoře porovnáváním s výsledky jiných laboratoří tam, kde je to možné a potřebné. Takové sledování musí být plánováno a přezkoumáváno a musí zahrnovat, ale neomezuje se pouze na jednu nebo obě následující možnosti:

- a) účast ve zkoušení způsobilosti
- b) účast v mezilaboratorních porovnáváních jiných než je zkoušení způsobilosti.

Dále výše zmíněná norma /1/ v kapitole 8.5 požaduje, aby laboratoř brala v úvahu rizika a příležitosti související s činnostmi laboratoře, aby...

- c) zabránovala nežádoucím dopadům a potenciálním selháním laboratorních činností nebo je snižovala
- a
- d) dosahovala zlepšení.

Nový přístup normy ČSN EN ISO/IEC 17025:2018 k posuzování rizik a příležitostí souvisejících s činnostmi laboratoře se samozřejmě týká i činností spojených s účastí ve zkoušení způsobilosti (PT) nebo mezilaboratorních porovnáváních (MLP). Tento přístup laboratoři umožňuje například zvýšit nebo snížit frekvenci účasti ve zkoušení způsobilosti. Analýza rizik může také odhalit výběr nevhodného programu PT, nevhodného poskytovatele PT, potřebu proškolení pracovníků nebo potřebu účastnit se jiného typu mezilaboratorního porovnání, než jsou zkoušení způsobilosti.

V lednu roku 2024 vyšel revidovaný dokument ILAC P 9:01/2024 „ILAC Policy for Proficiency Testing and/or Interlaboratory comparison other than Proficiency Testing“/ 2/, (v českém překladu „Politika ILAC pro účast ve zkoušení způsobilosti a/nebo v mezilaboratorních porovnáváních jiných než je zkoušení způsobilosti“ – dosud nevyšlo). Tento dokument zdůrazňuje, že účast na jiných mezilaboratorních porovnáváních než je zkoušení způsobilosti by měla být plánována pouze v případě, že programy PT nejsou dostupné nebo vhodné pro činnost laboratoře. V tomto dokumentu jsou uvedeny způsoby, jakými je možné plánování programů PT provádět. Dále je zde uvedeno, že laboratoře, které mají zaveden systém managementu dle normy /1/ musí mít vypracován plán účasti ve zkoušení způsobilosti, který je v případě akreditované laboratoře posuzován posuzovateli ČIA. Tento plán musí zahrnovat celý rozsah akreditace laboratoře a účast ve zkoušení způsobilosti musí mít dostatečnou úroveň a četnost. Dokument také zmiňuje, že se mohou vyskytnout oblasti zkoušení, pro které neexistují PT ani MLP, což připouští i norma /1/. Pak musí laboratoř zvolit jiné alternativní přístupy zajištění platnosti výsledků.

Dokument /2/ v příloze C doporučuje pokyn EA-4/18:2021 jako vhodný návod pro plánování účasti ve zkoušení způsobilosti. Dokument Evropské akreditace EA -4/18: 2021“Guidance on the level and frequency of Proficiency Testing participation“/3/, (v českém překladu „Návod k určení úrovně a četnosti ve zkoušení způsobilosti“) vznikl ve své první verzi v roce 2010. Tento dokument poprvé využil přístup hodnocení rizik při laboratorních činnostech, konkrétně při tvorbě plánu pro účast ve zkoušení způsobilosti.

Dokument definuje tyto pojmy:

Měřicí proces: Proces měření charakteristiky včetně jakékoli požadované předúpravy vzorku dodaného laboratoři pro provedení měření na příslušném měřicím zařízení.

Charakteristika: Parametr, který je měřen.

Předmět: Položka, na kterou se aplikuje měřicí proces.

Oblast odborné kompetence: Oblast odborné způsobilosti vymezená minimálně jedním měřicím procesem, charakteristikou a předmětem, které spolu souvisejí (například množství arsenu v půdě metodou ICP-MC).

Úroveň četnosti: počet konkrétních činností, které laboratoř identifikuje v rámci svého rozsahu akreditace a tedy množství konkrétních zkoušení způsobilosti, pro které by měla být zvážena účast.

Četnost účasti: počet zkoušení způsobilosti za časovou jednotku, kterých se laboratoř účastní v rámci činnosti uvedené v jejím rozsahu.

Laboratoř musí definovat úroveň a četnost své účasti ve zkoušení způsobilosti s ohledem na své další opatření k zajištění platnosti výsledku zkoušek (definováno v /1/). Dále je potřeba při tvorbě plánu zvážit úroveň rizik pro danou činnost laboratoře. Úroveň rizik lze stanovit například zohledněním:

1. počtu prováděných měření
2. četností zkoušek při různých úrovních koncentrace
3. počtu různých intervalů kalibrací
4. fluktuací odborného personálu
5. zkušeností a znalostí odborného personálu
6. zdrojů metrologické návaznosti (RM/CRM)
7. znalostí dané metodiky (rozsahu validace/verifikace)
8. významu a konečného použití naměřených výsledků
9. skutečností, zda jsou požadována prohlášení o shodě
10. předchozích výsledků v PT/MZP, zejména neúspěšných výsledků
11. přiznaného flexibilního rozsah akreditace
12. rizik a příležitostí spojených s laboratorní činností.

Postup plánování účasti v PT/MLP:

1. Stanovení oblastí odborné kompetence a úrovně účasti: laboratoř musí vzít v úvahu rozsah prováděných zkoušek. V ideálním případě by se laboratoř měl účastnit programu PT pro každou vlastnost, která je zkoušena, pro každý předmět zkoušení a pro každý využívaný princip zkoušení. To je však v praxi obtížně uskutečnitelné. Je potřeba určit oblasti odborné kompetence zahrnující skupiny měřicích procesů, charakteristik a předmětů zkoušení, pro které lze výsledky z účasti v PT/MLP vztáhnout k ostatním skupinám měřicích procesů, charakteristik a předmětů zkoušení. Oblast odborné kompetence tak může obsahovat více typů zkoušek, které jsou dány měřicím procesem, charakteristikou a předmětem zkoušení, pokud lze však odůvodnit rovnocennost mezi jednotlivými typy zkoušek. Oblasti odborné kompetence lze identifikovat například podle potřeby různé kvalifikace, školení a používání různého vybavení, znalostí a zkušeností. Stanovením odborných kompetencí získáme úroveň účasti, tj. počet různých typů PT/MLP, které bude laboratoř plánovat.
2. Stanovení četnosti účasti: je pak stanovena na základě zohlednění rizik, která pro dané typy zkoušek připadají v úvahu.
3. Tímto postupem získáme plán/program účasti ve zkoušení způsobilosti, který by měl pokrývat celý akreditační cyklus a měl by být pravidelně přezkoumáván z hlediska jeho vhodnosti, v rámci přezkoumání systému managementu nebo v případě zavádění významných změn v laboratoři (například personální změny, zvýšení počtu analyzovaných vzorků v určité oblasti, změny prostor a přístrojového vybavení, změna externího poskytovatele, požadavek zákazníka, atd.)
4. Na základě Plánu účasti v programech PT by měl být (např. při přezkoumání systému managementu) stanoven roční plán/program účasti v PT. Laboratoře by měly během auditu zdůvodnit odborným posuzovatelům svou úroveň a četnost účasti v programech PT.
5. Je nutné respektovat, že v některých oblastech zkoušení je účast v PT obtížná. Při činnosti plánování účasti v PT/MLP je také potřeba zvážit například legislativní požadavky pro účast v PT/MLP nebo specifické požadavky zákazníka.

LITERATURA

- /1/ ČSN EN ISO/IEC 17025:2018: „Všeobecné požadavky na kompetenci zkušebních a kalibračních laboratoří“ (2018)
- /2/ ILAC P 9:01/2024: „ILAC Policy for Proficiency Testing and/or Interlaboratory comparison other than Proficiency Testing (2024)
- /3/ EA -4/18: 2021: “Guidance on the level and frequency of Proficiency Testing participation“ (2021)

ZMĚNA KVALITY PITNÉ VODY VE VODOVODU HL. M. PRAHY

Lenka Vavrušková, Zuzana Sýkorová, Dominik Stránský, Bohdana Tláskalová, Petr Sýkora

Pražské vodovody a kanalizace, a.s., Ke Kablu 971, 102 00 Praha 10, e-mail: lenka.vavruskova@pvk.cz

SOUHRN

Upravená voda musí splňovat limity stanovené vyhláškou MZ č. 252/2004 Sb. v platném znění. Ukazatelé, které jsou spotřebitelem bezprostředně vnímány, jsou organoleptické vlastnosti vody. Mimo barvu a zákal to jsou pach a chuť pitné vody, které jsou spotřebiteli velmi individuálně vnímány a jsou významně ovlivněny látkami, mezi které patří chlorované organické látky jako jsou např. trihalomethany, 2,4,6-trichloranizol a 2,4,6-trichlorfenol. Tyto látky se vytvářejí během hygienického zabezpečení vody chlorovými přípravky nebo při distribuci takto ošetřené pitné vody. 2,4,6-trichloranizol je sloučenina s velmi nízkou prahovou koncentrací pachu (desetiny až nízké jednotky $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$) a může vznikat chlorací anizolu nebo jako produkt bakteriálního metabolismu z 2,4,6-trichlorfenolu. Nejčastější prevencí vzniku vedlejších chloračních produktů je snížení koncentrace organických látek (TOC), které jsou prekurzorem pro tvorbu chlorovaných organických látek, případně změna dezinfekčního činidla či snížení jeho dávky. Problém s vedlejšími produkty chlorace v pitné vodě původem z ÚV Želivka nastal po plánovaném odstavení technologické linky ozonizace a filtrace přes granulované aktivní uhlí, a to konkrétně od 5. července do 9. listopadu 2023. V pražské distribuční síti (DS) následně došlo k nárůstu počtu reklamací na kvalitu dodávané pitné vody (vnímán neobvyklý zápach pitné vody). Bylo zjištěno, že upravená voda obsahovala stopová množství geosminu, 2-methylisoborneolu a trihalomethany včetně chloroformu ve vyšších koncentracích oproti předchozímu období, kdy byla v provozu kompletní technologie na ÚV Želivka. Z tohoto důvodu bylo zavedeno nouzové technologické opatření v podobě dávkování práškového aktivního uhlí před pískovou filtrací. Toto opatření mělo za následek pokles koncentrací chlorovaných organických látek v pražské DS. I v průběhu dávkování práškového aktivního uhlí byla v pitné vodě zjišťována přítomnost 2,4,6-trichlorfenolu, který je prekurzorem pro tvorbu 2,4,6-trichloranizolu. Přítomnost 2,4,6-trichloranizolu nebyla však v průběhu celého období potvrzena z důvodu jeho vysoké meze stanovitelnosti ($100 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$).

ÚVOD

Aby voda mohla být klasifikována jako voda pitná musí splňovat limity dané vyhláškou MZ č. 252/2004 Sb. v platném znění, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Dosažení potřebné kvality pitné vody stanovené vyhláškou, při využití povrchové vody jako vody surové, lze dosáhnout pomocí konvenčních procesů jako je koagulace, písková filtrace a dezinfekce. Často bývají úpravy vody doplněny o další technologie odstraňující polutanty, které nebyly zachyceny v předchozích stupních. Příkladem těchto technologických celků jsou sorpční stupeň v podobě filtrace přes granulované aktivní uhlí (GAU), ozonizace nebo jejich kombinace a pokročilé oxidační procesy (AOP) jako jsou kombinace oxidace O_3 , H_2O_2 , UV záření apod. [1, 2].

Ve sledovaných ukazatelích ve vyhlášce MZ č. 252/2004 Sb. v platném znění jsou mimo jiné i organoleptické vlastnosti vody mezi které patří pach, chuť, barva a zákal. Pach a chuť jsou hodnocené prostřednictvím vyškolených senzorických posuzovatelů dle normy ČSN 75 7340 popř. stanovení prahových čísel dle ČSN EN 1622. Zaznamenání neobvyklého pachu a chuti pitné vody spotřebitelem je negativně vnímáno a vede k reklamaci na kvalitu vody. Ze změny organoleptických vlastností lze usoudit, že došlo ke změně kvality surové nebo pitné vody vlivem klimatických, biologických nebo technologických faktorů. Zároveň lze indikovat kontaminaci nebo vznik nežádoucích látek v pitné vodě v distribuční síti.

Zhoršený pach je způsoben pachotvornými látkami. Pach se rozděluje dle zdroje jeho vzniku na primární a sekundární. V případě primárního původu pachu jsou pachotvorné látky tvořeny při formování složení surové vody nebo jsou vneseny do vodního ekosystému různými odpady. V případě sekundárního původu pachu jsou pachotvorné látky tvořeny v průběhu úpravy vody, např. při dezinfekci vody chlorem. Mezi látky způsobující primární zápach řadíme látky přirozené (např. H_2S v minerálních vodách), látky biologického původu (produkty rozkladu nebo činnosti mikroorganismů) nebo látky vnesené odpadními vodami. Pachotvorné látky, které vznikají až sekundární příčinou, jsou především deriváty organických látek s obsahem chloru. Právě tyto látky mají velice nízkou prahovou koncentraci pro zaznamenání změny senzorických vlastností vody odběratelem [3].

Mezi známé látky negativně ovlivňující pachové vlastnosti jsou řazeny především organické látky jako jsou geosmin (GSM), 2-methylisoborneol (MIB) nebo chlorované organické látky. Mezi známé zástupce chlorovaných organických látek patří např. 2,4,6-trichlorfenol (TCF), 2,4,6-trichloranizol (TCA) a trihalomethany (THM) [4,5].

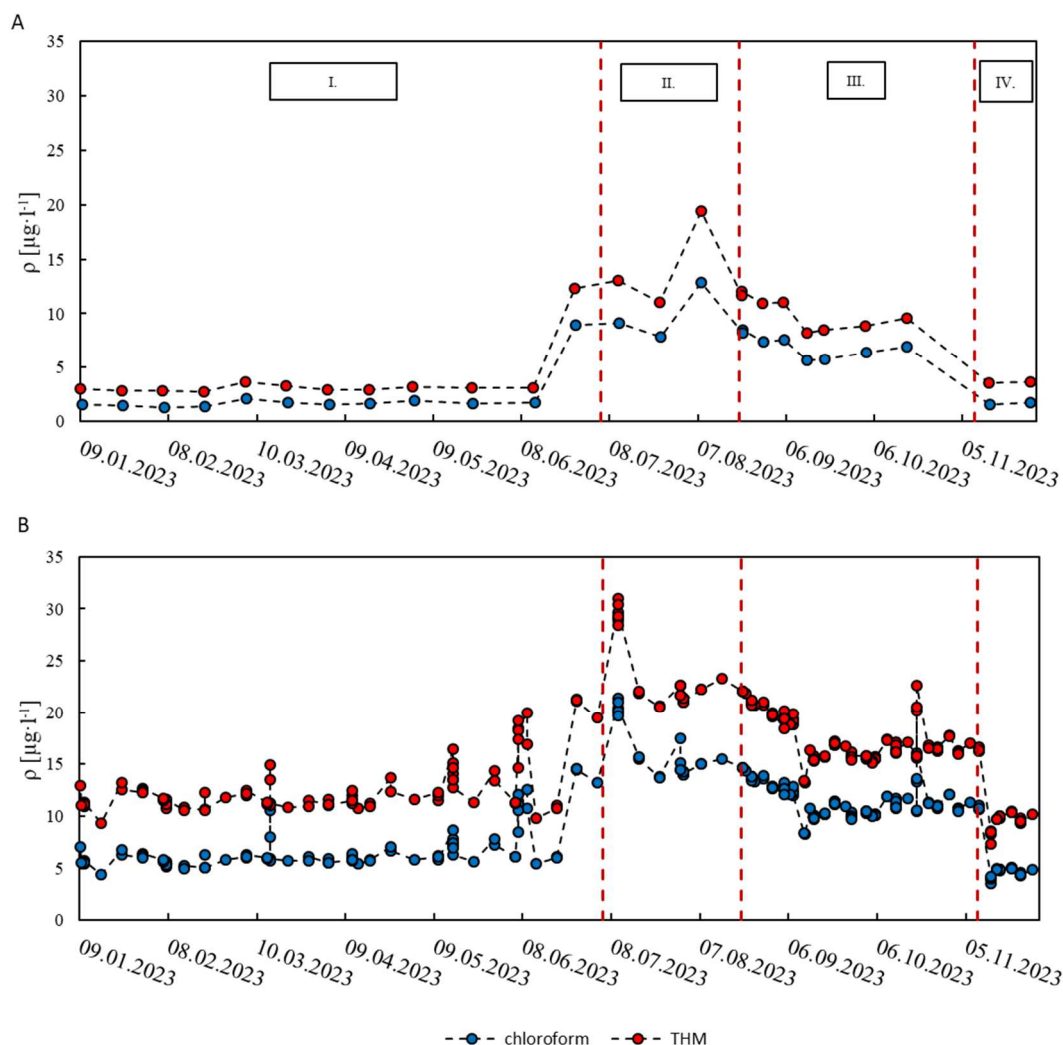
Důležitým faktorem pro tvorbu chlorovaných organických látek je přítomnost organických látek coby jejich prekurzorů. Vyšší účinností odstranění organických látek během úpravy vody lze výrazně snížit pravděpodobnost vzniku chlorovaných organických látek. Organické látky jsou odstraňovány i v konvenčních technologiích jako je například proces koagulace. Nicméně tímto procesem není odstraněno takové množství organických látek, aby bylo zcela zabráněno tvorbě vedlejších produktů chlorace. K dosažení vyšší účinnosti odstranění organických látek jsou zařazovány do technologické linky např. sorpční stupně na GAU nebo AOP [2].

Chlorované organické látky vznikají především v posledním stupni úpravy, kterým je dezinfekce pitné vody. Cílem tohoto stupně je především zabránit sekundární mikrobiologické kontaminaci pitné vody, a to na většině úpraven chemickou cestou – chlorací [5]. Zmíněné látky jako jsou TCF, TCA a THM jsou pachově detekovatelné i při nízkých koncentracích, a konkrétně TCA už při jednotkách $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ [6]. Existují dvě možnosti, jakými se TCA v pitné vodě formuje, chlorací anizolu chlornanem sodným nebo o-methylací TCF, ke které dochází prostřednictvím metabolismu mikroorganismů. Pokud je uvažováno o vzniku TCA v distribuční síti, pravděpodobnější bude mikrobiální transformace. Chlorace anizolu by byla preferenční cestou pouze v případě kyselé oblasti pH. Nutno zmínit, že není vyloučena simultánní tvorba TCA oběma mechanismy. Přesné informace o jeho vzniku zatím chybí a je nutné dalších studií [4].

Pokud mluvíme o o-methylaci TCF, na formování TCA má vliv několik faktorů, jakými jsou hodnota pH, zvolené dezinfekční činidlo a jeho dávka, použitý materiál distribuční sítě a doba zdržení pitné vody ve vodovodních řadech. Hodnota pH má na tvorbu TCA nepřímý vliv, a to z toho důvodu, že při hodnotách pH v rozmezí 7,5 – 8,0 vznikají v přítomnosti volného chloru nejvyšší koncentrace TCF, který je prekurzorem pro tvorbu TCA [7,8]. Druhým zmíněným faktorem je volba dezinfekčního činidla a jeho dávka. Tvorba TCA mikrobiální cestou je vyšší dávkou chloru inhibována, ale je nutné uvažovat i tvorbu dalších vedlejších produktů chlorace. Dalším faktorem ovlivňujícím tvorbu TCA je materiál, ze kterého je vyrobeno potrubí v distribučním systému. Literatura uvádí, že z testovaných materiálů (tvárná litina, nerezová ocel a polyethylen) se TCA tvořil nejvíce v systému pilotní distribuční sítě z tvárné litiny. Nejméně pak v pilotní distribuční síti z polyethylenu. Důvodem je pravděpodobně drsnost povrchu. V případě hladkého povrchu se biofilm bude tvořit hůře než na drsnějším povrchu. Právě biofilmy mohou být důvodem tvorby TCA v distribuční síti [4]. Dalším významným faktorem může být i stáří vodovodních řadů, kde u starších materiálů je větší množství inkrustů a rzi, které jsou příhodnější pro tvorbu zmiňovaných biofilmů.

PROBLEMATIKA CHLOROVANÝCH LÁTEK V PITNÉ VODĚ NA ÚV ŽELIVKA A PŘI JEJÍ DISTRIBUCI

ÚV Želivka upravuje vodu povrchovou a jako zdroj surové vody využívá vodní nádrž Švihov. Pomocí koagulační filtrace, ozonizace, filtrace přes GAU a hygienického zabezpečení chlornanem sodným vyráběným elektrolyticky in-situ je voda upravována na vodu pitnou. Následně je pitná voda vedena distribuční sítí do hl. m. Prahy a také do řady měst a obcí Středočeského kraje, Kraje Vysočina i některých částí jihočeské a východočeské oblasti České republiky. Od 20. 6. 2023 byla na ÚV Želivka odstavena technologická linka ozonizace a následně od 5. 7. 2023 i filtrace přes GAU. S odstupem cca 14 dnů po odstavení ozonizace (3. 7. 2023) došlo v pražské distribuční síti k rapidnímu nárůstu počtu reklamací na senzorické vlastnosti dodávané pitné vody původem z ÚV Želivka nebo v oblastech, kde byla část distribuované pitné vody z ÚV Želivka. Z důvodu nárůstu reklamací spotřebitelů na senzorické vlastnosti vody, které indikují přítomnost pachotvorných látek, byly obratem vyhodnoceny analýzy trihalomethanů (THM) a chloroformu ve štolovém přivaděči a v distribuční síti. Pro širší přehled byly v srpnu do externích akreditovaných laboratoří zadány analýzy pachové výrazných produktů: GSM, MIB a TCA.



Obr. 1: Časová závislost koncentrací THM a chloroformu v odtoků z ÚV Želivka (A) a z vodojemu Jesenice I (B)

Na obr. 1 je uvedeno grafické znázornění časové závislosti koncentrací THM a chloroformu na odtoku z ÚV Želivka (A) a z vodojemu Jesenice I (B) v období od 9. 1. 2023 do 9. 11. 2023, kdy byl na ÚV Želivka opět zprovozněn technologický stupeň ozonizace s filtrací přes GAU. Období je rozděleno do čtyř časových úseků. První úsek (I.) je uveden z důvodu porovnání hodnot koncentrací THM a chloroformu před odstavením ozonizace a filtrace přes GAU, druhý úsek (II.) reprezentuje období, kdy byla odstavena technologická linka ozonizace s filtrací přes GAU, třetí úsek (III.) znázorňuje změnu koncentrací THM a chloroformu po dobu, kdy bylo během odstávky 2 technologických celků dávkováno práškové aktivní uhlí (PAU, viz níže). Ve čtvrtém úseku (IV.) jsou znázorněny hodnoty po zprovoznění technologických celků, kdy došlo k poklesu koncentrací na obvyklé hodnoty před odstávkou, viz úsek č.1.

Nárůst hodnot THM, resp. chloroformu v prvním úseku 8. – 9.6.2023 byl způsoben plánovanou odstávkou ÚV Želivka a štolového přivaděče z důvodu prací na štole. Zvýšené hodnoty THM a chloroformu na konci prvního úseku souvisely s odstávkou ozonizace, která předcházela plánované odstávce GAU filtrace (20.6.2023). Pro dokreslení vývoje koncentrací THM a chloroformu po opětovném zprovoznění ozonizace s GAU filtrací na ÚV Želivka (9.11.2023) je doplněn úsek IV. Pro doplnění grafického vyjádření je doplněna i tab. 1 s průměrnými koncentracemi THM, chloroformu a TOC v obou profilech za I., II. a III. úsek hodnoceného období (9. 1. 2023 – 9. 11. 2023).

Tab. 1: Průměrné hodnoty koncentrací THM, chloroformu a TOC v jednotlivých profilech v I., II. a III. úseku sledovaného období

Profily	I. úsek			II. úsek			III. úsek		
	THM [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	CHCl ₃ [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	TOC [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	THM [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	CHCl ₃ [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	TOC [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	THM [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	CHCl ₃ [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	TOC [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]
Upravená voda (ÚV Želivka)	$3,1 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,2$	$14,5 \pm 4,4$	$9,9 \pm 2,6$	$3,4 \pm 0,3$	$10,1 \pm 1,5$	$7,1 \pm 1,1$	$3,3 \pm 0,3$
Odtok z VDJ Jesenice I	$12,4 \pm 2,2$	$6,6 \pm 1,7$	$2,9 \pm 0,2$	$23,4 \pm 3,4$	$15,9 \pm 2,5$	$3,3 \pm 0,1$	$17,3 \pm 2,0$	$11,4 \pm 1,4$	$3,0 \pm 0,2$

Tab. 2: Průměrné a maximální hodnoty koncentrací THM a chloroformu v pražské distribuční síti v I., II. a III. úseku sledovaného období

Pražská distribuční síť	I. úsek		II. úsek		III. úsek	
	THM [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	CHCl ₃ [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	THM [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	CHCl ₃ [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	THM [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	CHCl ₃ [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
průměr	$15,3 \pm 2,7$	$8,2 \pm 2,2$	$26,0 \pm 2,7$	$17,7 \pm 2,0$	$21,4 \pm 3,8$	$13,4 \pm 3,7$
maximum	24,7	15,4	36,0	26,0*	30,4	20,7

Pozn: 12.7.2023 VDJ Kopanina

Průměrné koncentrace THM a chloroformu na výstupu z ÚV Želivka v období od 5. 7. 2023 do 21. 8. 2023 (II. úsek) dosahovaly hodnot $14,5 \pm 4,4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a $9,9 \pm 2,6 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Jedná se o významné navýšení hodnot (více jak 5ti násobek) oproti hodnotám, kdy je v provozu celá technologická linka (obr. 1A). Co se týče parametru TOC, v době odstavených technologických celků na ÚV Želivka došlo k cca 13% zvýšení koncentrací na obou sledovaných profilech. V případě ÚV Želivka i takto nepatrné zvýšení hodnot TOC má významné dopady na vznik druhotných produktů chlorace. Přestože limity ve zmíněném profilu nejsou překročeny, zvýšené koncentrace THM a chloroformu nemohou být podceňovány. Lze předpokládat, že v průběhu distribuce pitné vody jejich koncentrace oproti hodnotám na výstupu z úpravny vzroste. Nezanedbatelný je vliv delší doby kontaktu se zbytkovým aktivním chlorem v průběhu distribuce vody štolovým přivaděčem a následně v pražské distribuční síti, včetně předávacích míst následných provozně souvisejících vodovodů. Toto potvrdily také vyšší koncentrace THM a chloroformu ve stejném období na výstupu z vodojemu Jesenice I (obr. 1B), kde nabývaly průměrné hodnoty koncentrace THM a chloroformu $23,4 \pm 3,4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a $15,3 \pm 2,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, jednalo se o téměř 2,5násobek hodnot jakých bylo dosahováno před odstávkou na ÚV Želivka. Při současném výkonu úpravy a průměrném přítoku do VDJ Jesenice I cca $2\,300 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ se doba dotoku prodlužuje až na cca 35 h místo dříve obvyklých 24 h při větších odběrech vody v minulosti. Ihned po zjištění prvotních nálezů (10. 7. 2023) zvýšených hodnot THM a chloroformu na VDJ Jesenice I a v pražské DS byla s provozovatelem ÚV Želivka dohodnuta nápravná opatření s cílem minimalizovat dávky hygienického zabezpečení na výstupu z ÚV Želivka i na přítoku a odtoku z VDJ Jesenice I. Bylo doporučeno, aby hodnoty volného chloru na výstupu z úpravy i na odtoku z VDJ Jesenice nepřekračovaly $0,25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Průměrné koncentrace THM a chloroformu v pražské DS v období od 5. 7. 2023 do 21. 8. 2023 (II. úsek) dosahovaly hodnot $17,7 \pm 2,0$ a $26,0 \pm 2,7 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, v maximu pak $36,0$ a $26,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Stejně jako v případě výstupu z ÚV Želivka došlo k nárůstu hodnot, jednalo se o cca dvojnásobný nárůst koncentrací chloroformu proti období před odstávkou ozonizace s GAU filtrace, viz tabulka 2.

V období 21. 8. – 9. 11. 2023 (III. úsek), kdy bylo dávkováno PAU do technologie, dosahovaly průměrné hodnoty koncentrací THM a chloroformu v upravené vodě $10,1 \pm 1,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a $7,1 \pm 1,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (obr. 1A). Oproti období před započítáním dávkování PAU se koncentrace snížily pouze o jednotky $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Na odtoku z vodojemu Jesenice I se koncentrace THM a chloroformu pohybovaly kolem průměrné hodnoty $17,3 \pm 2,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a $11,4 \pm 1,4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (obr. 1B). Dle literatury jsou senzoricky zjištělné koncentrace chloroformu až od $120 \pm 80 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [6]. Z toho vyplývá, že zjištěné koncentrace v celém období (5. 7. 2023 – 8. 11. 2023) jsou pod prahovou koncentrací pachu a je nutno hledat i další příčiny ovlivnění organoleptických vlastností upravené vody. Po zahájení dávkování PAU (úsek III) sice koncentrace THM i chloroformu v pražské DS klesly o cca 17 %, nicméně bylo stále dosahováno vyšších hodnot, než je obvyklé v porovnání se stavem, kdy byla provozována celá technologická linka na ÚV Želivka. Z výsledků analýz chloroformu a THM v DS je zřejmé, že od cca poloviny září byla voda po aplikaci PAU již prokazatelně distribuována v celé vodovodní síti, což prokázal pokles hodnot zejména v profilech nejvzdálenějších míst distribuční sítě jako je VDJ Uhřetěves, Újezd nad Lesy (Rohožník), anebo Suchdol a Lysolaje. Dávkováním PAU došlo jen k nepatrnému poklesu koncentrací organických látek.

Přítomnost GSM a MIB v upravené vodě z ÚV Želivka byla zaznamenána, ale jejich koncentrace se pohybovaly v nízkých jednotkách či desetínách $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Nutno zmínit, že jejich vyšší koncentrace byly zaznamenány i v surové vodě. Koncentrace TCA byla pod mezí stanovitelnosti ($100 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$) v každém vzorkovacím profilu, ale jeho prahová koncentrace pachu se pohybuje v jednotkách $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$, takže není možné s jistotou říci, zda má vliv na senzorické vlastnosti upravené vody. Z vyhodnocení koncentrací THM, chloroformu, GSM, MIB a TCA vyplynulo, že je nutné zasáhnout vhodným havarijním technologickým opatřením.

Od 21. 8. 2023 bylo zahájeno dávkování PAU v koncentraci $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, které bylo dávkováno před pískovou filtrací, aby po adsorpci nežádoucích organických látek (prekurzory pro produkty chlorace) bylo PAU separováno z upravované vody. Pro vyhodnocení, zda mělo dávkování PAU žádoucí efekt, byly opět sledovány TOC, THM, chloroform, GSM, MIB, TCA a dále navíc TCF.

Tab. 3: Koncentrace TCF ve vzorcích odebraných v jednotlivých profilech – odběr 17. 10. 2023

Látka	Surová voda (Želivka)	Upravená voda (Želivka)	Jesenice I – přítok	Mazanka I	Jesenice I – Libuš I	Újezd nad Lesy	Suchdol I	Kopanina VI
TCF [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	<0,005	0,017	0,024	<0,005	0,019	0,016	<0,005	<0,005

Ve třetím období byl dne 13. 9. 2023 proveden odběr vzorku pro zadání externí analýzy GSM a MIB a následně byl odebrán vzorek 17. 10. 2023 pro zadání externí analýzy chlorfenolů. Koncentrace GSM a MIB v upravené vodě byly pod mezí stanovitelnosti. V surové vodě byla pouze koncentrace GSM mírně nad mezí stanovitelnosti. Koncentrace chlorfenolů nepřekročily mez stanovitelnosti až na jednu výjimku, a tím je TCF. Koncentrace TCF v jednotlivých profilech jsou uvedeny v tab. 3. Jeho koncentrace se pohybovaly v nižších desítkách $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$, ale v průběhu distribuce se koncentrace mírně změnila. V surové vodě byla koncentrace pod mezí stanovitelnosti. Z tab. 3 je zřejmý nárůst TCF již v procesu úpravy vody. Důvodem změny koncentrace TCF v distribuční síti by mohla být jeho metabolická přeměna na TCA, který již působí znatelné pachové obtíže při desetínách až nižších jednotkách $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$, ale nejsme prozatím schopni jej zaznamenat pomocí dostupných analytických metod v tak nízkých koncentracích. V rámci řešení problematiky byly Státním zdravotním ústavem měřeny vzorky předmětné pitné vody i na Technické univerzitě Mnichov, kde byla mez stanovitelnosti TCA na velmi nízké úrovni (200 pg/l), ale jeho kvantitativní přítomnost nebyla prokázána. Přesto zásadní podíl této látky byl velmi pravděpodobný, protože byla opakovaně zjištěna metodou plynové chromatografie s olfaktometrickou detekcí společně i v menší míře s dalšími látkami (4-bromo-2,6-dichloranisol, GSM), které mají podobný / zatuchlý charakter pachu. Lze uvažovat o synergickém působení těchto látek [9].

Po zahájení dávkování PAU a distribuci pitné vody bylo zaznamenáno snížení počtu reklamací na kvalitu dodávané pitné vody (senzorické vlastnosti vody) oproti předchozímu období, kdy PAU dávkováno ještě nebylo.

ZÁVĚR

V rámci plánované odstávky technologických celků ozonizace a sorpce na GAU na ÚV Želivka došlo ke změně senzorických vlastností dodávané pitné vody v pražské distribuční síti. Nicméně nadále pitná voda splňovala parametrů dané vyhl. č. 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů. Na základě intenzivního monitoringu upravené a distribuované vody a rostoucího počtu reklamací na změnu kvality pitné vody byla významně snížena dávka dezinfekčního činidla pro hygienické zabezpečení pitné vody. Zároveň bylo jako nápravné opatření zahájeno dávkování práškového aktivního uhlí. Vlivem provedených opatření došlo ke snížení koncentrací THM a chloroformů na výstupu z úpravy vody a následně i v distribuční síti. Důvodem vnímání změny senzorických vlastností pravděpodobně nebyla jen vyšší koncentrace zmiňovaných látek, ale i přítomnost sloučenin jakou jsou GSM, MIB, TCF a TCA, které byly detekovány ve stopovém množství externími laboratořemi. TCF byl zaznamenán v distribuční síti i po nadávkování PAU. Jeho přítomnost mohla podporovat tvorbu TCA, který byl sice pod mezí stanovitelnosti, ale pachové změny způsobuje už od desetin až jednotek $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Nutno zmínit, že v současné době není v ČR analytická akreditovaná laboratoř, která by TCA v takto nízkých koncentracích (v podstatě řádu $\text{pg}\cdot\text{l}^{-1}$) byla schopna stanovit. Příčinami změny senzorických vlastností se i nadále intenzivně zabýváme a jsme připraveni sdílet nová zjištění v této problematice. V dalším kroku bychom se rádi zaměřili na necílovou screeningovou analýzu, kterou již nejsme schopni postihnout stav, který nastal v létě 2023, ale rádi bychom tyto údaje měli pro pražské zdroje k dispozici pro případné řešení dalších problematických stavů, které mohou nepředvídatelně nastat a také měli k dispozici další data pro analýzu rizik systému zásobování pitnou vodou.

LITERATURA

- [1] Islam, M. S.; et al. Removal efficiencies of microplastics of the three largest drinking water treatment plants in Bangladesh. *Sci. Total Environ.* [Online] 2023, 895, Article 165155.
- [2] Arman, N.Z.; et al. Review on Emerging Pollutants in the Water Environment: Existences, Health Effects and Treatment Processes. *Water* 2021, 13, 3258.
- [3] Pitter, P.; *Hydrochemie* 3.rd ed. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. ISBN 80-7080-340-1
- [4] Zhang, K.; et al. Pilot investigation on formation of 2,4,6-trichloroanisole via microbial O-methylation of 2,4,6-trichlorophenol in drinking water distribution system: An insight into microbial mechanism. *Water Res.* [Online] 2018, 131, 11-21.
- [5] He, H.; et al. Effects of dissolved organic matter removal and molecular transformation in different water treatment processes on formation of disinfection byproducts. *Water Res.* [Online] 2023, 245, Article 120626.
- [6] Chen, T.; et al. Advances in the analysis of odorous substances derived from drinking water disinfection. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [Online] 2023, 167, Article 117224.
- [7] Ge, F.; et al. Distribution of chlorination products of phenols under various pHs in water disinfection. *Desalination* [Online] 2008, 225, 156-166.
- [8] Ge, F.; et al. Effects of pH on the chlorination process of phenols in drinking water. *Journal of Hazardous Materials* [Online] 2006, 133, 99-105.
- [9] P. Sýkora, L. Vavrušková, F. Kožíšek, P. Pummann, J. Mrkva, E Riederová, Význam organoleptických vlastností vody – provozní zkušenosti se změnou technologie ÚV, *Pitná voda 2024; Sborník přednášek*, 14-21.

NOVÉ NORMY PRO ANALÝZU VODY

Lenka Fremrová

Sweco a.s., Tábořská 31, 140 16 Praha
e-mail: lenka.fremrova@sweco.cz

V REFERÁTU JE UVEDEN PŘEHLED NOVĚ VYDANÝCH I PŘIPRAVOVANÝCH NOREM PRO ANALÝZU VODY.

Do soustavy českých technických norem jsou zaváděny překladem normy, které připravila technická komise CEN/TC 230 „Rozbor vod“ Evropského výboru pro normalizaci (CEN) a technická komise ISO/TC 147 „Kvalita vod“ Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO). Stručný obsah příslušných norem ČSN je uveden dále.

revize ČSN EN ISO 17294-2 (75 7388) Kvalita vod – Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) – Část 2: Stanovení vybraných prvků včetně izotopů uranu

Tato norma specifikuje metodu stanovení následujících prvků: antimon, arsen, baryum, beryllium, bismut, bor, cer, cesium, cín, draslík, dysprosium, erbium, fosfor, gadolinium, gallium, germanium, hafnium, hliník, holmium, hořčík, chrom, indium, iridium, kadmium, kobalt, lanthan, lithium, lutecium, mangan, měď, molybden, neodým, nikl, olovo, palladium, platina, praseodym, rhenium, rhodium, rtuť, rubidium, ruthenium, samarium, selen, skandium, sodík, stroncium, stříbro, terbium, tellur, thallium, thorium, thulium, titan, uran a jeho izotopy, vanad, vápník, wolfram, ytterbium, yttrium, zinek, zirkon, zlato a železo ve vodě (například v pitné, povrchové, podzemní a odpadní vodě a ve výluzích).

Tyto prvky lze také stanovit s přihlédnutím ke specifickým a dodatečně se vyskytujícím rušivým vlivům ve vodě a v sedimentech po rozkladu.

Pracovní rozsah závisí na matici a na výskytu rušivých vlivů. V pitné vodě a v poměrně málo znečištěných vodách je mez stanovitelnosti (L_{00}) u většiny prvků od 0,002 µg/l do 1,0 µg/l. Pracovní rozsah obvykle pokrývá koncentrace od několika ng/l do mg/l, v závislosti na prvku a na předem určených požadavcích.

Meze stanovitelnosti jsou u většiny prvků ovlivněny znečištěním roztoku pro slepé stanovení a závisejí převážně na stávajícím zařízení používaném v laboratoři k čištění vzduchu, na čistotě chemikálií a na čistotě laboratorního skla. Dolní mez stanovitelnosti je vyšší v případech výskytu rušivých vlivů nebo paměťových efektů.

Podle této normy je možno stanovit také jiné prvky než prvky uvedené v předmětu normy za předpokladu, že uživatel tohoto dokumentu je schopen tuto metodu náležitě validovat (např. rušivé vlivy, citlivost, opakovatelnost, výťažnost).

Revize normy bude vydána v srpnu 2024. Hlavní změny proti předchozímu vydání normy jsou:

- bylo objasněno přidání modifikátoru;
- do předmětu normy byl přidán titan.

ČSN ISO 23695 (75 7395)

Kvalita vod - Stanovení amoniakálního dusíku ve vodě s použitím zkumavek

Tato norma specifikuje metodu stanovení amoniakálního dusíku ($\text{NH}_4\text{-N}$) v pitné vodě, v podzemní vodě, v povrchových vodách, v odpadních vodách, v koupacích vodách a v minerálních vodách s použitím metody ve zkumavkách. Výsledky se mohou vyjadřovat jako NH_4 nebo $\text{NH}_4\text{-N}$ nebo NH_3 nebo $\text{NH}_3\text{-N}$.

Tato metoda se používá pro koncentrační rozsahy ($\text{NH}_4\text{-N}$) od 0,01 mg/l do 1 800 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$. Měřicí rozsahy se mohou lišit v závislosti na druhu metody ve zkumavkách od různých výrobců. I když jsou hmotnostní koncentrace pouze mírně vyšší než horní mez rozsahu použití uvedená v návodu výrobce pro použitou metodu ve zkumavkách, nemohou se uvádět jako přesné výsledky. Je na uživateli, aby vybral zkoušku ve zkumavkách s vhodným rozsahem použití nebo aby předběžným ředěním upravil vzorky s hmotnostními koncentracemi překračujícími měřicí rozsah zkoušky.

Všechny metody od výrobců jsou založeny na Berthelotově reakci a jejích modifikacích, při kterých vzniká modře zbarvený indofenol. Směsi chemikálií od různých výrobců metod ve zkumavkách se mohou mírně lišit. Tato metoda se používá pro nekonzervované vzorky s použitím zkumavek pro stanovení v pitné vodě,

v podzemní vodě, v povrchových vodách, v odpadních vodách a pro konzervované vzorky. Tato metoda je použitelná pro vzorky s nerozpuštěnými látkami, jestliže jsou tyto látky odstranitelné filtrací.

Norma byla vydána v dubnu 2024.

ČSN ISO 23696-1 (75 7396)

Kvalita vod - Stanovení dusičnanů ve vodě s použitím zkumavek - Část 1: Barevná reakce s dimethylfenolem

Tato norma specifikuje metodu stanovení dusičnanů jako $\text{NO}_3\text{-N}$ ve vodách různého původu, například v přírodních vodách (v podzemní vodě, povrchových vodách a koupacích vodách), v pitné vodě a v odpadních vodách, v koncentračním rozsahu od 0,10 mg/l do 225 mg/l vyjádřeno jako $\text{NO}_3\text{-N}$, s použitím metody ve zkumavkách. Mohou být potřebné odlišné měřicí rozsahy metod ve zkumavkách. Měřicí rozsahy se mohou lišit v závislosti na druhu metody ve zkumavkách od různých výrobců.

Je na uživateli, aby vybral zkoušku ve zkumavkách s vhodným rozsahem použití nebo aby předběžným ředěním upravil vzorky s hmotnostními koncentracemi překračujícími měřicí rozsah zkoušky. Metody ve zkumavkách od výrobců jsou založeny na barevné reakci s dimethylfenolem, která probíhá při typickém postupu pro použitou zkumavku.

Norma byla vydána v dubnu 2024.

ČSN ISO 23696-2 (75 7396)

Kvalita vod - Stanovení dusičnanů ve vodě s použitím zkumavek - Část 2: Barevná reakce s kyselinou chromotropovou

Tato norma specifikuje metodu stanovení dusičnanů jako $\text{NO}_3\text{-N}$ ve vodách různého původu, například v přírodních vodách (v podzemní vodě, povrchových vodách a koupacích vodách), v pitné vodě a v odpadních vodách, v koncentračním rozsahu od 0,20 mg/l do 30 mg/l vyjádřeno jako $\text{NO}_3\text{-N}$, s použitím metody ve zkumavkách. Mohou být potřebné odlišné měřicí rozsahy metod ve zkumavkách. Měřicí rozsahy se mohou lišit v závislosti na druhu metody ve zkumavkách od různých výrobců.

Je na uživateli, aby vybral zkoušku ve zkumavkách s vhodným rozsahem použití nebo aby předběžným ředěním upravil vzorky s hmotnostními koncentracemi překračujícími měřicí rozsah zkoušky. Metody ve zkumavkách od výrobců jsou založeny na barevné reakci s kyselinou chromotropovou, která probíhá při postupu typickém pro použitou zkumavku.

Norma byla vydána v dubnu 2024.

ČSN ISO 23697-1 (75 7397)

Kvalita vod – Stanovení celkového vázaného dusíku (ST-TN_b) ve vodě s použitím zkumavek – Část 1: Barevná reakce s dimethylfenolem

Tato norma specifikuje metodu stanovení celkového vázaného dusíku (ST-TN_b) ve vodách různého původu: v podzemní vodě, v povrchových vodách a v odpadních vodách, v koncentračním rozsahu od 0,5 mg/l do 220 mg/l, vyjádřeno jako ST-TN_b, s použitím metody ve zkumavkách. Mohou být potřebné odlišné měřicí rozsahy metod ve zkumavkách. Měřicí rozsahy se mohou lišit v závislosti na druhu metody ve zkumavkách od různých výrobců. Je na uživateli, aby vybral zkoušku ve zkumavkách s vhodným rozsahem použití nebo aby předběžným ředěním upravil vzorky s hmotnostními koncentracemi překračujícími měřicí rozsah zkoušky. Všechny metody ve zkumavkách jsou založeny na oxidaci peroxodisíranem draselným v alkalickém roztoku za ohřevu v ohřívacím bloku. Používají se různé teploty rozkladu, 100 °C nebo 120 °C nebo 170 °C, a různé doby rozkladu. Používají se barevné reakce s dimethylfenolem, v závislosti na typickém postupu pro použitou zkumavku.

Norma byla vydána v červnu 2024.

ČSN ISO 23697-2 (75 7397)**Kvalita vod – Stanovení celkového vázaného dusíku (ST-TNb) ve vodě s použitím zkumavek – Část 2: Barevná reakce s kyselinou chromotropovou**

Tato norma specifikuje metodu stanovení celkového vázaného dusíku (ST-TNb) ve vodách různého původu: v podzemní vodě, v povrchových vodách a v odpadních vodách, v koncentračním rozsahu obvykle od 0,5 mg/l do 150 mg/l ST-TNb, s použitím metody ve zkumavkách. Mohou být potřebné odlišné měřicí rozsahy metod ve zkumavkách. Měřicí rozsahy se mohou lišit v závislosti na druhu metody ve zkumavkách od různých výrobců. Je na uživateli, aby vybral zkoušku ve zkumavkách s vhodným rozsahem použití nebo aby předběžným ředěním upravil vzorky s hmotnostními koncentracemi překračujícími měřicí rozsah zkoušky. Všechny metody ve zkumavkách jsou založeny na oxidaci peroxodisíranem draselným v alkalickém roztoku za ohřevu v ohřívacím bloku při 100 °C a používají se různé doby rozkladu. Používá se barevná reakce s kyselinou chromotropovou, v závislosti na typickém postupu pro použitou zkumavku.

Norma byla vydána v červnu 2024.

Připravované normy:

revize ČSN EN ISO 5667-3 (75 7051) Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 3: Konzervace vzorků vod a manipulace s nimi;

ČSN P ISO/TS 5667-25 (75 7051) Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 25: Směrnice pro validaci doby uchovávání vzorků vody;

revize ČSN EN ISO 17294-1 (75 7388) Kvalita vod – Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) – Část 1: Obecné požadavky.

Členové technické komise TNK 104 *Kvalita vod* zpracovali tyto národní normy:

ČSN 75 7300 Kvalita vod - Chemický a fyzikální rozbor – Obecná ustanovení a pokyny

Tato norma určuje obecné zásady a požadavky pro stanovení hodnot chemických a fyzikálních ukazatelů kvality vod. Uvádí kritéria pro výběr metody a pro posouzení její vhodnosti pro daný účel. Pozornost je věnována i některým zásadám chemického názvosloví, výpočtu a vyjadřování výsledků a prokazování a řízení kvality.

Revize normy byla vydána v lednu 2024. Hlavní změny proti předchozímu vydání normy jsou:

- uvedení normy do souladu s platnými normami;
- doplnění nově používaných zkratk do tabulky A.2 Vybrané zkratky používané při chemickém a fyzikálním rozboru vod;
- celková úprava a zpřesnění textu normy.

ČSN 75 7346 Kvalita vod – Stanovení rozpuštěných látek

Tato norma specifikuje metodu pro gravimetrické stanovení rozpuštěných látek sušených a rozpuštěných látek žíhaných v různých druzích vod. Je-li obtížné získat větší objem vzorku vody filtrací (např. v důsledku nadměrného zanášení filtru některými druhy nerozpuštěných látek), smí být koncentrace rozpuštěných látek stanovena z difference stanovení veškerých a nerozpuštěných látek. Tento způsob přichází v úvahu při analýze některých odpadních vod.

Revize normy byla vydána v lednu 2024. Hlavní změny proti předchozímu vydání normy jsou:

- aktualizace odkazů na citované normy;
- aktualizace výsledků mezilaboratorního porovnávání zkoušek v příloze A;
- celková úprava a zpřesnění textu normy.

ČSN 75 7350 Kvalita vod – Stanovení ztráty žíháním nerozpuštěných látek

Tato norma specifikuje gravimetrickou metodu stanovení ztráty žíháním nerozpuštěných látek, stanovených podle ČSN EN 872 Jakost vod – Stanovení nerozpuštěných látek – Metoda filtrace filtrem ze skleněných vláken, v povrchových a odpadních vodách při 550 °C. Za podmínek stanovení se anorganické látky nebo produkty jejich rozkladu (např. H₂O, CO₂, SO₂, O₂) uvolňují nebo jsou absorbovány a některé anorganické látky těkají. Pracovní rozsah je určen zkušebním objemem vzorku. Pro zkušební objem 1 000 ml je dolní mez pracovního rozsahu 2 mg/l.

Revize normy byla vydána v lednu 2024. Hlavní změny proti předchozímu vydání normy jsou:

- aktualizace odkazů na citované normy;
- aktualizace výsledků mezilaboratorního porovnávání zkoušek v příloze A;
- celková úprava a zpřesnění textu normy.

revize ČSN 75 7623 Kvalita vod – Stanovení radia 226 emanometricky bez koncentrování

Tato norma platí pro stanovení objemové aktivity radia 226 (²²⁶Ra) ve vodách scintilačně emanometrickou metodou bez koncentrování ²²⁶Ra srážením. Metoda je určena ke stanovení objemové aktivity ²²⁶Ra ve vzorcích s velmi nízkou koncentrací nerozpuštěných látek, např. ve vzorcích podzemních a pitných vod. Tuto normu je potřeba používat ve spojení s ČSN 75 7600 Kvalita vod – Stanovení radionuklidů – Obecná ustanovení.

Revize normy byla vydána v lednu 2024. Hlavní změny proti předchozímu vydání normy jsou:

- aktualizace odkazů na citované normy;
- vypuštění informativní přílohy A Hodnoty korekčních faktorů;
- aktualizace statistických charakteristik.

VEDLEJŠÍ PRODUKTY DEZINFEKCE BAZÉNOVÝCH VOD – JEJICH ANALYTIKA A VÝZNAM

Svatopluk Krýsl

*Hygienická laboratoř, Labtech s.r.o., Pod Nemocnicí 683, 339 01 Klatovy
e-mail: svatopluk.krysl@labtech.eu*

ÚVOD

V době energetické krize, kterou prochází naše společnost je legitimním požadavkem ekonomizace zdrojů nejen energie ale i vody, zvláště vody pitné. U bazénové technologie, která pracuje na klasickém principu pískové filtrace s chlorovou dezinfekcí, je požadovanou nutností doplňovat tzv. prací vodu z filtrů vodou ředící, tj. vodou co nejlepší kvality, nejlépe vodou pitnou. Doplňování ředící vodou má ještě jeden důležitý aspekt, totiž zamezení akumulace nečistot v bazénu, které vznikají při provozu bazénu a jejichž zdrojem jsou jednak vedlejší produkty dezinfekce, ale i látky vnášené plavci – vedle mikroorganismů, močoviny a dalších vylučovaných látek, jde i o produkty osobní hygieny. Oprávněnou snahou je proto recyklovat prací vodu využitím filtrace a oxidace a vracet ji zpátky jako vodu ředící. Z tohoto důvodu jsou zaváděny do technologie oxidační procesy, jakým je například ozonizace, popřípadě ozonizace kombinovaná s UV zářením doplňované sorpcí na aktivní uhlí a reverzní osmózou nebo ultrafiltrací. Tyto inovativní technologie byly již i začleněny do norem (viz například DIN 19643) a pro jejich použití v české republice bylo vydáno Metodické usměrnění pro postup krajských hygienických stanic k využití technologií na recyklaci pracích vod z filtrů v umělých koupalištích. Tímto aktem se dal rámec pro využití těchto technologií na základě monitorování vybraných provozů a pro následné posouzení zdravotních rizik.

Ještě před vydáním tohoto metodického pokynu byla oslovena naše laboratoř jednou z firem, která se zabývá ozonizačními technologiemi o pomoc při sledování účinnosti jejich využívané technologie a současně i o vyhodnocení zdravotních rizik vedlejších produktů dezinfekce, které jsou touto technologií odstraňovány. Pro možnost posouzení zdravotních rizik na základě konkrétních výsledků chemických analýz byla využita recyklační linka Rewat postavená v Městském plaveckém areálu v Berouně. Podklady pro toto hodnocení byly výsledky stanovení řady vybraných látek – vedlejších produktů dezinfekce na vstupu do recyklační technologie, kde jsou akumulovány prací vody a na jejím výstupu, kdy vyčištěná prací voda je akumulována ve výstupní nádrži pro další své využití jako voda ředící. Součástí této technologie jsou kromě kaskády filtrů kombinovaných velmi účinnou ozonizační technologií i filtry s aktivním uhlím a reverzní osmózou. Celý proces je automatizován a monitorován, takže dokáže reagovat na aktuální situaci v systému úpravy.

ZNEČIŠŤUJÍCÍ LÁTKY V BAZÉNOVÝCH VODÁCH

Pro posouzení nebezpečnosti látek, které by mohly poškozovat lidské zdraví – v tomto případě koupajících se osob, ale i obsluhy, je nutné popsat jak látky, které vznikají nebo jsou vnášeny do bazénu, tak i látky, které jsou produkovány použitými technologiemi čištění vody. Zdrojem vnesených látek je koupající se osoba, která kromě mikroorganismů vnáší do bazénu i chemické látky. Jednou z hlavních chemických sloučenin je močovina. Do bazénu se dostává nejen močí (nechtěnou inkontinencí), ale i potem. Bakteriologické znečištění, které bylo v minulosti příčinou nebezpečných infekcí, vedlo k zavedení dezinfekce bazénové vody chlorem. Již při prvních výzkumech provedených začátkem 80. let minulého století bylo zřejmé, že chlor reaguje s organickými sloučeninami přítomnými v bazénové vodě a vytváří tzv. vedlejší produkty dezinfekce (VPD). U nich bylo zjištěno, že jsou zodpovědné nejen za určitou nepohodu při koupání, za iritaci kůže, ale mohou se stát i příčinou vzniku alergického astmatu. Dalším možným zdrojem vedlejších produktů dezinfekce jsou prostředky osobní péče, které se dostávají do bazénové vody z těl plavců.

Pokud je součástí bazénové technologie i oxidace ozónem nebo současně i UV zářením, je vznik dalších, sekundárních produktů dezinfekce ještě rozmanitější, přesto jejich správně technologicky zvládnuté využití může vést i k jejich podstatnému snížení. To jsme zjistili při sledování produktů dezinfekce v rámci naší spolupráce s firmou REWAT Energy, s.r.o., kdy ke snížení koncentrace VPD došlo v průměru o 70 %.

Podle publikovaných údajů bylo v plaveckých bazénech identifikováno více než 100 různých sloučenin, jejichž společnou složkou byl chlor, popřípadě dusík nebo uhlík^{1,2}.

Halogenované sloučeniny, které jsou v bazénech nalézány, představují kumulativně přibližně 50 – 92 % tzv. adsorbovatelných organických halogenů (AOX)³. Tohoto parametru se se začalo i využívat jako měřítka pro sumu většiny VPD obsahujících halogen, které se nacházejí v bazénové vodě. Tento údaj zahrnuje trihalogenmethany (tvorí asi 5-10 %), halogenoctové kyseliny (25-30 %) a halogenacetaldehydy (15 – 20 %). Podrobnější členění je v následující tabulce I.

Hlavními zástupci VPD, které se vyskytují v bazénové vodě, jsou trihalogenmethany (THM), chloralhydrát (CH), dichloroacetonitril (DCAN) a halogenoctové kyseliny⁷ (HAA). Dusíkové VPD vznikají reakcí chloru

s organickými látkami obsahujícími dusík, které se do vody v bazénu, jak bylo nahoře uvedeno, dostávají především z koupajících se osob. Jejich hlavním zástupcem je močovina^{7,8,9,10}. Některé dusíkaté VPD (například halogenacetonitrily), i když jsou ze zdravotního hlediska považovány za nebezpečnější než uhlíkové, nejsou běžně stanovovány, kromě trichloroaminu (NCl_3), těkavého VPD vznikajícího chlorací močoviny a amoniaku.

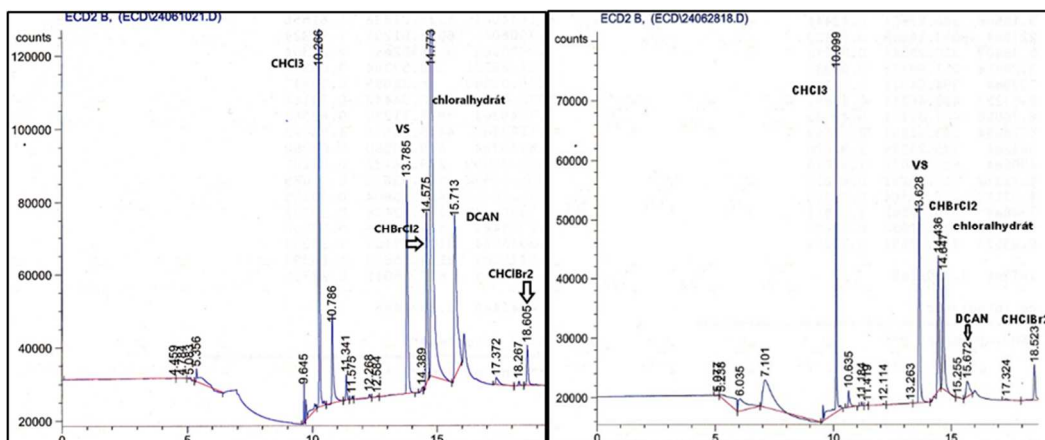
Tab. I. Rozdělení vedlejších produktů dezinfekce v závislosti na přítomném heteroatomu

Dezinfekční prostředek	Vedlejší produkty dezinfekce			odkaz
	vázané na uhlík	vázané na dusík	ostatní	
chlor	trihalogenmethany halogenoctové kyseliny halogenketony halogenaldehydy halogenbenzochinony halogenfenoly	haloacetonitrily chlorkypikrin chlorkyan chloraminy	chlorečnany (chloridy)	2, 4, 5, 6, 7, 8, 9

Trichloroamin způsobuje nepříznivé zdravotní účinky, jako je podráždění kůže, očí a dýchacích cest a předpokládá se, že podporuje rozvoj astmatu. Některé studie popsaly vyšší prevalenci astmatu i mezi trénujícími plavci. Rovněž byla prokázána závislost mezi pravidelnou návštěvou chlorovaných bazénů a zvýšeným rizikem astmatu u dětí. Nicméně některé studie tvrdí, že plavání je pro děti i adolescenty prospěšné, i když trpí astmatem¹¹. To bylo potvrzeno i v řadě dalších studií. Jedna z posledních studií věnovaných této problematice byla provedena ve Švédsku a její výsledky¹² podpořily souvislost mezi četností návštěv bazénu a astmatem, ale jen u senzibilizovaných dětí. Několik nedávných studií odhalilo přítomnost dalších sloučenin, které by mohly mít vliv na zdraví, a to i v případě, že by se jednalo o velmi nízké koncentrace už na úrovni jednotek ng/l. Mezi ně patří především některé dusíkaté VPD, vzhledem jejich vyšší genotoxicitě, cytotoxicitě a karcinogenitě¹³. Mezi ně se řadí především halogenitromethany, jejichž zástupcem je toxický trichlornitromethan (chlorkypikrin) a nitrosoaminy.

ANALYTICKÁ METODA PRO STANOVENÍ VEDLEJŠÍCH PRODUKTŮ DEZINFEKCE A NALEZENÉ VÝSLEDKY

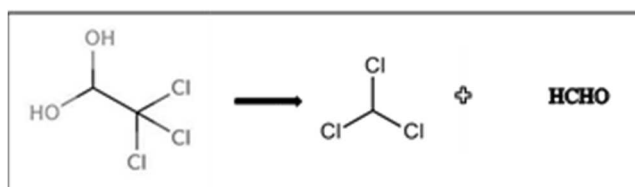
Nejčastěji používanou metodou stanovení VPD je plynová chromatografie v kombinaci s ECD detekcí. Výhodou je poměrně vysoká citlivost na organochlorované látky a samozřejmě i cena. Nevýhodou je jistě omezená možnost identifikace látek, které se v bazénové vodě vyskytují. Proto je optimální využít pro identifikaci přítomných látek hmotnostní detekci. V našem případě pro analýzy bazénových vod dočištěných ozónem byla využita metoda EPA 551.1¹⁴, která umožňuje stanovit relativně široký výběr organohalogenových analytů, které jsou v bazénové vodě přítomny, aniž by některé z nich diskriminovala. Principem, jak i napovídá název normy, je extrakce okyseleného vzorku terc-butylmethyletherem a po vysolení roztoku je extrakt analyzován plynovou chromatografií s ECD detekcí (separace probíhá na nepolární koloně při relativně nízkých teplotách pro optimální rozdělení těkavých analytů – viz obr. 1,2). Metoda byla úspěšně validována a v rámci validace byly její výsledky porovnány s nezávislou metodou GC-MS/MS, která umožnila i confirmaci některých dalších analytů.



Obr. 1,2 Typické chromatogramy analýz bazénové (vlevo) a pitné vody (vpravo); (VS - vnitřní standard)

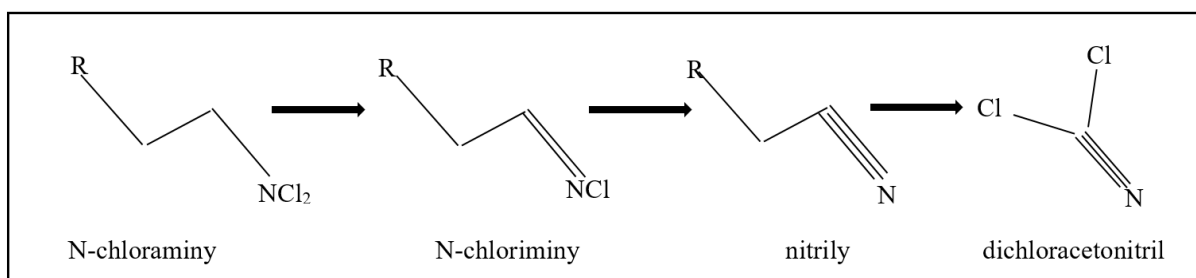
Vzhledem k tomu, že bylo v rámci naší studie nutné analyzovat vnitřní ovzduší v prostředí v bazénu, byla tato metoda využita po určité modifikaci i pro analýzu látek zachycených na aktivním uhlí exponovaném v ovzduší bazénu. Další metodou, využitou pro méně těkavé chloroctové kyseliny, byla kapalinová chromatografie (LC/MS/MS), kterou byla původně v naší laboratoři validovaná pro analýzu pitných vod.

Jak je patrné z přiložených obrázků – chromatogramů bazénové a pitné vody, je jednou z hlavních složek vždy přítomných v těchto vodách **chloralhydrát** (2,2,2-trichlorethan-1,1-diol). Je to organická sloučenina jinak používaná jako léčivo (sedativum a hypnotikum). Jeho koncentrace v bazénové vodě se pohybuje podle našich i literárních výsledků většinou v desítkách mikrogramů na litr. Je nalézán i v pitných vodách, většinou v jednotkách maximálně desítkách mikrogramů na litr. Ve vodách podléhá hydrolyze za vzniku chloroformu a formaldehydu. Jde však o sloučeninu relativně stálou. Rychlost hydrolyzy je uváděna 6 – 8 dnů při snížení koncentrace pouze o 30%. Rychlostní konstanta je zde závislá především na vstupní koncentraci, teplotě a pH.



Obr. 3 Reakční schéma hydrolyzy chloraldehydu na chloroform a formaldehyd

Látka často nalézanou v bazénových vodách, ale i v pitných vodách dezinfikovaných chlorem, je **dichloroacetonitril (DCAN)**, který patří mezi haloacetonitrily. Jeho přítomnost je silně závislá na koncentraci dusíkatých látek (močoviny, amoniaku, kreatinu, aminokyselin), především pak chloraminů, které se hydrolyzují na DCAN. Tato látka jednoznačně koncentračně převažuje ze všech haloacetonitrilů a její přítomnost ve vodě je přednostně vázána na chloraminaci než na chloraci (viz obr. 4).



Obr. 4 Reakční schéma vzniku dichloroacetonitrilu

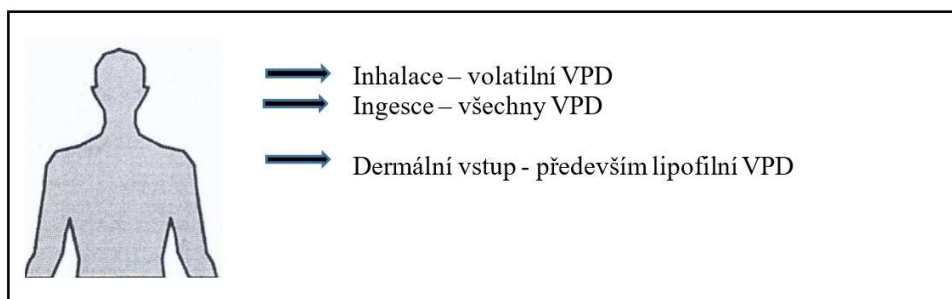
Podle výsledků provedených analýz se koncentrace DCAN v bazénových vodách pohybují v jednotkách, maximálně v desítkách $\mu\text{g/l}$. I když má tato sloučenina i lipofilní charakter, je dobře rozpustné ve vodě a předpokládá se u ní i částečná těkavost do ovzduší, jak jsme si i potvrdili analýzou ovzduší těsně nad hladinou vody v bazénu (nalezené koncentrace byly těsně nad mezí detekce). Jde o látku, která podle WHO vykazuje mutagenitu v bakteriálních testech¹⁵. Vzhledem k tomu, že je nalézána i v chlorované pitné vodě, stanovila EPA¹⁵ její předběžnou limitní hodnotu 20 $\mu\text{g/l}$.

Další látky zařazené do skupiny vedlejších produktů dezinfekce jsou **halogenoctové kyseliny**, které se podle výsledků analýz kapalinovou chromatografií (LC/MS/MS) pohybují v desítkách mikrogramů na litr. Jejich přítomnost je z hlediska VPD dominantní, protože tvoří až 30 % organicky vázaných halogenů z hlediska zjištěných koncentrací AOX. Jejich koncentrace bývá dokonce často vyšší než trihalogenmethanů. To lze vysvětlit především těkavostí trihalogenmethanů, které relativně snadno těkají do ovzduší. Vzhledem k jejich poměrně větší stabilitě, dochází u halogenoctových kyselin ke kumulaci v bazénové vodě.

Vedle uvedených látek se v bazénových vodách vyskytují rovněž **trihalogenmethany**, i když v koncentracích relativně nízkých (chloroform na úrovni jednotek, maximálně desítek $\mu\text{g/l}$, bromdichlormethan spíše jen v jednotkách $\mu\text{g/l}$). Jejich podíl z hlediska adsorbovatelných organických halogenů (AOX) je 5 – 10 %.

VLIV NA ZDRAVÍ PLAVCŮ

Vedlejší produkty dezinfekce ohrožují návštěvníka nebo i pracovníka bazénu nejen při neúmyslném požití bazénové vody, ale i dermální cestou při plavání, ale i nadýcháním – viz obr. 4. Vzhledem k tomu, že jsme v daném bazénu mohli zjistit koncentrace sledovaných látek nejen v bazénové vodě, ale i v ovzduší, bylo pro nás jistě zajímavé všechny tři cesty vstupu do organismu u jmenovaných látek navzájem porovnat.



Obr. 5 Vstup vedlejších produktů dezinfekce do člověka - plavce

Hodnocení expozice bylo provedeno podle expozičního scénáře vycházejícího z publikace vydané Státním zdravotním ústavem²⁰. Pro objem náhodně požitý vody při koupání vycházíme z údajů, které byly publikovány v USA¹⁶. Jednotlivé objemy příjmu vody za hodinu koupání, jsou uvedeny v následující tabulce II. společně s dalšími vstupními údaji. Pro dermální vstup je nutné uvažovat plochu kůže, která je ve styku s bazénovou vodou, pro nadýchání vycházet z průměrné frekvence dýchání. Všechny tyto vstupní údaje lze nalézt v příručce expozičních faktorů, které publikovala EPA¹⁷.

Tab. II. Vstupní údaje pro jednotlivé populační skupiny

	tělesná hmotnost (kg)	ingesce (ml/h)	plocha kůže (m ²)	průměrná frekvence dýchání (m ³ /d)
kojenci do 3 měsíců	4,55	38	0,33	3,63
kojenci 3-12 měsíců	8,175	38	0,415	5,85
děti 1-3 roky	12,2	38	0,57	9,265
děti 3-11 let (chlapci!)	24,7	38	0,92	12,32
adolescenti 11-16 let	51,51	44	1,59	16,98
adolescenti 16 - 21	63,5	33	1,84	18,29
dospělí - muži	80,86	28	2,07	17,3
dospělí – ženy	65,7	21	1,85	13,3

Vstupní údaje pro dermální příjem vycházejí z údajů o permeabilitě kůže dané koeficientem permeability (cm/h) a plochy kůže. Výpočet pak umožňuje pro koncentraci dané látky v bazénu zjistit její vstup do těla plavce během jeho pobytu ve vodě. Vstupní hodnoty tohoto koeficientu byly převzaty z literárních údajů a jsou uvedeny v tab. III.

Tab. III. Hodnoty koeficientu permeability kůže

Látka	K _p (cm/h)
chloroform	0,16 ¹⁸
bromdichloromethan	0,18 ¹⁸
kyselina dichlorooctová	0,0019 ¹⁸
kyselina trichlorooctová	0,0019 ¹⁸
dichloroacetonitril	0,146 ¹⁹
chloralhydrát	0,0039 ¹⁹

Pro expoziční scénář jsme zvolili jednu skupinu plavců, jak je uvedeno v následující tab. IV., kde jsou uvedeny i průměrné koncentrace, které byly nalezeny ve vodě i v ovzduší bazénu.

Tab. IV. Expozice pro sportovní plavání adolescentů včetně průměrných koncentrací v bazénové vodě a v ovzduší

h/den	dny/rok*	Chloroform		DCAN		chloralhydrát	chloroctové kyseliny		
2	40	22 µg/l	23 µg/m ³	9 µg/l	2,2 µg/l	43 µg/l	**	60 µg/l	**

* 1x týdně v době školní docházky

** v ovzduší neměřeny

Výpočet průměrného denní dávky (ADD) u běžně nalézaných látek v bazénové vodě a v ovzduší bazénu jsme provedli podle následujících postupů:

$$ADD_{\text{ingesce}} (\mu\text{g/kg/den}) = C_w [\mu\text{g/l}] \times IR [l/h] \times ET [h/d] \times CF [d/rok] / B_w [kg] \times 365$$

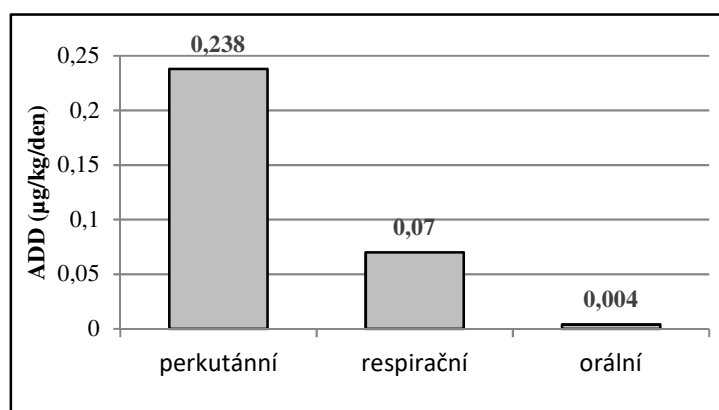
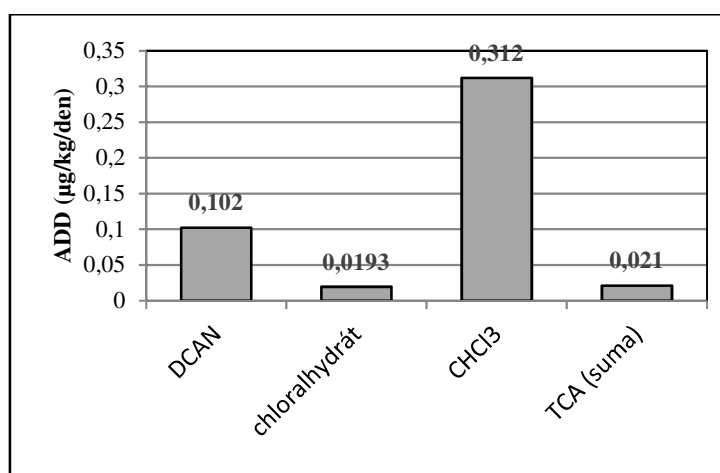
$$ADD_{\text{derm}} (\mu\text{g/kg/den}) = C_w [\mu\text{g/l}] \times S [\text{dm}^2] \times K_p [\text{dm/h}] \times ET [h/d] \times CF [d/rok] / B_w [kg] \times 365$$

$$ADD_{\text{resp}} (\mu\text{g/kg/den}) = C_w [\mu\text{g/m}^3] \times F [\text{m}^3/h] \times ET [h/d] \times CF [d/rok] / B_w [kg] \times 365$$

(C_w –koncentrace látky ve vodě, IR – příjem vody, ET – příjem za den, CF - příjem za rok, B_w – tělesná hmotnost

S – plocha kůže ve styku s vodou, K_p – koeficient permeability kůže, F – frekvence dýchání)

Podle popsaného scénáře pak je lze vypočítat průměrné dávky v µg na kg tělesné hmotnosti za den zahrnující všechny cesty příjmu pro vybrané produkty dezinfekce a pro vybranou populační skupinu. Ukázkově byl zvolen jeden scénář pro adolescenty (11 – 16 let), kteří jsou pravidelnými návštěvníky bazénu, kde měření probíhalo. Výsledky jsou znázorněny pouze graficky pro lepší přehlednost.

**Obr. 6 Cesty vstupu chloroformu do těla plavců (adolescenti 11 – 16 let)****Obr. 7 Jednotlivé celkové vstupy sledovaných látek VPD (adolescenti 7-16 let)**

ZÁVĚR

Z výsledků je patrné, že vypočítaná denní dávka (ADD) pro adolescentního plavce, který plaval s frekvencí podle popsaného scénáře (jde o reálný scénář platný pro výcvik mladých plavců - dívek i hochů v klatovském bazénu) je významná z hlediska perkutánního vstupu, tedy přes povrch kůže, která je ve styku s bazénovou vodou. Respirační vstup je v případě těkavých produktů dezinfekce, což jsou především trihalogenmethany, rovněž významný, na rozdíl od vstupu polknutím (ingescí). Obdobná závislost byla zjištěna i u ostatních skupin, zde jsme ale scénář pro jejich plavání neměli podložený koncentracemi na vstupech – jak z vody, tak z ovzduší. Určitě by byl zajímavý výpočet denní dávky pro kojence, vzhledem k tomu, že tato aktivita je v současné době dosti rozšířená. Je nezbytná však dodat k jednotlivým vstupům produktů dezinfekce jejich váhu – konkrétní vliv na zdraví. To však nebylo předmětem této práce. Obecně lze k tomu pouze dodat, že nejvýznamnějším vstupem do organismu plavce (ale i sprchujícího se člověka doma) jsou trihalogenmethany vzhledem k jejich lipofilním vlastnostem, které jim umožňují vstup kůží, ale i těkavostí podporující vstup nadýcháním – respirací. Naše studie nezahrnovala přítomnost trichloraminu, i když se tímto plynem rovněž zabýváme, který je 4× těkavější než chloroform. Jsme si vědomi, že její výstupy jsou ovlivněny prostředím bazénu, především ventilací, teplotou vody a použitou dezinfekcí.

LITERATURA

1. C. Zwiener, S.D. Richardson, D.M. De Marini, T. Grummt, T. Glauner, F.H. Frimmel, Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (2007) 363-372.
2. W.A. Weaver, J. Li, Y.L. Wen, J. Johnston, M.R. Blatchley, E.R. Blatchley, Volatile disinfection by-product analysis from chlorinated indoor swimming pools, *Water Res.*, 43 (2009) 3308-3318.
3. T. Glauner, Swimming pool water treatment - Formation and detection of disinfection by-products and their mitigation with membrane and oxidation processes (in German), Doctoral thesis, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 2007.
4. H. Kim, J. Shim, S. Lee, Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water, *Chemosphere*, 46 (2002) 123-130.
5. A. Kanan, T. Karanfil, Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids, *Water Res.*, 45 (2011) 926-932.
6. C. Schmalz, F.H. Frimmel, C. Zwiener, Trichloramine in swimming pools - Formation and mass transfer, *Water Res.*, 45 (2011) 2681-2690.
7. S.D. Richardson, D.M. DeMarini, M. Kogevinas, P. Fernandez, E. Marco, C. Lourencetti, C. Balleste, D. Heederik, K. Meliefste, A.B. McKague, R. Marcos, L. Font-Ribera, J.O. Grimalt, C.M. Villanueva, What's in the pool? A comprehensive identification of disinfection by-products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming pool water, *Environ. Health Perspect.*, 118 (2010) 1523-1530.
8. J. Li, E.R. Blatchley, Volatile disinfection byproduct formation resulting from chlorination of organic-nitrogen precursors in swimming pools, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (2007) 6732-6739.
9. S.C. Weng, W.A. Weaver, M.Z. Afifi, T.N. Blatchley, J.S. Cramer, J. Chen, E.R. Blatchley, Dynamics of gas-phase trichloramine (NCl₃) in chlorinated, indoor swimming pool facilities, *Indoor Air*, 21 (2011) 391-399.
10. Righi, E., Fantuzzi, G., Predieri, G., Aggazzotti, G., Bromate, chlorite, chlorate, haloacetic acids, and trihalomethanes in indoor swimming pool waters in Italy. *Microchem. J.* 133,(2014) 23–29
11. Rosimini, C. - Benefits of swim training for children and adolescents with asthma. *J. Am. Acad. Nurse Pract.* 15, (2003) 247–252.
12. Andersson, M., Hedman, L., Nordberg, G., Forsberg, B., Eriksson, K., Rönmark, E. - Swimming pool attendance is related to asthma among atopic school children: a population-based study. *Environ. Health* 14, (2015) 37.
13. Richardson, S.D., DeMarini, D.M., Kogevinas, M., Fernandez, P., Marco, E., Lourencetti, C., Ballesté, C., Heederik, D., Meliefste, K., McKague, A.B., Marcos, R., Font-Ribera, L., Grimalt, J.O., Villanueva: C.M.: What's in the pool? A comprehensive identification of disinfection by-products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming pool water. *Environ. Health Perspect.* 118, (2010), 1523–1530.
14. Determination of chlorination disinfection by-products, chlorinated solvents, and halogenated pesticides / herbicides in drinking water by liquid – liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. EPA 551.1
15. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum, Halogenated acetonitriles in drinking-water, WHO (2021).

16. Evans, O., Cantú, R., Bahymer, T.D., Kryak, D.D. and Dufour, A.P. (2001) A pilot study to determine the water volume ingested by recreational swimmers. Paper presented to 2001 Annual Meeting of the Society for Risk Analysis, Seattle, Washington, 2-5 December 2001.
17. Recommended Values for Water Ingestion While Swimming, Update for Chapter 3 of the Exposure Factors Handbook, EPA/600/R-18/259F February 2019.
18. Xu Xu, T.M. Mariano, J.D. Laskin, C.P. Weisel: Percutaneous Absorption of Trihalomethanes, Haloacetic Acids and Haloketones: Toxicol. And Applied Pharmacology 184, 16 (2002).
19. M.Trabaris, J.D. Laskin, C.P. Weisel: Percutaneous Absorption of Haloacetonitriles and Chloral Hydrate and Simulated Human Exposures, J.Appl. Toxicol. 32, 387 (2012).
20. K. Provazník, M. Cikrt, L. Komárek (redaktoři): Manuál prevence v lékařské praxi, VIII. Základy hodnocení zdravotních rizik, SZÚ Praha 2000.

EKOTOXICITA ODPADNÍCH VOD - MONITOROVÁNÍ, PŘÍČINY A NÁSLEDKY

Zdenka Boháčková, Jaroslav Vorálek

*VODÁRENSKÁ AKCIOVÁ SPOLEČNOST, a.s., generální ředitelství
VODÁRENSKÁ AKCIOVÁ SPOLEČNOST, a.s.,
divize Boskovice provozuje čistírnu odpadních vod (ČOV) Blansko.*

Čistírna byla vybudována v letech 1965–1966, kdy byl postaven i hlavní kanalizační sběrač a jednotlivé větve kanalizace. Tato čistírna má velmi zajímavou historii spojenou s průmyslem, který se v regionu rozvíjel již v 19. století. Zvláštností ČOV je, že čistírna byla vybudována na kopci nad městem. Veškeré odpaní vody (OV) je tedy nutno do ní přečerpávat z čerpací stanice „Kamenolom“ výtlakem dlouhým 600 m do výšky 35 m, což klade na provoz systému nemalé technické i finanční nároky.

Svému účelu sloužila bez větších zásahů do technologie až do devadesátých let minulého století. Během doby se však podstatně zvýšily nároky na kvalitu vypouštěné odpadní vody a bylo nutné provést úpravy stavební i změny v oblasti technologie. ČOV byla intenzifikována ve dvou etapách, po dokončení je řešena jako mechanicko-biologická s primární sedimentací, s nitrifikací, denitrifikací, chemickým odstraňováním fosforu, anaerobní stabilizací kalu vyhníváním, hygienizací kalu, zahuštěním a odvodněním kalu.

HAVÁRIE NA ČOV BLANSKO

Koncem roku 2020 došlo na ČOV Blansko ke zhoršení účinnosti čištění odpadních vod. Původně byl přepokládán toxický vliv průmyslových odpadních vod, zejména technologických vod s vyšším obsahem těžkých kovů. Ve městě se nachází řada producentů odpadních vod s elektrotechnickou nebo strojírenskou výrobou.

Během jarních měsíců roku 2021 však došlo k havarijnímu zhoršení na ČOV Blansko, které znemožňovalo standardní dodržování limitů, stanovených vodoprávním povolením pro vypouštění odpadních vod do recipientu. Havárie byla oznámena vodoprávnímu úřadu.

Bylo patrné, že sledování chemických ukazatelů na přítoku ČOV i po stokové síti nelze „viníka“ odhalit. Vedení laboratorů ve spolupráci s vodohospodáři zahájili v letních měsících monitorování ekotoxicity ve vzorcích odebraných na vybraných profilech stokové sítě města i na přítoku ČOV.

K testu ekotoxicity byly vybrány luminiscenční bakterie *Vibrio fischeri*, byla sledovaná akutní toxicita na perloočkách (*Daphnia magna*), akutní toxicita na rybách (živorodka duhová *Poecilia reticulata*), výsledky byly doplněny testem růstu na řasách (*Desmodesmus subspicatus*).

Kontrola byla zaměřena nejen na OV průmyslových producentů, cíleně byl také prověřen vliv zvýšené dezinfekce realizované v rámci prevence epidemie SARS COV 19.

Kontroly byly rozšířeny na veškeré větší firmy v Blansku (i bez technologických odpadních vod) a ve všech připojených lokalitách.

Klíčové informace poskytla podrobná kontrola bezpečnostních listů přípravků používaných v nemocnici k sanitaci a dezinfekci ploch. U některých z nich byla zjištěna toxicita provozních směsí, vyžadující při likvidaci ředění až 1:10⁶.

Nápravná opatření realizovaná u hlavních zjištěných zdrojů toxických odpadních vod vedla ve velmi krátké době (cca 10 dnů) ke snížení toxicity ve vzorcích na přítoku ČOV a k výraznému zlepšení její účinnosti čištění.

Havarijní stav se, mimo jiné, významně projevil také na zvýšení nákladů na čištění OV v lokalitě.

Vedení společnosti následně přistoupilo k podrobnějšímu zmapování ekotoxicity u dalších vybraných, provozovaných lokalit.

Monitoring ekotoxicity odpadních vod byl realizován v rámci projektu, v období 2022 – 2024. Lokality a konkrétní odběrná místa zvolili, na základě výsledků a zkušenosti z havárie v Blansku, technologové a vodohospodáři.

VÝBĚR ODBĚRNÝCH MÍST

1. ČOV zatížené průmyslovými vodami a OV z nemocničních a podobných zařízení, u nichž je předpokládán zvýšený obsah desinfekčních prostředků
2. ČOV s dominantně převažujícím obsahem komunálních OV, bez zatížení popsaného v předchozím bodě.
3. Významné zdroje do kanalizace vypouštěných OV, kde je předpokládán zvýšený obsah desinfekčních prostředků. Uvedený zdroj musí být napojen na ČOV vybranou dle bodu 1.
4. Významnější (zatíženější) ruční chemická myčka aut, napojená nejlépe na ČOV vybranou dle bodu 1.

Ve vzorcích byly stanoveny také běžné ukazatele základního chemického rozboru (pH, NL, RL, RAS, BSK₅, CHSK, formy N, P_{celk}) a ve vybraných případech, byly ověřeny hodnoty těžkých kovů a AOX.

Na základě výsledků získaných v rámci havárie v Blansku byla nastavena také kritéria pro hodnocení ekotoxicity.

I extrémní

II vysoká

III zvýšená

IV nízká nebo žádná

Tabulka 1. kritéria hodnocení ekotoxicity

	ředění	bez ředění	10x	100x	bez ředění			ředění 10x		
	organismus	Vibrio Fischery			ryby	dafnie	řasy	ryby	dafnie	řasy
	reakce	inhibice	inhibice	inhibice	mortalita	mobilita	inhibice	mortalita	mobilita	inhibice
I	toxická extrémní	≥ 90%	≥ 90%	≥ 25%				≥ 70%	≥ 70%	≥ 40%
II	toxická vysoká	≥ 70%	≥ 40%	≥ 20%	≥ 90%	≥ 90%	≥ 50%	≥ 40%	≥ 40%	≥ 20%
III	toxická zvýšená	≥ 40%	≥ 25%	≥ 15%	≥ 50%	≥ 50%	≥ 30%	≥ 20%	≥ 20%	≥ 10%
IV	toxická nízká	≤ 40%	≤ 25%	≤ 15%	≤ 50%	≤ 50%	≤ 30%	≤ 20%	≤ 20%	≥ 10%

DÍLČÍ POZNATKY A SOUVISLOSTI

- Vzorky, u kterých byla zjištěna extrémní toxicita na Vibrio fischery (nad 90%) vykazovaly většinou vysokou inhibici i u vzorků s 10 násobným a často i se 100 násobným ředěním. Téměř ve všech případech, byly u těchto vzorků vysoké hodnoty ekotoxicity na další organismy.
- Extrémní hodnoty toxicity v testu na Vibrio fischery byly zjištěny jak u větších průmyslově i sociálně zatížených ČOV, tak i u menších ČOV, zatížených výhradně splaškovými vodami. Na negativním výsledku se prokazatelně podílela nízká míra ředění produkovaných OV a vliv kanalizace.
- Nejvyšší toxicita na Vibrio fischery byla změřena u ručních chemických myček aut, v menší míře u domovů pro seniory a u nemocnic.
- Vysoké hodnoty ekotoxicity, především u testů na ryby a daphnie, zjištěné i u vzorků s minimální toxicitou na Vibrio fischery, byly pravděpodobně reakcí na vysoké koncentrace splaškových OV, zejména na dusíkaté znečištění, znečištění v rozpuštěných látkách a nedostatek kyslíku.
- Sledování objektů sociálních služeb (domovy, nemocnice) potvrdilo jejich významný podíl na toxicitě komunálně čištěných odpadních vod.
- Odpadní vody z ručních chemických myček vozidel se při monitoringu ukázaly jako jeden z největších zdrojů toxicity přitékající na komunální ČOV.

Jako nejvíce riziková kombinace se jeví menší ČOV a větší myčka, zdravotnické nebo sociální zařízení.

ZÁVĚRY A NÁVRHY OPATŘENÍ

Extrémní hodnoty toxicity v testu na *Vibrio fischery* byly zjištěny nejen u větších průmyslově i sociálně zatížených ČOV, ale v menší míře i u malých ČOV, zatížených výhradně splaškovými vodami.

Extrémní toxicita odpadní vody v testu na *Vibrio fischery* (nad 90%) byla výrazně větším problémem u ČOV střední nebo menší velikosti, tj. se zatížením cca do 20 000 - 25 000 EO.

Výsledky testů prokázaly vysoké toxické znečištění u odpadních vod produkovaných v sociálních zařízeních (nemocnice, domovy seniorů). Rozhodujícím faktorem je množství dezinfekčních oplachových vod, používané přípravky a především jejich dávkování.

Nejvyšší toxicita na *Vibrio fischery* byla prokázána u OV z ručních chemických myček aut. V řadě případů byly tyto OV silně toxické i při stonásobném ředění vzorku.

Návrhy opatření:

- U nově realizovaných ručních chemických myček aut a vozidel vyžadovat chemické čištění produkovaných mycích vod. U již schválených zařízení prověřit používané čisticí přípravky a dodržování jejich dávkování při mytí.
- Prověřit dezinfekční přípravky a jejich dávkování v hlavních nemocničních a sociálních zařízeních.
- V kanalizačních řádech dotčených lokalit stanovit limit, maximální hodnotu ekotoxicity odpadních vod u testu na luminiscenční bakterie *Vibrio Fischery*.

Návrhy slouží ke zlepšení aktuálního stavu s cílem omezit potenciální negativní dopad toxických odpadních vod na technologie čištění u provozovaných ČOV, včetně souvisejících provozních nákladů.

VĚROHODNOST VÝSLEDKŮ ANALÝZ

Jan Vilímec

jvilimec6@gmail.com

Při hodnocení výsledků analýz se obvykle používají pojmy pravdivost, správnost či přesnost. Pojem **věrohodnost** (plausibilita) dat není nikde v této souvislosti definován, a nelze ho jednoduše vyjádřit. Na Wikipedii [1] lze nalézt definici: Věrohodnost (též důvěryhodnost nebo hodnověrnost) je vlastnost entity, která vyjadřuje míru souladu s touto entitou v budoucnu emitovaných informací s pravdou, realitou, skutečností; čím je věrohodnost vyšší, tím větší je tato shoda. Někdy se plauzibilita překládá jako uvěřitelnost, přijatelnost atp. Pro analytická data můžeme tyto pojmy převést asi takto: Věrohodný je výsledek, který odpovídá očekáváním a nevyvolává žádné pochybnosti. Samozřejmě to neznamená, že výsledek neodpovídající očekáváním (technologa, producenta znečištění, zákazníka) je nevěrohodný, takové výsledky by však měly laboratoř opustit jen tehdy, když si za nimi může stát a provedla všechna opatření, která mají pravdivost a věrohodnost výsledků zajistit. Vydaný výsledek by neměl vyvolávat žádné pochybnosti, každý se asi někdy ve své činnosti setkal s případy, kdy kolem výsledků analýz vřily nejrůznější dohady nebo kdy se třeba výrazně lišily výsledky dvou laboratoří u „stejných vzorků“.

Tento příspěvek by chtěl ukázat několik příkladů faktorů, které mohou u analytických dat poskytovaných k jakémukoliv účelu snížit věrohodnost. Vedle faktorů ovlivnitelných přímo v laboratoři, během akreditačního procesu či třebas při vzorkování se na snížení věrohodnosti analytických výsledků mohou podílet různé formy podvodů a úskoků, s nimiž mohou přicházet subjekty dotčené očekávanými nepříznivými výsledky. I z této oblasti bude uvedeno několik příkladů, s kterými se autor během svého působení v PVK a.s. a VÚV T. G. M. setkal.

1. LOGICKÁ KONTROLA VÝSLEDKŮ V ANALYTICKÉ LABORATOŘI

Již při zápisu výsledků do laboratorní databáze nebo před tiskem protokolů je dobré provádět kontrolu logických souvislostí mezi souvisejícími ukazateli. Často se tak podaří najít evidentní úlety (překlepy). Velice užitečnou činností je schvalování výsledků, při němž se dá provádět podrobná kontrola souboru výsledků zkušeným pracovníkem. Do laboratorního informačního systému (LIMS) lze řadu kontrol logických souvislostí naprogramovat pro automatické provádění a hlášení nesrovnalostí. Další možností kontroly je při pravidelně opakovaných analýzách v odběrovém profilu provést vyhodnocení výsledků v časové řadě a podle obvyklého kolísání pro něj nastavit v LIMS varovné meze. Pokud dojde k překročení mezí ať již nahoru či dolů, může to být popud k prověření všech okolností analýzy nebo až k jejímu opakování. Při zadávání některých analýz do jiné laboratoře je třeba bděle kontrolovat i výsledky těchto subdodávek, protože případná nepozornost či chyba padá vždy nejprve na účet zadávající laboratoře. Velkou pozornost je třeba obecně (nejen v laboratoři) věnovat práci s ukazateli v různých jednotkách – pokud jedna laboratoř vyjadřuje výsledky v $\mu\text{g/l}$ a druhá v ng/l a tyto výsledky se bez přepočtu vkládají do jedné tabulky, může to vést k naprosto nesmyslným závěrům, které náročnou a drahou práci laboratoří zcela zhatí.

2. VHODNOST METODY PRO ZAMÝŠLENÝ ÚČEL, ANALÝZY EXTRÉMNÍCH VZORKŮ

Podle normy ČSN EN ISO/IEC 17025 [2], kap. 7.2.1 „...laboratoř musí používat vhodné metody a postupy pro všechny laboratorní činnosti ...doporučují se metody publikované buď v mezinárodních, regionálních nebo národních normách ... musí ověřit, že je schopna dosahovat požadované výkonnosti (verifikace)...“ Všechny normované metody ovšem často nejsou vhodné pro všechny matrice analyzované v laboratoři. Pro některé reálné vzorky pak taková méně vhodná metoda může poskytnout odchýlené nebo zavádějící výsledky.

Speciální případy představují extrémní vzorky (vysoký obsah solí, pevných částic, organických látek či dokonce rozdělení do více fází). V takových případech pak někdy skutečně nelze daný ukazatel stanovit díky složení vzorku nebo je nutné uvést vyšší mez stanovitelnosti. Jsou-li někdy výsledky analýz extrémních vzorků velmi rozptýlené nebo je nemožné matici vzorku rozložit obvyklým akreditovaným způsobem (například rozklad odpadové sladké limonády směsí kyseliny dusičné a peroxidu vodíku vede k explozivnímu chování vzorku), musí být laboratoř schopna přiznat, že tento vzorek nelze jejími postupy analyzovat a sdělit to zákazníkovi. Pokud je laboratoři známa jiná laboratoř, která by byla schopna požadovanou analýzu provést, měla by na ni zákazníka odkázat. Při analýze extrémních vzorků je třeba citlivě vnímat možné problémy s interferencemi a dalšími záludnostmi, které se u naprosté většiny vzorků vůbec neobjevují a mohou být příčinou nesprávných výsledků (např. spektrální interference u vzorků s velmi vysokým obsahem železa při analýze těžkých kovů metodou OES-ICP vyžadují použití jiných spektrálních čar než obvykle používaných, na něž bývají vyladěny postupy pro běžné vzorky optimalizované pro nejvyšší citlivost).

3. ODBĚRY VZORKŮ, POŽADAVKY NA ANALÝZY

Při vzorkování je vždy třeba zdůrazňovat potřebu dbát na reprezentativnost odběrového profilu a odebraného vzorku.

Problém z hlediska věrohodnosti výsledků analýz mohou představovat vzorky individuálních zákazníků přinášejících neznámý vzorek deklarovaný jako vlastní studna či odtok z domovní čistírny odpadních vod. Laboratoř samozřejmě provede analýzy, jak nejlépe umí, za identitu vzorku ovšem ručit nemůže a nikde není psáno, že zákazník původní vzorek nezředil 1:1 vodou z vodovodu. Pokud jsou pak výsledky takových vzorků hodnoceny jako podklad pro nějaká rozhodnutí či povolení, mělo by být ze strany státní správy požadováno provedení akreditovaného odběru příslušnou vzorkovací skupinou nebo pracovníky laboratoře. V každém případě je třeba dodržovat požadavky na materiál vzorkovnic.

S odběrem vzorků respektive se vzorky externích zákazníků souvisí rovněž řádné zadání požadavků na analýzy. Zde se často jedná o diskusi s laiky, kteří se snaží mít analýzy co nejlevnější, pracovníci laboratoře se pak musí snažit asertivně vysvětlit potřebný širší rozsah, aby se nedělaly analýzy, jejichž protokoly by byly zákazníkovi vráceny k doplnění. Někdy laboratoř musí provádět i určitou osvětu a pro některé formy úpravy vzorků vydat metodickou informaci.

Pro vyloučení případných právních dohadů o platnosti odběrových protokolů je nutné na nich rozhodně uvádět údaje o předání kontrolního vzorku a podpis zástupce kontrolovaného subjektu, aby se předešlo možným nejasnostem a výmluvám.

4. RŮZNÉ PODVODY A NEPRAVOSTI PŘI KONTROLNÍCH ODBĚRECH ODPADNÍCH VOD

Při analýzách kontrolních vzorků odebíraných vzorkovací skupinou provozovatele vodovodů a kanalizací u producentů znečištění vypouštěného do kanalizace může dojít k případům, kdy dochází k pokusům o zkreslení výsledků již při samotném odběru vzorků nebo při analýze podílu kontrolního vzorku předaného producentovi. Pokud k takovému podvodu dojde, může být snížena věrohodnost výsledků analýz kontrolního vzorku tím, že byl negativně ovlivněn odběr vzorku, nebo dodáním výrazně odlišných výsledků analýzy „stejného“ kontrolního vzorku v jiné laboratoři. V příspěvku budou uvedeny různé techniky a metody tohoto „podvádění“.

K obdobným situacím nemusí docházet jen při externí kontrole producentů znečištění, ale v jakýchkoliv případech, kdy se spoléhá například výhradně na vlastní odběry prováděné samotným kontrolovaným subjektem. Ne každý uvědoměle odevzdá k analýze skutečně odebraný vzorek, často nepříjemné důsledky nedodržení limitů svádějí k záměně, ředění či jinému padělání vzorků. Je pak úplně jedno, zda se vzorky analyzují v akreditované či jiné laboratoři, výsledky totiž odpovídají něčemu zcela jinému. Proto je třeba provádět důslednou kontrolu a především při jakémkoliv podezření na podvod použít výše navrhnutá opatření. Vždy platí zásada nad výsledky přemýšlet a nemít za bernou minci jen protokol o analýze, i kdyby na něm byla zavěšena řada akreditačních osvědčení a různých certifikátů.

5. (NE)DODRŽOVÁNÍ OBECNĚ DEKLAROVANÝCH ZÁSAD

Při prověřování neshody výsledků s jinou laboratoří, provádění auditů nebo i při poslechu příspěvku na odborné akci je někdy možné zjistit, že ne vždy se v laboratořích dodržují již dlouho obecně vyhlášené, laboratořemi akceptované a často i legislativně požadované zásady. Nedodržování těchto zásad může rovněž negativně ovlivnit výsledky analýz a snižovat jejich věrohodnost. Patří sem například:

- nutnost homogenizace vzorků vod s obsahem pevných částic laboratorním homogenizátorem, nejen ručním protřepáním vzorku (s výjimkou stanovení ukazatelů rozpuštěných ve vodě), týká se i poměrně čistých odtoků z ČOV;
- důsledné sledování a vyhodnocování slepých vzorků tam, kde to má smysl;
- kontrolní vzorky systému řízení jakosti zařazovat do série vzorků a výsledky ihned vynášet do regulačního diagramu, ne až po několika dnech, kdy se už změnil složení vzorku nebo vzorek již dokonce neexistuje; skutečně provádět hodnocení regulačních diagramů a výsledků vzorků ze zkoušení způsobilosti (PT);
- neopisování při PT - při opisování výsledků zkoušení způsobilosti mezi laboratořemi zcela zaniká smysl PT, jedná se vlastně o důkaz malé sebedůvěry pracovníků laboratoří. Významnou roli zde hrají vedoucí laboratoří, bez jejichž vědomí těžko může k opisování docházet. Proti tomuto nežádoucímu jevu lze bojovat jen důslednou kontrolou primárních dat pro vzorky PT při auditech a návštěvách akreditačních orgánů. Jednodušší situace je u instrumentálních metod, kde se výpisy od přístrojů nedají snadno nasimulovat, u klasických metod se však záznamy v sešitech dají padělat velmi snadno.

ZÁVĚR

Věrohodnost výsledků analýz je dnes obecně mnohem vyšší než v minulosti, je však řada možností, jak ji snížit nebo jí otřást. Při hodnocení analytických dat je nutno postupovat komplexně, nevycházet jen z prostého srovnání výsledků v protokolu s limitem, ale doporučuji využívat i expertní posouzení toho, co je vůbec možné, co ještě může být laboratorní chyba a co již napovídá na možný zásah do odběru či použití nevhodné analytické metody, zvláště v případě pochybností o některých výsledcích.

Při externí kontrole zdrojů znečištění ve většině případů samozřejmě není nutné vycházet a priori z toho, že kontrolované subjekty jsou podvodníci. Těch nepoctivých je jen malé procento a často jde o oběti tlaku na snižování nákladů jak na opatření pro redukci znečištění, tak na pokuty a poplatky. Vždy je však užitečné vědět, k jakému nekalému jednání může dojít, i když možnosti v těchto případech jsou bohužel mnohem širší než v příkladech uvedených v tomto příspěvku.

POUŽITÁ LITERATURA:

- [1] <https://cs.wikipedia.org/wiki/V%C4%9Brohodnost>, stav k 17. 6. 2024
- [2] ČSN EN ISO/IEC 17025 Všeobecné požadavky na kompetenci zkušebních a kalibračních laboratoří. ÚNMZ Praha 2018.

ZABEZPEČENÍ KVALITY VZORKOVÁNÍ ORGANICKÝCH MIKROPOLUTANTŮ

Luboš Zelený, Milan Koželuh, Lucie Duchková, Lumír Kule, Lenka Váverková, Lenka Sikorová

*Povodí Vltavy, státní podnik, Vodohospodářská laboratoř Plzeň
Denisovo nábreží 14, 304 20 Plzeň
lubos.zeleny@pvl.cz*

Při odběru vzorků v terénu dochází ke značnému riziku kontaminace. Zdrojem takové kontaminace mohou být potraviny, nápoje, kosmetika, léky, prostředky osobní péče aj. Kontaminace nás provází po celou dobu manipulace se zkušebním vzorkem, od odběru, přes dopravu vzorku, jeho předúpravu až po finální analýzu. Nejvýznamnější rizika kontaminace jsou tato: kontakt vlastního vzorku s rukama vzorkaře či laboranta, dotyk rukou hrdla či vnitřní stěny vzorkovnice a uzávěru, odložení uzávěru na nevhodné místo (terén, čalounění automobilu), nesprávné uložení vzorkovnic během odběrové cesty, nedodržení správného postupu plnění vzorkovnic, kontaminace vzduchu (používání výrobků obsahujících těkavé složky – organická rozpouštědla, parfémy, deodoranty, interiérové vůně, úklidová kosmetika apod.).

Akreditované laboratoře mají ve svých systémech zapracovanou normu ČSN EN ISO 5667-14 Návod pro prokazování a řízení kvality odběru vzorků vod a manipulace s nimi. Obvyklým nástrojem pro získání informací o případné kontaminaci je zavedení kontrolních slepých vzorků. Pro odlišení chyb, vyplývajících ze znečištění vzorkovnic a ze vzorkovacího procesu se slepé vzorky rozdělují na terénní a laboratorní.

Vzorek ultračisté vody se v laboratoři rozdělí na dvě části, část A a část B. Část A zůstane v laboratoři k pozdějšímu zpracování (zpravidla následující den), část B se přepraví ve vzorkovnicích do terénu, kde se na libovolném místě rozdělí do předem vybraných vzorkovnic. V laboratoři se takto vzniklé vzorky zadají do databáze pod názvem „terénní slepý vzorek A (laboratoř)“ a „terénní slepý vzorek B (terén)“. Terénní slepé vzorky lze použít pro všechny typy vzorkovnic, výběr parametrů se řídí aktuálními potřebami laboratoře a provádí se optimálně 1x měsíčně. Terénní i laboratorní vzorek připravuje vždy stejná osoba, která daný okamžik jede na monitorovací akci, při přípravě i při odběru slepých vzorků se používají speciální jednorázové laboratorní rukavice.

Tab.1 Případné zdroje kontaminací (metody organické analýzy)

Syntetické mošusové látky (MUSK) Zdroje – předměty a prostředky osobní péče (parfémované výrobky)	Farmaka, PPCP, návykové látky, PFAS Zdroje – léčiva, kosmetika, potraviny, nápoje, drogy, průmyslové produkty (benzotriazoly, bisfenoly, PFAS)
Ftaláty Zdroje – změkčovadla plastů (PVC) Těkavé – snadný průnik do prostředí	Hormony Zdroje – lidské tělo, hormonální antikoncepce
Chlorfenoly, alkylfenoly, bisfenol A Zdroje – průmysl (papírný, stavebnictví, pneu...)	Pesticidy a metabolity Zdroje – herbicidy, fungicidy, insekticidy, repelenty...
Polyaromatické uhlovodíky (PAU) Zdroje – pohonné hmoty, oleje, maziva	Microcystin Zdroje – přírodní toxin produkováný sinicemi
Komplexotvorné látky (EDTA) Zdroje – textilní a papírenský průmysl, zdravotnictví, potraviny	Uhlovodíky C ₁₀₋₄₀ Zdroje – pohonné hmoty, oleje, maziva
Těkavé organické látky (TOL) Zdroje – prům. chemie, barvy, chlorace vody	Bromované difenylethery (PBDE) Zdroje – zpomalovače hoření plastů, čalounění, koberce, barvy
Polychlorované bifenylly (PCB) Zdroje – transformátorové oleje, obalovny	Hexabromcyklododekan (HBCDD) Zdroje – zpomalovače hoření
Organochlorové pesticidy (OCP) Zdroje – herbicidy, insekticidy doby 50.let 20.století	Chloralkany C ₁₀₋₁₃ Zdroje – zpomalovače hoření, změkčovadla

Tabulka č.1 představuje základní portfolio metod organické analýzy vodohospodářských laboratoří Povodí Vltavy, státní podnik. Při přípravě slepých stanovení není možné opakovaně analyzovat všechny skupiny

polutantů, proto byly na základě dlouhodobých měření vybrány takové mikropolutanty, u kterých hrozí riziko kontaminace zkušebních vzorků. Jejich přehled je uveden v Tabulce č.2, v Tabulce č. 3 pak četnost jednotlivých nálezů napříč laboratořemi Povodí Vltavy.

Tab. 2 Nejčastější mikropolutanty ve slepých stanoveních vodohospodářských laboratoří Povodí Vltavy

1.Syntetické mošusové látky (MUSK) Zdroje – předměty a prostředky osobní péče (parfémované výrobky) Galaxolide Cashmeran Musk NN Butylhydroxytoluen (BHT)
2. Farmaka, PPCP, návykové látky, PFAS Zdroje – farmaka, prostředky osobní péče (kosmetika, potraviny, nápoje), nelegální drogy, průmyslové produkty (bisfenoly, PFAS, benzotriazoly) Stimulanty – Kofein, Paraxanthine, Cotinin Repelenty – DEET Farmaka – Ibuprofen, Diclofenac, Ketoprofen Parabeny – Methylparaben, Propylparaben Sladidla – Sacharin Bisfenol S – účtenky Metamphetamine – bankovky, kliky od dveří

Tab. 3 Četnost nálezů nejčastějších mikropolutantů ve slepých stanoveních vodohospodářských laboratoří Povodí Vltavy (za rok 2022)

Analyt	Lab 1 (A-lab)	Lab 1 (B-ter)	Lab 2 (A-lab)	Lab 2 (B-ter)	Lab 3 (A-lab)	Lab 3 (B-ter)	Pozitivní nálezy	Celkem vzorků	%
Butylhydroxytoluen	3	2	4	4	7	7	27	72	37,5
Galaxolide	3	4	2	5	1	7	22	72	30,6
Caffeine	6	3		3	3	4	19	72	26,4
DEET	1	1		3	7	4	16	72	22,2
Paraxanthine	4	2		2	1	4	13	72	18,1
Cashmeran	2	2			2	3	9	72	12,5
Musk NN	2		2	2		3	9	72	12,5
Ibuprofen	3		1	2	2	1	9	72	12,5
Methylparaben	1	1	2	1	1	3	9	72	12,5
Diclofenac	1	1	1	2		1	6	72	8,3
Bisfenol S		1		1		4	6	72	8,3
Metamphetamine		2	2	1		1	6	72	8,3

Na základě zjištěných výsledků kontaminace slepých vzorků napříč laboratořemi Povodí Vltavy, provedli pracovníci úseku speciální chemické analýzy (SCHA) sadu pokusů, během kterých modelovali možné způsoby kontaminace slepých vzorků.

1) Vliv laboratorního prostředí na vodovodní vodu

Odběr vzorku byl proveden v laboratořích, kde jsou skladovány čisté látky a silné roztoky analytů nebo je s nimi manipulováno či zde probíhá předúprava vzorků. Pokus spočíval v otevření vzorkovnice, naplnění vodovodní vodou do ½ objemu a uzavření vzorkovnice. Demonstrant měl nasazeny nitrilové rukavice nebo pracoval bez rukavic. Voda byla před odběrem odpouštěna cca 1 minutu.

Závěr: Laboratorní prostředí neovlivňuje vodovodní vodu. Při správném (bezkontaktním) odběru nedochází ke kontaminaci vzorku (s rukavicemi i bez rukavic).

2) Oplach nových rukavic a rukavic oťených ethanolem

Záměrem pokusu bylo zjistit čistotu nových rukavic, případně ještě vylepšit čistotu nových rukavic očištěním ethanolem. Vzorkovnice na LC-MS byly naplněny ověřenou ultračistou vodou, která se přelila přes prsty rukavic demonstranta.

Závěr: Nové rukavice jsou prosté stanovovaných analytů. Další úpravou ethanolem dochází ke kontaminaci (kofein, sladidla, parabeny). Další čištění rukavic není potřeba, hrozí riziko případné kontaminace.

3) Oplach a otěr rukou ošetřených krémem na ruce

Záměrem pokusu bylo zjistit možnost kontaminace z rukou ošetřených krémem na ruce při kontaktu se vzorkem vody, resp. jejich dotykem na vnitřní stěnu vzorkovnice. Vzorkovnice na LC-MS byly naplněny ověřenou ultračistou vodou, která se přelila přes prsty demonstranta, jež byly ošetřeny krémem na ruce. Ve druhém případě se demonstrant lehce dotkl vnitřní stěny vzorkovnice, která byla poté naplněna ultračistou ověřenou vodou. Krém na ruce byl dle příbalového letáku bez parabenů a silikonů.

Závěr: Aplikace krému na ruce (přestože je dle informací bez parabenů a silikonů) významně zvyšuje riziko kontaminace (kofein a jeho metabolity, parabeny, UV filtry). Riziko lze odstranit použitím nitrilových rukavic.

4) Otěr rukou kontaminovaných kávou, dýchání do vzorkovnice

Záměrem pokusu bylo zjistit možnost kontaminace z rukou potřísněných kávou a následným dotykem vnitřní stěny vzorkovnice. Demonstrant se lehce dotkl vnitřní stěny vzorkovnice, která byla poté naplněna ověřenou ultračistou vodou. Dále byla prověřována možnost kontaminace vzorku po zakašlání či kýchnutí do vzorkovnice. Při pokusu demonstrant několikrát vydýchl do odebraného vzorku nejprve před požitím kávy a následně po jejím požití.

Tab. 4 Výsledky pokusu č. 4

Parametry (ng/l)	Caffeine	Methylparaben
Kontaminace dotykem rukou potřísněných kávou	1645	58,5
Nadýchání do vzorkovnice	negativní	negativní
Nadýchání do vzorkovnice po vypití kávy	negativní	negativní

Závěr: Kontaminace rukou kávou významně zvyšuje riziko kontaminace (kofein a jeho metabolity, sladidla). Riziko lze odstranit použitím nitrilových rukavic.

5) Oplach a otěr rukou kontaminovaných Ibalginem 400

Záměrem pokusu bylo zjistit možnost kontaminace z rukou obsahujících zbytky po požití tablety Ibalginu 400 při kontaktu se vzorkem a následným dotykem vnitřní stěny vzorkovnice. Vzorkovnice na LC-MS byla naplněna ověřenou ultračistou vodou, která se následně přelila přes prsty demonstranta vystavené účinku léku. Ve druhém případě se demonstrant dotkl vnitřní stěny vzorkovnice, která byla následně naplněna ověřenou ultračistou vodou.

Závěr: V obou případech byly zjištěny pozitivní nálezy. Kontaminace rukou Ibalginem významně zvyšuje riziko kontaminace (ibuprofen, kofein a jeho metabolity, sladidla, parabeny, bisfenoly, UV filtry). Riziko lze odstranit použitím čistých nitrilových rukavic.

6) Oplach rukou umytých mýdlem a osušených ručníkem

Záměrem pokusu bylo zjistit, zda je možné se zbavit kontaminace omytím rukou běžným postupem (použití mýdla, oplach vodou a utření do ručníku). Pokus probíhal tak, že vzorkovnice na LC-MS byla naplněna ultračistou vodou, která se přelila přes prsty demonstranta, jež byly v kontaktu s mýdlem a čistým, resp. Týden používaným látkovým ručníkem.

Závěr: Mytí rukou mýdlem významně zvyšuje riziko kontaminace (kofein a jeho metabolity, parabeny, bisfenoly, UV filtry). Další riziko představuje použití látkového ručníku (čistého i použitého). Riziko lze odstranit použitím čistých nitrilových rukavic.

7) Oplach rukou umytých vodou a osušených papírovým ručníkem

Tento pokus volně navazuje na předchozí. Cílem bylo zjistit, zda je možné se zbavit kontaminace rukou mytím, aniž by došlo ke kontaminaci rukou analyty obsaženými v mýdle či používaných látkových ručnících. Pokus probíhal tak, že vzorkovnice na LC-MS byla naplněna ověřenou ultračistou vodou, která se přelila přes prsty demonstranta, jež byly umyty pouze tekoucí vodou a osušeny jednorázovým papírovým ručníkem.

Závěr: Mytí rukou pouhou tekoucí vodou bez použití mýdla nezvyšuje riziko kontaminace, ale zároveň ponechává na rukou kontaminanty z kávy a kosmetických přípravků (kofein a jeho metabolity, parabeny). Je vhodnější použít jednorázový papírový ručník namísto látkového, přestože i v tomto případě není jisté, že papírové utěrky neobsahují kontaminující složky (např. parabeny). Toto riziko lze odstranit použitím čistých nitrilových rukavic.

8) Oplach rukou po dotyku v obličeji

Záměrem pokusu bylo zjistit možnost kontaminace pocházející z rukou po dotyku obličeje a potřísněné zbytky obličejové kosmetiky při kontaktu se vzorkem vody. Pokus probíhal tak, že vzorkovnice na LC-MS byla naplněna ověřenou ultračistou vodou, která se přelila přes prsty demonstranta, který se krátce před tím dotkl libovolného místa na svém obličeji.

Tab. 5 Výsledky pokusu č. 8

Parametry (ng/l)	Avobenzon	Caffeine	Methylparaben	Octocrylene	OMC	Paracetamol	Paraxanthine	Propylparaben	Theophylline
dotyk obličeje bez rukavic	134,3	575,3	2554	42,8	8770	8,4	194,4	469,6	22,8

Závěr: Dotyk rukou v obličeji významně zvyšuje riziko kontaminace (kofein a jeho metabolity, parabeny, UV filtry). Toto riziko lze odstranit použitím čistých nitrilových rukavic.

9) Oplach rukou po dotyku pracovních ploch stolů

Záměrem pokusu bylo zjistit možnost kontaminace pocházející z rukou po kontaktu s různými povrchy pracovních stolů při kontaktu se vzorkem vody. Pokus probíhal tak, že demonstrant pracující v nitrilových rukavicích se dotkl pracovního stolu v laboratoři, ve které jsou skladovány čisté látky a silné roztoky analytů, dále v laboratoři, kde probíhá předúprava vzorků a v neposlední řadě i plochy pracovního stolu, klávesnice a myši v kanceláři, kde probíhá vyhodnocování naměřených analýz. Následně byla vzorkovnice na LC-MS naplněna ověřenou ultračistou vodou, která byla přelita přes prsty demonstranta, jež byly vystaveny výše popsané expozici. Všechny tři pokusy probíhaly odděleně.

Závěr: Pracovní plochy všech stolů je vhodné pravidelně čistit, a to především v místech, kde se manipuluje s čistými látkami analytů nebo se silnými roztoky. Riziko přenosu roste u látek pocházejících z kávy, kosmetiky apod. Tento typ kontaminace lze volně přenést i na plochy v automobilech, transportních přepravkách a koších, odběrových nádobách apod. Toto riziko lze odstranit použitím čistých nitrilových rukavic.

10) Opakovaná příprava slepých vzorků (A-lab, B-ter) s nasazenými čistými ochrannými nitrilovými rukavicemi vzorkovací skupinou laboratoře Plzeň

Záměrem pokusu bylo eliminovat kontaminaci vzorků použitím čistých ochranných nitrilových rukavic. Pokus probíhal tak, že v průběhu měsíce každý vzorkář 2x připravil slepé vzorky A a B v rukavicích na stanovení syntetických mošusových látek (MUSK) a farmak a prostředků personální péče (PPCPs), kde je riziko kontaminace největší.

Závěr: V šesti sadách slepých vzorků A a B se objevily pouze dva nálezy koncentrací na mezí stanovitelnosti.

- 1) Vzorek B1 – DEET – 68,4 ng/l
- 2) Vzorek B2 – galaxolide – 1,2 ng/l

Ostatní měřené analyty byly všech vzorcích v koncentracích pod mezí stanovitelnosti.

Po provedení celé řady modelových pokusů bylo potvrzeno, že nejčastější příčinou kontaminace vzorků je buďto přímý kontakt rukou se vzorkem vody nebo otěr prstů na vnitřní stěně vzorkovnice nebo uzávěru. Zdroje kontaminací jsou dosti široké, často se jedná o soubory věcí a činností, které nás provázejí denně po celý život.

Potraviny a nápoje obsahující stimulanty (kofein), umělá sladidla a další pomocné látky tzv. „éčka“.

Kosmetika obsahující parabeny, UV filtry, vonné látky, bisfenoly aj.

Dezinfekční a mycí prostředky (mýdla) a opakovaně používané ručníky.

Léčivé přípravky ve formě tablet a krémů obsahující kromě účinných sloučenin i pomocné látky (parabeny, stimulanty, sladidla, „éčka“).

Repelenty proti klíšťatům a bodavému hmyzu (DEET).

Autokosmetika (vonné látky, parabeny).

Jedinou účinnou prevencí proti kontaminaci vzorků během celé jeho cesty od odběru až po výslednou analýzu, je používání ochranných jednorázových nitrilových rukavic nasazených bezprostředně před odběrem vzorku či jeho předúpravou v laboratoři. Dalším podpůrným aktem pro udržení analytické čistoty je otírání předmětů a ploch, které mohou přijít do kontaktu se vzorkovnicí, uzávěrem, prsty v rukavicích a odběrovou nádobkou. V neposlední řadě dodržování pravidel analytické čistoty při odběru a předúpravě vzorku.

VÝSKYT SLOUČENIN PFAS V PITNÉ VODĚ V ČR VE SVĚTLE NOVÉ LEGISLATIVY

Hana Jeligová¹⁾, František Kožíšek¹⁾, Lenka Mayerová¹⁾, Filip Kotal¹⁾, Darina Dvořáková²⁾, Jana Pulkrabová²⁾.

1) Státní zdravotní ústav, Oddělení hygieny vody, Šrobárova 49/48, Praha 10,

2) VŠCHT Praha, Ústav analýzy potravin a výživy, Technická 5, Praha 6

E-mail: hana.jeligova@szu.cz

ÚVOD

Nová směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/2184 o jakosti vody určené k lidské spotřebě, která vstoupila v platnost dne 16. prosince 2020, přinesla řadu změn, včetně zavedení povinného sledování několika nových ukazatelů. Mezi ně patří i látky typu PFAS, jelikož některé z nich jsou bioakumulativní, toxické a představují pro člověka zdravotní riziko. Česká republika transponovala požadavky směrnice do novely vyhlášky č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Novela vstoupila v platnost v lednu 2024 a od tohoto data je tak jedním ze sledovaných ukazatelů „PFAS suma“ s limitem 100 ng/l (0,10 µg/l). Jaká je situace ohledně výskytu PFAS v ČR naznačil pilotní projekt výskytu PFAS v pitných vodách v ČR, který proběhl v r. 2021 za spolupráce SZÚ Praha a VŠCHT Praha. Co však bude znamenat zavedení tohoto ukazatele v podmínkách klasického monitoringu a co z toho vyplýne pro provozovatele veřejných vodovodů, ukážou až data z IS PiVo.

LÁTKY TYPU PFAS

Jedná se o per a polyfluorované alkylové sloučeniny, které reprezentují velkou skupinu (více než 4 700) synteticky vyráběných, organických chemických látek s různými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Vyznačují se velmi pevnou chemickou vazbou mezi fluorem a uhlíkem, z čehož vyplývá, že téměř nepodléhají rozkladu, v prostředí jsou vysoce perzistentní a vysloužily si tak označení „forever chemicals“, tedy „věčné chemikálie“ [1].

Mají široké využití pro své jedinečné vlastnosti – jsou stabilní za vysokého tepla, působí jako odpuzovače vody a mastnoty a jsou extrémně odolné. Proto jsou součástí mnoha spotřebitelských i průmyslových produktů, používají se v letectví (hydraulické kapaliny), automobilovém průmyslu, textilním (včetně výroby netkaných textilií pro zdravotnictví) a oděvním (outdoorové oblečení Gore-tex) průmyslu, v potravinářství (obaly), stavebnictví, lékařství, jsou obsaženy ve výrobcích pro domácnost (teflon), elektronice, kosmetice, pesticidních látkách, nátěrech aj., donedávna byly i součástí lyžařských vosků a některých hasicích pěn. K výrobě nádobí z teflonu se začaly používat již v 50. letech minulého století.

V přírodě se jako výsledek biologických a geologických procesů přirozeně vyskytuje pouze několik fluorovaných látek, jedná se tedy především o antropogenní znečištění v důsledku lidské činnosti. Jsou všudypřítomné, je jimi kontaminována voda, půda, vzduch, prach, potraviny, stejně jako živé organismy. Ke kontaminaci životního prostředí dochází během výroby, při použití spotřebního zboží, při likvidaci odpadů s jejich obsahem aj. Mnoho z nich je rozpustných ve vodě nebo se mohou navázat na prachové částice, v životním prostředí se tak snadno přenáší na dlouhé vzdálenosti od zdroje svého uvolnění, byly nalezeny i v neobydlených oblastech Arktidy či Antarktidy nebo v hlubokých mořských vodách. Jsou řazeny mezi globální znečišťující látky. Např. globální environmentální distribuce kyseliny perfluoroktansulfonové (PFOS) a kyseliny perfluoroktanové (PFOA), ve většině případů konečných rozpadových produktů mnoha látek PFAS, byly hlášeny nedlouho po potvrzení jejich vlivu na životní prostředí a na člověka [2].

PFAS se dostávají také z půdy do rostlin. Obecně platí, že přenosové rychlosti jsou vyšší u PFAS s krátkým řetězcem. Přenos do materiálů rostlinného původu je relevantní jak pro potraviny, tak pro krmiva, včetně slámy. U zvířat určených k produkci potravin se PFAS přenášejí z krmiva do potravin živočišného původu, se zřetelnými rozdíly mezi druhy a typem PFAS, a dochází tak ke kontaminaci potravního řetězce.

Do lidského organismu vstupují převážně cestou orální (pitná voda a potrava) či inhalační (prach a vzduch v domácnosti, na pracovišti), minoritně pak cestou dermální [3, 4, 5]. Za hlavní potravní zdroj lidské expozice PFAS jsou považovány vedle ryb a rybích produktů také ovoce a ovocné výrobky a vejce a vaječné výrobky, dále játra ze zvěřiny aj. Např. studie zkoumající přítomnost PFOS a PFOA v oblastech málo znečištěných látkami PFAS zjistila, že potrava se v případě PFOS podílela cca 90 a více procenty na mediánu celkového příjmu. Jiná studie z oblasti, v níž byly PFAS kontaminovány povrchové vody, prokázala naopak vysoký příjem těchto látek pitnou vodou.

Některé PFAS, např. PFOS a PFOA, mají schopnost bioakumulace, je možná ve vodních organismech, v rostlinách, u savců i u lidí [1, 6]. Bylo zjištěno, že přímo souvisí s délkou uhlíkového řetězce, jedná se o látky s dlouhým uhlíkatým řetězcem (u karboxylátů (PFCA) od 6 uhlíků, u sulfonátů (PFCS) od 7 uhlíků). Např. studie na rybách prokázaly, že faktor bioakumulace z vodního prostředí do ryb (*Clupea harengus*) roste (z 2,5 na 4,7) s rostoucí délkou řetězce (mezi 7 a 10 atomů uhlíku), z čehož vyplývá větší potenciál pro akumulaci v rybách ve srovnání s okolním prostředím u PFAS s delším uhlíkatým řetězcem. Podobně je tomu i u zvířat a lidí.

ZDRAVOTNÍ RIZIKA PFAS

PFAS jsou u savců, včetně lidí, většinou poměrně rychle vstřebávány v gastrointestinálním traktu. Distribuují se do krve a váží se na proteinovou složku tkání. Akumulují se hlavně v plazmě (vazba na krevní proteiny), v játrech, ledvinách a močovém měchýři.

Na základě různých studií publikovaných v letech 2007 – 2018 byla provedena souhrnná statistika [6], podle níž nejvýraznějším PFAS v séru dospělých byl PFOS (64 %; 7,7 ng/ml v séru nebo plazmě), následovaný PFOA (16 %), PFHxS (5,6 %) a PFNA (5,1 %). U dětí přispěly PFOS a PFOA téměř shodně 35,0 % a 36,6 % (3,3 ng/ml v séru nebo plazmě) z celkového počtu, následované PFNA (8,8 %) a PFHxS (6,7 %). PFOS a PFOA se v krvi nalézají nejčastěji z téhož důvodu jako v prostředí, jedná se o konečné rozpadové produkty mnoha látek PFAS. Vyšší koncentrace byly pozorovány u některých jedinců, např. u osob vystavených zvýšené expozici skrze kontaminovanou pitnou vodu, nebo dospělých exponovaných v zaměstnání. Dále bylo zjištěno, že koncentrace PFAS jsou obecně vyšší u mužů, v některých studiích byly vyšší hladiny PFAS v krvi pozorovány s rostoucím věkem.

Byl potvrzen také přenos PFAS z matky na potomky, a to jak prenatálně (skrze placentu), tak postnatálně (kojením). V roce 2010 proto vyzval Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA) členské státy EU, aby sledovaly přítomnost PFOS a PFOA, jejich prekurzorů a dalších PFAS s různou délkou řetězce v potravinách a mateřském mléce [7]. Obecně se po r. 2000 koncentrace PFOS a PFOA v důsledku jejich omezeného používání (PFOS) či úplného zákazu použití (PFOA) v potravinách snížily, což potvrdily např. i dlouhodobější studie ze Švédska či ČR, naopak koncentrace dalších látek (PFNA, PFDA a PFUnDA) vzrostla. U jiných látek nebyl hlášen jasný trend.

Cesty a rychlosti eliminace PFAS z organismu se liší podle koncové chemické skupiny, délky řetězce a druhu. U lidí bylo zjištěno, že odhadované poločasy vylučování pro PFAS s krátkým řetězcem (jako jsou PFBA, PFBS a PFHxA) se pohybují v rozmezí několika málo dnů až přibližně jednoho měsíce, což má za následek jejich nižší koncentrace v séru a játrech, zatímco u sloučenin s dlouhým perfluoralkylovým řetězcem (PFOA, PFNA, PFDA, PFHxS nebo PFOS) to může být několik let.

Toxicita jednotlivých látek se různí, od netoxických až po vysoce toxické, mechanismus působení není přesně znám. Existuje mnoho studií, které zkoumají akutní a chronickou toxicitu látek PFAS pro vodní prostředí. Z výsledků je patrné, že PFOA je pro organismy obecně méně toxická než PFOS.

Studie na laboratorních zvířatech prokázaly po opakovaných dávkách toxicitu u těchto PFAS – 11 ze skupiny perfluoralkylkarboxylových kyselin PFCA (PFBA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTeDA, PFHxDA, PFODA), 3 ze skupiny perfluoralkylsulfonových kyselin PFSA (PFBS, PFHxS, PFOS) a pro další PFAS ze skupiny fluorotelomerových sulfonátů (8:2 FtOH) a skupiny perfluorovaných sulfonamidů (EtFOSE). U všech látek bylo u zvířat pozorováno zvýšení hmotnosti jater, ale s různým toxickým potenciálem u jednotlivých látek, a dále narušení metabolismu lipidů, včetně hepatocelulární steatózy a hepatotoxických účinků, které se projeví u vyšších dávek. Mnoho PFAS mělo za následek snížení hladiny hormonů štítné žlázy (T4 i T3), ale mechanismus účinku není znám. Některé látky měly nefrotoxický účinek (zvýšená relativní hmotnost ledvin) či byly patrné změny sliznice v nosní dutině a čichovém epitelu. Byly prokázány i známky vývojové a reprodukční toxicity, nikoli však genotoxicity. Dostupné studie naznačují, že PFOS a PFOA mohou být promotory nádorů [6].

Ve studiích na zvířatech se také ukázalo, že PFOS a PFOA způsobují sníženou odpověď na očkování (odpověď protilátek závislá na T-buňkách) a PFOS také sníženou odolnost vůči infekci. Účinky byly zaznamenány v dávkách, u nichž nebyla zjevná žádná toxicita. Účinky na imunitní systém byly pozorovány také u PFNA a PFDA, dostupná databáze pro tyto sloučeniny je však omezenější a nezahrnuje odpověď na očkování. Panel CONTAM EFSA dospěl k závěru, že primárním cílem PFAS je imunitní systém.

Zdravotní rizika plynoucí z PFAS pro člověka byla prokázána již v roce 1989 pro PFDA (kyselinu perfluorodekanovou) [8]. Studie jsou však zaměřeny především na PFOS a PFOA vzhledem k jejich toxickému potenciálu pro člověka, který byl potvrzen pro PFOA již v roce 1989 [9] a pro PFOS v roce 2004 [10].

S ohledem na kritické účinky byly ve studiích na lidech hlášeny různé souvislosti mezi hladinami PFOS/PFOA v séru a řadou výsledků. Ve stanovisku EFSA z r. 2018 CONTAM Panel vyhodnotil jako potenciální kritické účinky pro PFOS a/nebo PFOA zvýšení celkového a LDL cholesterolu v séru (rizikový faktor kardiovaskulárních onemocnění), zvýšení ALT (jaterní enzym alaninaminotransferáza, indikující účinky na

jaterní buňky), snížení porodní hmotnosti novorozenců a účinky na imunitní systém, které se projeví snížením protilátkové odezvy organismu na vakcíny. Na základě změn hladiny cholesterolu v séru pak byly odvozeny hodnoty TWI (tolerovatelný týdenní příjem) pro PFOS i PFOA ve výši 13, resp. 6 ng/kg tělesné hmotnosti za týden [11].

V současné době, přestože řada studií prokázala souvislost PFAS se zvýšením hladiny cholesterolu i zvýšení ALT, převažuje nejistota týkající se kauzality [12]. Pokud jde o sníženou porodní hmotnost, potenciální dlouhodobé důsledky tohoto poklesu také nejsou jasné. Panel CONTAM proto na základě dalších poznatků své závěry přehodnotil a za rozhodující jsou považovány kritické účinky na imunitní systém, které byly pozorovány při nejnižších hladinách PFAS v séru zvířat i lidí. Nález snížené imunitní odpovědi byly považovány za robustní, protože byly pozorovány u dvou studovaných PFAS u hlodavců (PFOA, PFOS) i u lidí. Na základě pozorování u zvířat a lidí se přistoupilo k hodnocení dle součtu čtyř PFAS, tedy PFOA, PFNA, PFHxS a PFOS, které se v lidském séru vyskytují ve zvýšené míře, u lidí mají podobné toxikokinetické vlastnosti, akumulaci a délku poločasu rozpadu. Také obecně vykazují stejné účinky, jako když jsou studovány na zvířatech. Totéž platí i pro několik dalších PFAS. Na základě současných znalostí byl zvolen přístup, který předpokládá stejnou účinnost těchto čtyř PFAS na imunitní systém.

Pro odvození zdravotně bezpečné doporučené hodnoty byly použity dvě studie na dětské populaci. Studie s dětmi (ve věku 5 a 7 let) na Faerských ostrovech ukázala různé souvislosti mezi sérovými hladinami jednotlivých PFAS, ale také součtem PFOA, PFNA, PFHxS a PFOS a titry protilátek proti záškrtu a tetanu [13]. Dvojnásobné zvýšení sérové hladiny PFAS u dětí se pojí přibližně se zdvojnásobením pravděpodobnosti (četnosti) poklesu protilátek proti uvedeným nemocím pod ochrannou úroveň. Studie z Německa ukazuje inverzní souvislost mezi sérovými hladinami PFOA, ale také součtem PFOA, PFNA, PFHxS a PFOS a titry protilátek proti *Hemophilus influenzae* typu b (Hib), záškrtu a tetanu v séru odebraném od jednoletých, převážně kojenečtí [14].

Panel CONTAM usoudil, že sérové hladiny PFAS u kojených dětí jsou obecně vyšší ve věku 1 roku než v 5 letech, proto byla zjištěná hodnota v séru (BMDL10) použita k odhadu denního příjmu matek, který by vedl k této kritické koncentraci v séru kojených dětí ve věku 1 roku. Odhadnutý denní příjem ve výši 0,63 ng/kg tělesné hmotnosti/den pro sumu PFOA, PFNA, PFHxS a PFOS byl pak následně použit k odvození doporučené hodnoty pro součet těchto čtyř látek. CONTAM Panel EFSA zveřejnil na základě těchto poznatků v roce 2020 aktualizované hodnocení zdravotních rizik a stanovil tolerovatelný týdenní příjem (TWI) pro sumu PFOA, PFNA, PFHxS a PFOS ve výši pouhých 4,4 ng/kg tělesné hmotnosti za týden [6]. Tento TWI by měl zabránit tomu, aby matky dosáhly zátěže vedoucí k takovým hladinám PFAS v mléce, které by u kojenců vedly v séru k hladinám spojeným se sníženou reakcí na očkování. Měl by ovšem chránit i před dalšími, výše uvedenými nepříznivými účinky pozorovanými u lidí.

LEGISLATIVA PFAS (EU, ČR)

Nová evropská směrnice EP a Rady (EU) 2020/2184 o jakosti vody určené k lidské spotřebě z r. 2020 (nahrazuje Směrnicí 98/83/ES) zařadila mezi nově sledované látky i PFAS. Jedná se o dva ukazatele uvedené v seznamu v příloze III části B směrnice:

- PFAS celkové – s limitní hodnotou 0,5 µg/l – jedná se o sumu všech per- a polyfluorovaných alkylových sloučenin (nicméně pro jejich monitorování zatím chybí technické pokyny, resp. vhodná metoda),
- Suma PFAS – s limitní hodnotou 0,1 µg/l – jedná se o sumu 20 konkrétních per- a polyfluorovaných alkylových sloučenin považovaných za znepokojivé, pokud jde o vodu určenou k lidské spotřebě (obsahují perfluoroalkylovou skupinu se třemi a více uhlíky (tedy –CnF2n–, $n \geq 3$) nebo perfluoroalkyletherovou skupinu se dvěma a více uhlíky (tedy –CnF2nOCmF2m–, $n, m \geq 1$)).

Členské státy si mohou vybrat jeden z těchto ukazatelů nebo použít oba.

Česká republika transponovala požadavky směrnice do novely vyhlášky č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Od ledna 2024, kdy novela vstoupila v platnost, je ukazatel „PFAS suma“ s nejvyšší mezní hodnotou ve výši 0,1 µg/l (100 ng/l) povinně sledován provozovateli v rámci úplných rozborů, ale s odkladem účinnosti od 12. 1. 2026 (viz tabulka 1).

Tab. 1 Seznam PFAS, které je povinné sledovat v rámci úplných rozborů a které tvoří ukazatel „PFAS suma“

Skupina PFAS	Analyt	Zkratka	Cas No
PFCAs (perfluoralkylkarboxylové kyseliny)	Perfluoro-n-butanoic acid	PFBA	375-22-4
	Perfluoro-n-pentanoic acid	PFPeA	2706-90-3
	Perfluoro-n-hexanoic acid	PFHxA	307-24-4
	Perfluoro-n-heptanoic acid	PFHpA	375-85-9
	Perfluoro-n-octanoic acid	PFOA	335-67-1
	Perfluoro-n-nonanoic acid	PFNA	375-95-1
	Perfluoro-n-decanoic acid	PFDA	335-76-2
	Perfluoro-n-undecanoic acid	PFUnDA	2058-94-8
	Perfluoro-n-dodecanoic acid	PFDODA	307-55-1
	Perfluoro-n-tridecanoic acid	PFTTrDA	72629-94-8
PFASAs (perfluoralkylsulfonové kyseliny)	Perfluoro-n-butanefulfonic acid	PFBS	375-73-5
	Perfluoro-n-pentanesulfonic acid	PFPeS	2706-91-4
	Perfluoro-n-hexanesulfonic acid	PFHxS	355 46 4
	Perfluoro-n-heptanesulfonic acid	PFHpS	375-92-8
	Perfluoro-n-octanesulfonic acid	PFOS	1763-23- 1
	Perfluoro-n-nonanesulfonic acid	PFNS	68259-12-1
	Perfluoro-n-decanesulfonic acid	PFDS	335-77-3
	Perfluoro-n-undecanesulfonic acid	PFUnDS	749786-16-1
	Perfluoro-n-dodecanesulfonic acid	PFDODS	79780-39-5
	Perfluoro-n-tridecanesulfonic acid	PFTTrDS	375-22-4

Dvouleté přípravné období pro sledování PFAS má být podle MZ primárně obdobím screeningovým. Předpokládá se, že bude v zájmu provozovatelů stanovit si uvedené ukazatele v co nejvyšší četnosti tak, aby si byli sami jisti a mohli prokázat jak orgánu ochrany veřejného zdraví, tak i odběratelům, že vyžadované limity v pitné vodě budou od 12. 1. 2026 splněny. PFAS budou v přechodném období sledovány v rámci úplného rozboru 1 x ročně (mimo kategorii vodovodů, která má 1 ÚR za 2 roky) nebo 2 x v roce 2025. Pokud pravděpodobnost výskytu PFAS vyplýne z rizikové analýzy, ukazatel v pitné vodě není nutné stanovovat v případě, že má provozovatel k dispozici hodnoty pořízené v rámci monitoringu kvality zdrojů nebo útvarů podzemních a povrchových vod podle zákona č. 254/2001 Sb., pokud tyto výsledky nejsou starší než 3 roky.

Dále byl do vyhlášky na základě zdravotního hodnocení EFSA nově zařazen také ukazatel pro sumu 4 PFAS (PFOA, PFNA, PFHxS a PFOS) se směrnou hodnotou 10 ng/l, protože požadavky směrnice představují pro členské státy EU povinné minimum, ale nebrání jim ve stanovení rozsáhlejších nebo přísnějších národních požadavků při transpozici DWD do národní legislativy. Směrná hodnota je brána jako hodnota indikační, která iniciuje hodnocení a řízení zdravotních rizik, nicméně o tuto hodnotu je třeba v budoucnu usilovat a v konečném důsledku ji plnit.

KONTAMINACE VODNÍCH ZDROJŮ

PFAS se mohou dostávat do vodního prostředí a v konečném důsledku tak kontaminovat pitnou vodu z vodovodu nebo ve studni různými způsoby. Ke kontaminaci povrchových vod dochází při likvidaci odpadů obsahujících PFAS do odpadních vod nebo splachy; do podzemních vod se dostávají průsakem z bodových

zdrojů znečištění, jako jsou průmyslové areály, letiště, hasičská cvičiště, vojenské základny, papírný aj., nebo pokud leží v blízkosti vodních toků, do nichž ústí ČOV.

Pro eliminaci PFAS z pitné vody se v současnosti používají konvenční technologie, účinnost je však různá v závislosti na použitých sorbentech a s jejich odstraňováním jsou spojeny různé provozní a technologické problémy [15]. Několik studií již prokázalo, že vhodným způsobem úpravy pitné vody může být také nanofiltrace nebo ultrafiltrace. Nicméně žádná technologie úpravy nedosahuje zatím dostatečné účinnosti pro odstranění všech PFAS, zejména těch s krátkými alkylovými řetězci [15-18].

PILOTNÍ MONITORING PFAS V PV V ČR

Vzhledem k nedostatku informací ohledně koncentrací PFAS v pitných vodách v ČR (k dispozici byla pouze data z monitoringu surových vod ČHMÚ), přistoupil v roce 2021 Státní zdravotní ústav ve spolupráci s Vysokou školou chemicko-technologickou (Ústav analýzy potravin a výživy) a společností Pražské vodárny a kanalizace, a.s. (PVK) k pilotnímu projektu monitoringu výskytu PFAS v pitné vodě v ČR.

V první fázi projektu byla validována analytická metoda pro 28 sledovaných PFAS, která pro zakoncentrování analytů využívá techniku extrakce na pevnou fázi (Strata X-AW, Phenomenex, USA). Podrobnější popis metody a měření lze najít v literatuře [19]. Analýzy všech vzorků prováděli pracovníci VŠCHT Praha.

Odběry vzorků zajišťoval SZÚ s výjimkou Prahy, kde odběry prováděla PVK. Vlastní sběr vzorků byl realizován ve dvou etapách. První proběhla v období duben – říjen 2021. Bylo odebráno celkem 189 vzorků z různých velkých vodovodů využívajících povrchové, smíšené a podzemní zdroje ze všech krajů ČR (cca 5 % vodovodů v ČR, ale co do počtu zásobovaných obyvatel reprezentujících téměř 50 % populace ČR). Vzorkovací místa byla zvolena stejná jako při monitoringu PL v r. 2017, jelikož se jednalo o náhodný výběr, a také pro případné porovnání. (V Praze byly vzorky odebrány z různých míst a různých zdrojů zprůměrovány do 4 hodnot podle typu zdroje.) Druhá etapa probíhala od listopadu do prosince 2021 a bylo v ní odebráno 27 vzorků. Byla cíleně zaměřena na místa s možným bodovým znečištěním (v blízkosti průmyslových areálů, letiště, lyžařského areálu, na základě výsledků monitoringu povrchových a podzemních vod prováděných v minulosti ČHMÚ). Zároveň byly opakovány odběry vody ve vodovodech, kde byly během první etapy zjištěny nejvyšší nálezy.

Koncentrace PFAS zjištěné v pitné vodě 186 vodovodů v České republice v první fázi projektu byly relativně nízké. Maximální suma PFAS stanovená v tomto reprezentativním souboru měla hodnotu 23,38 ng/l, tedy asi čtvrtinu limitní hodnoty dané vyhláškou č. 252/2004 Sb. Celkem cca 6 % vzorků obsahovalo sumu PFAS v řádu desítek ng/l, přibližně ve 4 % se nálezy všech analyzovaných látek PFAS nacházely pod mezí stanovitelnosti analytické metody. Medián jednotlivých látek se pohyboval v rozmezí setin až desetin ng/l. Průměrná hodnota celkového obsahu PFAS v pitné vodě činila 2,8 ng/l (pro možnost porovnání s podzimní etapou není zařazena Praha). Mezi látky s nejvyšší četností patřily PFOA, PFBS, PFHxA, PFPeA a PFOS.

V druhé fázi byly opakovaně testovány vodovody, kde hladina kontaminace v předchozí etapě překročila 10 ng/l, a zároveň byly testovány vodovody, jejichž zdroje mohly být kontaminovány PFAS ve zvýšené míře. Koncentrace PFAS zjištěné ve druhé fázi odběrů byly v porovnání s první fází projektu vyšší. Maximální koncentrace PFAS v jednom vzorku činila 90,79 ng/l, což reprezentuje cca 91 % limitní hodnoty, jednalo se však o komerční studnu nevyužívanou k pitným účelům. Pouze v 1 vzorku nebyly nalezeny žádné látky PFAS. Průměrná hodnota celkového obsahu PFAS v pitné vodě činila 5,9 ng/l (není zařazena výše uvedená studna). Medián jednotlivých analytů se pohyboval v rozmezí desetin až nízkých jednotek ng/l. V nálezech dominovaly stejné látky jako v předchozí etapě (viz tabulka 2).

Tab. 2 Nejčteněji nalézané látky PFAS v obou etapách

PFAS	I. etapa		II. etapa	
	Počet nálezů >LOQ	Max. koncentrace	Počet nálezů >LOQ	Max. koncentrace
PFHxA	156	4,94	22	28,09
PFOA	164	4,16	16	22,75
PFBS	160	1,06	21	2,59
PFOS	95	8,09	13	5,81
PFPeA	125	7,77	24	21,75

V obou etapách bylo z 28 sledovaných látek 9 nedetekováno (PFoDA, PFNS, PFDS, PFUnDS, PFDoS, PFTrDS, HFPO-DA, 9Cl-PF3ONS, 11Cl-PF3OUdS), 10 látek se nacházelo v rozmezí >LOQ – 1 ng/l, u dalších 9, mezi nimiž byly i látky zdravotně rizikové, pak nálezy převyšovaly 1 ng/l (PFBA, PFOS, PFHxA, PFPeA, PFOA, PFHpA, PFBS, PFHxS, PFNS).

VÝSLEDKY Z IS PIVO

Informační systém PiVo je databáze, do níž se zasílají veškeré výsledky rozborů pitné vody provedené podle zákona č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví. Základní jednotkou pro posuzování pitné vody z veřejných vodovodů je zásobovaná oblast, jichž bylo v r. 2023 v ČR 4 101 [20]. Jelikož látky PFAS se v pitné vodě sledují teprve od ledna 2024 a provozovatelé navíc mají možnost provést rozbor až v roce 2025, je zatím počet dodaných výsledků poměrně malý a hodnocení situace na jejich základě tedy pouze přibližné. Data jsou navíc zatížena nedostatky při jejich zadávání do databáze, protože ne každá laboratoř postupuje podle platné legislativy a místo 20 jednotlivých PFAS tvořících ukazatel suma PFAS jich uvede méně.

K 21. 6. byla do systému vložena data z cca 250 zásobovaných oblastí, což nepředstavuje ani 10 % z jejich celkového počtu. Ve většině případů nepřesahovaly nalezené koncentrace LOQ, tedy mez stanovitelnosti laboratorní metody, maximum pro sumu PFAS činilo 24 ng/l, což je ¼ limitní hodnoty. Maxima u jednotlivých látek se pohybovala v řádu jednotek ng/l i u těch zdravotně nejrizikovějších (PFOA 9 ng/l, PFOS 1,8 ng/l, PFHxS 1,1 ng/l, PFNA 1,3 ng/l).

DISKUSE

Na základě výsledků screeningu PFAS v pitných vodách v ČR můžeme říci, že stopové znečištění životního prostředí látkami PFAS je i v České republice prakticky všudypřítomné, protože nějaký nález nad mezí stanovitelnosti byl učiněn téměř u 95 % sledovaných vodovodů. Sumární koncentrace jsou však ve srovnání s limitní hodnotou pro suma PFAS uvedenou v nové směrnici o pitné vodě (EU 2020/2184) velmi nízké, s maximy v řádu nízkých desítek ng/l a mediány v rozmezí setin až nízkých jednotek ng/l, a výskyt těchto látek je tak srovnatelný s jinými evropskými zeměmi. Dosud však zůstává nezodpovězeno, jakými cestami se tyto látky do vodních zdrojů dostávají a které z nich jsou v podmínkách ČR nejdůležitější. Mezi látky s nejvyšší četností patřily PFOA, PFBS, PFHxA, PFPeA, a PFOS. Podobné znečištění potvrzují studie či šetření prováděná po celém světě.

Využili jsme shody většiny vzorkovaných míst v první fázi projektu s místy vzorkovanými v rámci mapování pesticidních látek v roce 2017 [21] k porovnání, zda je mezi výskytem PFAS a PL nějaká korelace, která by mohla svědčit alespoň o míře ochrany podzemního zdroje, když už ne o cestách znečištění. Ve screeningu pesticidů bylo prosto jakýchkoli nálezů cca 25 % sledovaných vodovodů, u PFAS cca 4 %, žádná významná korelace zjištěna nebyla.

Z hlediska provozovatele vodovodů a limitu nastaveného EU směrnicí (100 ng/l) se zdají být výsledky screeningu látek PFAS poměrně příznivé, protože s výjimkou dvou komerčních studní nacházejících se uprostřed velkých měst (z nichž jedna se ani k pitným účelům nepoužívá) byly všechny nálezy na úrovni maximálně ¼ tohoto limitu, ale spíše ještě mnohem níže. Konzumace žádné z testovaných vod by z tohoto pohledu nepředstavovala zdravotní riziko, jak již ale bylo naznačeno v úvodu, ne všech 20 látek zahrnutých do sumy PFAS je stejně toxikologicky závažných.

Na základě nejnovějšího hodnocení zdravotních rizik byla panelem EFSA pro 4 látky ze skupiny PFAS (PFOA, PFOS, PFNA a PFHxS) stanovena hodnota TWI ve výši 4,4 ng/kg tělesné hmotnosti. Kdyby měly být s ohledem na tuto hodnotu stanoveny limitní hodnoty v pitné vodě, musely by se pohybovat rovněž v řádu jednotek ng/l. (Jak vyplynulo z hodnocení rizik, které SZÚ v nedávné době prováděl, zdravotně doporučená limitní hodnota pro sumu 4 PFAS v pitné vodě, vypočtená podle metody WHO, by činila u dospělých 2,2 ng/l, pro děti ve věku 10–11,99 let pak 2 ng/l a pro kojence by byla ještě nižší.) Některé země EU na stanovisko EFSA zareagovaly, zařadily do své národní legislativy povinně sledovaný ukazatel „suma 4 PFAS“ nebo jeho ekvivalent a stanovily pro tyto látky přísnější limitní hodnoty, než uvádí směrnice EU 2020/2184, např. Německo (20 ng/l), Belgie (4 ng/l), Flandry a Švédsko (4 ng/l), Dánsko (limit 2 ng/l), Nizozemsko (prozatím doporučená hodnota 4,4 ng/l pro PFOA-ekvivalent) [22]. ČR zohlednila tento fakt stanovením ukazatele směrné hodnoty pro sumu 4 PFAS ve výši 10 ng/l. Pokud dojde k jejímu překročení, je to vzkaz pro provozovatele vodovodů, že je potřeba se tímto problémem začít zabývat a o tuto hodnotu do budoucna usilovat, neboť s těmito přísnějšími limity by již část vodovodů z naší sledované souboru měla problém. Od dubna 2024 jsou stanoveny limitní hodnoty také v USA – pro PFOS a PFOA shodně ve výši 4 ng/l, pro PFHxS, PFNA a HFPO-DA (známá jako GenX) také shodně ve výši 10 ng/l, z čehož pro sumu 4 nejrizikovějších PFAS vyplývá ve srovnání s výše uvedenými zeměmi mírnější limit [23].

Výsledky opakovaných odběrů z míst s vyšší koncentrací PFAS testovaných v první fázi potvrdily naše domněnky o možné kontaminaci zdrojů pitné vody umístěných v okolí říčních toků (pobřežní infiltrace), které protékají průmyslovými oblastmi. Těmito látkami mohou být rovněž ovlivněny lokální zdroje pitné vody umístěné podél řek (taktéž pobřežní infiltrace), včetně těch, co jako zdroj vody využívají vodu povrchovou. V potenciálně kontaminovaných oblastech (v blízkosti letišť, skládek, průmyslových objektů, hasičských cvičišť aj.) mohou být ohroženy i soukromé studny, a protože nejsou monitorovány, mohou pro pravidelného konzumenta představovat vyšší riziko z důvodu dlouhodobé expozice.

Jak ukazují výsledky projektu VUV, zdroje povrchových i podzemních vod mohou být znečištěny PFAS také v rámci vypouštění odpadních vod (OV). VUV v rámci výzkumného projektu „Vodní systémy a vodní

hospodářství v ČR v podmínkách změny klimatu“ provedl v letech 2022 – 2023 screening odpadních vod (při obvyklém výrobním postupu) za účelem ověření výskytu a koncentrací 20 látek patřících do skupiny suma PFAS v OV u největších průmyslových zdrojů [24]. Odběr byl proveden u 29 vybraných subjektů (převážně vody technologické na koncových výústích, ale i vody z kanalizačních větví splaškových vod či podzemních vrtů hydraulické clony k upřesnění původu výskytu PFAS) vypouštějících odpadní vody nepřímo do městské kanalizace (28 odběrných míst) nebo přímo do vodního toku (8 odběrných míst). Všechny látky PFAS ze sledované skupiny 20 zástupců byly až na výjimky nalezeny v každém odebraném vzorku odpadních vod odebraném napříč vybranými průmyslovými kategoriemi. Co se týká četnosti, nejvíce se vyskytovaly PFHpA, PFOA, PFHxA a PFPA – cca ve 2/3 a víc, vůbec nebyly detekovány 4 látky (PFNS, PFDS, PFDoS a PFUnDS), téměř vůbec a v minimální koncentraci pak 3 látky (PFUnDA, PFTrDA a PFTrDS). Nejvyšší koncentrace byly naměřeny u PFOS (230,2 ng/l) a PFHxS (131 ng/l) při zpracování neželezných kovů a povrchové úpravě organickými rozpouštědly, a dále u PFHxA (122 ng/l) při výrobě barev. S výjimkou maximálních zjištěných koncentrací u látek PFOS a PFHxS se maxima nejčastěji pohybovala v řádu jednotek ng/l. Z výsledků vyplývá, že látky nalézané v odpadních vodách víceméně korelují s nálezy PFAS ve vodách pitných.

Výsledky z informačního systému PiVo je zatím potřeba považovat pouze za přibližné, protože látky PFAS se v pitné vodě sledují teprve krátce. K 21. 6. 2024 tak byla do systému vložena data z cca 10 % celkového počtu zásobovaných oblastí, přičemž většina nálezů byla pod mezí stanovitelnosti laboratorní metody. Maximum pro sumu PFAS představuje ¼ limitní hodnoty, maxima u jednotlivých látek se pohybovala v řádu jednotek ng/l. Pokud získaná data aspoň orientačně zhodnotíme, zdá se, že potvrzují výsledky pilotního monitoringu a že by splnění ukazatele suma PFAS nemělo provozovatelům činit vážnější problémy.

ZÁVĚRY

Výsledky pilotního monitoringu výskytu PFAS v pitných vodách v ČR ukázaly, že stopové znečištění těmito látkami je prakticky všudypřítomné (ve více než 90 % veřejných vodovodů). Nicméně nalézané koncentrace suma PFAS v pitné vodě nedosahuje takové úrovně, aby bylo nutné se obávat významného překračování limitní hodnoty tohoto ukazatele v pitné vodě, což dokládají i dosavadní výsledky z IS PiVo. Mohou však existovat lokální zdroje, ve kterých bude zjištěna vyšší hladina kontaminace PFAS. Bohužel, standardní zařízení na úpravu pitné vody dnes nejsou navržena takovým způsobem, aby dokázala látky PFAS, především s krátkými alkylovými řetězci, účinně odstranit, což pro provozovatele znamená instalaci nových a nákladných technologií. Pokud by měla být do ukazatele PFAS celkové zahrnuta i kyselina trifluoroctová, měly by problém s dodržением limitu 500 ng/l tisíce vodovodů v Evropě.

Je však zřejmé, že na základě nových vědeckých poznatků bude v budoucnu nutné přístup k PFAS přehodnotit, jelikož limitní hodnota sumy PFAS nastavená novou směrnicí 2020/2184 se jeví pro látky PFOA a PFAS jako nepříliš bezpečná. Současná LH je tak s ohledem na obtížné odstraňování PFAS z pitné vody jakýmsi kompromisem, nicméně její návrh a projednání v Radě a Evropském parlamentu spadá do doby, kdy ještě nebylo známo nové hodnocení EFSA.

SEZNAM LITERATURY

1. Brunn, H., Arnold, G., Körner, W., Rippen, G., Steinhäuser, K. G., & Valentin, I. PFAS: forever chemicals - persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites. *Environmental Sciences Europe*, 2023. 35(1): p. 1-50. <https://doi.org/10.1186/s12302-023-00721-8>
2. Giesy, J.P. and K. Kannan, Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ Sci Technol*, 2001. 35(7): p. 1339-42. <https://doi.org/10.1021/es001834k>
3. Poothong, S., Papadopoulou, E., Padilla-Sánchez, J. A., Thomsen, C., & Haug, L. S. Multiple pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs): From external exposure to human blood. *Environment International*, 2020. Jan134, 105244. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105244>
4. Domingo, J. L., & Nadal, M. (2019). Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through drinking water: A review of the recent scientific literature. *Environmental research*, 177, 108648.
5. J. L. Domingo, M. Nadal. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in food and human dietary intake: a review of the recent scientific literature. *J. Agric. Food Chem.*, 2017. 65 (3): p. 533-543. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b04683>
6. EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain). Scientific Opinion on the risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. *EFSA Journal*, 2020. 18(9): e06223. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6223>
7. Llorca M. et al. Infant exposure of perfluorinated compounds: levels in breast milk and commercial baby food. *Environ. Int.*, 2010. 36(6): p. 584-92.
8. Harris, M.W. and Birnbaum L.S. Developmental toxicity of perfluorodecanoic acid in C57BL/6N mice. *Fundam Appl Toxicol*, 1989. 12(3): p. 442-8.

9. Just, W.W., et al. Biochemical effects and zonal heterogeneity of peroxisome proliferation induced by perfluorocarboxylic acids in rat liver. *Hepatology*, 1989. 9(4): p. 570-81.
10. Inoue, K., et al. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related perfluorinated compounds in human maternal and cord blood samples: assessment of PFOS exposure in a susceptible population during pregnancy. *Environ Health Perspect*, 2004. 112(11): p. 1204-7.
11. EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain). Scientific Opinion on the risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food. *EFSA Journal*, 2018. 16(12): e05194. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5194>
12. Sunderland, E. M., Hu, X. C., Dassuncao, C., Tokranov, A. K., Wagner, C. C., & Allen, J. G. A review of the pathways of human exposure to poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, 2019. 29(2): p. 131-147. <https://doi.org/10.1038/s41370-018-0094-1>
13. Grandjean P., Heilmann C., Weihe P., Nielsen F., Mogensen U.B., et al. Estimated exposures to perfluorinated compounds in infancy predict attenuated vaccine antibody concentrations at age 5-years. *J Immunotoxicol.*, 2017. 14(1): p. 188-195.
14. Abraham K., Mielke H., Fromme H., Volkel W., Menzel J. et al. Internalexposure to perfluoroalkyl substances (PFASs) and biological marker in 101 healthy 1-year-old children: associations between levels of perfluorooctanoic acid (PFOA) and vaccine response. *Archives of Toxicology*, 2020. 94: p. 2131-2147.
15. Darlington, R., E. Barth, and J. McKernan, The Challenges of PFAS Remediation. *Mil Eng*, 2018. 110 (712): p. 58-60.
16. Askeland, M., et al., Biochar sorption of PFOS, PFOA, PFHxS and PFHxA in two soils with contrasting texture. *Chemosphere*, 2020. 249: p. 126072.
17. Hepburn, E., et al., Contamination of groundwater with per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from legacy landfills in an urban re-development precinct. *Environ Pollut*, 2019. 248: p. 101-113.
18. Hale, S.E., et al., Sorbent amendment as a remediation strategy to reduce PFAS mobility and leaching in a contaminated sandy soil from a Norwegian firefighting training facility. *Chemosphere*, 2017. 171: p. 9-18.
19. Dvorakova, D., Jurikova, M., Svobodova, V., Parizek, O., Kozisek, F., Kotal, F., Jeligova, H., Mayerova, L., & Pulkrabova, J. Complex monitoring of perfluoroalkyl substances (PFAS) from tap drinking water in the Czech Republic. *Water Research*, 2023. 247: 120764. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120764>
20. Systém monitorování zdravotního stavu obyvatelstva ČR ve vztahu k životnímu prostředí Subsystem II: Zdravotní důsledky a rizika znečištění pitné vody. Zpráva o kvalitě pitné vody v ČR za rok 2023. SZÚ Praha, 2024. https://szu.cz/wp-content/uploads/2024/07/voda_2023.pdf
21. Kotal, F., et al., Monitoring of pesticides in drinking water: finding the right balance between under- and over-monitoring – experience from the Czech Republic. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2021. 23: 311-322.
22. Johansson, S., & Hermann, C. (2023). Policy briefing: Toxic tide rising: time to tackle PFAS National approaches to address PFAS in drinking water across Europe. European Environmental Bureau (EEB) (assessed on 05/06/2024; <https://eeb.org/wp-content/uploads/2023/10/PFAS-in-drinking-water-briefing-final-1.pdf>).
23. EPA United States Environmental Protection Agency Technical Fact Sheet: Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). Final PFAS National Primary Drinking Water Regulation (2024). <https://www.epa.gov/sdwa/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas>
24. Micanik, T., Vana, M., Kristelova, A., a kol. (2023). Vodní systémy a vodní hospodářství v ČR v podmínkách změny klimatu – dílčí cíl 4.2. Výzkum možného výskytu per- a polyfluorovaných látek (PFAS) v průmyslových odpadních vodách v ČR pro odhad ohlašovacího prahu do IRZ (“ Water systems and water management in the Czech Republic under climate change conditions, Subgoal 4.2. Research on the potential occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in industrial wastewater in the Czech Republic to estimate the reporting threshold to the Integrated Reporting Zone. (assessed on 17/06/2024; <https://www.centrum-voda.cz/file/a4b24b5ffd8d068904ff6db3b1405356/449/02%20-%20V106%20Souhrnn%C3%A1%20v%C3%BDzkumn%C3%A1%20zpr%C3%A1va%20PFAS.pdf>.)

PROBLEMATIKA STANOVENÍ PFAS V ODPADNÍCH VODÁCH

Darina Dvořáková, Veronika Svobodová, Jana Pulkrabová

*VŠCHT Praha, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Ústav analýzy potravin a výživy,
Technická 3, 166 28 Praha 6
Email: darina.dvorakova@vscht.cz*

ÚVOD

Per- a polyfluoralkylované sloučeniny (PFAS) představují skupinu čítající téměř 15 000 látek a od počátku 21. století jsou v popředí zájmu nejen odborné ale i laické veřejnosti [1]. Z důvodu jejich negativního vlivu na životní prostředí a organismy včetně člověka jsou postupně zakazovány nejen na evropské, ale i globální úrovni. Díky svým unikátním vlastnostem (schopnost odpuzovat vodu a zároveň tuk) a vysoké chemické stabilitě (díky pevnosti vazby mezi uhlíkem a fluorem) jsou často používány v různých odvětvích a spotřebitelských výrobcích, což vede k jejich výskytu jak v průmyslových, tak i komunálních odpadních vodách.

Stanovení PFAS v různých typech vod je klíčové pro monitoring a hodnocení rizika spojeného s výskytem těchto polutantů v životním prostředí. V současné době existuje několik validovaných metodik pro kvantitativní stanovení vybraných zástupců PFAS v pitné vodě (EPA metoda 533 [2] a 537.1 [3]); v podzemní, povrchové a odpadní vodě (EPA metoda 8327 [4]) a v přítoku a odpadních vodách (ASTM D7979 [5]). Existuje ale i řada metod publikovaných ve vědeckých studiích, které využívají různých analytických přístupů pro stanovení PFAS s různou selektivitou a specifitou [6].

SLEDOVANÉ PFAS

Mezi standardně sledované látky patří perfluorkarboxylové kyseliny (PFCA) a perfluorsulfonové kyseliny (PFSA) s délkou alkylovaného řetězce se 4 až 13 uhlíky. Ve směrnici Evropského parlamentu a Rady je uvedena suma 100 ng/l pro těchto 20 PFAS, které jsou považovány za znepokojivé z hlediska jejich příjmu ve vodě určené k lidské spotřebě [7]. Mezi často analyzované látky patří i fluorotelomerní sulfonáty (FTS), které se v komerčních a průmyslových aplikacích také používají. Dále se analyzují perfluorované sulfonamidy (FOSA), perfluorované sulfonamidoethanoly (FOSE) a jejich deriváty, které jsou meziprodukty výroby PFAS.

ODBĚR A PŘÍPRAVA VZORKU

Vlastní analytický proces začíná odběrem vody do vhodné vzorkovací nádoby [8]. Nejčastěji používanými materiály jsou polypropylen, polyetylen s vysokou hustotou (HDPE), sklo a polyethyltereftalát. Skladovací teplota vzorků se v rámci metod liší, od teplot ≤ 6 °C doporučených v EPA metodách až po 20 °C. Řada studií popsala adsorpci PFAS v závislosti na délce fluorovaného řetězce a přítomné funkční skupině, a to nejen pro různé materiály vzorkovnic, ale i pro stejný materiál od různých výrobců plastových nádob [9]. Delší doba skladování při 20 °C zvyšuje ztráty zejména PFAS s dlouhým řetězcem při skladování v polypropylenové a HDPE vzorkovnici, přičemž přidavek methanolu [10] či výplach nádoby methanolem může ztráty potlačit [9]. S ohledem na to, že PFAS jsou v prostředí vsudy přítomné, je nutné pečlivě kontrolovat čistotu použitých rozpouštědel, laboratorního materiálu, pomůcek a skla s cílem předejít kontaminaci samotného analyzovaného vzorku vody.

Obsahuje-li vzorek odpadní vody vysoký obsah pevných částic, které by mohly negativně interferovat s dalším zpracováním vzorku, je vhodnější pevný podíl oddělit odstředěním spíše než vzorek filtrovat, protože filtrace představuje vyšší riziko ztrát vlivem sorpce PFAS na filtru [11].

ZPRACOVÁNÍ VZORKU

Další postup zpracování vzorku závisí na definovaných požadavcích analýzy, např. požadované citlivosti metody, kdy zejména ultrastopová analýza vyžaduje dosažení co nejnižších limitů kvantifikace (LOQ). Pro takový typ analýzy je vhodné volit techniku extrakce na tuhou fázi (SPE – z angl. „solid phase extraction“), nejčastěji se slabě aniontově výměnným sorbentem (WAX – z angl. „weak anion exchange“) pro izolaci iontových PFAS (např. PFCA a PFSA), případně HLB sorbentem (z angl. „hydrophilic-lipophilic balanced“), který umožňuje kromě iontových PFAS izolovat i neutrální látky, jako jsou např. FOSA a FOSE. Tímto postupem je možné dosáhnout vysokého prekoncentračního faktoru, kdy zpracované množství vody se pohybuje řádově v desítkách až stovkách mililitrů vzorku v závislosti na kapacitě použitého sorbentu a rozměru SPE kolonky. Hodnoty LOQ, kterých lze tímto postupem dosáhnout, se pohybují řádově v setinách až desetinách ng/l.

Další možností přípravy vzorku vody je jen jeho naředění organickým rozpouštědlem a přímá analýza pomocí ultra-účinné kapalinové chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií (UHPLC-MS/MS) [12]. Tento přístroj poskytuje dostatečnou citlivost a selektivitu a pro analýzu PFAS se jedná o primární volbu. Naředění vzorku představuje velmi jednoduchý (což snižuje riziko kontaminace a chyb), méně nákladný a rychlý laboratorní postup, a proto čím dál častěji nachází využití v rutinních analýzách laboratoří, kde není požadováno dosažení vysokých prekoncentračních faktorů. LOQ tohoto postupu přímo souvisí s množstvím nastříkovaného vzorku na chromatografickou kolonu, kdy při vyšším nastříkovaném objemu (LVI – z angl. „large volume injection“; až 100 µl) je možné dosáhnout LOQ řádově jednotek až stovek ng/l [13].

INSTRUMENTÁLNÍ STANOVENÍ

Jak již bylo zmíněno výše, pro finální identifikaci/kvantifikaci PFAS se používá výhradně technika UHPLC-MS/MS [14]. Pro těžké PFAS nachází využití plynová chromatografie ve spojení s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GC-MS). UHPLC separace sledovaných PFAS probíhá obvykle v reverzní fázi, přičemž mobilní fázi tvoří voda a polární organická rozpouštědla (nejčastěji methanol) s přídavkem pufrů a kyselin. UHPLC přístroj často obsahuje různé fluoropolymery (např. polytetrafluoroethylen, PTFE), které jsou velmi odolné vůči působení mobilních fází. Na druhou stranu se z nich mohou v různé míře uvolňovat samotné PFAS, které zůstaly v polymeru z jeho výroby. Tyto látky jsou následně přítomné ve stejném retenčním čase v naměřeném chromatogramu a způsobují falešně pozitivní výsledky. Proto je nutné UHPLC přizpůsobit k analýze PFAS, kdy jsou všechny kapiláry z PTFE nahrazeny polyetheretherketonem (PEEK) a mezi mixér mobilní fáze a nástřikový ventil je nainstalována speciální kolonka, která PFAS ze systému zpožďuje tak, že v chromatografickém záznamu jsou přítomny v pozdějších retenčních časech než látky přítomné v analyzovaném vzorku vody [15]. Eluované PFAS jsou před vstupem do hmotnostního analyzátoru (nejčastěji trojitý kvadrupól) ionizovány v negativním módu elektrospreje. Následná MS/MS analýza je realizována v režimu monitorování více reakcí (MRM – z angl. „multiple reaction monitoring“), který umožňuje selektivní sledování jak prekurzorových (mateřských), tak (potenciálně) unikátních produktových (dceřiných iontů), které vznikají fragmentací v kolizní cele.

Pro správnou identifikaci a zejména kvantifikaci PFAS jsou klíčové analytické standardy. V současné době je k dispozici zhruba sto analytických standardů a několik desítek izotopově značených standardů. Stanovení množství PFAS je nejčastěji založeno na externí kalibraci s izotopově značenými vnitřními standardy (technika izotopového zředování). Použití vnitřních standardů pro kvantifikaci je důležité i pro kompenzaci matričních efektů, kterými může být UHPLC-MS/MS analýza v závislosti na charakteru vzorku vody různou mírou ovlivněna.

Je tedy zřejmé, že pro všechny PFAS neexistují komerčně dostupné analytické standardy. Z tohoto důvodu je často jediným řešením stanovení celkového obsahu PFAS jako skupiny. V rámci metody stanovení celkového obsahu oxidovatelných prekurzorů (TOP – z angl. „total oxidable precursors“) jsou prekurzory PFAS (např. fluorotelomerní PFAS) s pomocí oxidačních činidel na bázi hydroxylových radikálů nejprve převedeny na konečné PFCA a PFSA a jejich celkový obsah je následně analyzován prostřednictvím UHPLC-MS/MS [16]. Celkový organický fluor (TOF) a celkový fluor (organický a anorganický) může být stanoven např. technikou PIGE, spalovací iontovou chromatografií (CIC) či nukleární magnetické rezonance s využitím izotopu ¹⁹F (¹⁹F NMR) [17].

REFERENCE

- [1] CompTox Chemicals Dashboard v2.4.1. Zdroj: <https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical-lists/PFASSTRUCT> (navštíveno dne 1.7.2024)
- [2] US EPA Metoda 533: Stanovení per- a polyfluoralkylovaných látek v pitné vodě pomocí izotopového zředování, aniontové výměnnou extrakcí na pevné fázi a kapalinovou chromatografií ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií. Zdroj: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-12/documents/method-533-815b19020.pdf> (navštíveno dne 1.7.2024)
- [3] US EPA Metoda 537.1: Stanovení vybraných per- a polyfluoralkylovaných látek v pitné vodě pomocí extrakce na pevné fázi a kapalinové chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií LC/MS/MS. Zdroj: https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?dirEntryId=343042&Lab=NERL (navštíveno dne 1.7.2024)
- [4] US EPA Metoda 8327: Per- a polyfluoralkylované látky (PFAS) pomocí kapalinové chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií (LC-MS/MS). Zdroj: <https://www.epa.gov/system/files/documents/2021-07/8327.pdf> (navštíveno dne 1.7.2024)
- [5] ASTM D7979-20: Standardní testovací metody pro stanovení per- a polyfluoralkylovaných látek ve vodě, odpadním kalu, přítoku, odtoku a odpadní voda pomocí kapalinové chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií (LC-MS/MS). Zdroj: <https://www.astm.org/d7979-20.html> (navštíveno dne 1.7.2024)

-
- [6] Al Amin, Md, a kol. "Recent advances in the analysis of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS)—A review." *Environmental technology & innovation* 19 (2020): 100879. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100879>
- [7] Evropská unie, 2020 Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/2184 ze dne 16. prosince 2020 o jakosti vody určené k lidské spotřebě Úřední věstník Evropské unie, 435 (2020), str. 1-62
- [8] Zenobio, Jenny E., a kol. "Adsorption of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to containers." *Journal of Hazardous Materials Advances* 7 (2022): 100130. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100130>
- [9] Lath, Supriya, a kol. "Sorption of PFOA onto different laboratory materials: Filter membranes and centrifuge tubes." *Chemosphere* 222 (2019): 671-678. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.096>
- [10] Folorunsho, Omotola, a kol. "Effect of Sample Storage and Preparatory Conditions on Adsorption of 18 Per-and Polyfluoroalkyl Substances (Pfass) to Container Materials." Available at SSRN 4805289. <https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4805289>
- [11] Interstate Technology and Regulatory Council; Technical Resources for Addressing Environmental Release of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). Zdroj: <https://pfas-1.itrcweb.org/11-sampling-and-analytical-methods> (navštíveno dne 1.7.2024)
- [12] US EPA Metoda SW-846 3512: Naředění rozpouštědlem nepitných vod. Zdroj: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3512-solvent-dilution-non-potable-waters> (navštíveno dne 1.7.2024)
- [13] Mottaleb, M. Abdul, a kol. "Direct injection analysis of per and polyfluoroalkyl substances in surface and drinking water by sample filtration and liquid chromatography-tandem mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* 1653 (2021): 462426. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462426>
- [14] Nahar, Kamrun, Noor Azwa Zulkarnain, a Robert K. Niven. "A review of analytical methods and Technologies for Monitoring per-and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in water." *Water* 15.20 (2023): 3577. <https://doi.org/10.3390/w15203577>
- [15] Kamuf, M., a kol. "Reduce PFAS Background with the Agilent PFC-Free HPLC Conversion Kit An ideal solution for trace level PFAS analysis with LC/MS/MS" 5994-2291EN (2024) Agilent. Zdroj: <https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/technicaloverview-pfas-background-reduction-pfc-free-hplc-conversion-kit-5994-2291en-agilent.pdf> (navštíveno dne 1.7.2024)
- [16] Ateia, Mohamed, a kol. "Total oxidizable precursor (TOP) assay— best practices, capabilities and limitations for PFAS site investigation and remediation." *Environmental science & technology letters* 10.4 (2023): 292-301. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.3c00061>
- [17] McDonough, Carrie A., Jennifer L. Guelfo, and Christopher P. Higgins. "Measuring total PFASs in water: The tradeoff between selectivity and inclusivity." *Current opinion in environmental science & health* 7 (2019): 13-18. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.08.005>

SLEDOVÁNÍ PERFLUOROVANÝCH LÁTEK (PFAS) VE VODÁCH POVODÍ VLTAVY

Lumír Kule*, Lenka Sikorová, Milan Koželuh

Povodí Vltavy, státní podnik, Vodohospodářská laboratoř Plzeň, Denisovo nábřeží 14, 301 00 Plzeň

**autor pro korespondenci, email: lumir.kule@pvl.cz*

ABSTRAKT

Perfluorované látky (PFAS) jsou obsaženy v mnoha průmyslových přípravcích a produktech denní potřeby. V laboratoři Povodí Vltavy byl zahájen v roce 2023 monitoring těchto látek v povrchových a odpadních vodách. Pro 20 PFAS byla vytvořena a validována metoda přímého nástřiku na přístrojové sestavě LC-MS/MS Agilent s mezemi stanovitelnosti od 0,5 do 6 ng/l. Během předúpravy a analýzy vzorků bylo nezbytné zachovat poměr objemu vzorku vody a metanolu 1:1. V případě nižšího obsahu metanolu docházelo u některých analytů k výrazným ztrátám. Látky s dlouhým řetězcem byly citlivější k obsahu metanolu než látky s krátkým řetězcem. V článku jsou prezentovány nálezy PFAS v první polovině roku 2023.

KLÍČOVÁ SLOVA

LC/MS-MS; kvalita vody; per fluórované látky; PFAS; přímý nástřik

1. ÚVOD

Perfluorované látky (PFAS, per- and polyfluoroalkyl substances) byly objeveny již v roce 1938 chemikem R. Plunkettem. Jedná se o početnou skupinu uměle vyrobených chemických látek (více než 10 000 sloučenin) s odlišnými fyzikálně chemickými vlastnostmi. Většina PFAS se vyznačuje významnou perzistencí, neboť chemická vazba mezi uhlíkem a fluorem je velmi odolná proti rozkladu. Vzhledem ke struktuře molekuly vykazují hydrofobní i lipofobní vlastnosti. To je předurčuje k použití v mnoha výrobcích každodenní potřeby (např. obaly potravin a nápojů, oblečení, nádobí nebo kosmetika). PFAS jsou také mj. obsaženy v kobercích, nábytku, nátěrových materiálech, mazivech nebo hasicích pěnách.

Díky hojnému používání v průmyslových a spotřebitelských produktech jsou PFAS kontinuálně uvolňovány do životního prostředí a bioakumulovány v živých organismech. Člověk přijímá PFAS zejména z potravy a vody. Epidemiologické studie odhalily souvislosti mezi expozicí specifických PFAS a různými negativními zdravotními účinky (např. změny v imunitní odpovědi, onemocnění jater a ledvin, regulace hladiny cholesterolu a inzulínu, obezita, nepříznivé účinky na reprodukci a vývoj, rakovina; Fenton et al. 2021). Schopnost moderní analytické techniky stanovit PFAS ve stopových koncentracích zvýšila význam sledování těchto rizikových organických chemikálií ve všech oblastech životního prostředí.

Na základě prováděných toxikologických studií došlo v posledních letech k prudkému snížení přípustných limitů tolerovatelného denního příjmu vybraných PFAS v lidské spotřebě. Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA) stanovuje bezpečnostní limit pro obsah čtyř vybraných PFAS, které se akumulují v lidském těle (PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS). Akceptovatelný týdenní příjem (TWI) sumy těchto látek byl stanoven na 4,4 ng/kg tělesné hmotnosti (červenec 2022). Ještě v roce 2008 byl však akceptovatelný denní příjem (TDI) pro PFOA 1500 ng/kg a pro PFOS 150 ng/kg tělesné hmotnosti. **Během posledních 14 let došlo ke snížení limitů pro PFOA cca 10 000x a pro PFOS cca 1000x.** V souvislosti s tím se snižují i příslušné normy environmentální kvality pro sledování PFAS v ekosystému, které se postupně promítají do evropské i české legislativy.

Ve směrnici Evropského parlamentu a rady 2020/2184 ze dne 16. 12. 2020 je uvedena suma 100 ng/l pro vybraných 20 PFAS považovaných za znepokojivé, pokud jde o vodu určenou k lidské spotřebě. Suma zahrnuje deset perfluoroalkylovaných kyselin C4-C13 (PFBA – PFTrDA) a deset perfluoroalkylsulfonových kyselin C4-C13 (PFBS – PFTrDS; Tab. 1).

Tab. 1. Přehled vybraných PFAS (mez stanovitelnosti v ng/l, nejistota v %, *kvalifikovaný odhad).

Název	Mez stanov.	Nejistota	CAS#	Název	Mez stanov.	Nejistota	CAS#
PFBA	6	35*	375-22-4	PFBS	1	35*	375-73-5
PFPeA	2	35*	2706-90-3	PFPeS	1	35*	2706-91-4
PFHxA	2	35*	307-24-4	PFHxS	0,5	35*	355-46-4
PFHpA	2	35*	375-85-9	PFHpS	1	35*	375-92-8
PFOA	2	35*	335-67-1	PFOS	0,5	35*	1763-23-1
PFNA	1	35*	375-95-1	PFNS	1	35*	68259-12-1
PFDA	1	35*	335-76-2	PFDS	1	35*	335-77-3
PFUnDA	1	35*	2058-94-8	PFUnDS	1	35*	749786-16-1
PFDoDA	1	35*	307-55-1	PFDoDS	1	35*	79780-39-5
PFTTrDA	1	35*	72629-94-8	PFTTrDS	2	35*	791563-89-8

V české legislativě je v novelizaci vyhlášky č. 252/2004 Sb. (hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu) stanoven limit 100 ng/l pro sumu 20 PFAS (Tab. 1) a uveden ukazatel se stanovenou směrnou hodnotou 10 ng/l pro sumu PFOA, PFNA, PFHxS a PFOS. Návrh novelizace nařízení vlády č. 145/2008 Sb. nově uvádí PFAS mezi ohlašovými znečišťujícími látkami a prahová hodnota pro úniky do vody je navržena na 0,05 kg/rok (suma 20 PFAS).

2. MATERIÁL A METODY

Ve VHL Povodí Vltavy v Plzni byla na konci roku 2022 vytvořena a validována metoda pro stanovení vybraných PFAS (Tab. 1) přímým nástřikem upraveného vzorku vody na přístrojové sestavě kapalinového chromatografu LC 1290 a hmotnostního detektoru na bázi trojitého kvadrupólu Agilent 6495B. Kapalinový chromatograf bylo nutné upravit instalací speciální sady „PFAS free“ součástek, díky níž se významně snížilo množství PFAS uvolňovaných z jednotlivých komponent systému během měření (těsnění, kapiláry, frity, filtry atd.). Sada zahrnovala i speciální zpoždovací předkolonu, pomocí které je možné časově oddělit sledovaný analyt od pozadí pocházejícího z měřicího systému.

Standardní operační postup vychází z normy ISO 21675 (Water quality - Determination of PFAS in water). V případě přímého nástřiku vodního vzorku bylo však nezbytné postup modifikovat. U některých PFAS může docházet k významným ztrátám způsobeným sorpcí na stěnách vzorkovnice. Součástí postupu uvedeného v normě ISO 21675 je zpracování celého objemu vzorku a výplach prázdné vzorkovnice metanolem. Nejvhodnější vzorkovnicí na stanovení PFAS byla zvolena plastová stříkačka o objemu 5 ml. Celý odebraný objem vzorku (5ml) je převeden do plastové zkumavky. Stříkačka je propláchnuta 5 ml metanolem, který je přidán ke vzorku ve zkumavce (poměr vodního vzorku a metanolu 1:1) a pomocí kyseliny mravenčí je upraveno pH na hodnotu cca 3. Ke vzorku je následně přidána směs izotopově značených standardů Mass-Labelled PFAS (Wellington Lab.) a vzorek je po homogenizaci protřepáním odstředěn v centrifuze. Alikvotní podíl vzorku z horní části zkumavky je převeden do plastové 2 ml vialky, která se umístí do autosampleru. Pro kapalinovou chromatografii je používána kolona Waters Xbridge C18, 3 mm x 100 mm, s velikostí částic 2,5 µm (mobilní fáze: A: voda+ 20 mM octan amonný; B: metanol). Objem přímého nástřiku na LC byl optimalizován na 90 µl.

Hmotnostní detekce PFAS probíhá v režimu negativně nabitého iontového zdroje (ESI-). Analyty se stanovují v dynamickém MRM. Jsou sledovány dva iontové přechody pro každou látku s výjimkou PFBA a PFPeA, kde je jen jeden intenzivní přechod. Postup stanovení je založen na metodě standardního přídatku, kdy se pro korekci výsledných naměřených koncentrací používají vypočítané dílčí výtěžnosti postupu. Celý postup je kontrolován pravidelným měřením slepých stanovení. Pro vícebodovou kalibraci a pro kontrolu postupu jsou používány dvě nezávislé směsi všech stanovovaných látek, jejichž koncentrace se pravidelně kontroluje při každé analýze.

V rámci validace metody byl testován minimální poměr vody a metanolu v upraveném vzorku, který je nutný k dosažení dostatečné výtěžnosti všech analytů. Norma ISO 21675 uvádí potřebný poměr vzorku vody a metanolu 1:1. Na Obr. 1 jsou uvedené vybrané výtěžnosti jednotlivých PFAS při různých poměrech vody a metanolu ve vzorku. Z výsledných hodnot je patrné odlišné chování PFAS s krátkým řetězcem (PFCA C<8, PFSA C<6) a PFAS s dlouhým řetězcem (PFCA C≥8, PFSA C≥6). PFAS s krátkým řetězcem jsou na poměru vody a metanolu téměř nezávislé. Při stanovení PFAS s dlouhým řetězcem došlo v případě nedostatečného podílu metanolu k výrazným poklesům výtěžností, které jsou zřejmě způsobeny zvýšenou sorpcí těchto látek na pevné povrchy vzorkovnic i všech dalších nádob použitých při předúpravě. Z výsledků vyplývá nutnost zachovat ve všech krocích analýzy poměr vody a metanolu 1:1 podle doporučení normy ISO 21675. Při vyšším podílu metanolu ve vzorku však docházelo v případě přímého nástřiku ke zhoršování tvaru chromatografických píků u polárních PFAS, především u PFBA a PFPeA (zhoršení zachytu na koloně).

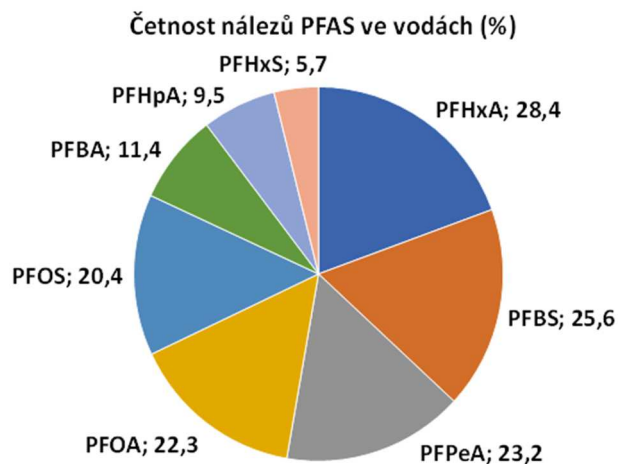
voda:metanol (%)	PFBA	PFBS	PFPeA	PFPeS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFHpS	PFOA	PFOS	PFNA	PFNS	PFDA	PFDS	PFUnDA	PFUnDS	PFDoDA	PFDoDS	PFTTrDA	PFTTrDS
50:50	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
60:40	100	100	101	101	99	99	94	103	98	96	96	85	106	75	73	66	65	33	33	13
70:30	93	94	95	102	96	99	97	101	94	75	77	54	70	40	41	13	20	1,8	5,2	5
80:20	97	100	98	99	102	97	93	88	77	51	66	21	45	13	11	1,1	3,3	1,4	3,4	2
90:10	94	100	98	91	100	91	92	80	77	38	61	8,3	24	2	3,7	1,5	3,3	0,8	2,4	5
100:0	93	101	97	91	93	84	85	74	68	29	46	11	22	2,8	5,7	0,8	2	3,7	2,8	16

Obr. 1. Výtěžnosti PFAS (%) při různých poměrech vodního vzorku a metanolu. Hodnoty <80 % a PFAS s krátkým řetězcem (podle Jurikova et al. 2022) jsou zvýrazněny.

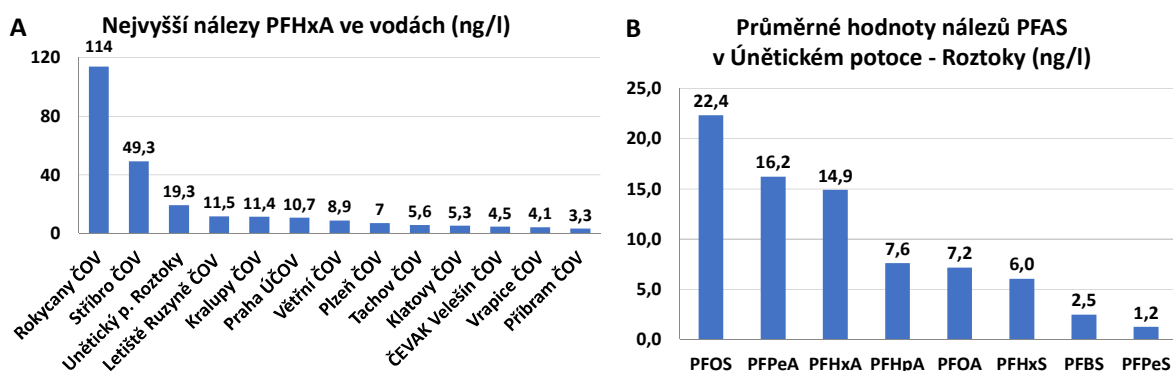
3. VÝSLEDKY A DISKUSE

Na počátku roku 2023 byla metoda stanovení PFAS ve vodách akreditována u ČIA a bylo zahájeno sledování vybraných PFAS v povrchových a odpadních vodách v počtu přibližně 35 vzorků měsíčně. PFAS s četností pozitivních nálezů vyšší než 5 % jsou uvedené v grafu na Obr. 2. V rámci prvních výsledků byly nejčastěji zjištěné PFHxA, PFBS, PFPeA, PFOA, PFOS, PFBA, PFHpA a PFHxS. Nejvyšší četnost pozitivních nálezů měla PFHxA, která byla nalezena ve více než 28 % vzorků. Některé PFAS zatím neměly pozitivní nálezy. Jedná se především o látky s dlouhým řetězcem (PFNS, PFHpS, PFDoDA, PFDoDS, PFTTrDA, PFTTrDS, PFUnDA a PFUnDS).

V grafu na Obr. 3. A jsou znázorněny nejvyšší nálezy PFHxA ve vodách v povodí Vltavy v první polovině roku 2023. Jedná se o vzorky odpadních vod z odtoků ČOV. Nejvyšší naměřená hodnota PFHxA (114 ng/l) byla zjištěna v odtoku z ČOV Rokycany v únoru 2023. V grafu na Obr. 3. B jsou zobrazené průměrné hodnoty vybraných PFAS naměřených v povrchové vodě v Únětickém potoce – Roztoky v první polovině roku 2023. V této lokalitě se nálezy PFAS opakují pravidelně každý měsíc v jednotkách až desítkách ng/l. Pro zjištění zdroje kontaminace PFAS v oblasti Únětického potoka je potřeba provést podrobnější průzkum. Možnou příčinou vysokých nálezů PFAS v této lokalitě by mohl být například vliv nedalekého letiště Praha.



Obr. 2. Četnost nálezů PFAS ve vodách v období leden–červen 2023 (%).



Obr. 3. A – Nejvyšší nálezy PFHxA ve vodách v období leden – červen 2023 (ng/l); 3. B - Průměrné hodnoty nálezů PFAS (ng/l) v Únětickém potoce – Roztoky v první polovině roku 2023.

4. ZÁVĚRY

PFAS jsou velmi významnou skupinou kontaminantů životního prostředí. Vzhledem k jejich negativním účinkům na lidské zdraví má sledování jejich přítomnosti v různých oblastech životního prostředí nezpochybnitelný význam. Hlavními zdroji PFAS byly identifikovány odtoky z ČOV. V první polovině roku 2023 měly nejvyšší četnosti nálezy PFHxA, PFBS, PFPeA, PFOA, PFOS, PFBA, PFHpA a PFHxS. V následujícím období se zaměříme na zavádění dalších látek ze skupiny PFAS do monitoringu povrchových a odpadních vod a na snižování mezí stanovitelnosti již stanovovaných analytů. K tomu je potřeba převedení předúpravy stanovení PFAS na techniku Off-line SPE, která umožňuje zpracování velkého objemu vzorku.

SEZNAM LITERATURY

- Fenton S.E., Ducatman A., Boobis A., DeWitt J.C., Lau Ch., Ng C., Smith J.S., Roberts S.M. (2021). Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research. *Env Tox Chem*, 40(3), p. 606-630.
- ISO 21675 Water quality – Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water – Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS).
- Jurikova M., Dvorakova D., Pulkrabova J. (2022). The occurrence of perfluoroalkyl substances (PFAS) in drinking water in the Czech Republic: a pilot study. *Env Sci Pol Res*, 29(40), p. 60341-60353.
- Směrnice Evropského parlamentu a rady (EU) 2020/2184 ze dne 16. 12. 2020 o jakosti vody určené k lidské spotřebě, Úřední věstník Evropské unie 23.12.2020 CS.

SPECIFICKÉ ORGANICKÉ MIKROPOLUTANTY V POVRCHOVÝCH VODÁCH SLOUŽÍCÍCH JAKO ZDROJ (SUROVÁ VODA) K ÚPRAVĚ PITNÝCH VOD V PŮSOBNOSTI POVODÍ LABE, S.P.

Ferenčík Martin

*Povodí Labe, státní podnik, Víta Nejedlého 951, 500 03 Hradec Králové
e-mail: ferencikm@pla.cz*

ÚVOD

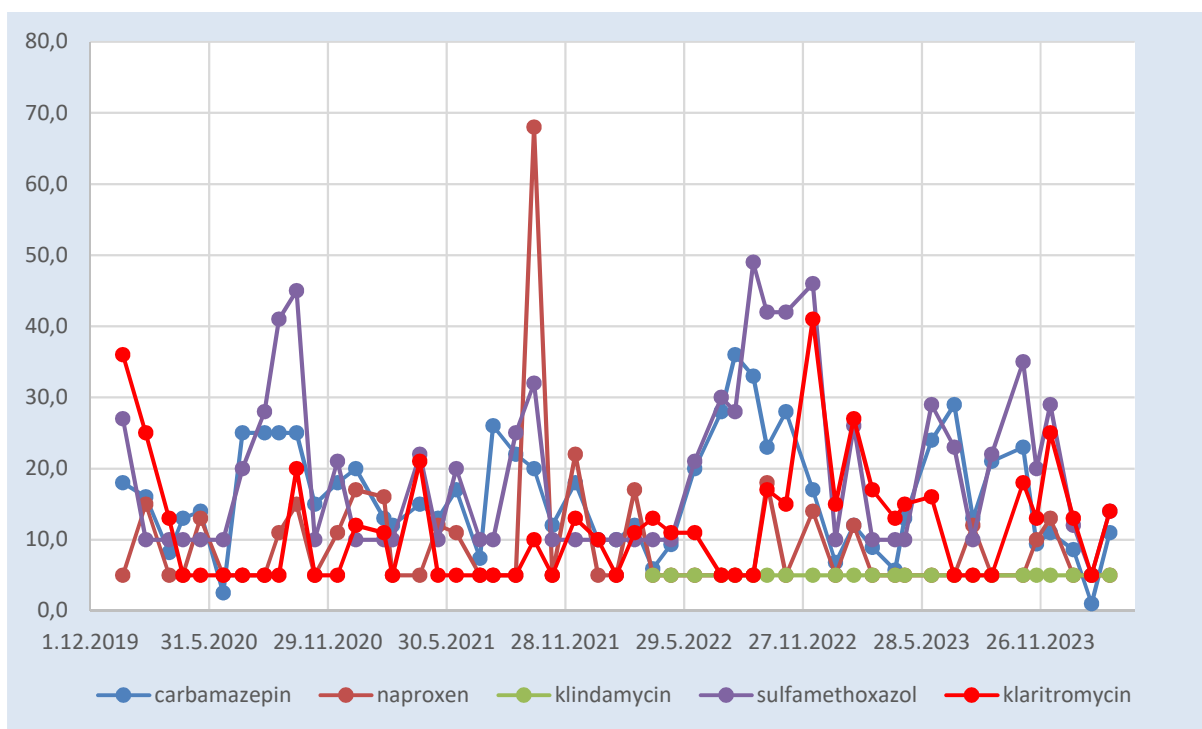
Vodohospodářské laboratoře Povodí Labe, státní podnik, provádějí provozní monitoring povrchových vod, v rámci něhož se u cca 110 profilů provádí i analýza organických mikropolutantů. V těch páteřních profilech se provádí každý měsíc analýza téměř tří set organických parametrů ze skupin těžkých organických látek (22 látek), polycyklických aromatických uhlovodíků (14 látek), polychlorovaných bifenyků (8 látek), bromovaných, alkylfosfátových zhasadel (13 látek), chlorfenolů a alkylfenolů (23 látek), různých skupin pesticidů a jejich metabolitů (organochlorové, triazinové, fenylmočovinnové, acetanilidové, konazolové, alifatické fenoxys kyseliny, fosfátové, glyfosát a AMPA, a další, 130 látek), léčiva a některé jejich metabolity (41 látek), perfluorované alkyl sloučeniny (20 látek), nitroaromáty a aniliny (20 látek), mošusové látky, komplexony, benzotriazoly, ftaláty, tributylcín, chlorované parafíny, hormony a další. Některé dílčí nálezy léčiv a pesticidů v povodí Labe jsou zmíněny v publikacích [1–4].

V reakci na požadavky a potřeby vyvolané změnami v legislativě (především novelizací vyhlášky č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody – Vyhláška č. 371/2023 Sb.) zahájila laboratoř Povodí Labe od ledna 2024 s četností 6x rok rozšířený monitoring zaměřený na povrchové vody (tekoucí – 14 toků a stojaté – 7 nádrží) sloužící jako zdroj surové vody pro úpravu pitné vody. Jsou to především vodárenské nádrže Josefův Důl na Kamenici, Souš na Černé Desné, Vrchlice na Vrchlici, Křižanovice a Hamry na Chrudimce, písník Oplatil na Rájské strouze. Mezi řekami jsou to na příklad profily Jizera – Tuřice, Úpa – Temný Důl, Orlice – Hradec Králové, Labe – Herlíkovice, Smědá – Bílý potok, Bílé Labe – Dívčí lávka, Zelený potok – Pec pod Sněžkou, Hutský potok – Rokytice nad Jizerou, Jizerka – Hrabáčov. Sledované parametry zahrnují většinu parametrů definovaných v platné legislativě a je kontinuálně doplňován o pesticidy a léčiva s pozitivními nálezy. Mezi sledovanými léčivy jsou i látky vyjmenované v pokynu hlavního hygienika ze dne 25.03.2024: „Seznam požadovaných léčiv ke stanovení ve veřejných vodovodech v rámci úkolu hlavního hygienika pro rok 2024 a jejich doporučené limity“, který zahrnuje vybrané léčiva a antibiotika, pro které platí doporučený limit 100 ng/l, s výjimkou tří látek (karbamazepin, naproxen, clindamycin), pro které z důvodu prokázané nebo podezření na teratogenní účinky platí 10 ng/l a hormon 17-beta-estradiol s limitem 1 ng/l. Hormony nejsou sledovány s výjimkou 9 zatížených profilů (např. Labe – Valy, Labe – Děčín, Lužická Nisa – Hrádek n. Nisou), protože z dlouhodobých dat jsou koncentrace většinou pod mezí stanovitelnosti 0,3 ng/l.

VÝSLEDKY A DISKUSE

První výsledky potvrdily, že organické mikropolutanty nejsou v podhorských vodárenských nádržích Josefův Důl a Souš přítomny. Jinak tomu je v níže položených vodárenských nádržích, jejichž povodí jsou ovlivněna lidskou přítomností (komunální znečištění – léčiva, používání pesticidů na zemědělské půdě). V nádržích s dlouhou teoretickou dobou zdržení jsou přítomny převážně látky s velkou perzistencí, z léčiv antidiabetikum metformin a antiepileptikum gabapentin přetrvávají ve vodárenské nádrži Vrchlice i více než půl roku a jsou celoročně přítomna v surové vodě odebírané u hráze v koncentracích kolem sta nanogramů na litr. Z pesticidů například chlortoluron, terbuthylazin a bentazon a především stabilní metabolity chloridazonu a chloracetanilidů (např. chloridazon-desfenyl, metazachlor ESA, metazachlor OA, metolachlor ESA, dimethenamid ESA, flufenacet ESA, pethoxamid ESA, atp).

V řekách protékajících obydlenými oblastmi se léčiva vyskytují celoročně, jelikož se dostávají do řek kontinuálně. Graf č. 1 ilustruje nálezy vybraných léčiv v bodových vzorcích řeky Jizery v profilu Tuřice v nanogramech na litr v letech 2020 až 2023. Koncentrace karbamazepinu a naproxenu často překračují doporučený limit 10 ng/l. Ta nejstabilnější léčiva, jako například metformin, gabapentin, se vyskytují ve stovkách ng/l. I ta málo stabilní léčiva, která se používají nejčastěji (acetaminofen, kofein, telmisartan, tramadol, diklofenak, ibuprofen), stejně jako stabilní metabolity: oxypurinol (metabolit allopurinolu), 4-acetamididiantipyrin (metabolit metamizolu) se vyskytují často nad 100 ng/l. Pesticidy se vyskytují převážně pouze po jejich aplikaci spojené s následnými srážkami (na rozdíl od nádrží). Stabilní metabolity se vyskytují kontinuálně.



Graf č. 1 Nálezy vybraných léčiv v řece Jizera profilu Tuřice v letech 2020 - 2023 v nanogramech na litr.

ZÁVĚR

Surové vody pocházející z podhorských, lidskou činností málo zatížených povodí, jsou z pohledu organických mikropolutantů bezproblémové. Jiná situace je u nádrží a řek, které mají povodí s intenzivní zemědělskou výrobou a početným lidským osídlením. Problematické jsou také surové vody vznikající infiltrací z řek s lidským osídlením. Z mikropolutantů nacházíme nejčastěji vybrané stabilní pesticidy a především stabilní metabolity pesticidů, některá stabilní léčiva a potom ty nejčastěji používaná léčiva, kdy jejich koncentrace překračují doporučené limity a je nutné je odstraňovat například sorpcí na aktivním uhlí a/nebo oxidací.

LITERATURA

1. Ferencik, M.; Blahova, J.; Schovankova, J.; Siroka, Z.; Svobodova, Z.; Kodes, V.; Stepankova, K.; Lakdawala, P.: Residues of selected anticonvulsive drugs in surface waters of the Elbe River basin (Czech Republic). *Water* 2022, 14, 4122. <https://doi.org/10.3390/w14244122>
2. Let, M.; Špaček, J.; Ferenčík, M.; Kouba, A.; Bláha, M. Insecticides and Drought as a Fatal Combination for a Stream Macroinvertebrate Assemblage in a Catchment Area Exploited by Large-Scale Agriculture. *Water* 2021, 13, 1352. <https://doi.org/10.3390/w13101352>
3. Skocovska M, Ferencik M, Svoboda M, Svobodova Z (2021): Residues of selected sulfonamides, non-steroidal anti-inflammatory drugs and analgesics-antipyretics in surface water of the Elbe river basin (Czech Republic). *Vet Med-Czech* 66, 208–218. <https://doi.org/10.17221/180/2020-VETMED>
4. Ferenčík Martin, Výskyt a možnosti snížení vnosu znečišťujících látek – pesticidů a léčiv ve vodárenské nádrži Vrchlice, *Agromanuál*, Kurent České Budějovice, ročník 15, číslo 9-10, str. 50-53, 2020, ISSN 1801-7673.

NEZÁKONNÉ LÁTKY V POVRCHOVÝCH VODÁCH V ODBĚROVÝCH PROFILECH V BLÍZKOSTI VÝTOKŮ Z ČOV

Věra Očenášková, Danica Pospíchalová, Eva Bohadlova

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i., Podbabská 2582/30 Praha 6

ÚVOD

Vyslovení hypotézy, že k odpadní vodě lze přistupovat jako k velmi zředěnému vzorku moči (Daughton, C. G. Ternes, T. A., 1999, 2001), vedla ke vzniku multioborového vědního oboru epidemiologie odpadních vod (WWE – wastewater epidemiology). Poprvé byl aplikován ke zjištění spotřeby kokainu v Itálii, v povodí řeky Pád (Zuccato et al., 2005). V České republice je téměř 3000 čistíren odpadních vod, na které je napojeno 85% populace. Tyto čistírny však neodstraní všechny kontaminanty, které komunální odpadní vody obsahují. Do povrchových vod se tak s vyčištěnou odpadní vodou dostávají i rezidua nezákonných látek. Pro tento příspěvek jsme vybrali několik profilů na menších tocích, které se vlévají do Vltavy v Praze a pod Prahou a jsou zatíženy vyústěním ČOV do těchto toků. Jako kontrolní profil bylo zvoleno odběrové místo nad ÚČOV Praha, odběr byl prováděn z Trojské lávky. Další odběrové místo bylo pod oběma výpustěmi z pražské ÚČOV v Podbabě. Do pravostranného přítoku Vltavy Dražanského potoka je vypouštěna vyčištěná odpadní voda z ČOV Praha – Čimice. Odběrové místo bylo cca 1 km od ústí potoka do Vltavy. Levostranný přítok Vltavy Podmoránský potok je zatížen vyčištěnými odpadními vodami z ČOV Velké Přílepy, odběrový profil byl před ústím do Vltavy. Do dalšího levostranného přítoku Únětického potoka je odváděna vyčištěná odpadní voda z ČOV Horoměřice a Tuchoměřice, i v tomto případě byl odběrový profil před ústím toku do Vltavy. Nezákonné látky a jejich metabolity nejsou standardně monitorovány ani v odpadních vodách, ani ve vodách povrchových, nevztahují se na ně příslušné právní předpisy. V povrchových vodách tyto látky mohou mít vliv na životní prostředí, jak prokazují např. studie zaměřené na ovlivnění chování ryb.

Ve vzorcích byla sledována koncentrace vybrané skupiny látek uvedených v Tabulce 1. K dispozici byly i některé základní parametry, jako pH a konduktivita měřená v terénu, teplota vody a teplota vzduchu.

Tabulka 1: Seznam monitorovaných látek

Skupina látek	Název
"Klasické" drogy	11-nor-9-karboxy-delta-9-THC
	3,4-methylen-dioxy-methamfetamin
	metamfetamin
	amfetamin
	kokain
	benzoylecgonin
Substituční léčba	metadon
	EDDP (2-ethylidene-1,5-dimethyl-3,3-diphenylpyrrolidine)
Nikotin a jeho metabolity	nikotin
	kotinin
	trans-3-hydroxykotinin

ODBĚRY A PŘEDÚPRAVA VZORKŮ

Odběry realizovali kolegové z hydrobiologického oddělení VÚV. Ve stejných profilech sledovali vliv odpadních vod na mikrobiální kontaminaci Vltavy. Pro hydrochemické analýzy byly využity odběry v průběhu roku 2022 v jedno nebo dvoutměsíčních intervalech.

Vzorky byly odebírány do vzorkovnic z polypropylenu nebo skla. Po transportu do laboratoře byly tyto vzorky dále zpracovávány podle příslušných standardních operačních postupů. Po odběru byly vzorky udržovány v chladu a temnu při teplotě do 8 °C. Pokud vzorky nebylo možné analyzovat do 72 hodin od odběru, byly zmrazeny a skladovány při teplotě -20 ± 4 °C. Před analýzou byly vzorky odstředěny (4 500 ot./min., 15 minut) a pevné částice byly ze vzorku odstraněny filtrací přes jednorázové membránové filtry z regenerované celulózy, porozita 0,45 µm.

POUŽITÉ METODY STANOVENÍ SLEDOVANÝCH LÁTEK

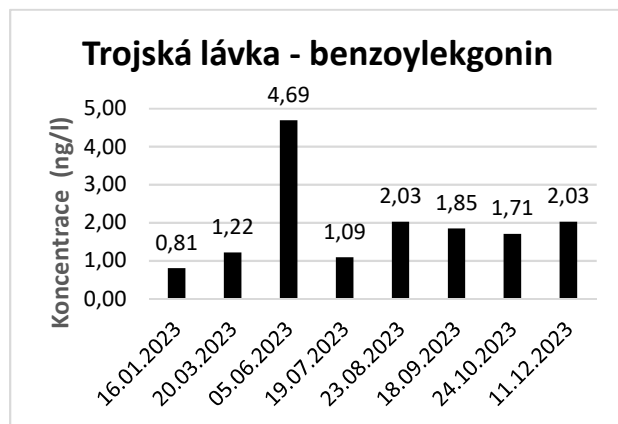
Metody stanovení výše uvedených látek jsou běžně v laboratoři používány a analytické postupy včetně předúprav jsou akreditovány.

V návaznosti na chemické vlastnosti látek byly použity následující metody:

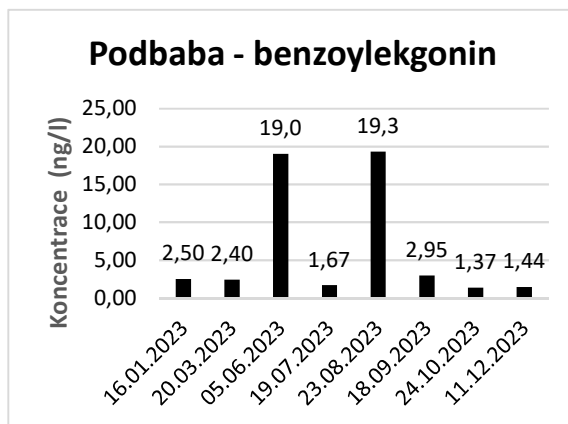
- Stanovení vybraných drog metodou kapalinové chromatografie s on-line prekoncentrací a hmotnostní detekcí v ESI + modu
- Stanovení vybraných drog metodou kapalinové chromatografie s on-line prekoncentrací a hmotnostní detekcí v ESI – modu).
- Stanovení nikotinu a jeho vybraných metabolitů metodou kapalinové chromatografie s on-line prekoncentrací a hmotnostní detekcí v ESI + modu).

PŘÍKLADY VÝSLEDKŮ

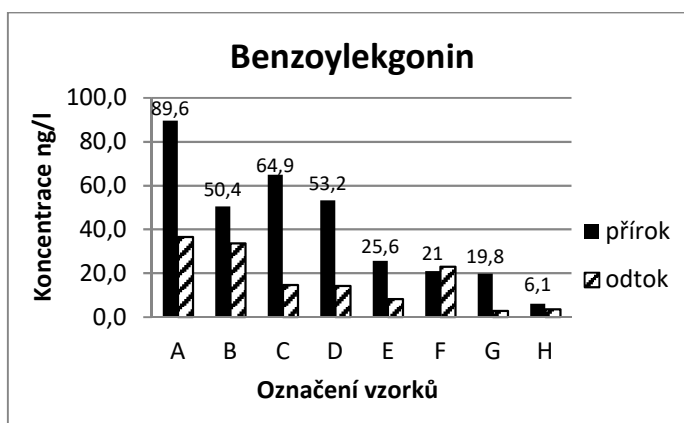
Pokud analyzujeme nečištěnou odpadní vodu, jsou nálezy drog uvedených v Tabulce 1 pozitivní ve všech vzorcích. V případě analýzy povrchových vod je situace odlišná. Ve všech, v této pilotní studii analyzovaných vzorcích, se vykytovaly extáze, benzoylekgonin, kotinin a *trans*-3-hydroxykotinin. Metadon a jeho metabolit EDDP byly vždy stanoveny pouze v některých odběrových profilech. Amfetamin byl nalezen ojediněle, většinou na hranici meze stanovitelnosti. To odpovídá i našim zjištěním v rámci projektu DRAGON, v němž jsme měli možnost porovnat koncentraci vybraných drog v nátoku a výtoku z některých ČOV. Amfetamin byl odstraňován nejlépe (85 -100 %), metamfetamin, extáze a benzoylekgonin ze 40 až 50 %. Na následujících obrázcích 1 až 3 jsou uvedeny koncentrace hlavního metabolitu kokainu benzoylekgoninu v kontrolním vltavském profilu, v profilu pod výpustí pražské ÚČOV do recipientu a výsledky studie v rámci projektu DRAGON.



Obr. 1: Koncentrace benzoylekgoninu v kontrolním profilu Vltava – Trojská lávka nad ÚČOV Praha.



Obr. 2: Koncentrace benzoylekgoninu v profilu Vltava – Podbaba od ÚČOV Praha.



Obr. 3: Srovnání koncentrace benzoylekgoninu v nátoku a výtoku z ČOV (výsledky projektu DRAGON)

DISKUSE A ZÁVĚR

Studie je svým rozsahem malá na to, aby mohly být vyvozovány nějaké zásadní závěry. Nicméně potvrzuje, že i vyčištěné odpadní vody obsahuje rezidua drog a jejich metabolitů a je tak zdrojem zákonných i nezákonných drog, které se dostávají do vod povrchových. Jejich množství je ovlivněné charakterem a kvalitou konkrétní čistírny, koncentrací monitorovaných látek v nečištěné městské odpadní vodě a v neposlední řadě i poměrem množství vypouštěných vod a velikosti recipientu. Že i tyto sloučeniny mají dopad na životní prostředí, jak prokazují studie zaměřené např. na ovlivnění chování vodních živočichů těmito látkami. Lze očekávat, že v budoucnu dojde ke změně díky zásadní revizi Směrnice Rady 91/271/EHS ze dne 21. května 1991 o čištění městských odpadních vod, která zavádí nové zásady pro čištění komunálních odpadních vod včetně kvarterního čištění, které by mělo odstranit mikroopolutanty přítomné v městských komunálních odpadních vodách. Mezi tyto mikropolutanty bezesporu patří nezákonné drogy.

PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek vznikl za podpory Institucionálních prostředků na rozvoj výzkumné organizace VÚV TGM v rámci interního grantu č. 3600.52.24/2022 a projektu SS02030008 „Centrum environmentálního výzkumu: Odpadové a oběhové hospodářství a environmentální bezpečnost“ (CEVOOH) a dalších institucionálních prostředků.

LITERATURA

- DAUGHTON, C. D. a T. A. TERNES. (1999). Pharmaceutical and personal care products in the environment: Agent of subtle Change? *Environ. Health perspect.*, (107), 907-938.
- DAUGHTON, C.G. (2001). Illicit drugs: contaminants in the environment and utility in forensic epidemiology. *Rev.Environ. contam. toxicology.*, (210), 59 -110.
- OČENÁŠKOVÁ, Věra, Petr TUŠIL, Danica POSPÍCHALOVÁ a Alena SVOBODOVÁ, 2014. Nezákonné drogy v odpadních vodách. In: Pitná voda 2014: 12. pokračování konferencí Pitná voda z úrodných nádrží 26. 5. - 29. 5. 2014 v Táboře. České Budějovice: Petr DOLEJŠ - Water and Environmental Technology Team, s. 217-222. ISBN 978-80-905238-1-4.
- POSPÍCHALOVÁ, Danica, Diana MAREŠOVÁ, Věra OČENÁŠKOVÁ, Tereza ŠAFRÁNKOVÁ a Eva BOHADLOVÁ, 2020. Stanovení vybraných drog a jejich metabolitů v odpadních vodách metodou kapalinové chromatografie. *Vodohospodářské technicko-ekonomické informace*. 62(4). ISSN 03228916. Dostupné z: doi:10.46555/VTEI.2020.02.006
- SANCHO SANTOS, Maria Eugenia, Pavel HORKÝ, Kateřina GRABICOVÁ, et al., 2023. From metabolism to behaviour – Multilevel effects of environmental methamphetamine concentrations on fish. *Science of The Total Environment* [online]. 878 [cit. 2024-07-24]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2023.163167

- ZVĚŘINOVÁ MLEJNKOVÁ, H., ŠMÍDA, A. a VALÁŠEK, V. Vliv odpadních vod na mikrobiální kontaminaci Vltavy pod Prahou. *Vodohospodářské technicko-ekonomické informace*, 2023, roč. 65, č. 4, str. 4–12. ISSN 0322-8916.
- ZUCCATO, Ettore, Chiara CHIABRANDO, Sara CASTIGLIONI, (2005). Davide CALAMARI, Renzo BAGNATI, Silvia SCHIAREA a Roberto FANELLI. Cocaine in surface waters: a new evidence-based tool to monitor. *Environmental Health: A Global Access Science Source.*, 4(1), 14-. DOI: 10.1186/1476-069X-4-14. ISSN 1476069x. Dostupné také z: <http://www.ehjournal.net/content/4/1/14>

STANOVENÍ LÉČIV V ODPADNÍCH VODÁCH - ČISTIT ČI NEČISTIT PŘES SPE KOLONKY?

Sylvie Kríženecká, Petra Veronesi Dáňová

*Fakulta životního prostředí, Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, 400 96 Pasteurova 15,
email: sylvie.krizenecka@ujep.cz*

ÚVOD

Přítomnost léčiv v životní prostředí je diskutována již několik desítek let. Léčiva přítomná v životním prostředí mohou ohrozit kvalitu vody. Nachází se v odpadních vodách z výrobních závodů, z nemocnic, z domácností, nebo i nevhodnou likvidací zbytku léků. Léčiva mohou kontaminovat dále i povrchové vody, podzemní vody a pitnou vodu. Jelikož obsahy těchto látek jsou na velmi nízkých koncentracích (ng/l až µg/l), je vhodné vzorky zakoncentrovat. V případě odpadních vod je vhodné vzorky přečišťovat. Pro úpravu vzorků z vodných roztoků se používá nejčastěji extrakce v pevné fázi (SPE). Bohužel tato metoda přináší spoustu faktorů (vliv matrice, extrakční mechanismus, chemické vlastnosti analytu, apod.), které mohou ovlivnit výslednou koncentraci analytu ve vzorku. Jak tedy dosáhnout co nejvyšší účinnosti SPE a neztratit analyty?

ÚPRAVA KAPALNÝCH VZORKŮ PŘED ANALÝZOU

Pro extrakci a zakoncentrování léčiv z vodných vzorků se používá několik technik, včetně extrakce tlakovou kapalinou a extrakce za pomoci ultrazvuku [1], disperzní mikroextrakce kapalina–kapalina [2] nebo QuEChERS [3, 4]. Extrakce v pevné fázi (SPE) se však jeví jako nejúčinnější. Existuje řada variant SPE, včetně offline, online, kazet a disků [5].

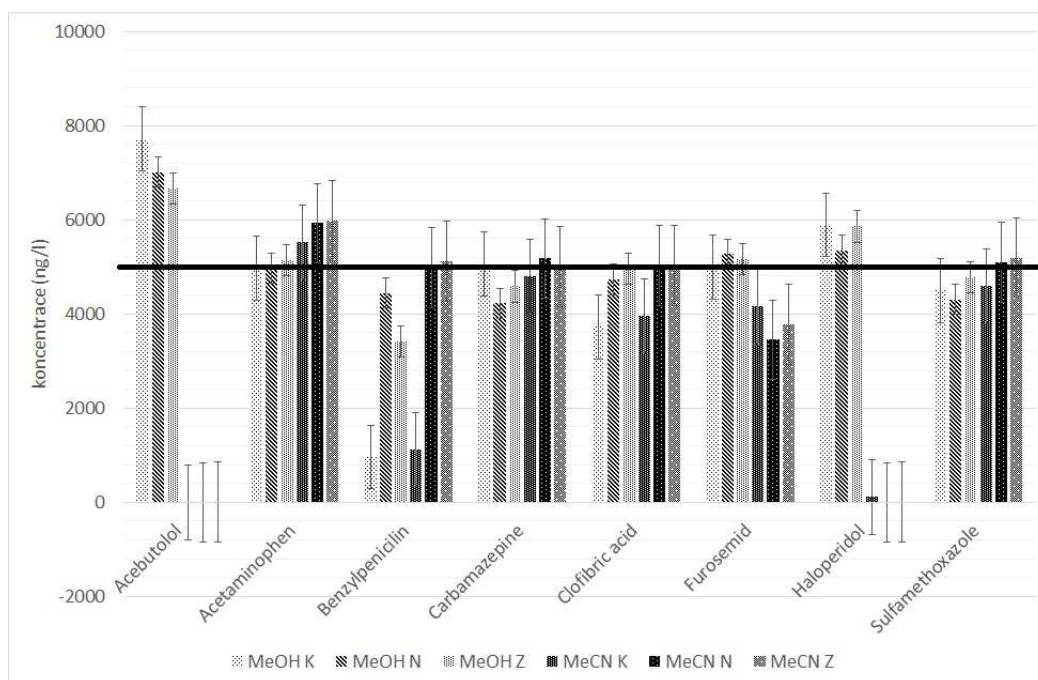
Výběr sorbentu SPE závisí v podstatě na fyzikálně-chemickém složení, na charakteristice cílových analytů a povaze matrice. Pro SPE můžeme použít velkou řadu stacionárních fází např. Hypersil GOLD a Q (C18, oktadecyl), PLRP-s (zesíťovaný styren-divinylbenzen polymer), nebo v poslední době nejvíce používanou v aplikacích životního prostředí Oasis HLB (makroporézní kopolymer divinylbenzenu a N-vinylpyrrolidonu). Tuto SPE náplň použil N. Gilard et al. [6] ve svém článku při stanovení 19 léčiv v odpadních vodách. Použil k aktivaci 10 ml metanolu a vzorek (100 ml) se nanášel na kolonku po úpravě pH odpadní vody na pH 7. Eluce byla provedena pouze 5ml metanolu. Podobné podmínky použil i Babic et al. [7]. Naproti tomu Gómez-Canela et al. [8] již použil pro eluci metanol a různou úpravu pH elučního roztoku ke stanovení 76 léčiv v odpadní vodě. Etanol jako eluční činidlo použil Mostafa et al., který stanovil 36 léčiv v odpadní vodě. Opět bylo použito činidlo bez úpravy pH. Je důležité si uvědomit, že pH elučního roztoku má vliv na výslednou koncentraci analytu.

Důležité je zohlednit i vlastnosti stanovovaných analytů, jejich fyzikálně-chemické vlastnosti jako rozpustnost, acidobazické vlastnosti (pKa), či log K_{ow} , stejně tak vliv matrice. Většina léčiv se lépe rozpouští v metanolu, ale některá se rozpouští lépe v acetonitrilu (Benzylpenicilin, Omeprazol, Nimesulid). Testovaná léčiva mají rozdílné hodnoty pKa v rozmezí 1,6 – 14, také hodnoty log K_{ow} jsou dosti odlišné např. Clofibric acid má hodnotu pK_a – 1,3, Cefazolin má hodnotu -0,58, oproti tomu Haloperidol 4,3. Nastavit podmínky SPE pro velký počet léčiv je velice problematické a je nutné metodu extrakce optimalizovat.

Pro tento příspěvek byla vybrána směs léčiv (41 analytů) s různými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Pro optimalizaci podmínek SPE byla použita dvě rozpouštědla (metanol a acetonitril), přičemž pro eluci byly použity roztoky rozpouštědel s obsahem 0,1 % kyseliny mravenčí (MeOH K, MeCN K), bez úpravy pH (MeOH N, MeCN N) a s přídavkem 0,1 % NH_4OH (MeOH Z, MeCN Z). Testovány byly kolonky Waters Oasis Prime HLB (200 mg), na které byly nanášeny nejprve roztoky standardů léčiv o koncentraci 5 µg/l, poté roztok odpadní vody. Pro srovnání nalezených koncentrací byl změřen i vzorek odpadní vody, který byl pouze přefiltrován přes nylonový filtr 0,22 µm.

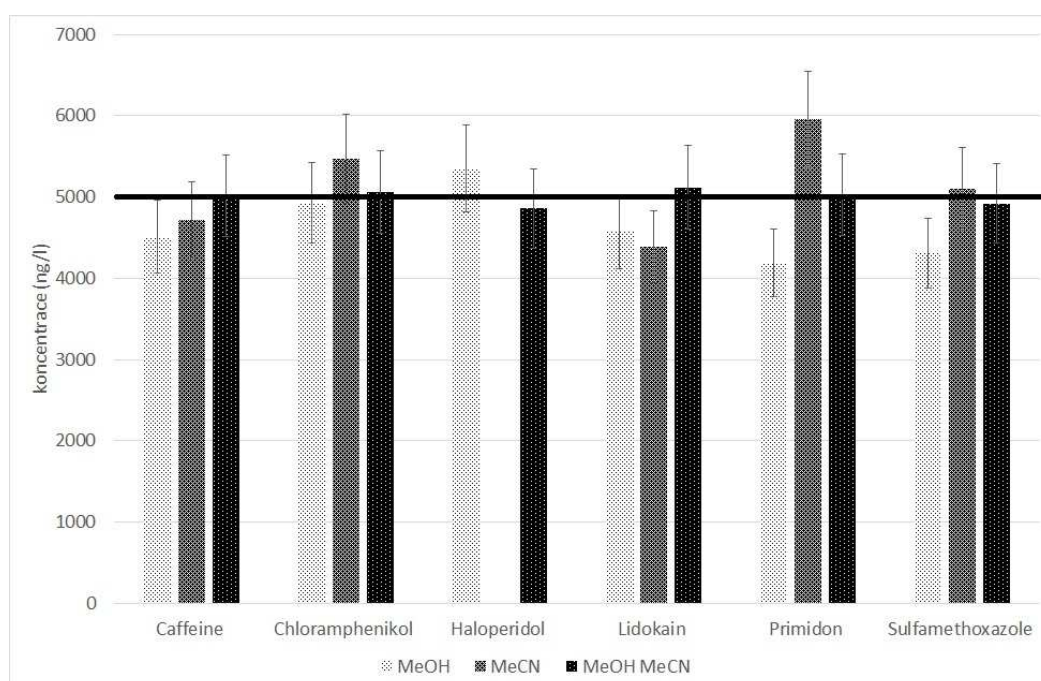
VÝSLEDKY A DISKUZE

Při použití metanolu a acetonitrilu pro SPE eluci bylo dosaženo u některých léčiv rozdílných výtěžků. Tyto výtěžky jsou zobrazeny na obrázku č. 1. Pro Acebutolol, Furosemid a Haloperidol není acetonitril vhodný jako eluční činidlo. U Acebutololu zase metanol navyšuje výtěžnost na 133 až 154 %, naproti tomu u Benzylpenicilinu snižuje výtěžnost na 19 až 89 %.



Obrázek č. 1 Vliv výběru rozpouštědla na SPE eluci, k eluci použit metanol a acetonitril (MeOH/MeCN K – okyselený roztok, MeOH/MeCN N – bez úpravy pH, MeOH/MeCN Z – zásaditý roztok)

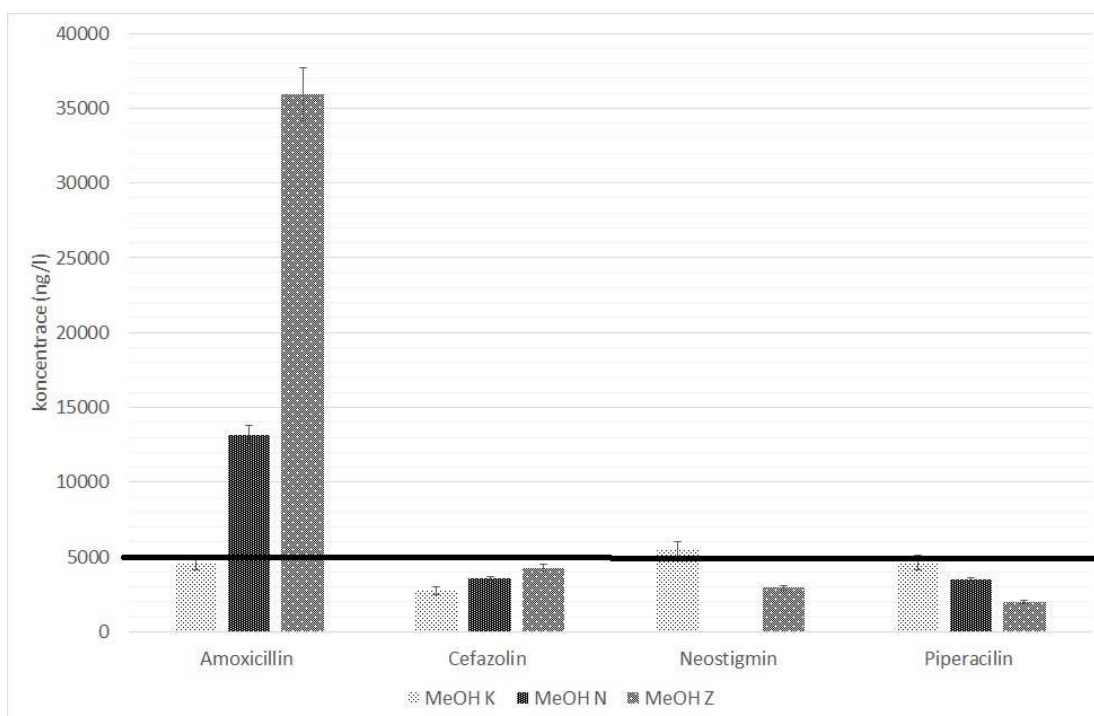
K vysvětlení různého výtěžku SPE je třeba vzít v úvahu fyzikálně-chemické vlastnosti sorbentu i adsorbované látky. Hodnoty pKa testovaných léčiv se pohybují v rozmezí 1,6 až 14. Vliv pH a obsahu solí popisuje Lis et al. [11] ve svém článku kdy konstatuje, že při pH 7 a 9 jsou analyty převážně v aniontové formě, zatímco při pH 3 se ionizační konstanta pohybuje směrem k protonizované a neutrální formě molekul. Povrch sorbentu HLB lze také změnit. pKa dusíku v pyrrolidonovém kruhu je asi 7,4. Při vyšším pH je sorbent HLB na svém povrchu plný kationtů, při neutrálním a kyselém pH není nabitý. To může naznačovat, že nepolární interakce, jako jsou Van der Waalsovy síly, zde nejsou dominantní.



Obrázek č. 2 Použití směsi rozpouštědel – metanol a acetonitril byly smíseny v poměru 1:1 (v:v)

Aby bylo dosaženo co nejvyšší výtěžnosti u sledovaných analytů, je možné použít k eluci z SPE kolonky obě rozpouštědla. Jak je vidět na obrázku č. 2, směs rozpouštědel může snížit výtěžnost oproti samotnému

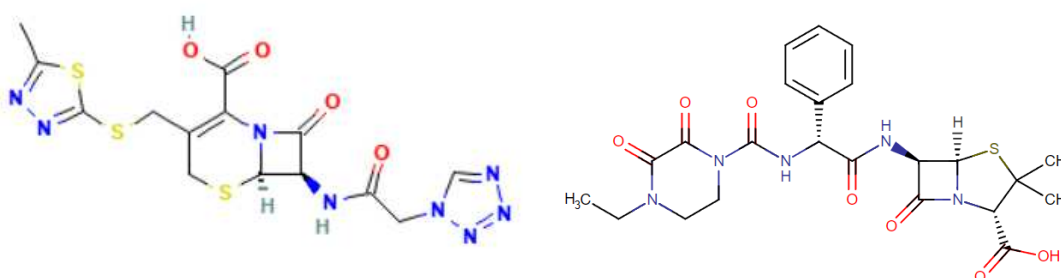
acetonitrilu v případě Chloramphenikolu, Primidonu nebo Sulfamethoxazolu. Nebo může výtěžnost zvýšit u Caffeinu, Haloperidolu a Lidokainu.



Obrázek č. 3 Vliv pH elučního roztoku na výtěžnost při SPE (MeOH K – okyselený roztok, MeOH N – bez úpravy pH, MeOH Z – zásaditý roztok)

Obrázek č. 3 detailněji ukazuje na použití metanolu jako elučního činidla s různým pH. Jak je vidět u léčiva Amoxilinu, pokud se vzorek eluuje okyseleným metanol, je výtěžnost 92,4 %. Když se použije roztok neutrální, je výtěžnost 263 % a pro zásaditý roztok 719 %. Tyto hodnoty ještě může zkreslovat použití hmotnostního detektoru. U Neostigminu a Piperacilinu je okyselený roztok ideální pro eluci. U Neostigminu nedochází při použití neutrálního roztoku metanolu vůbec k žádné eluci.

Cefazoline a Piperacilin mají podobné fyzikálně-chemické vlastnosti, ale účinnost je rozdílná. Každý z těchto analytů má karboxylovou funkční skupinu, ale Piperacilin ji má umístěnou na konci molekuly, oproti tomu Cefazolin ji má uprostřed, viz obrázek č. 4. Výtěžnost může také ovlivňovat přítomnost pětičlenného heterocyklu se čtyřmi atomy dusíku u léčiva Cefazolin. Proto chování těchto látek může být rozdílné. Výtěžnost pro kyselou eluci u Cefazolinu je 54,7 % u Piperacilinu 92,7, u zásadité eluce je tomu naopak, Cefazolin má výtěžnost 85,6 % a Piperacilin jen 39,5 %.



Obrázek č. 4 Molekula Cefazolinu (vlevo), molekula Piperacilinu (vpravo)

Oasis HLB SPE byla vybrána i pro testování odpadní vody, jelikož se jedná o polymerní sorbent, který má jedinečné hydrofilně-lipofilní vlastnosti. HLB je používána pro extrakci kyselých, zásaditých a neutrálních analytů a může být použita v širokém rozmezí pH. Má vyšší adsorpční kapacitu než sorbenty C18 pro polární sloučeniny. Vzorek odpadní vody byl přelit přes SPE kolonku a následně eluován neutrální roztokem metanolu.

Ten samý vzorek odpadní vody byl přefiltrován. Všechny vzorky byly ještě před analýzou LC-MS/MS 100x zředěny. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1. V odpadní vodě bylo sledováno pouze 22 analytů.

Tabulka č. 1 – Stanovení léčiv v odpadní vodě po použití SPE nebo pouze po filtraci vzorku

Analyt	Vzorek 1 SPE (ng/l)	Vzorek 1 filtrace (ng/l)
Acebutolol	6897 ± 1034	7215 ± 722
Acetaminophen	217310 ± 32597	254448 ± 25445
Atenolol	3459 ± 519	2858 ± 286
Azithromycin	7924 ± 1189	11277 ± 1128
Caffeine	118758 ± 17814	142750 ± 14275
Carbamazepine	3807 ± 571	5068 ± 507
Clofibric acid	3132 ± 470	3076 ± 308
Diclofenac	1769 ± 265	1810 ± 181
Gabapentin	4200 ± 630	41466 ± 4147
Hydrochlorothiazide	5112 ± 767	5523 ± 552
Ibuprofen	13830 ± 2075	<1000
Ketoprofen	2632 ± 395	3155 ± 316
Metoprolol	6532 ± 980	6135 ± 613
Naproxen	4962 ± 744	<2000
Pentoxifyllin	2331 ± 350	2637 ± 264
Primidon	1817 ± 273	<100
Propranolol	4634 ± 695	6620 ± 662
Propyphenazone	3553 ± 533	4143 ± 414
Sulfamethoxazole	5076 ± 761	5470 ± 547
Tramadol	1043 ± 156	2221 ± 222
Trimethoprim	4190 ± 628	5463 ± 546
Venlafaxine	4789 ± 718	6621 ± 662

Poznámka: výsledky jsou změřeny s 15% (SPE) a 10% (filtrace) rozšířenou nejistotou, která byla vypočtena s použitím koeficientu rozšíření 2, což odpovídá konfidenční úrovni přibližně 95 %.

Z tabulky č. 1 je patrné, že hodnoty změřené po SPE extrakci se liší oproti vzorku odpadní vody po filtraci. U šesti analytů byly změřeny nižší hodnoty koncentrací u odpadní vody, přičemž dva analyty jsou velice rozdílné svými výslednými koncentracemi. Jedná se o Ibuprofen, Naproxen a Primidon. Jelikož tyto analyty špatně ionizují v iontovém zdroji hmotnostního detektoru a díky vyšším koncentracím v roztoku po eluci, dochází ke zlepšení signálu pro tyto analyty a možnost je stanovit i na nižších koncentracích. Výrazný rozdíl navýšení koncentrace u filtrovaného vzorku odpadní vody je u Gabapentinu, kdy je výsledek 10x vyšší než u SPE. Přibližně dvojnásobně vyšší hodnoty byly změřeny u Azithromycinu a Tramadolu. Navýšení koncentrace u filtrovaného vzorku zase může být způsobeno potlačením vlivu matrice a lepší ionizace v iontovém zdroji.

Na základě těchto výsledků je důležité si uvědomit, že jednotný eluční postup pro škálu analytů s rozdílnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, neexistuje. Vždy se musí volit kompromis. Důležité je nezapomínat na izotopicky značené standardy a posouzení složitosti matrice vzorku. Pokud je prokázán malý vliv matrice na stanovení léčiv ve vodě, lze použít pouze ředění vzorku. Nehrozí ztráta analytu. Nevýhodou může být snížení koncentrací léčiv pod mez stanovitelnosti. SPE je vhodné využít v případech odpadních vod, které obsahují vysoký obsah solí nebo při nízkých koncentracích analyzovaných léčiv. V jednom kroku slouží SPE kolonka k přečištění vzorku, ve druhém k zakoncentrování vzorku. Záleží pouze na detekčních limitech používané instrumentace.

ZÁVĚR

V rámci této práce byl porovnáván vliv elučního činidla na výtěžnost léčiv při použití SPE kolonek Oasis HLB. Byla použita dvě rozpouštědla, metanol a acetonitril, přičemž pro většinu analytů je vhodnější metanol. Dále byl porovnáván vliv pH elučního roztoku na výtěžnost. Zde byla prokázána lepší výtěžnost pro okyselený roztok metanolu. Nakonec byla testována reálná odpadní voda, která vykazovala rozdílné koncentrace ve vzorku při použití SPE a v pouze filtrovaném vzorku. No a čistit nebo nečistit přes SPE kolonky? To záleží na stanovovaných analytech, jejich vlastnostech a na složitosti matrice.

LITERATURA:

1. Vazquez-Roig, P.; Andreu, V.; Onghena, M.; Blasco, C.; Picó, Y. Assessment of the occurrence and distribution of pharmaceuticals in a Mediterranean wetland (L'Albufera, Valencia, Spain) by LC-MS/MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 2011, 400, 1287–1301.
2. Guan, J.; Zhang, C.; Wang, Y.; Guo, Y.; Huang, P.; Zhao, L. Simultaneous determination of 12 pharmaceuticals in water samples by ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with ultra-high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 2016, 408, 8099–8109.
3. Kachhawaha, A.S.; Nagarnaik, P.M.; Jadhav, M.; Pudale, A.; Labhasetwar, P.K.; Banerjee, K. Optimization of a Modified QuEChERS Method for Multiresidue Analysis of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Surface Water by LC-MS/MS. *J. AOAC Int.* 2017, 100, 592–597.
4. Park, J.; Kim, Ch.; Hong, Y.; Lee, W.; Lee, S.; Chung, H.; Kim, H.; Jeong, D.-H. Determination of pharmaceuticals in solid samples in municipal wastewater treatment plants by online SPE LC-MS/MS using QuEChERS extraction, *Environ Monit Assess* 2021, 193, 279–293.
5. Sadutto, D.; Picó, Y. Sample Preparation to Determine Pharmaceutical and Personal Care Products in an All-Water Matrix: Solid Phase Extraction. *Molecules* 2020, 25, 5204.
6. N. Gillard, B.; Detry, C.; Robert, S.; Nonet, Y.; Samou, E.; Moise, F.; Bauwens, P. Delahaut Detection of pharmaceutical products in untreated hospital wastewater. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 2014, 6 (4), 459–468
7. Babic', S.; Asperger, D.; Mutavd'zič, D.; Horvat, A. J. M.; Kastelan-Macan M. Solid phase extraction and HPLC determination of veterinary pharmaceuticals in wastewater. *Talanta* 2006, 70, 732–738.
8. Gómez-Canela, C.; Edo, S.; Rodríguez, N.; Gotor, G.; Lacorte, S. Comprehensive Characterization of 76 Pharmaceuticals and Metabolites in Wastewater by LC-MS/MS. *Chemosensors* 2021, 9, 273–292
9. Mostafa, A.; Shaaban, H.; Alqarni, A.; Al-Ansari, R.; Alrashidi, A.; Al-Sultan, F.; Alsulaiman, M.; Alsaif, F.; Aga, O. Multi-class determination of pharmaceuticals as emerging contaminants in wastewater from Eastern Province, Saudi Arabia using eco-friendly SPE-UHPLC-MS/MS: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Microchemical Journal* 2023, 187, 108453–108471.
10. Lis, H.; Stepnowski, P.; Caban, M. Salinity and pH as factors affecting the passive sampling and extraction of pharmaceuticals from water. *J Sep Sci* 2019, 1–8

POŽADAVKY NA KOMPETENCI POSKYTOVATELE ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI JAKO EXTERNÍHO DODAVATELE LABORATOŘE

Eva Klokočníková

Norma ČSN EN ISO/IEC 17025 „Všeobecné požadavky na kompetenci zkušebních a kalibračních laboratoří“ [1] uvádí v kapitole 7.7.2 v Poznámce: „ČSN EN ISO/IEC 17043 obsahuje další informace o zkoušení způsobilosti a poskytovatelích zkoušení způsobilosti. Poskytovatelé zkoušení způsobilosti, kteří splňují požadavky normy ČSN EN ISO/IEC 17043 jsou považováni za kompetentní“.

Dále výše zmíněná norma [1] v kapitole 6.6 požaduje, aby laboratoř používala pouze vhodné externě poskytované produkty a služby, které ovlivňují laboratorní činnosti, pokud tyto produkty a služby využívají k podpoře provozu laboratoře. V poznámce je pak jasně uvedeno, že mezi takové externě poskytované produkty a služby patří služby pro zkoušení způsobilosti. Norma také mimo jiné vyžaduje, aby externí poskytovatelé byli hodnoceni dle definovaných kritérií.

V roce 2023 vyšla nová verze normy ČSN EN ISO/IEC 17043: 2023: „Conformity assessment – General requirements for the competence of proficiency testing providers“, („Obecné požadavky na kompetenci poskytovatelů zkoušení způsobilosti“) [2]. Tento dokument stanovuje všeobecné požadavky na kompetenci a nezávislost poskytovatelů zkoušení způsobilosti (PT) a na konzistentní fungování všech programů zkoušení způsobilosti. Uživatelé programů zkoušení způsobilosti - například jejich účastníci - mohou tyto požadavky využít pro posouzení kompetence poskytovatelů zkoušení způsobilosti.

Revidované vydání normy ČSN EN ISO/IEC 17043 [2] bylo harmonizováno s normou ČSN EN ISO/IEC 17025 [1], struktura normy tak odpovídá současným předpisům pro normy tohoto typu (normy pro posuzování shody). Došlo také k harmonizaci v normě používané terminologie s ostatními podobnými předpisy a k revizi příloh této normy. Příloha C, která byla v předchozí verzi normy určena pro uživatele výsledků PT, byla v nové verzi normy vypuštěna, přesunula se ale do pokynu Eurachem [3].

Zásadní změnou v této normě je požadavek, aby všechny zkušební a kalibrační činnosti, které souvisejí s poskytováním PT byly prováděny v souladu s příslušnými normami na posuzování shody (např. [1]). Pro všechny činnosti související s poskytováním programů PT je vyžadován přístup založený na hodnocení rizik, což umožňuje flexibilnější přístup v případě dokumentace jednotlivých postupů. Tento přístup byl velmi pravděpodobně poskytovateli PT již dříve využíván, norma tomuto přístupu dává administrativní rámec. Normou je dále vyžadováno, aby všechny činnosti poskytovatele PT byly prováděny nezávisle, vedení poskytovatele PT se musí k nezávislosti zavázat. Nová verze normy již nepoužívá pojem „subdodavatel“ a pojem „koordinátor“.

Uživatelé služeb poskytovatelů PT by se při stanovení kritérií pro jejich hodnocení měli zaměřit na tyto požadavky výše zmíněné normy [2]:

1. Dostatečný počet kompetentních pracovníků k provádění činností PT
2. Prostory a podmínky prostředí (například místa, kde se vydávají vzorky, transport vzorků, atd.)
3. Poskytovatel PT nesmí využívat externí poskytovatele služeb pro navrhování a plánování programů PT, vyhodnocení výkonnosti, schvalování zpráv.
4. Externí poskytovatelé pro přípravu vzorků – měli by být akreditováni pro danou činnost
5. Dostatečnost informací k nabízenému programu PT, jejich včasnost
6. Poskytovatel PT musí mít dokumentovaný plán programu PT, který přesně definuje norma a zahrnuje všechny potřebné informace k tomu, aby účast laboratoří byla dostatečně validní
7. Dalším důležitým požadavkem je také návrh statického zpracování výsledků programu PT
8. Poskytovatel musí mít dokumentován postup pro stanovení vztahných hodnot.
9. Poskytovatel musí mít postup pro přípravu položek PT, posouzení homogenity a stability a postup pro zacházení s nimi a jejich skladování
10. Dále musí být popsán postup pro balení vzorků, označování a jejich distribuci
11. Pro přihlášené účastníky musí být k dispozici instrukce, které musí obsahovat všechny informace vyžadované normou
12. V neposlední řadě pak musí poskytovatel PT včas informovat o výsledcích PT a předat účastníkům zprávy ze zkoušení způsobilosti, které musí být v souladu s požadavky normy. Výsledky, které do laboratoře dorazí po dlouhé době, jsou již pro zajištění platnosti výsledků bezcenné.
13. Každý poskytovatel musí mít také postup pro vyřizování stížností a vyřizování odvolání.

Laboratoř by se měla sama přesvědčit o kompetentnosti poskytovatelů včetně poskytovatelem využívaných externích dodavatelů (příprava vzorku, vyhodnocení výsledků). Pokud vzorky připravuje laboratoř, která není

akreditována, (jedná se třeba o unikátní přípravu vzorků ve výzkumné laboratoři), pak si poskytovatel PT sám musí ověřit, že vzorky byly připraveny v souladu s požadavky normy ČSN EN ISO/IEC 17025 [1].

V případě, že akreditovaná laboratoř využije programy PT, které nabízí poskytovatel, který není akreditován, je laboratoř povinna sama posoudit způsobilost poskytovatele PT na základě požadavků normy [2].

Pro výběr vhodných programů PT je možné využít informace uvedené v pokynu, který vydal EURACHEM v roce 2021 s názvem: „Výběr, použití a interpretace programů zkoušení způsobilosti“ [3].

Norma ČSN EN ISO/IEC 17025:2018 [1] striktně nevyžaduje, aby poskytovatel PT byl akreditován, vyžaduje však, aby programy, kterých se laboratoře účastní, které si vyberou jako podporu pro svoji práci, byly poskytovány v souladu s normou ČSN EN ISO/IEC 17043 [2]. Je na laboratoři, jestli využije poskytovatele akreditovaného, nebo si sama posoudí kompetenci poskytovatele PT dle požadavků nové verze normy [2].

Poskytovatelé PT, kteří byli akreditováni dle předchozí verze normy, budou v průběhu několika příštích let posouzeni dle požadavků normy z roku 2023[2] tak, aby výsledky jejich práce mohly být uznávány v rámci uzavřených multilaterálních dohod.

LITERATURA

- [1] ČSN EN ISO/IEC 17025:2018 Všeobecné požadavky na kompetenci zkušebních a kalibračních laboratoří, duben 2018
- [2] ČSN EN ISO/IEC 17043:2023
- [3] Výběr, použití a interpretace programů zkoušení způsobilosti“, Eurachem (třetí vydání 2021)

ANALÝZA MIKROPLASTŮ V POVRCHOVÝCH A ODPADNÍCH VODÁCH

Lenka Wimmerová 1), Eva Horáková 1), Martin Lexa 2)

1) ČZU v Praze, Fakulta životního prostředí, Kamýcká 129, 165 00 Praha - Suchdol,
e-mail: wimmerova@fzp.czu.cz

2) ČZU v Praze, Fakulta lesnická a dřevařská, Kamýcká 129, 165 00 Praha - Suchdol

ABSTRAKT

Analýza mikroplastů je stále aktuální téma, nejen z pohledu zkoumání vlivu těchto částic na životní prostředí. Již víme, že ve vodním prostředí se jich nachází mnoho. Problematické je ale jejich vyčíslení a identifikace díky strukturálním změnám jejich povrchu. Velmi významným faktorem analýzy mikroplastů je také odběr vzorků v terénu, protože zde zpravidla dochází ke kontaminaci vzorku a často není zajištěn odběr slepých vzorků. Při předúpravě vzorků se také stále používají nevhodné postupy, které vedou ke znehodnocení malých mikročástic (<10 μm). Příspěvek je proto zaměřen na vyhodnocení výskytu mikroplastů ve vodách s využitím aktivních a pasivních metod vzorkování a různých analytických technik, od kvantitativních (mikroskopických) až po kvalitativní (zejména μRaman , μFTIR). Současně je zmíněna problematika stárnutí plastů a časová a finanční náročnost analýz mikroplastů ve vodách.

Klíčová slova: mikroplasty; definice; odběr; předúprava; analýza; slepý vzorek

1. ÚVOD

Výskyt mikroplastů ve vodách je i v současnosti aktuální téma. Přestože je tato problematika zkoumána a diskutována řadu let, stále nejsou některé skutečnosti spojené s těmito částicemi a jejich chováním ve vodním, ale i terestrickém prostředí dostatečně objasněny nebo jsou dokonce neznámé. To se týká jak jejich vlivu na organismy, tak i standardizace analytických postupů jejich stanovení i vlastní definice mikroplastů. V současnosti je mezi odbornou komunitou obecně akceptována definice mikroplastů jako částic: „*syntetického původu, zejména plastového, a jejich úlomků o velikosti od 0,1 μm do 5 mm, resp. v případě vláken s délkou do 15 mm*“. Již z této obecné definice je zřejmé, že mikroplastové částice svým rozměrem přesahují oblast mikro-, a zasahují jak do oblasti nano-, tak mili-, což je jeden ze signifikantních faktorů ovlivňujících složitost jejich analýzy. Analýza mikroplastů má však i další proměnné. Například druh materiálu mikroplastové částice. Zatímco v případě původu (tj. vzniku) mikroplastů se odborná komunita shodne na tom, že mezi mikroplasty patří jak částice primárního, tak sekundárního původu, v případě druhu plastového materiálu tomu tak není. Někteří autoři trvají na syntetickém a současně polymerním charakteru původního materiálu, jiní mezi ně řadí také celulózu či celofán. Přestože zařazování celulózy mezi mikroplastové materiály se může zdát jako nevýznamné, z pohledu analytického to důležité je, jelikož celulózních částic a vláken se v běžných vzorcích vod vyskytuje více než dost a zpravidla převyšují počet „klasických“ plastových částic z polyethylenu (PE), polypropylenu (PP), polystyrenu (PS), polyvinylchloridu (PVC), polyethylentereftalátu (PET) a polyesterových (PES) vláken, které patří ve vodách k nejčastěji zachyceným (např. Koelmans a kol., 2019; Silva a kol., 2018; Rocha-Santos a Duarte, 2015).

Složitost celé problematiky mikroplastů dokládá také několikaletá diskuse na toto téma na úrovni Evropské komise (EK) a Evropské chemické agentury (ECHA) a dalších odborných institucí, která vyústila v loňském roce k přijetí nařízení komise (EU) 2023/2055, kterým byla změněna příloha XVII nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 REACH. Aktualizace stávající legislativy byla nezbytná, protože EK stanovila v roce 2022 zákaz užívání primárních mikroplastů ve vybraných produktech, zejména kosmetických (ECHA, ©2018-2023). Nicméně, současně je třeba uvést, že EK v tomto nařízení naopak rozšířila definici mikročástic o syntetické polymerní mikročástice o velikosti menší než 0,1 μm , protože se domnívá, že představují pro životní prostředí stejné, ne-li potenciálně vyšší riziko. Současná, legislativně platná definice syntetických polymerních mikročástic tedy zahrnuje: „*polymery v částicích nebo v částicích povlaků menší než 5 mm ve všech rozměrech a vláknité částice kratší než 15 mm*“, což je z analytického pohledu problém. Proto EK současně k nové definici mikroplastů doplnila, že je jí zřejmé, že analýza částic menších než 0,1 μm v jakémkoli rozměru či do délky 0,3 μm , má v současné době omezené možnosti. Proto by daný limitní rozměr (tj. 0,1 μm , resp. 0,3 μm) neměl být uplatňován v rámci sankcí a jiných restriktivních opatření vůči výrobcům do té doby, než budou k dispozici nové nebo zdokonalené analytické postupy umožňující validní zjištění jejich přítomnosti a jejich kvantifikaci (odst. 45, nařízení komise (EU) 2023/2055). Současně komise jasně definovala druh materiálu mikroplastových částic a z jejich definice vyloučila přírodní, rozložitelné a rozpustné polymery, a dále polymery bez atomů uhlíku ve své struktuře (odst. 44, ibid.), čili celulóza ani celofán by neměly být mezi mikroplasty již dále zařazovány.

2. ODBĚR VZORKŮ

Odběr vzorků a manipulace s nimi jsou velmi významnými kroky v rámci analýzy mikroplastů. Tyto dva kroky totiž představují největší riziko druhotné kontaminace vzorků, a to nejen z použitých materiálů vzorkovnic a technického vybavení, ale také z ovzduší či nevhodného oděvu a obuvi vzorkaře. Proto je doporučováno v rámci odběru používat slepý vzorek (např. vzorkovnici naplněnou ultračistou vodou, se kterou se manipuluje na lokalitě stejně jako s ostatními vzorky), nebo i tzv. nepřímý slepý vzorek, což je vzorek, do kterého se přidá definovaný hmotností podíl vybraného mikroplastového standardu, jehož úbytek je v rámci analytického postupu dále sledován (např. Campo a kol., 2019; Koelmans a kol., 2019). Obecně důležité je, před vlastním odběrem, vždy zvážit, jaké druhy mikroplastů by se mohly ve vodním zdroji vyskytovat. Některé plastové částice jsou totiž výrazně lehčí než voda a budou se tedy vyskytovat u hladiny, zatímco jiné budou mít tendenci se koncentrovat u dna. Ideální je proto vzorkovat stratifikačně, tj. ve více úrovních, nicméně toto nemusí být vždy proveditelné.

V současné praxi je u povrchových i odpadních vod využíván především aktivní odběr vzorků. Pasivní odběry jsou realizovány minimálně. Základní metodou aktivního odběru je odběr předem definovaného objemu vody do skleněných nádob, zpravidla o objemu 1 litru, příp. 5 litrů, nebo vzorkování pomocí vlečné sítě typu Manta nebo Bongo (Park a Park, 2021; Pasquier a kol., 2022). Pasivní odběr je v případě mikroplastů spíše výjimkou a používá se pouze u přirozeně tekoucích vod. Odběr je realizován opět zpravidla nerezového síta či sítě, které jsou umístěné ve vzorkovaném vodním toku po určitou dobu, např. 5-10 dnů nebo do té doby, než přefiltrují požadovaný objem vody (Šenková, 2023). Nevýhodou je nutnost jejich pravidelné kontroly, protože jsou časté jejich ztráty a poškození z důvodu lidské či zvířecí zvědavosti nebo přívalovými srážkami.

V případě mikroplastů je také vždy důrazně doporučováno, aby odběr prováděl proškolený vzorkař, a nikoliv dobrovolníci v rámci dnes populární tzv. Občanské vědy (*Citizen Science*). Hrozí totiž znehodnocení vzorků, a tedy i významné ovlivnění jejich vypovídající hodnoty. Vzorky mohou být také ovlivněny částicemi ze vzduchu, proto je vhodné zkracovat dobu odběru na minimum, a jak již bylo zmíněno výše vždy odebírat slepé vzorky (Koelmans a kol., 2019).

3. PŘEDÚPRAVA VZORKŮ

Úprava vzorku před vlastní analýzou mikroplastů se realizuje nejčastěji za účelem odstranění přebytečné organické hmoty. V praxi jsou nejvíce využívány metody oxidace, hustotní flotace, filtrace a sušení.

U oxidace jsou nejčastěji využívána oxidační činidla jako peroxid vodíku (H_2O_2), Fentonovo činidlo ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) a chlornan sodný (NaClO). Pro hustotní separaci se zpravidla přidává roztok chloridu sodného (NaCl) či jodidu sodného (NaI), které zajistí, že se většina částic usadí u dna, zatímco mikroplasty zůstanou na hladině, nebo rozptýlené v roztoku (Van Cauwenberghe a kol., 2015a). Velmi dobré výsledky jsou při hustotní separaci dosahovány také s chloridem zinečnatým (ZnCl_2). Ten však nelze doporučit s ohledem na jeho vysokou toxicitu vůči vodnímu prostředí. Současně je doporučováno postup hustotní separace provést několikrát za sebou, i za použití jiného solného roztoku, protože jednorázová aplikace nemusí vyseparovat všechny mikroplastové částice (Rocha-Santos a Duarte, 2015). Následná filtrace vzorků vod je zpravidla prováděna vakuově, ve skleněné aparatuře přes skleněné filtry, případně přes filtry z nitrát celulózy nebo teflonu (ECHA, ©2018-2023; Silva a kol., 2018). Při použití teflonových (PTFE) filtrů je nicméně nutné věnovat zvýšenou pozornost tomuto materiálu při následné identifikaci, protože teflon mezi mikroplasty patří.

Zajímavé může být také použití filtrů z nerez (Šenková, 2023; Šolcová a Wimmerová, 2023), které však nejsou komerčně dostupné a již výše zmíněného nepřímého slepého vzorku (Campo a kol., 2019). Jako mikroplastové standardy pro tyto vzorky jsou nejčastěji využívány sférické PP nebo PE částice bezbarvé či zabarvené (např. od firmy Cospheric LLC, USA), které mohou být obarveny i fluorescenčním barvivem přímo z výroby, což zjednodušuje jejich identifikaci. Další možností je využití elektrostatického odlučovače, kterým je možné oddělit částice mikroplastů v závislosti na vodivosti a schopnosti nést náboj. Felsing a kol. (2018) tímto procesem dosáhl úspěšnosti separace mikroplastů přes 95 %. Metoda je ovšem nejen podmíněna kvalitní přípravou a vysušením vzorku, ale také nutností mít k dispozici tento přístroj, který nepatří mezi běžnou výbavu vodohospodářské laboratoře.

Každopádně ať už analytik zvolí jakýkoliv postup předúpravy vzorků, je vždy nezbytné pamatovat na to, že postupy mohou nejen poškodit povrch mikročástic, ale také je mohou zcela zlikvidovat. To se týká zejména částic s rozměrem pod 100 μm . Např. přestože většina autorů vědeckých publikací preferuje k rozkladu biologické hmoty peroxid vodíku či Fentonovo činidlo a následné sušení při 65-70 $^{\circ}\text{C}$ (např. Masura a kol., 2015 či review Koelmans a kol., 2019), nelze tento postup doporučit, protože dle našich zkušeností zpravidla vede k významnému poškození povrchu mikroplastových částic, což prakticky znemožňuje jejich identifikaci.

4. ANALYTICKÉ METODY

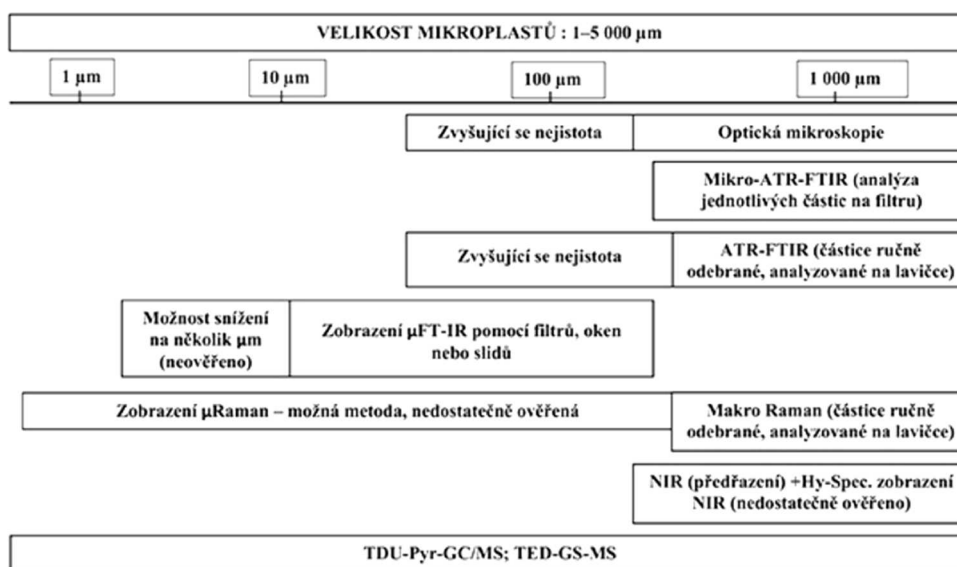
Pro analýzu mikroplastů je v současnosti využíváno několik různých postupů. Analytický monitoring bývá nejčastěji realizován pomocí mikro-FTIR (Fourierovy transformační červené mikroskopie) v kombinaci s ATR (zeslabenou úplnou reflektancí) či pomocí RS (Ramanovy spektroskopie). V dostupné literatuře jsou také zmiňovány techniky SEM-EDS (skenovací elektronová mikroskopie v kombinaci s energetickou disperzní

spektroskopií) a XRF (rentgen-fluorescenční spektrometrie) (např. Rocha-Santos a Duarte, 2015). V poslední době byl zaznamenán větší rozvoj využití techniky py-GC/MS (pyrolýzní plynové chromatografie s hmotnostní detekcí), která je sice finančně nákladná, ale umožňuje identifikaci nejmenších částic mikroplastů a částečně také nanoplastů (Silva a kol., 2018; Lykkemark a kol., 2023).

Všechny tyto techniky se mohou použít ke stanovení počtu a zejména ke stanovení kvality (resp. druhu) mikroplastů. Důležitým faktorem při výběru analytické metody je velikost analyzovaných mikroplastových částic. Zatímco technika mikro-FTIR je vhodná ke stanovení mikroplastových částic od 10 μm do 400 μm , technika FTIR-ATR je doporučována pro větší částice nad 400 μm (např. Lui a kol., 2024). Naopak mikroplasty pod 10 μm je možné analyzovat pomocí Ramanu a py-GC/MS (Wimmerová a kol., 2020; Lykkemark a kol., 2023).

V současné době je již rovněž poměrně dobře rozvinutá optická obrazová analýza s využitím barviv, jako je bengálská červeň (Bengal Rose) či fluorescenční Nile Red (Silva a kol., 2018; Wimmerová a kol., 2020). Tyto techniky se však dají použít pouze pro stanovení počtu mikroplastů a v případě jejich použití je třeba pozornost věnovat návaznosti prací, protože není možné je kombinovat některé technické kroky, např. kvantitativní fluorescenční optickou analýzu s kvalitativní analýzou mikroplastů pomocí RS.

Závislost velikosti mikročástic a použité analytické metody ukazuje obrázek 1 níže.



Obr. 1: Závislost velikosti mikroplastů a použité analytické metody (převzato z Wimmerová a kol., 2020; upraveno dle prezentace Vollertsen, ©2016-2020)

V souvislosti s analytikou mikroplastů je vhodné doplnit, že v roce 2019 bylo publikováno přehledné, a již několikrát v tomto příspěvku zmíněné, review autorským kolektivem Koelmans a kol. (2019) sumarizující nejen dostupná data o výskytu mikroplastů ve sladkovodních a pitných vodách, ale také kriticky hodnotící do té doby použité metodiky vzorkování, předúpravy a analýzy mikroplastů ve vodách. Přestože v posledních letech bylo publikována řada odborných článků z oblasti analytiky mikroplastů (za pozornost určitě stojí např. publikace kolektivu prof. Vollertsen z Aalborg University v Dánsku, viz např. Lykkemark a kol., 2023; Maurizi a kol., 2023; Lui a kol., 2024), je toto review i v současnosti považováno za jednu ze základních publikací v této oblasti.

5. PRŮKAZNOST ANALÝZY A JEJÍ ČASOVÁ A FINANČNÍ NÁROČNOST

Mikroplasty se podle původu dělí do dvou kategorií, na primární a sekundární. Mezi primární mikroplasty patří ty, které mají již před vstupem do prostředí velikost mikroplastů, tj. u částic <5 mm a u vláken <15 mm, a mají tedy tzv. „synteticko-polymerní“ charakter. Primární mikroplasty vznikají přímou výrobou a používají se jako součást řady produktů (např. kosmetiky, čisticích prostředků). Jak již bylo zmíněno výše, EK ve spolupráci s Evropskou chemickou agenturou zakázala používání primárních plastů v některých výrobcích (ECHA, ©2018-2023), protože se dle jejích odhadů tímto způsobem do životního prostředí každoročně dostávalo více než 42 tis. tun mikroplastů. Současně bylo odhadnuto, že omezení vypouštění primárních mikroplastů zabrání uvolnění cca 500 tis. tun těchto částic do životního prostředí v budoucnu (ibid.).

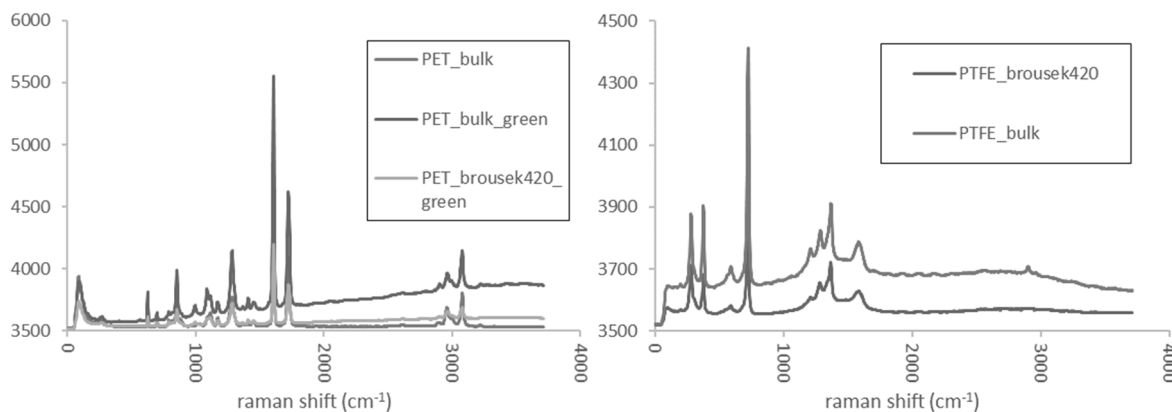
Druhou skupinou jsou mikroplasty sekundární. To jsou částice vzniklé z větších plastových výrobků jejich opotřebením, rozpadem (degradací), působením chemických látek či působením UV-záření (Auta a kol., 2017; Wagner a kol., 2014; ECHA, ©2018-2023). Zdrojem těchto sekundárních mikroplastových částic a vláken jsou

často PET láhve, plastové sáčky, rybářské sítě, různé typy kuchyňských nádob, čajové sáčky apod. Sekundární mikroplasty mohou vznikat také při praní syntetických oděvů nebo mytí nádobí (v současnosti často diskutované plastové obaly pracích a mycích kapslí), oděrem pneumatik nebo rozkladem plastového odpadu. Každopádně omezení primárních mikroplastů je i v souvislosti se sekundárními mikroplasty velmi důležité, protože i tyto částice se dále rozpadají a z primárních mikroplastů mohou vznikat částice nanoplastů. Za zmínku určitě stojí fakt, že podle dostupných dat OSN z roku 2017 plave v mořích až 51 bilionů částic mikroplastů, což je 500krát víc, než kolik je v naší galaxii hvězd (EP, 2018).

Původ mikroplastů je jen jedním z mnoha faktorů určujícím průkaznost analytického stanovení mikroplastů. Další významné faktory jsou již zmíněny výše, a souvisí s vlastním odběrem, předúpravou a analýzou těchto částic. Signifikantní roli hraje také stárí, resp. proces stárnutí mikroplastových částic a vláken. Výzkumy bylo potvrzeno, že stárnutí významně mění fyzikálně-chemické vlastnosti mikroplastů (He a kol., 2023), což znesnadňuje jejich identifikaci, a současně může vést k uvolňování aditiv a zvýšení jejich environmentálního rizika. Dále bylo potvrzeno, že změny ve struktuře povrchů působí progresivně ve smyslu povrchové aktivity mikroplastů, a jejich částice se pak snadněji stávají nosičem toxických látek (např. PAU) a těžkých kovů (Mai a kol., 2018; Heinrich a Braunbeck, 2019; Conesa, 2022) či biomasy (např. Beloe a kol., 2022) nebo dokonce invazivních druhů řas (García-Goméz a kol., 2021). To jsou další faktory omezující identifikaci mikroplastových částic, zejména tu kvalitativní. Důležité je neopomenout také roli obsahu organických látek pocházejících z říčních či mořských sedimentů nebo přítomnost kalů, které mají rovněž dopad na identifikaci mikroplastových částic (Van Cauwenberghe a kol., 2015b; Šenková, 2023). Vždy je nezbytné správně zvolit a provést předúpravu odebraných vzorků, jinak totiž nebude možné jednotlivé částice a vlákna mikroplastů nejen spočítat, ale především identifikovat.

V neposlední řadě v identifikaci mikroplastů hraje zásadní roli dostupnost databázových knihoven a standardů mikroplastů (např. SLoPP a SLoPP-E knihovny pro Raman nebo FLoPP a FLoPP-e knihovny pro ATR_FTIR, obě viz Rochman lab, ©2020-2022). I přesto, že v posledním desetiletí došlo ke značnému rozvoji v této oblasti, řada analytiků si stále vypomáhá vlastními knihovnami, které umožňují identifikaci mikroplastů z konkrétních zdrojů, např. výrobků různého stárí, i různých velikostí.

Ukázka srovnání spekter interní knihovny je k dispozici na obrázku 2 níže.



Obr. 2: Ukázka rozdílnosti spekter PET a PTFE mikroplastových částic pocházejících z vybraných zdrojů (přístroj Raman WiTec WMT50 s mikroskopem alpha300 R, excitační laser 532 nm, výkon 3-30 mV)

Další ukázky vybraných spekter a fotografický materiál budou sdíleny v rámci přednášky.

Závěrem je třeba zmínit, že časová náročnost analýzy mikroplastů je významný faktor, který spolu s drahými analytickými přístroji a nezbytností použití zkušené pracovní síly, významně ovlivňuje cenu jejich analýzy. A to jak kvantitativní, tak kvalitativní. První fáze zpracování jednoho vzorku vody zpravidla trvá 24-72 hod. v závislosti na doprovodných nečistotách, zejména obsahu biomasy, nerozpuštěných látek, či sedimentu, a také na zvoleném postupu předúpravy vzorku a příp. potřebě barvení a sušení vzorků. V druhé fázi je třeba počítat s časovou dotací min. 12-24 hod. na nasnímání filtrů a dalších 12 hod. na identifikaci naměřených spekter. Cena za analýzu mikroplastů v jednom vzorku vody tak neklesá v současnosti pod 15 tis. Kč (bez DPH), a nedá se předpokládat, že by v dohledné době došlo k jejímu snížení.

6. ZÁVĚR

Analýza mikroplastů rozhodně není jednoduchou záležitostí. Přestože v posledních deseti letech došlo k významnému pokroku v této oblasti, stále není postup jejich stanovení nejen ve vodách, ale také v půdách, standardizován. Dále neexistuje unifikovaný přístroj, na kterém by bylo možné stanovovat všechny velikostní a

druhé frakce těchto částic. V současnosti tak není možné srovnávat dosažené výsledky výskytu mikroplastových částic i vláken, pokud stanovení nebylo provedeno nejen shodou analytickou metodou, ale nebyla také použita shodná metodika odběru a předúpravy vzorku. Další výzkum, zejména aplikovaný, je tak v oblasti analytiky mikroplastů jednoznačně nezbytný.

7. LITERATURA

- Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H., 2017: Distribution and importance of Microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects and potential solutions. *Environ. Int.* 102:165–176. DOI: 10.1016/j.envint.2017.02.013
- Beloe, C.J., Browne, M.A., Johnston, E.L., 2022: Plastic debris as a vector for bacterial disease: An interdisciplinary systematic Review. *Environ. Sci. Technol.* 56:2950–2958. DOI: 10.1021/acs.est.1c05405
- Campo, P., Holmes, A., Coulon, F., 2019: A method for characterisation on microplastics in sludge. *MethodsX* 6:2776–2781. DOI: [10.1016/j.mex.2019.11.020](https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.11.020)
- Conesa, J.A., 2022: Adsorption of PAHs and PCDD/Fs in Microplastics: A Review. *Microplastics* 1(3):346–358. DOI: 10.3390/microplastics1030026
- Evropská chemická agentura (ECHA), ©2018-2023: Hot topics – Microplastics. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/hot-topics/microplastics>
- Evropský parlament (EP), 2022: Mikroplasty: Odkud se berou, co způsobují a jak se jich zbavit? Referenční číslo: 20181116STO19217. Dostupné z: <https://www.europarl.europa.eu/topics/cs/article/20181116STO19217/mikroplasty-odkud-se-berou-co-zpusobuji-a-jak-se-jich-zbavit>
- Felsing, S., Kochleus, C., Buchinger, S., a kol., 2018: A new approach in separating microplastics from Environmental samples based on their electrostatic behavior. *Environ. Pollut.* 234:20–28. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.11.013
- García-Goméz, J.C., Garrigós, M., Garrigós, J., 2021: Plastic as a vector of dispersion for marine species with invasive potential. A Review. *Front. Ecol. Evol.* 9:629756. DOI: [10.3389/fevo.2021.629756](https://doi.org/10.3389/fevo.2021.629756)
- He, W., Liu, S., Zhang, W., a kol., 2023: Recent advances on microplastic aging: Identification, mechanism, influence factors, and additives release. *Sci. Total Environ.* 889:164035. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164035
- Heinrich, P., Braunbeck, T., 2019: Microplastic testing in vitro: Realistic loading of pollutants, surfactant-free solid surphase-dosing and bioanalytical detection using a sensitivity-optimised EROD assay. *In Vitro Toxicol.* 54:194–201. DOI: 10.1016/j.tiv.2018.10.002
- Koelmans, A.A., Nor, N.H.M., Hermesen, E., a kol., 2019: Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Res.* 155:410–422. DOI: 10.1016/j.watres.2019.02.054
- Lykkemark, J., Mattonai, M., Vianello, A., a kol., 2023: Step-by-Step evaluation of matrix effect and sample recovery during pretreatment of wastewater samples for the quali-quantitation of microplastics by Py-GC-MS. In: Cocca, M., Ambrogio, V., Avolio, R., a kol. (eds): Proceedings of the 3rd International Conference on Microplastic Pollution in the Mediterranean Sea. ICMPS 2022. Springer Water, Springer, Cham., Švýcarsko. DOI: 10.1007/978-3-031-34455-8_3
- Liu, Y., Lüttjohann, S., Vianello, A., a kol., 2024: Detecting small microplastics down to 1.3 µm using large area ATR-FTIR. *Mar. Pollut. Bull.* 198:115795. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.115795
- Mai, L., Bao, L.-J., Shi, L., a kol., 2018: Polycyclic aromatic hydrocarbons affiliated with microplastics in surface waters of Bohai and Huanghai Seas, China. *Environ. Pollut.* 241:834–840. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.06.012.
- Masura, J., Baker, J., Foster, G., a kol., 2015: Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in water and sediments. Technical Memorandum NOS-OR&R-48. NOAA Marine Debris Division, Silver Spring, USA, 31 s. Dostupné z: https://repository.oceanbestpractices.org/bitstream/handle/11329/1076/noaa_microplastics_methods_manual.pdf
- Maurizi, L., Iordachescu, L., Kirstein, I.V., a kol., 2023: It matters how we measure – Quantification of microplastics in drinking water by µFTIR and µRaman. *Heliyon* 9:e20119. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e20119
- Rochman lab, ©2020-2022: Microplastic Spectral Libraries. Dostupné (pro nekomerční účely) z: <https://rochmanlab.wordpress.com/spectral-libraries-for-microplastics-research/>

- Nařízení komise (EU) 2023/2055, ze dne 25.9.2023, kterým se mění příloha XVII nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek (REACH), pokud jde o syntetické polymerní mikročástice. Dostupné z: <http://data.europa.eu/eli/reg/2023/2055/oj>
- Park, H., Park, B., 2021: Review of microplastic distribution, toxicity, analysis methods, and removal technologies. *Water* 13(19):2736. DOI: 10.3390/w13192736
- Pasquier, G., Doyen, P., Kazour, M., a kol., 2022: Manta net: The golden method for sampling surface water microplastics in aquatic environment. *Front. Environ. Sci.* 10:811112. DOI: 10.3389/fenvs.2022.811112
- Rocha-Santos, T., Duarte, A.C., 2015: A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 65:47–53. DOI: 10.1016/j.trac.2014.10.011
- Silva, A.B., Bastos, A.S., Justino, C.I.L., a kol., 2018: Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry – A review. *Anal. Chim. Acta* 1017:1–19. DOI: 10.1016/j.aca.2018.02.043
- Šenková, E., 2023: Mikroplasty v povrchových vodách. Bakalářská práce. ČZU v Praze, Fakulta životního prostředí, Praha, str. 77. Dostupné z: <https://theses.cz/id/gf2u3k/>
- Šolcová, O., Wimmerová, L., 2023: Jak vychytat mikroplasty: Vesmír 102(4):205. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2023/cislo-4/jak-vychytat-mikroplasty.html>
- Van Cauwenberghe, L., Claessens, M., Vandegehuchte, M.B., a kol., 2015a: Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lungworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. *Environ. Pollut.* 199:10–17. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.01.008
- Van Cauwenberghe, L., Devriese, L., Galgani, F., a kol., 2015b: Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. *Mar. Environ. Res.* 111:5–17. DOI: 10.1016/j.marenvres.2015.06.007
- Vollertsen, J., ©2016-2020. Overview of methods and challenges for microplastic analysis. Prezentace projektu BASEMAN, Aalborg University. Nepublikováno.
- Wagner, M., Scherer, Ch., Alvarez-Muñoz, D., a kol., 2014: Microplastics in freshwater ecosystems: What we know and what we need to know. *Environ. Sci. Eur.* 26:12. DOI: 10.1186/s12302-014-0012-7
- Wimmerová, L., Henzlová, L., Lexa, M., 2020: Mikroplasty ve vodách – jejich analýza a toxicita pro vodní organismy. *Vodní hospodářství* 94(2020):1–4. Dostupné z: <https://vodnihospodarstvi.cz/mikroplasty-ve-vodach-jejich-analyza-a-%E2%80%AFtoxicita-pro-vodni-organismy/>

8. PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek byl připraven na základě výsledků dosažených v rámci řešení projektu č. FV40126 „Pokročilé sorbenty pro separaci mikroplastů a mikropolutantů z vod“ realizovaného za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu ČR v programu TRIO.

ODPADNÍ VODY A NOVÁ SMĚRNICE O ČIŠTĚNÍ MĚSTSKÝCH ODPADNÍCH VOD Z POHLEDU MIKROBIOLOGA

Ladislava Matějů, Pavel Březovský, Marta Kořínková, Zdislava Drahošová

Státní zdravotní ústav se sídlem v Praze

ÚVOD

Odpadní voda je komplexní matrice obsahující širokou škálu chemických a biologických markerů z lidské činnosti. Rozvoj moderních analytických metod v současné době poskytuje možnost stanovit množství markerů ve vzorcích odpadních vod ve velmi nízkých koncentracích a získat tak informace o životních návycích společnosti, zdraví a celkovém blahobytu populace [1]. Odpadní vody tvoří z velké části výměšky obyvatel žijících v povodí čistírny odpadních vod. Složení moči a stolice jedince je ovlivněno jeho životními podmínkami. Životní styl a stravovací návyky – ale i nemoci – vedou ke změně v jejich složení. Některé z těchto změn („markery“) jsou natolik charakteristické a specifické, že je lze využít pro individuální diagnostiku. Tyto diagnostické markery je možné detekovat v odpadních vodách. Podíl markeru v odpadních vodách zrcadlí zdravotního stav v běžné populaci. Mezi markery, které se v epidemiologii odpadních vod léta etablovaly, patří nejen léky a ekologicky relevantní chemikálie, ale také genetický materiál patogenních organismů [2].

MONITORING ODPADNÍCH VOD

Výzkum odpadních vod je užitečný a důležitý, zejména ve spojení s jinými formami výzkumu veřejného zdraví a důležitý je monitoring mikrobiologických markerů, jako jsou původci infekčních nemocí. Tuto skutečnost potvrdila pandemie covid - 19, která ukázala na možnost předvídat vývoj pandemie a epidemie onemocnění. Na základě velkých zkušeností s monitoringem odpadních vod RIVM (National Institute for Public Health and Environment) bylo Nizozemsko mezi prvními státy, které SARS-CoV-2 v odpadních vodách monitorovaly a uvědomily si důležitost předávat informace mezi jednotlivými zeměmi. Studie byla přelomová, protože zahrnovala údaje o detekci virových fragmentů v odpadních vodách v jednom městě dříve, než byly detekovány jakékoli klinické případy u obyvatel.

V důsledku těchto informací ECDC (Evropské středisko pro prevenci a kontrolu nemocí) 15. 2. 2021 uznalo jako alternativní metodu pro screening výskytu covid-19 na úrovni Společenství sledování SARS-CoV-2 v odpadních vodách. Po zveřejnění doporučení Evropské Komise ze dne 17. března 2021 o společném přístupu k zavedení systematického dozoru nad SARS-CoV-2 a jeho variantami v odpadních vodách v EU [3] nabýly dozorové činnosti v oblasti odpadních vod v Evropě významnou dynamiku. Odborníci napříč Evropskou unií, kteří se věnovali systému dozoru nad odpadními vodami, se spojili a byla vytvořena mezinárodní pracovní skupina EU4S – EU Sewage Sentinel System for SARS-CoV-2. V lednu 2024 došlo ke změně názvu pracovní skupiny na EU Wastewater Observatory for Public Health (<https://wastewater-observatory.jrc.ec.europa.eu/>). Prostřednictvím webové stránky jsou sdíleny důležité informace a jsou zde shromažďovány odkazy na relevantní zdroje informací a národní aktivity jednotlivých členských států týkajících se monitorování odpadních vod. Pro rychlé sdělování výsledků bylo vytvořeno datové rozhraní pro evropskou výměnu informací EU4S-DEEP týkající se SARS-CoV-2 a jeho variant. Datové rozhraní spravuje JRC – Společné výzkumné středisko Evropské Unie. S ohledem na národní legislativní omezení týkající se duševního vlastnictví a práv k nakládání s daty z odpadních vod není rozhraní EU4S-DEEP zatím plně přístupné pro vkládání dat a nahlížení. Prostřednictvím EU Wastewater Observatory for Public Health jsou, kromě výsledků z dohledu nad odpadními vodami, shromažďovány a sdíleny osvědčené metodiky hodnocení vypracované jednotlivými členskými státy a zveřejňuje a pravidelně aktualizuje metody pro vzorkování a analýzy. Součástí je i vytvoření seznamu autorizovaných odborníků zapojených do dozoru nad odpadními vodami a sdílení osvědčených postupů pro prevenci a kontrolu nemocí. V neposlední řadě částečně zpřístupňuje data široké veřejnosti, s ohledem na národní legislativní předpisy jednotlivých členských států jsou sdílena pouze ta data, k jejichž zveřejnění dají vlastníci dat souhlas [4].

Mezi cíle, kterých chce platforma dosáhnout, je jednotný celoevropský monitoring odpadních vod. K tomuto cíli musí vést široká multidisciplinární spolupráce nejvyšších autorit v členských státech v oblasti veřejného zdraví, zemědělství a životního prostředí. Předpokládá se spolupráce a zapojení vodárenských společností, výzkumných institucí a vysokých škol pod určeným dohledovým orgánem veřejného zdraví.

Mezi největší úspěchy EU4S je začlenění surveillance odpadních vod do nové Směrnice Evropského parlamentu a Rady o čištění městských odpadních vod (Proposal Urban Waste Water Treatment Directive – UWWTD, dále Směrnice) [5]

EU4S v budoucnu počítá s širším dohledem přesahujícím oblast veřejného zdraví, zejména s cílem informovat o výsledcích monitorování v odpadních vodách nově vznikajících znečišťujících látek, patogenů, léků, léčiv, mikroplastů, spotřeby antimikrobiálních látek a antimikrobiální rezistence.

Odpadní vody jsou odrazem životních návyků, veřejného zdraví i blahobytu sledované populace. Relevantní informace můžeme získat analýzou specifických produktů lidské metabolické exkrece (biomarkerů) v odpadních vodách jako indikátorů spotřeby nebo expozice populace obsluhované zkoumanou kanalizační sítí různými látkami. Tento postup je základem pro epidemiologii odpadních vod (WBE). Epidemiologický přístup založený na monitorování odpadních vod k hodnocení faktorů životního stylu se úspěšně využívá pro hodnocení spotřeby drog, konzumace alkoholu a nových psychoaktivních látek [1], pro sledování množství léčiv končících v životním prostředí. WBE tak může poskytnout obrázek například o užívání léků mezi obyvatelstvem a jeho provázanost s trhem s nelegálními farmaky.

Obecně může být lidským biomarkerem endogenní sloučenina (produkovaná přirozeně v těle) nebo metabolit xenobiotické/exogenní látky (vytvořená metabolickými procesy po záměrné konzumaci látky, náhodném vystavení kontaminantům životního prostředí a také prostřednictvím stravy nebo požití látky) [1]. Za účelem standardizace přístupů používaných pro chemickou a fyzikální analýzu odpadních vod a koordinace mezinárodních studií prostřednictvím vytvoření společného akčního protokolu byla založena skupina Sewage analysis CORE group - Europe (SCORE), která sdružuje odborníky z různých oborů se zájmem o standardizaci přístupu WBE a o koordinaci mezinárodních studií (<https://score-network.eu/>). V roce 2023 spolupracovala na velké evropské studii na drogy (s účastí ČR) https://www.euda.europa.eu/publications/html/pods/waste-water-analysis_en

SCORE si klade za cíl, stejně jako EU4S rozvíjet obor epidemiologie odpadních vod ve prospěch lidského zdraví i životního prostředí prostřednictvím mezinárodní spolupráce a výměny znalostí.

Důležitost monitorování odpadních vod jsou potvrzovány dalšími aktivitami. Pod vedením GR HERA zahájila Evropská komise a partneři Globální konsorcium pro odpadní vody a environmentální dozor pro veřejné zdraví (GLOWACON). Zahajovací akce, která se konala v Bruselu ve dnech 19. až 20. března, se účastnilo více než 300 klíčových globálních partnerů, včetně Evropské komise, HERA a Společným výzkumným střediskem Evropské komise (JRC), Světové zdravotnické organizace (WHO), evropských (ECDC) a amerických center pro kontrolu a prevenci nemocí (CDC), Africa CDC a Bill & Melinda Gates Foundation.

Primárním cílem konsorcia je zřídit mezinárodní kontrolní systém pro včasnou detekci, prevenci a monitorování epidemických hrozeb a prevence pandemie v reálném čase.

SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY O ČIŠTĚNÍ MĚSTSKÝCH ODPADNÍCH VOD

Nová Směrnice Evropského parlamentu a Rady o čištění městských odpadních vod (Proposal Urban Waste Water Treatment Directive – UWWTD) reviduje směrnici Směrnice Rady ze dne 21. května 1991 o čištění městských odpadních vod UWWTD [5]. Revidované znění bylo schváleno 10. dubna 2024 evropským parlamentem (https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-9-2024-0222_CS.html)

Směrnice se týká sběru, čištění a vypouštění městských odpadních vod a čištění a vypouštění odpadních vod z určitých průmyslových odvětví. Směrnice o čištění městských odpadních vod (UWWTD) vyžaduje, aby členské státy zajistily, že městské oblasti budou shromažďovat a čistit odpadní vody, které by jinak znečišťovaly řeky, jezera a moře. Tímto způsobem hraje čištění městských odpadních vod (ČOV) klíčovou roli při podpoře EU na cestě k dosažení ambice nulového znečištění stanovené v Evropské zelené dohodě, ochraně lidského zdraví a vodních ekosystémů. Čištění městských odpadních vod hraje také důležitou roli v oběhovém hospodářství, neboť umožňuje opětovné využití vyčištěné odpadní vody a čistírenských kalů, výrobu obnovitelné energie a recyklaci živin. Význam přístupu k čisté vodě a hygienickým zařízením je zakotven v cíli 6 dokumentu udržitelného rozvoje OSN <https://water.europa.eu/freshwater/europe-freshwater/urban-waste-water-treatment?activeAccordion=bd51671f-3323-4b70-bd4f-f49f1747de0f%2C102ba37a-ece4-4f91-8478-89bca4c5d9c6%2Ccd8cd5fe-d4c6-47a2-a18c-6fbf6cb6424e%2C925c9ee9-e901-47f5-9493-df81471ad808>

Směrnice mimo jiné zavádí rozšířenou odpovědnost producentů za znečištění mikropolutanty (např. mikroplasty farmaceutiky a výrobky osobní péče), energetickou neutralitu do roku 2045, odlehčení srážkových vod (zvážení řešení zelené a modré infrastruktury v městských oblastech k snížení přepadů srážkových vod) a monitoring odpadních vod. Mikropolutant je definován jako látka ve smyslu čl. 3 bodu 1 nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006, včetně produktů jejího rozkladu, obvykle přítomná ve vodním prostředí, městských odpadních vodách nebo v kalu a kterou lze považovat za nebezpečnou pro lidské zdraví nebo životní prostředí na základě příslušných kritérií stanovených v části 3 a 4 přílohy I nařízení (ES) č. 1272/2008, a to i v nízkých koncentracích.

Další text se věnuje nové směrnici s ohledem na monitoring mikrobiologických parametrů a WBE z hlediska nebezpečných patogenů.

V odůvodnění směrnice (odstavec 34) jsou již zmíněny výše uvedené cíle jak EU4S tak SCORE a je definována potřeba

- zřídit dozor nad městskými odpadními vodami pro účely prevence a včasného varování (např. před virovými epidemiemi)
- navázat stálý dialog a koordinaci mezi příslušnými orgány odpovědnými za veřejné zdraví a za nakládání s městskými odpadními vodami.
- vytvořit seznam parametrů důležitých pro veřejné zdraví, které mají být sledovány v městských odpadních vodách, a rovněž frekvence a místo odběru vzorků.
- používání harmonizovaných metod odběru vzorků a analýz stanovených v doporučení EK pro monitorování SARS-CoV-2 a jeho variant.

Směrnice zavádí nový článek 17 Dohled nad odpadními vodami, ve kterém se konstatuje, že členské státy zavedou vnitrostátní systém pro spolupráci a koordinaci mezi příslušnými orgány odpovědnými za veřejné zdraví a příslušnými orgány odpovědnými za čištění městských odpadních vod zaměřenou na

- a) určení relevantních ukazatelů veřejného zdraví, které mají být monitorovány přinejmenším na vtoku do čistíren městských odpadních vod, s přihlédnutím mimo jiné k dostupným doporučením Evropského střediska pro prevenci a kontrolu nemocí (ECDC), Úřadu pro připravenost a reakci na mimořádné situace v oblasti zdraví (HERA) a Světové zdravotnické organizace (WHO) (viz seznam ukazatelů veřejného zdraví, které mají být monitorovány),
- b) jasné rozdělení úloh, odpovědnosti a nákladů mezi provozovatele a relevantní příslušné orgány, a to i pokud jde o odběr vzorků a jejich analýzu,
- c) určení místa a četnosti odběru vzorků městských odpadních vod a analýzy jednotlivých ukazatelů veřejného zdraví určených v souladu s písmenem a), a to s ohledem na dostupné údaje o veřejném zdraví a potřeby z hlediska těchto údajů a případně na místní epidemiologickou situaci,
- d) organizaci vhodného a včasného sdělování výsledků monitorování příslušným orgánům odpovědným za veřejné zdraví a v relevantních případech příslušným orgánům pro pitnou vodu s cílem usnadnit provádění článku 8 směrnice (EU) 2020/2184 o jakosti vody určené k lidské spotřebě a platformám Unie, pokud takové platformy existují, a to v souladu s platnými právními předpisy o ochraně osobních údajů.

Seznam ukazatelů veřejného zdraví, které mají být monitorovány

- i) virus SARS-CoV-2 a jeho varianty;
- ii) poliovirus;
- iii) virus chřipky;
- iv) nově se objevující patogeny;
- v) jakékoli jiné ukazatele veřejného zdraví, jejichž monitorování považují příslušné orgány členských států za relevantní.

2. Pokud příslušný orgán odpovědný za veřejné zdraví v členském státě vyhlásí stav ohrožení veřejného zdraví, monitorují se relevantní ukazatele veřejného zdraví u městských odpadních vod na základě reprezentativního rozložení obyvatelstva členského státu, a to v rozsahu, v jakém jsou dané relevantní zdravotní ukazatele u městských odpadních vod zjištěny. Monitorování pokračuje, dokud příslušný orgán neprohlásí, že stav ohrožení veřejného zdraví skončil, nebo pokračuje po delší období, pokud to tentýž příslušný orgán považuje za užitečné pro jiné účely.

Při určování, zda se jedná o stav ohrožení veřejného zdraví, vezme příslušný orgán v potaz rozhodnutí Komise přijatá podle čl. 23 odst. 1 nařízení (EU) 2022/2371, posouzení Evropského střediska pro prevenci a kontrolu nemocí a rozhodnutí Světové zdravotnické organizace (WHO) přijatá v souladu s Mezinárodními zdravotnickými předpisy.

3. U aglomerací s populačním ekvivalentem 100 000 PE a vyšším členské státy do dne ... [poslední den druhého roku po dni přijetí prováděcího aktu uvedeného v následujícím pododstavci] zajistí, aby byla v městských odpadních vodách monitorována antimikrobiální rezistence.

Do dne ... [18 měsíců ode dne vstupu této směrnice v platnost] přijme Komise prováděcí akty v souladu s postupem uvedeným v čl. 28 odst. 2 s cílem zajistit jednotné uplatňování této směrnice stanovením minimální četnosti odběru vzorků a harmonizované metodiky měření antimikrobiální rezistence v městských odpadních vodách, přičemž zohlední přinejmenším veškeré dostupné údaje od vnitrostátních orgánů veřejného zdraví a vnitrostátních orgánů odpovědných za monitorování antimikrobiální rezistence.

4. Výsledky monitorování uvedeného v tomto článku se vykazují v souladu s čl. 22 odst. 1 písm. g).

Směrnice tak zavazuje státy k tomu, aby určily místa a četnosti odběru vzorků městských odpadních vod a jejich analýzy pro každý sledovaný parametr, přičemž se musí zohlednit dostupné údaje o zdravotním stavu a případně místní epidemiologické situaci. V souladu s právem na ochranu údajů státy zajistí vhodné a včasné sdělování výsledků monitorování příslušným orgánům odpovědným za veřejné zdraví a platformám Unie.

Směrnice dále požaduje na členských státech, aby bylo prováděno posuzování environmentálních a zdravotních rizik. Posuzování a řízení environmentálních a zdravotních rizik ve smyslu článku 18 je následující:

1. Do 31. prosince 2027 členské státy identifikují a posoudí rizika pro životní prostředí a lidské zdraví způsobená vypouštěním městských odpadních vod s přihlédnutím k sezónním výkyvům a mimořádným událostem, a to přinejmenším rizika týkající se:

a) jakosti vodních útvarů využívaných k odběru vody určené k lidské spotřebě ve smyslu čl. 2 bodu 1 směrnice (EU) 2020/2184;

b) jakosti vod ke koupání spadajících do oblasti působnosti směrnice 2006/7/ES;

c) jakosti vodních útvarů, v nichž probíhají činnosti v oblasti akvakultury ve smyslu čl. 4 bodu 25 nařízení (EU) č. 1380/2013;

d) stavu recipientu podzemní vody ve smyslu článku 2 směrnice 2000/60/ES a všech ostatních environmentálních cílů stanovených v článku 4 uvedené směrnice pro daný recipient podzemní vody;

e) stavu mořského prostředí ve smyslu čl. 3 bodu 5 směrnice 2008/56/ES;

f) stavu recipientu povrchové vody ve smyslu článku 2 směrnice 2000/60/ES a všech ostatních environmentálních cílů stanovených v článku 4 uvedené směrnice pro daný recipient povrchové vody.

2. Pokud byla zjištěna rizika v souladu s odstavcem 1, přijmou členské státy vhodná opatření k jejich řešení, která budou v příslušných případech zahrnovat tato opatření:

a) přijetí dalších opatření s cílem zabránit znečištění z městských odpadních vod u zdroje a toto znečištění omezit, je-li to nezbytné k zajištění jakosti recipientu jako doplněk k opatřením uvedeným v čl. 14 odst. 2;

b) vybudování stokových soustav v souladu s článkem 3 pro aglomerace s populačním ekvivalentem nižším než 1 000 PE;

c) provádění sekundárního čištění v souladu s článkem 6 u městských odpadních vod vypouštěných z aglomerací s populačním ekvivalentem nižším než 1 000 PE;

d) provádění terciárního čištění v souladu s článkem 7 u městských odpadních vod vypouštěných z aglomerací s populačním ekvivalentem nižším než 10 000 PE;

e) provádění kvartérního čištění v souladu s článkem 8 u městských odpadních vod vypouštěných z aglomerací s populačním ekvivalentem nižším než 10 000 PE, zejména pokud jsou městské odpadní vody vypouštěny do vodních útvarů používaných k odběru vody určené k lidské spotřebě, vod ke koupání, oblastí, kde probíhají činnosti v oblasti akvakultury, a pokud jsou vyčištěné městské odpadní vody opětovně využívány pro zemědělské účely;

f) vypracování integrovaných plánů pro nakládání s městskými odpadními vodami v souladu s článkem 5 pro aglomerace s populačním ekvivalentem nižším než 10 000 PE a přijetí opatření uvedených v příloze V;

g) uplatňování přísnějších požadavků na čištění odváděných městských odpadních vod, než jsou požadavky stanovené v části B přílohy I.

3. Identifikace rizik provedená v souladu s odstavcem 1 tohoto článku se každých šest let přezkoumá v souladu s harmonogramem pro přezkum plánů povodí vypracovaných podle směrnice 2000/60/ES, a to počínaje

dnem 31. prosince 2033. Shrnutí zjištěných rizik spolu s popisem opatření přijatých v souladu s odstavcem 2 tohoto článku se zahrne do příslušných plánů povodí a do vnitrostátních programů provádění uvedených v článku 23 a na požádání se sdělí Komisi. Toto shrnutí se zpřístupní veřejnosti.

Cílem revidované směrnice je chránit životní prostředí před nepříznivými účinky vypouštění městských odpadních vod. Revize této směrnice je rovněž plně v souladu s konečnými návrhy Konference o budoucnosti Evropy, zejména s návrhy týkajícími se boje proti znečištění, konkrétně s návrhem č. 2.7 „*Chránit vodní zdroje a bojovat se znečištěním řek a oceánů, mimo jiné prostřednictvím výzkumu a boje proti znečišťování mikropasty*“. <https://www.vakinfo.cz/navrh-smernice-prijate-komisi-k-pravidlum-eu-o-cistenim-mestskych-odpadnich-vod/> a dohled nad odpadními vodami umožňuje agilně reagovat na vznikající zdravotní hrozby, poskytuje včasné ukazatele komunitního přenosu původců onemocnění a jejich variant za zlomek nákladů na laboratorní testování.

LITERATURA

- [1] Gracia-Lor E., Castiglioni S., Bade R., Been F., Castrignanò, E., Covaci A., González-Mariño I., Hapeshi E., Kasprzyk-Hordern B., Kinyua J., Yin Lai F., Letzel T., Lopardo L., Meyer M. R., O'Brien J., Ramin P., Rousis N.I., Rydevik A., Ryu Y., Santos M.M., Bijlsma L., 2017, Measuring biomarkers in wastewater as a new source of epidemiological information: Current state and future perspectives, Environment International, **Volume 99**, February 2017, Pages 131-150, **dostupné na** <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0160412016306936>
- [2] Dashboards Abwassermonitoring, Abwassermonitoring Österreich 2023, dostupné na https://abwassermonitoring.at/hintergrund_und_zielsetzung/
- [3] Evropská komise (2021): Doporučení Komise (EU) 2021/472 ze dne 17. března 2021 o společném přístupu k zavedení systematického dohledu nad virem SARS-CoV-2 a jeho variantami v odpadních vodách v EU, (COMMISSION RECOMMENDATION (EU) 2021/472 of 17 March 2021 on a common approach to establish a systematic surveillance of SARS-CoV-2 and its variants in wastewaters in the EU)
- [4] EU Sewage Sentinel System for SARS, Dashboards, 2023, dostupné na <https://wastewater-observatory.jrc.ec.europa.eu/>
- [5] Legislativní usnesení Evropského parlamentu ze dne 10. dubna 2024 o návrhu směrnice Evropského parlamentu a Rady o čištění městských odpadních vod dostupné na https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-9-2024-0222_CS.html

MAPOVÁNÍ KVALITY A MNOŽSTVÍ SEDIMENTŮ VE ZDRŽÍCH ČESKÉHO LABE (PROJEKT “MASEL”)

Jiří Medek a kolektiv

Povodí Labe, státní podnik Hradec Králové, medekj@pla.cz

ÚVOD

V letech 2021-2023 byla zpracována studie Mapování kvality a množství sedimentů v labských zdržích českého Labe (projekt MaSEL), která byla v rámci programu ELSA finančně podpořena Svobodným a hansovním městem Hamburg - smlouva č.VV W1 580/21 (05/2021). Cílem bylo posoudit kvalitu labských sedimentů uložených v jednotlivých zdržích, které mohou obsahovat staré zátěže a představovat potenciální rizika pro kvalitu labského ekosystému v mezinárodním povodí řeky Labe. Důraz byl kladen na relevantní znečišťující látky z Koncepce MKOL pro nakládání se sedimenty [1] a zejména na organochlorované polutanty typu DDX a PCB, jejichž zvýšené obsahy byly občas nalézány v plaveninách řeky Labe v oblasti česko-německé hranice. Významným spoluřešitelem projektu byla Univerzita Karlova, přírodovědecká fakulta - katedra fyzické geografie a geoekologie (prof. B.Jánský a kolektiv). O záměru projektu a jeho zahájení byly podány informace v příspěvku “Mapování kvality a množství sedimentů v labských zdržích českého Labe (projekt “MaSEL”)” na 9. ročníku konference HYDROANALYTIKA 2022 [2]. Cílem tohoto příspěvku je informace o průběhu a výsledcích projektu včetně návrhů opatření.

KVALITA SEDIMENTŮ

Základním podkladem pro odběry a následné analýzy vzorků sedimentu byly vzorkovací plány pro zájmovou oblast českého Labe (24 jezů s 30 plavebními komorami mezi Pardubicemi a Ústím nad Labem a dalších 8 - 10 jezů nad Pardubicemi, u kterých nebylo zřejmé, zda na všech bude možné odebrat vzorky sedimentu. Na většině jednotlivých zdrží bylo odebráno cca 2 - 5 dílčích vzorků, ze kterých byl v laboratoři připraven celkový „průměrný“ vzorek, který charakterizuje danou lokalitu. Následné analýzy dílčích vzorků mohly charakterizovat plošné uložení kontaminovaných sedimentů. Větší počet vzorků byl odebrán v jezové zdrži Střekov vzhledem k její rozloze. Pokud jsme měli informace o dalších lokalitách s větším výskytem sedimentu mimo oblast jezu, byly odebrány ještě samostatné vzorky, které nebyly součástí celkového vzorku. Vzorkovací kampaň proběhla v období červenec až prosinec 2021, resp. v případě zdrže Střekov v roce 2022. U dvojice lokalit s kontaminovanými sedimenty (Štětí, Obříství) byly provedeny opakované odběry vzorků na podzim 2022 pro potvrzení výsledků a ověření míry kontaminace. Dílčí vzorkovací plán byl zpracován i pro dodatečné odběry, které měly lokalizovat zdroj kontaminace PBDE-209 nad Jaroměří - jednalo se o 9 dodatečných profilů.

Vzorkování sedimentů probíhalo v souladu s platnými akreditovanými postupy zkušební laboratoře Povodí Labe, státního podniku, které vycházejí z norem ČSN EN ISO 5667. Vzorkování sedimentů v příbřežních lokalitách řeky Labe bylo prováděno v závislosti na vodním stavu a dle možností konkrétní lokality převážně z plavidla, případně z břehové hrany. Směsný vzorek sedimentu byl získán s využitím metody pravděpodobnostního vzorkování s nepravidelným rozmístěním míst odběrů dílčích vzorků. Pro odběr byl využíván zarážecí vzorkovač s pístem od firmy Eijkelkamp. S ohledem na aktuální hloubku vody a mocnost sedimentu byl s využitím prodlužovacích nástavců s bajonetovým spojením sestaven vzorkovač vhodné délky. Jádrová trubice byla zarážena do požadované hloubky dna. Současně se zarážením byl postupně vytahován píst. Odebraný dílčí vzorek sedimentu byl s využitím pístu vytlačen do příslušné nádoby. Jednotlivé dílčí vzorky z konkrétní lokality byly homogenizovány v homogenizační nádobě. V případě výskytu oblázků, šterku a kamení byly tyto průběžně odstraňovány. Výsledný zhomogenizovaný vzorek byl umístěn do příslušné vzorkovnice. Současně byl proveden záznam o odběru.

Vzorky byly následně transportovány do laboratoře, kde proběhla jejich další předúprava a následné analytické rozbor. Veškeré analytické práce probíhaly v souladu s platnými akreditovanými postupy zkušební laboratoře, jejichž přehled pro jednotlivé analyty je uveden v příloze závěrečné zprávy [3]. Stanovení kovů a metaloidů bylo prováděno ve frakci <20 μ m, stanovení specifických organických látek a některých dalších ukazatelů (TOC, AOX,...) bylo prováděno ve frakci <2mm. Výběr sledovaných ukazatelů vycházel ze seznamu znečišťujících látek relevantních pro Labe, který přijala skupina expertů pro management sedimentů Mezinárodní komise pro ochranu Labe. Dále byly zohledněny vybrané požadavky národní legislativy pro nakládání se sedimenty a naše znalosti a zkušenosti, získané při provozním monitoringu jakosti povrchových vod a vyplývající z řešerše této problematiky.

Kvantita sedimentů

Samostatnou částí projektu bylo experimentální geofyzikální měření mocnosti sedimentů na čtyřech vybraných zdržích (Smiřice, Předměřice nad Labem, Veletov, Obříství) metodou elektrické odporové tomografie (ERT). Práce provedl kolektiv autorů z přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy a Ústavu struktury a mechaniky

hornin Akademie věd České republiky. Cílem bylo ověřit tuto metodu pro možné využití při stanovení průběhu současného dna a rozhraní mezi zvodněnými sedimenty a volnou vodou na větších tocích. V uvedených zdržích byly rovněž provedeny zrnitostní analýzy pro charakterizaci fyzikálních vlastností říčního sedimentu.

SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ

V rámci projektu byla zpracována rozsáhlá rešerše týkající se kvality a kvantity sedimentů na českém Labi i v mezinárodním povodí řeky Labe. Významným počinem bylo zpracování historických dat z monitoringu sedimentů za období 1999 – 2021 pro měrné profily na řece Labe (13 profilů) a v závěrových profilech na významnějších přítocích (15 profilů). Z těchto dat byly zpracovány tabulky indexů kvality sedimentů SQI podle metodiky MKOL [1]. Tyto výsledky, které se vztahují k odběru čerstvých sedimentů 2x ročně, byly porovnány s výsledky analýz sedimentů odebraných na 32 jezových zdržích a jezích mezi Jaroměří a Ústím nad Labem v rámci projektu, které charakterizují kvalitu sedimentů v jednotlivých lokalitách. Pro relevantní znečišťující látky MKOL (28 ukazatelů) [1] byl zpracován podélný profil indexů kvality sedimentů. Pro tyto látky a pro další relevantní látky byly dále zpracovány podélné profily obsahující celkovou “průměrnou” koncentraci a maxima/minima koncentrací. Některé atypické nálezy ze vzorkovací kampaně v roce 2021 byly ověřeny a potvrzeny následnými odběry v roce 2022. Veškeré údaje o koncentracích analyzovaných látek (cca 130 parametrů) jsou uvedeny v bohatých tabulárních přílohách závěrečné zprávy [3]. Vedle relevantních znečišťujících látek MKOL byly zajímavé nálezy některých dalších polutantů (např. PBDE-209, toluen, parakresol, AMPA). Pro polybromovaný difenylether PBDE-209, kde byly nalezeny vysoké obsahy na horním českém Labi, byly provedeny dodatečné odběry vzorků a analýzy sedimentu v dalších místech, které lokalizovaly původ této látky do aglomerace města Dvůr Králové nad Labem.

DOPORUČENÍ A ZÁVĚRY

Na základě výsledků této studie lze navrhnout následná opatření, která by měla být realizována ke snížení rizika negativních dopadů starých kontaminovaných sedimentů ve studované zájmové oblasti na jakost sedimentů v mezinárodním povodí Labe níže po toku:

- Pokračovat v monitoringu čerstvých sedimentů odbíraných 2x ročně (jaro, podzim) v síti profilů na Labi a na všech významných přítocích. Sjednotit rozsah sledovaných ukazatelů na profilu Labe – Lovosice s ostatními profily (doplnění kovů/metaloidů a PAU). U relevantních znečišťujících látek MKOL každoročně vyhodnotit indexy kvality sedimentů a aktualizovat přehledné tabulky SQI pro hodnocení časového vývoje kontaminace sedimentů.
- Věnovat zvýšenou pozornost sedimentům v jezových zdržích s významným znečištěním organochlorovanými látkami typu DDX (zejména Obříství, Štětí a Lovosice) a PCB (zejm. Týnec nad Labem).
- Zohlednit výskyt kontaminovaných sedimentů v uvedených lokalitách při provozní činnosti (prohrábky sedimentů, manipulace na jezích při případných povodňových situacích,...) s cílem omezit remobilizaci kontaminovaných sedimentů a transport níže po toku.
- Hledat možnosti odstranění sedimentů z problémových lokalit včetně odhadu finančních nákladů sanace.
- Zvážit možnosti legislativních nástrojů, které lze využít pro podporu sanace problémových lokalit, a možnosti synergických efektů pro sladění zájmů ochrany mezinárodního povodí Labe, zájmů ochrany přírody, protipovodňových opatření apod. včetně hledání možných zdrojů financování sanačních opatření.
- Věnovat pozornost kvalitě sedimentů na přítocích, které mohou negativně ovlivňovat kvalitu labských sedimentů níže po toku. Příkladem jsou sedimenty z profilu Klejnárka – Starý Kolín s vysokým obsahem řady kovů a metaloidů (Cd, Pb, As). I když jsou zvýšené obsahy geogenního původu, bylo by vhodné přijmout opatření, která omezí vnos těchto sedimentů do řeky Labe.
- Věnovat zvýšenou pozornost obsahu rtuti v sedimentech labských zdrží, který je významně zvýšen v řadě profilů od Pardubic po Lovosice, pravděpodobně jako historická stará zátěž z oblasti Pardubic (hodnoty z pravidelného monitoringu čerstvých sedimentů jsou významně příznivější).
- Věnovat zvýšenou pozornost výskytu dalších polutantů, které negativně ovlivňují kvalitu sedimentů, aby bylo možno posoudit, zda se jedná o plošné znečištění nebo o vstupy z významných bodových zdrojů. V případě PBDE-209, kde byl lokalizován významný zdroj v oblasti města Dvůr Králové nad Labem, pokračovat v pátrání s cílem dohledat konkrétní zdroj a přijmout opatření, která omezí vnos této látky do ekosystému řeky Labe.
- Využít poznatků a zkušeností získaných při ověření použitelnosti metody elektrické odporové tomografie pro mapování množství sedimentů a formy jejich uložení v jezových zdržích a řekách.
- Využít zkušenosti a metodické přístupy z projektu při zpracování obdobných studií v dalších lokalitách s rizikem uložení starých kontaminovaných sedimentů, které mohou mít dopad na management sedimentů v mezinárodním povodí Labe, resp. které mohou znamenat závažný lokální problém.

- Prezentovat výstupy z tohoto projektu odborné veřejnosti jako modelový příklad pro využití přístupů uvedených v Koncepci MKOL pro nakládání se sedimenty, kterou zpracovala skupina expertů Management sedimentů Mezinárodní komise pro ochranu Labe [1].

Celkově lze konstatovat, že kvalita sedimentů na českém Labi je většinou velmi příznivá a za uplynulé období cca 20 let došlo k významnému zlepšení. Zvýšené nálezy lze v některých případech vysvětlit geogenním pozadím (kovy: Klejnárka – Starý Kolín). Přesto bylo nalezeno několik lokalit, které jsou problémové a mohou představovat riziko pro mezinárodní povodí Labe. Pro DDX se jedná o jezové zdrže Obříství, Štětí a Lovosice, případně o oblast mezi Pardubicemi a Týncem nad Labem. Pro PCB byly nalezeny zvýšené hodnoty v Lovosicích, případně v Hradci Králové a Pardubicích. Významné nálezy PCB byly rovněž ve zdrži Týnec nad Labem, kde atypický poměr kongenerů souvisí s historickým zdrojem v chemickém průmyslu v Pardubicích. Na řadě lokalit jsou zvýšené obsahy kovů, zejména rtuti, kadmia a olova (téměř v celém úseku Přelouč až Lovosice s maximy ve zdržích Velký Osek a Štětí). Jedná se pravděpodobně o historické staré zátěže, protože při hodnocení dat z monitoring je současná situace mnohem příznivější. Problematickým lokalitám by měla být věnována zvýšená pozornost, resp. by se mělo uvažovat o cíleném odstranění těchto kontaminovaných sedimentů.

LITERATURA

- [1] Koncepce MKOL pro nakládání se sedimenty – Návrhy správné praxe pro management sedimentů v povodí Labe pro dosažení nadregionálních operativních cílů, Magdeburg 2014, <https://www.ikse-mkol.org>
- [2] Medek J.: Mapování kvality a množství sedimentů v labských zdržích českého Labe (projekt “MaSEL”), In: 9. konference HYDROANALYTIKA 2022 (sborník příspěvků), Hradec Králové 2022
- [3] Medek J., Hájek P., Král S., Ferencík M.: Mapování kvality a množství sedimentů v labských zdržích českého Labe (MaSEL) – závěrečná zpráva, Hradec Králové červenec 2023

NENÍ TO TISKÁRNA NA PENÍZE ANEB CO OBNÁŠÍ PROVOZ KOMERČNÍ AKREDITOVANÉ LABORATOŘE.

Petr Jankovský, Eva Klokočnicková, Monika Jankovská, Lenka Balcarová

TŘI RŮZNÉ POHLEDY:

1. Laboratoř jako „vedlejší činnost“ mateřské firmy – aneb proč někomu platit hříšné peníze za analýzy, když si to můžeme dělat sami.
 - **Výhody:** stálý přísun práce, resp. podle toho, jak se daří „matce“. Může být rychlejší zpracování a pružnější domluva mezi laboratoří a „matkou“.
 - **Nevýhody:** „matka“ může mít pocit, že laboratoř je rozmazlené dítě, co jen chce (neuvěřitelné) peníze. „Matka“ pak nemá chuť investovat do rozvoje laboratoře. Laboratoř si „na sebe nevydělá“, protože jí matka diktuje pro sebe výhodné ceny.
 - **Střet zájmů:** vzhledem k tomu, že laboratoř je do značné míry závislá na „matce“, je zde z principu vysoké riziko střetu zájmů a možného ovlivnění výsledků.
2. Laboratoř jako „hlavní činnost“ – komerční firma, která má laboratorní činnost jako hlavní náplň.
 - **Výhody:** laboratoř dobře ví, jaké typy činností ji živí a může se na ně soustředit. Může si dovolit odmítnout nevýhodnou zakázku. Ví, co stojí rozvoj firmy a jaké výhody případná investice přinese. Peníze, které vydělá, může použít pro svůj další rozvoj.
 - **Nevýhody:** když se nedaří, žádná „matka“ jí nepomůže. Musí si sama shánět práci, soutěžit na trhu o zákazníky v někdy dumpingovém prostředí.
 - **Střet zájmů:** Laboratoř si vybírá zákazníky (a naopak), takže tlak na optimalizaci laboratorních výsledků není tak velký. Byť samozřejmě i zde riziko existuje, zejména pokud si laboratoř vypěstuje závislost na objemově významném klientovi.
3. Laboratoř pro akademický výzkum, snažící se proniknout do komerce.
 - **Výhody:** pracoviště může být špičkově přístrojově vybavené z grantů.
 - **Nevýhody:** pracovníci nejsou obvykle zvyklí na tlak z komerční sféry, co do rychlosti zpracování.
 - **Střet zájmů:** relativně nejmenší, pracovníci laboratoře jsou obvykle málo motivovaní k práci mimo výzkum.

CO OBNÁŠÍ PROVOZ AKREDITOVANÉ LABORATOŘE?

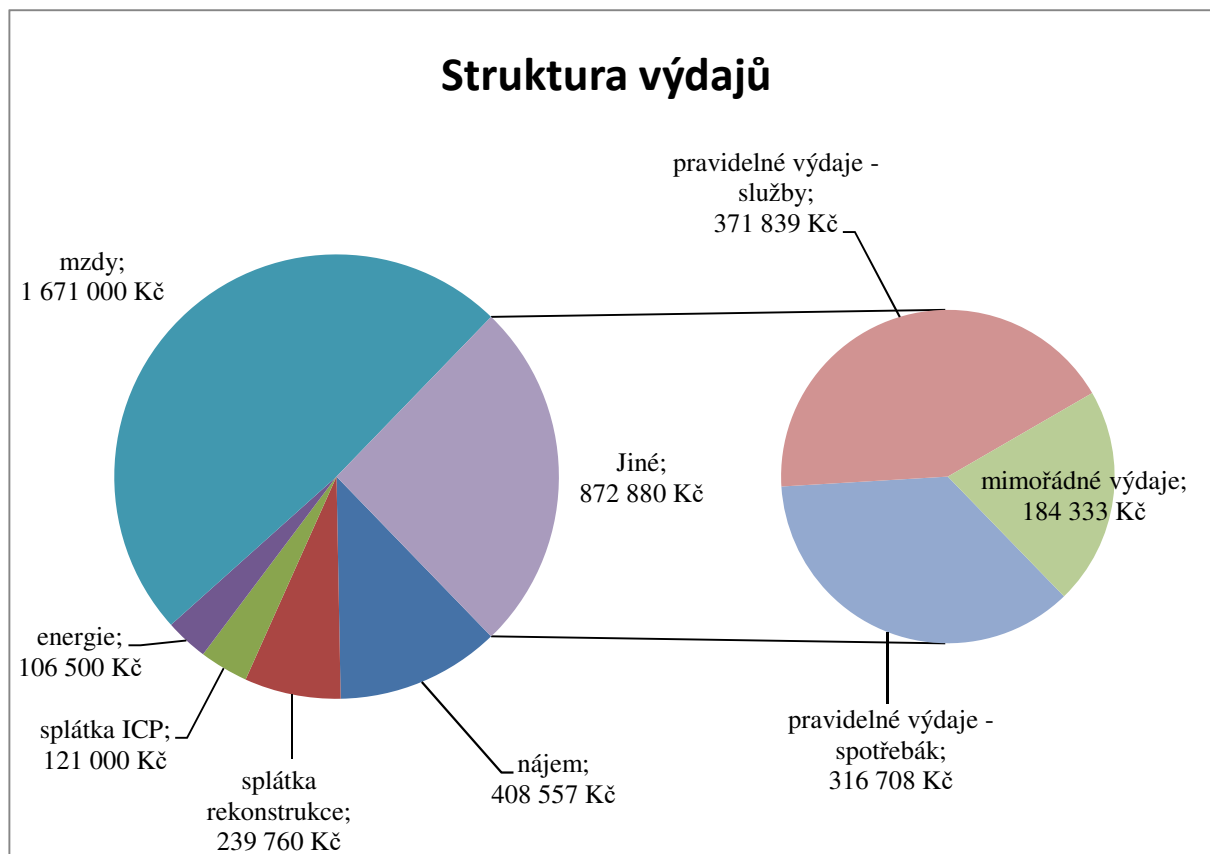
Uvažujme akreditovanou laboratoř o cca 70 SOP, pracující podle normy ISO 17025. Co všechno musíme zajistit?

1. **Prostory** – dostatek prostoru dle očekávaného množství vzorků, laboratorní stoly, klimatizace, digestoře, promyslet, zda se některé metody nemohou vzájemně ovlivňovat a fyzicky je oddělit.
2. **Stroje a analyzátoři** – zde bych zdůraznil důležitost servisu a aplikační podpory. Analyzátor, který měsíc neměří, protože čeká na servis, je jen ztráta peněz (a pověsti u zákazníků, protože nedodržíme termín).
3. **Spotřební materiál** – najít dobré, rychlé a spolehlivé dodavatele je velmi důležité. Není nic horšího, než čekat 3 týdny na zboží, které bylo teoreticky skladem, jen bohužel v Singapuru (opět hrozí ztráta dobrého jména u zákazníků).
4. **Pracovníky** – protože bez nich je laboratoř jen barák plný drahého šrotu. Jak laboranty, tak vedení, je třeba najít, udržet a rozvíjet. A umět využít jejich schopností a zájmu o věc.
5. **Ručení kvality** – musíme vymyslet takový systém, který bude předcházet vzniku chyb a neshodné práce. Chyby však děláme všichni, takže když už k nim dojde, je vhodné se k tomu postavit čelem, zákazníkovi se omluvit a zjednat nápravu. A vše zaznamenat a snažit se stejné chyby do budoucna předcházet.
6. **Informační systém** – co nejvíce práce je vhodné automatizovat a tím předcházet zbytečným chybám. Vývoj informačního systému i celý systém managementu je v podstatě nikdy nekončící příběh, protože vždy je co vylepšovat a doplňovat.
7. **Zákazníky** - protože skvěle vybavené pracoviště také musí generovat příjmy, jinak brzo finančně vykrvácí.
 - Musíme vymyslet systém na získání nových zákazníků – web, reference od jiných zákazníků, oborová inzerce. Nejlépe beztak funguje doporučení od jiného spokojeného zákazníka.

- Stávající zákazníci je třeba udržet, ideálně kvalitou služeb a vstřícným přístupem. Získávat zákazníky honbou za co nejnižší cenou, je cesta do pekla.
 - Je rozumnější mít více, byť menších, zákazníků, než jednoho velmi významného. Ztráta velmi významného zákazníka může znamenat ohrožení laboratoře, kdežto u menšího se zase tolik nestane.
8. **Akreditace** - bez akreditace laboratoř nemůže dle platné legislativy pracovat. Plnění požadavků normy a absolvování auditů ČIA je tedy naprostou nutností. Je třeba myslet na spoustu věcí, mimo výše vyjmenovaných dále:
- Vytvořit a udržovat systém managementu.
 - Zajistit metrologickou návaznost, udržovat CRM/RM, které nemají prošlou dobu použitelnosti, účastnit se PT, používat kalibrovaná měřidla.
9. **Peníze** – na všechny výše uvedené body jsou třeba peníze.
- Zejména je nutné si uvědomit, že laboratoř stojí spoustu peněz, i když nic nedělá a tímto způsobem pracovat s příjmy v době, kdy je práce více.
 - Také je třeba počítat se špatnou platební morálkou některých klientů a obecně delší dobou splatností faktur. Opět, je lepší mít více menších zákazníků, kde nezaplacená faktura bolí méně, než u majoritního zákazníka.
 - Pokud se účastním soutěží či sanací, které se potáhnou roky, je dobré vzít v úvahu inflaci. Není moc příjemné pracovat za 10 let staré ceny.

JAKÉ JSOU MĚSÍČNÍ NÁKLADY NA PROVOZ?

Níže uvádím pro zajímavost rozložení měsíčních nákladů laboratoře Monitoring. Aktuálně máme 25 pracovníků, nicméně rozložení bylo obdobné i v době, kdy nás bylo kolem 15. Vidíme, že drtivá většina výdajů je fixních, variabilní je jen spotřební materiál, služby a mimořádné výdaje.



SEKCE POSTEROVÁ

MONITORING PFAS VE SNĚHU, POVRCHOVÉ VODĚ A PŮDÁCH Z BĚŽKAŘSKÝCH OBLASTÍ V ČR

Veronika Svobodová, Ondřej Pařízek, Darina Dvořáková, Jana Pulkrabová

*VŠCHT Praha, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Ústav analýzy potravin a výživy,
Technická 3, 166 28 Praha 6*

Per- a polyfluoralkylované sloučeniny (PFAS) jsou skupinou persistentních organických polutantů, na kterou se aktuálně zaměřuje velká pozornost pro jejich všudypřítomnost v životním prostředí a prokázaný negativní vliv na lidské zdraví. Jejich produkce a použití je postupně omezována s cílem snížit expozici člověka. V poslední době byly lyžařské vosky pro běžecské lyžování identifikovány jako významný zdroj znečištění prostředí PFAS, což vedlo k zavedení legislativních limitů pro jejich aplikaci a následnému zakázání používání těchto vosků s obsahem fluoru. Cílem studie bylo monitorovat výskyt PFAS ve vzorcích sněhu (n=49) odebraných z různých míst běžkařských tras dvou ski areálů v České republice (Jizerské hory, Vysočina Arena v Novém Městě na Moravě) a posléze jejich možnému přechodu do půdy (n=33) a okolní povrchové vody (n=29). Odběr vzorků byl realizován před, během a po ukončení běžkařské sezóny 2022/2023 a 2023/2024. S využitím techniky ultravysokoúčinné kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií bylo zjištěno, že dominantní skupinou ve všech analyzovaných vzorcích byly perfluorkarboxylové kyseliny (C4-C14; C16; C18 PFCA). Hladiny PFAS ve vzorcích sněhu a půdy odebraných v zimní sezóně 2022/2023 byly vyšší než ve vzorcích ze zimní sezóny 2023/2024. Získané výsledky naznačují, že omezení používání vosků s obsahem fluoru může mít vliv na snížení obsahu těchto látek v prostředí

REJSTŘÍK AUTORŮ

B

Balcarová L.	83
Boháčková Z.	23
Bohadlová E.	55
Březovský P.	73

D

Drahošová Z.	73
Duchková L.	31
Dvořáková D.	37, 45, 87

F

Ferenčík M.	53
Fremrová L.	11

H

Horáková E.	67
------------------	----

J

Jankovská M.	83
Jankovský P.	83
Jeligová H.	37

K

Klokočníková E.	3, 65, 83
Kořínková M.	73
Kotal F.	37
Koželuh M.	31, 49
Kožíšek F.	37
Krýsl S.	15
Kříženecká S.	59
Kule L.	31, 49

L

Lexa M.	67
--------------	----

M

Matějů L.	73
Mayerová L.	37
Medek J.	79

N

Nižnanská A.	3
-------------------	---

O

Očenášková V.	55
--------------------	----

P

Pařízek O.	87
Pospíchalová D.	55
Pulkrabová J.	37, 45, 87

S

Sikorová L.	31, 49
Stránský D.	5
Svobodová V.	45, 87
Sýkora P.	5
Sýkorová Z.	5

T

Tláskalová B.	5
--------------------	---

V

Váverková L.	31
Vavrušková L.	5
Veronesi Dáňová P.	59
Vilímec J.	27
Vorálek J.	23

W

Wimmerová L.	67
-------------------	----

Z

Zelený L.	31
----------------	----

INZERCE



**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**

**ÚSTAV
TECHNOLOGIE
VODY A PROSTŘEDÍ**



VÝZKUM

- inovativní témata s vysokým aplikačním potenciálem
- mezinárodní projekty v prestižních konsorciích

STUDIJNÍ PROGRAMY

- současné trendy a moderní technologie
- studentské projekty z reálné praxe ve spolupráci s průmyslovými partnery
- mezinárodní prostředí, magisterské i doktorské programy (double degree)

APLIKACE

- spolupráce s veřejným i průmyslovým sektorem
- konzultace, tvorba metodik, testování technologií
- komunikace s širokou veřejností

bakalářský

Voda a prostředí



magisterský

Technologie vody

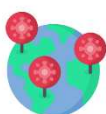


doktorský

Chemie a technologie ochrany prostředí



recyklace vody



epidemiologie



voda jako zdroj
surovin a informací



ochrana
vodních zdrojů



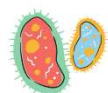
čištění
odpadních vod



distribuční
systémy



digitální řízení
procesů



antibiotická
rezistence



xenogenní
znečištění



úprava vody

C S l a b s p o l . s r o .



Poskytovatel zkoušení způsobilosti č. 7003
akreditovaný ČIA podle normy ČSN EN ISO/IEC 17043:2010

Držitel OSVĚDČENÍ O AKREDITACI č. 417 / 2023

Hlavní obor činnosti:

- Zkoušení způsobilosti enviromentálních laboratoří včetně odběrů vzorků
- Pořádání vzdělávacích akcí pro laboratoře a uživatele jejich dat

CSlab spol. s r.o.
Bavorská 856 / 14, Praha 5, PSČ: 155 00
Telefon: 224 453 124
Mobil: 777 970 693

E-mail: cslab@cslab.cz
<https://www.cslab.cz>



Česká asociace pro vodu CzWA (Czech Water Association)

CzWA sdružuje odborníky, společnosti a instituce s hlavním cílem dosažení efektivního a udržitelného rozvoje v celé oblasti vodního hospodářství a ochrany vodního prostředí. Předmětem činnosti CzWA je zejména:

- výměna poznatků a zkušeností jak mezi členy, tak i s odborníky mimo členskou základnu;
- odborná výchova vlastních členů i odborníků nečlenů;
- přenos odborných poznatků ze zahraničí do ČR;
- vydávání odborných publikací a dalších materiálů v tištěné i el. podobě;
- organizace seminářů, kolokvií, školení, konferencí, výstav a odborných exkurzí;
- aktivní účast při normotvorné a metodické činnosti;
- reprezentace členů CzWA v českých a zahraničních sdruženích stejného či obdobného odborného zaměření a aktivní spolupráce s těmito sdruženími;
- spolupráce s orgány veřejné a státní správy;
- podpora požadavků svých členů, jenž jsou v souladu s etickým kodexem CzWA;
- poskytování expertních, poradenských a konzultačních služeb.



**Pražské vodovody
a kanalizace**



Chraňme si přírodu,
ať můžeme pít zdravou vodu.

Do kanalizace nepatří



Olej



Barvy, laky



Léky



Výrobky
neohleduplné
k ŽP



Pesticidy

Znečišťují životní prostředí a mohou ohrozit zdroje vody.

Pražské vodovody a kanalizace, a.s.
Zákaznické centrum • Radlická 364/152 • Praha 5, 150 00
(areál Waltrovka, objekt Legatica)
E-mail: info@pvk.cz • www.pvk.cz
Zákaznická linka PVK: 840 111 112



VÝROBA A DODÁVKA PITNÉ VODY, ODKANALIZOVÁNÍ A ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD, PROVOZ VODOVODŮ A KANALIZACÍ

- Dovoz pitné vody cisternou
- Zajištění vodovodních a kanalizačních přípojek na klíč
- Poradenská činnost v oblasti provozování kanalizací a čistíren odpadních vod
- Likvidace odpadních vod a vybraných druhů odpadu (kaly, tuky, odpad z kuchyní apod.)
- Tlakové čištění kanalizačních stok do průměru 1200 mm a přípojek včetně vnitřních kanalizačních rozvodů od průměru 40 mm
- Revize kanalizačních stok, přípojek a rozvodů TV kamerou a provedení zkoušek vodotěsnosti stok a nádrží
- Vyvážení septiků
- Práce elektro-strojní údržby (opravy, drobné investiční akce na klíč, revize VTZ – elektro, plyn)
- Provádění staveb vodovodů a kanalizací
- Zajištění montážních prací vodárenských technologií
- Vyhledávání skrytých úniků vody a havárií na vodovodním potrubí
- Trasování podzemních vodovodních sítí
- Měření průtoku vody příložitelným ultrazvukovým průtokoměrem

PROJEKTOVÁ A INŽENÝRSKÁ ČINNOST

- Zpracování investičních záměrů, technicko-ekonomických studií, expertiz a posudků v oblasti vodovodů, kanalizací, úpraven vod, čištění odpadních vod, hydrogeologie a inženýrské geologie
- Projektování všech stupňů projektových dokumentací vodohospodářských staveb
- Inženýrské služby spojené s přípravou a realizací staveb vodovodů, kanalizací, čistíren odpadních vod, úpraven vod a ostatních vodohospodářských staveb včetně stavebního dozoru a kolaudace staveb
- Služby pro zajištění a čerpání dotací, organizování veřejných obchodních soutěží

ÚTVAR LABORATOŘÍ PITNÝCH A ODPADNÍCH VOD

- Poskytuje služby zákazníkům při odběru a rozborech pitných, povrchových a odpadních vod včetně čistírenských kalů
- Zajišťuje poradenství v oblasti technologie úpravy a čištění vod

CERTIFIKACE

QMS – CSN EN ISO 9001:2016
 EMS – CSN EN ISO 14001:2016
 BOZP – CSN ISO 45001:2018
 EnMS – ČSN EN ISO 50001:2019
 ABMS – ISO 37001:2016

Severočeské vodovody a kanalizace, a. s.

Přítkovská 1689, 415 50 Teplice
 infolinka: 840 111 111, 601 267 267
 info@scvk.cz, www.scvk.cz

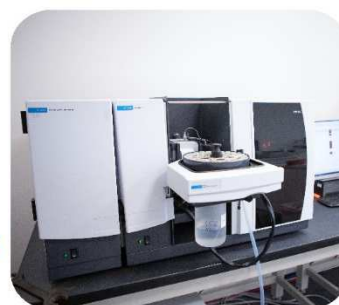
Odběry vzorků

Jsme držiteli certifikátů:
Manažer vzorkování odpadu
Manažer vzorkování
odpadních vod
Manažer vzorkování
podzemních vod



Portfolio analýz

Těžké kovy včetně Hg
PAU, PCB, OCP, TOL
AOX a EOX, TOC, DOC
Uhlovodíky C10-C40 a NEL
Mikrobiologie a ekotoxicita
Kyanidy a fenoly



Akreditovaná laboratoř životního prostředí

Jsme tradiční, ryze
česká, soukromá,
komeční laboratoř
Fungujeme od roku
1995, aktuálně máme
25 zaměstnanců a 4
vzorkaře.



Nejsme továrna na
výsledky. Naším
zákazníkům nabízíme
individuální
přístup k řešení
jednotlivých zakázek.

Pitné vody
Odpadní vody
Bazénové vody
Podzemní vody
Povrchové vody

Laboratorní rozbory

Zeminy
Odpadu
Asfaltu
Sedimentu
Kalu

Radiová 1, Praha - Hostivař

266 316 272

moni@moni.cz

www.moni.cz



Best things come in small packages

The new HIC-ESP ion chromatograph features the same low carry-over and excellent injection precision characteristics of Shimadzu HPLCs to ensure highly reliable results in quantitative ion analysis. The newly developed, low-volume anion suppressor minimizes band spreading to achieve the highest sensitivity, providing stable functionality even over long periods of use, while the system's small footprint offers more efficient use of laboratory bench space.

High sensitivity, reliability and robustness
through use of the new patent-pending ICDS-40A anion suppressor

Outstanding performance in a compact design
with optimized solvent delivery, low carry-over and fast injection speeds

Seamless integration with LabSolutions software platform
simplifies analysis settings, data processing/review and reporting while ensuring data integrity

www.shimadzu.eu/small-packages



HIC-ESP Ion Chromatograph



Velké plus pro rutinní analýzy vod

Nová řada spektrofotometrů Spectroquant® Prove plus s vyšší rychlostí, kapacitou paměti a ještě jednodušší obsluhou

Spectroquant® Prove plus pro přesnou a spolehlivou analýzu vod, nápojů & environmentálních vzorků

- Vysoký výkon s okamžitě reagujícím displejem a rychlejším zpracováním dat
- Kapacita pro uložení až 7000 výsledků měření
- Dvouletá záruka

Funkce a výhody

Spektrofotometry řady Spectroquant® Prove plus jsou předprogramovány pro snadné provedení více než 150 testů Spectroquant®.

- Spolehlivá a ekonomická alternativa klasických hydroanalytických metod
- Snadné provedení stanovení – jednoduchá manipulace a bezpečná práce
- Výrazně nižší spotřeba chemikálií ve srovnání s tradičními metodami
- Naprogramováno pro více než 300 analytických metod
- Minimalizace potřeby ředění vzorků díky několika analytickým rozsahům pro jeden parametr
- Velikost kyvet až 10 cm (Prove 600 plus) pro měření vyžadující vysokou citlivost
- Pro kulaté kyvety není třeba adaptér a velikost hranolových kyvet je automaticky rozpoznávána
- Live ID kód pro přesnou evidenci a zjednodušení práce obsahuje informaci o metodě včetně platné kalibrace, čísla šarže, expirace a je u všech kyvetových i reagenčních SQ testů
- Přístrojem podporovaný systém AQA pro spolehlivé a snadné zajištění kvality
- Testy lze pohodlně a bezpečně skladovat při pokojové teplotě
- Naprogramované a zdarma dostupné oborové aplikace pro pivovarské, cukrovarnické analýzy a dále řadu metod pro stanovení barvy a analýzu olejů

www.SigmaAldrich.com/photometry

