

15. BIENÁLNÍ KONFERENCE CzWA

20.–22. ZÁŘÍ 2023
LITOMYŠL, ČESKÁ REPUBLIKA

VODA
2023

WWW.BIENALKACZWA.CZ



(c) 2014 renza.net



SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ

Editoři:

Ivana Kabelková
Andrea Benáková
Anna Špačková
Vojtěch Bareš

CzWA[®]

*Výjez ze soch Olbrama Zoubka
v klášterní zahrádě v Litomyšli*



PROHLÁŠENÍ

Za věcnou správnost, obsahovou, jazykovou a grafickou úroveň příspěvků v tomto sborníku zodpovídají autoři. Stanoviska a doporučení obsažená v příspěvcích jsou názory a doporučení jejich autorů a nemusí nezbytně vyjadřovat stanoviska CzWA.

NÁZEV: Sborník příspěvků 15. bienální konference CzWA 2023

POČET STRAN: 659

© Kolektiv autorů, 2023

Editoři © Ivana Kabelková 2023, Andrea Benáková 2023, Anna Špačková 2023, Vojtěch Bareš 2023

VYDAVATEL © Asociace pro vodu ČR z.s., Traťová 574/1, 619 00 Brno; 2023

ISBN 978-80-908629-3-7

Výskyt vybraných látek ze skupiny PFAS v průmyslových a komunálních odpadních vodách

Váňa M.^{1*}, Mičaník T.¹, Bindzar J.², Kristová A.¹, Plecitá M.¹, Sýkora F.¹, Břicháčková A.¹

¹Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i., Podbabská 2852/30, 160 00 Praha 6

²Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6

*autor pro korespondenci, email: miroslav.vana@vuv.cz

ABSTRAKT

Poly- a perfluoroalkylové sloučeniny představují skupinu vysoce fluorovaných syntetických organických látek, které mají různé fyzikální a chemické vlastnosti a vyskytují se jak v průmyslových, tak i v komunálních odpadních vodách. Vzhledem k vlastnostem těchto látek se jedná o molekuly velmi odolné vůči chemickému, tepelnému i biologickému rozkladu. Tím se tyto látky mohou akumulovat v životním prostředí. V rámci výzkumu bylo zjišťováno, jaká je aktuální situace výskytu těchto látek ve vypouštěných odpadních vodách z průmyslových podniků a komunálních čistíren v ČR. Zjištěné informace jsou podkladem pro nastavení ohlašovací prahu do Integrovaného registru znečišťování životního prostředí.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kvalita vody; odpadní vody; PFAS; specifické polutanty

1. ÚVOD

Per- a polyfluoroalkylované látky (PFAS) tvoří velkou skupinou syntetických chemických látek, které jsou používány v širokém spektru průmyslových výroby a činností. Většina zástupců PFAS je perzistentních nebo představují prekursorů perzistentních sloučenin.

Vzhledem k těmto vlastnostem dochází ke kontaminaci povrchových vod, podzemních vod, půdy a ovzduší a následně k hromadění těchto látek v životním prostředí, v pitné vodě a v potravinách, což je vzhledem k zdravotním rizikům, které vybrané látky PFAS představují, nežádoucí. Rovněž se snadno přenáší v životním prostředí na dlouhé vzdálenosti od svého zdroje.

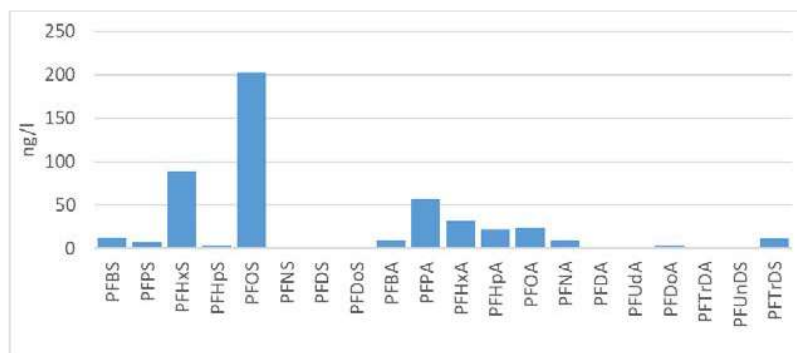
2. METODIKA A MATERIÁL

V souvislosti s novelizací nařízení vlády č. 145/2008 Sb., kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí (schváleno vládou České republiky 10. května 2023 a novelizovaného nařízením vlády č. 137/2023 Sb.), bylo prováděno ověření výskytu a koncentrací látek skupiny PFAS v odpadních vodách u největších průmyslových zdrojů, a to z relevantních zařízení/provozoven spadajících pod působnost zákona č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci a omezování znečištění (IPPC) a zákona č. 25/2008 Sb., o integrovaném registru znečišťování životního prostředí (IRZ) převážně s nepřímým vypouštěním odpadních vod do kanalizace. Pro sumu dvaceti vybraných látek ze skupiny PFAS stanovuje novelizované nařízení č. 145/2008 Sb. ohlašovací práh na úrovni 0,05 kilogramu za rok za provozovnu.

V rámci screeningu byla ověřována přítomnost těchto dvaceti látek patřících do skupiny PFAS podle Směrnice EU 2020/2184 o jakosti vody určené k lidské spotřebě, tučně jsou označeny látky uvedené v registru Toxics Release Inventory viz Tab. 1.

Tab. 1. Seznam látek patřících do skupiny PFAS podle Směrnice EU 2020/2184 o jakosti vody určené k lidské spotřebě

perfluorobutansulfonová kyselina (PFBS)	perfluorohexanová kyselina (PFHxA)
perfluoropentansulfonová kyselina (PFPS)	perfluoroheptanová kyselina (PFHpA)
perfluorohexansulfonová kyselina (PFHxS)	perfluoroktanová kyselina (PFOA)
perfluoroheptansulfonová kyselina (PFHpS)	perfluorononanová kyselina (PFNA)
perfluoroktansulfonová kyselina (PFOS)	perfluorodekanová kyselina (PFDA)
perfluorononansulfonová kyselina (PFNS)	perfluoroundekanová kyselina (PFUnDA)
perfluorodekansulfonová kyselina (PFDS)	perfluorododekanová kyselina (PFDoDA)
perfluorododekansulfonová kyselina (PFDoS)	perfluorotridekanová kyselina (PFTrDA)
perfluorobutanová kyselina (PFBA)	perfluoroundekansulfonová kyselina (PFUnDS)
perfluoropentanová kyselina (PFPA)	perfluorotridekansulfonová kyselina (PFTrDS)



Obr. 1. Koncentrace P95 zástupců PFAS v průmyslových odpadních vodách

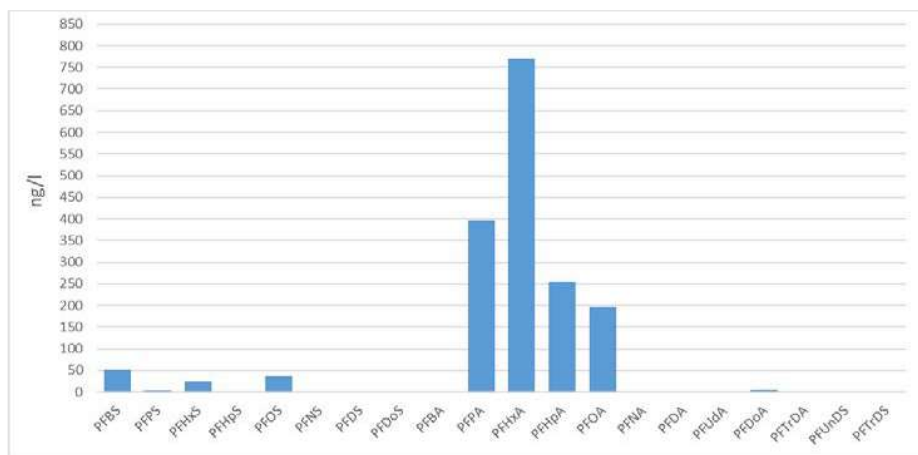
Screening vybraných látek byl prováděn u cca třiceti vybraných průmyslových subjektů a pěti zařízení, které spadají do kategorie 6.11 "Průmyslové ČOV" podle zákona č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci a omezení znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně zákonů.

Dále byl screening prováděn u cca třiceti komunálních čistíren odpadních vod, přičemž rozsah sledovaných látek byl rozšířen o dalších dvacet látek ze skupiny PFAS. Výsledky screeningu na odtocích z ČOV budou pak zejména sloužit pro možnou úpravu rozsahu analýzy látek PFAS při detekci nových látek, než sloučeniny uvedené ve zmíněné směrnici EU 2020/2184.

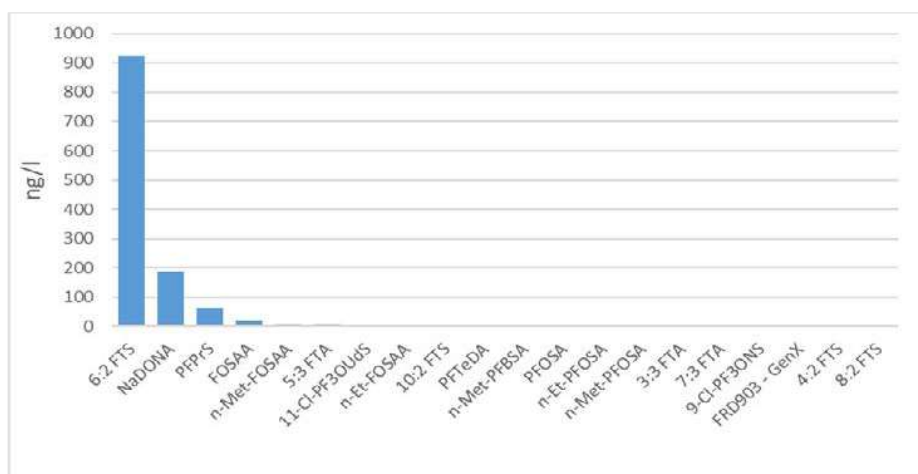
3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Obr. 1 znázorňuje statistické vyhodnocení výskytu všech 20 sledovaných zástupců PFAS v průmyslových odpadních vodách vyjádřeného pomocí P95, tzn., že 95 % zjištěných koncentrací se nacházelo pod uvedenou hodnotou. Nejvyšších koncentrací ze sledovaných látek PFAS v průmyslových odpadních vodách podle dosavadních výsledků dosahují perfluoroktansulfonová kyselina (PFOS) a perfluorohexansulfonová kyselina (PFHxS).

Obr. 2 ukazuje výsledky výskytu 20 sledovaných zástupců PFAS na odtocích z 23 ČOV, které jsou stejně jako v předchozím případě vyjádřené pomocí P95 a aby byly hodnoty lépe porovnatelné, látky jsou seřazené ve stejném pořadí. Nejvyšších koncentrací ve vyčištěných odpadních vodách dosahují perfluorohexanová kyselina (PFHxA) se sumou hodnot přesahující 750 ng/l, dále perfluoropentanová kyselina (PFPA), perfluoroheptanová kyselina (PFHpA), **perfluoroktanová kyselina (PFOA)**. Nižších hodnot do 55 ng/l pak dosahovaly látky,



Obr. 2. Koncentrace P95 zástupců Σ 20 PFAS na odtocích z ČOV



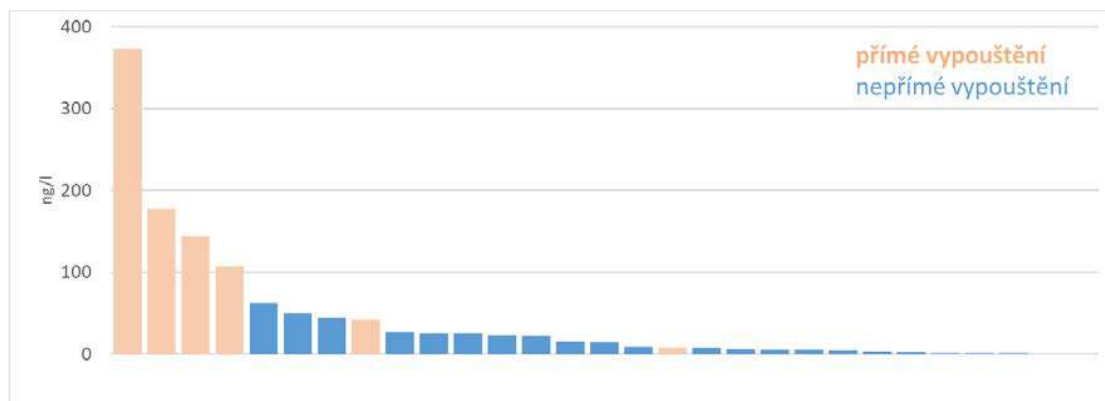
Obr. 3. Koncentrace P95 zástupců Σ 20 PFAS na odtocích z ČOV

perfluorobutansulfonová kyselina (PFBS), **perfluoropentansulfonová kyselina (PFPS), perfluorohexansulfonová kyselina (PFHxS), perfluoroktansulfonová kyselina (PFOS).**

Aby bylo možné ověřit rozsah analýzy pro sledování látek PFAS, byl na odtocích z ČOV proveden screening dalších dvaceti látek ze skupiny PFAS. Na Obr. 3 si tak lze povšimnout vysokých koncentrací zatím běžně nesledovaných látek. Nejvyšších koncentrací dosahovala látka Fluorotelomer sulfonát 6:2 (6:2 FTS). Tato látka, jejíž hodnoty přesáhly 900 ng/l snadno podléhá za aerobních podmínek biotransformaci a působí jako sekundární zdroj perfluorkarboxylových kyselin (PFCA) do životního prostředí. Mezi další detekované látky patří sodná sůl dodekafluor-3H-4,8-dioxanonanoát (NaDONA), Perfluorpropansulfonát (PFPrS), kyselina perfluoroktansulfonamidooctová (FOSAA), N-methylperfluoroktan sulfonamidooctová kyselina (n-Met-FOSAA) a Fluorovaná kyselina telomerová 5:3 (5:3 FTA).

Odhady látkových odtoků v průmyslových odpadních vodách

Roční látkové odtoky byly vypočteny pouze pro koncové výusti subjektů. Pro výpočet byla použita průměrná hodnota sumy 20 PFAS (průměr ze dvou výsledků), v některých případech byl realizován jen jeden odběr odpadních vod. Nejvyšší koncentrace látek PFAS byly zjištěny u subjektů s přímým vypouštěním odpadních vod do vod povrchových (Obr. 4).



Obr. 4. PFAS – průměrné koncentrace na koncových výustích



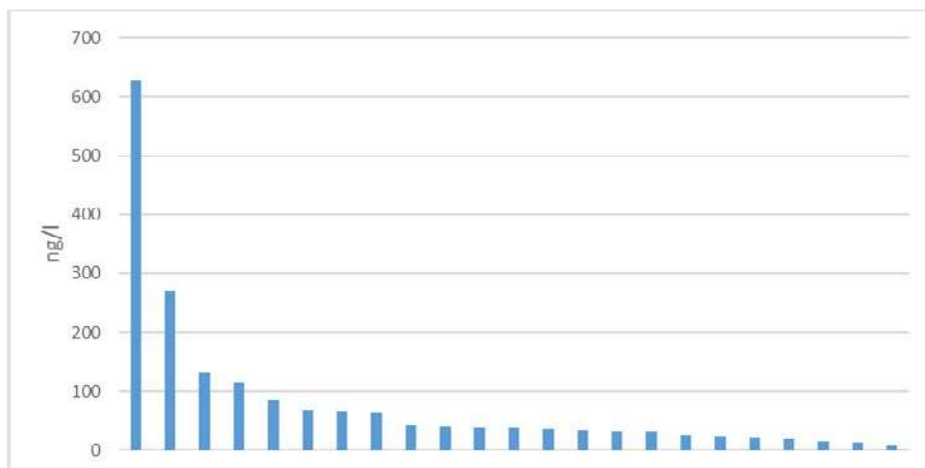
Obr. 5. PFAS – průměrné látkové odtoky na koncových výustích

Pro výpočet odhadu ročních látkových odtoků byly použity hodnoty ročního vypouštěného množství odpadních vod převážně získané od jednotlivých subjektů (nepřímé vypouštění, rok 2022) nebo ze státní bilance (přímé vypouštění, rok 2021), v ojedinělých případech byl použitý odhad.

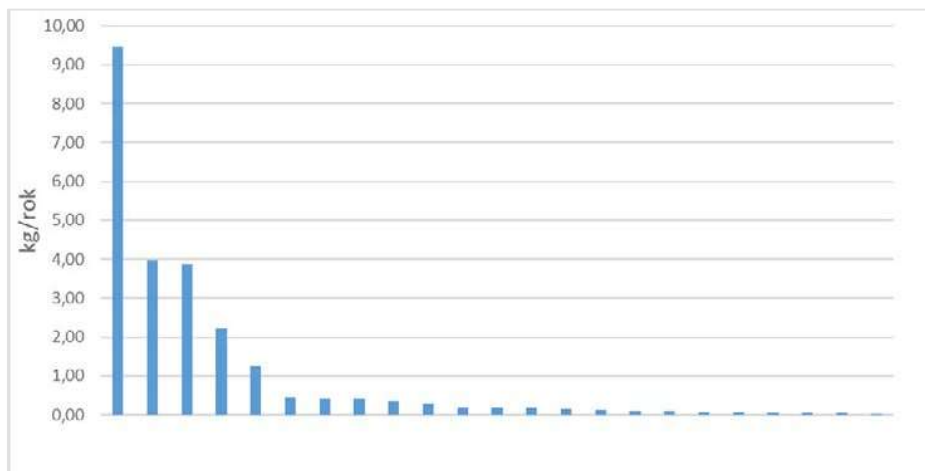
Novelizované nařízení vlády č. 145/2008 Sb., kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí, stanovuje u dvaceti vybraných látek ze skupiny PFAS ohlašovací práh na úrovni 0,05 kilogramu za rok v celkovém množství.

Odhady látkových odtoků ve vyčištěných vodách na ČOV

Pro odhad látkových odtoků byly použity průměrné koncentrace z 20 stanovovaných látek ze skupiny PFAS. Koncentrace látek ve vyčištěných odpadních vodách znázorňuje Obr. 6, přičemž na ose x jsou jednotlivé ČOV. Pro výpočet odhadu ročních látkových odtoků byly použity hodnoty ročního vypouštěného množství odpadních vod. Odhad látkových odtoků je zobrazen na Obr. 7 a podle novelizace nařízení vlády č. 145/2008 Sb., kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí, stanovuje u dvaceti vybraných látek ze skupiny PFAS ohlašovací práh na úrovni 0,05 kilogramu za rok v celkovém množství. Na Obr. 7 nebyla tato hodnota vyznačena podobně jako je vidět na Obr. 5, z důvodu vysokých látkových odtoků. Ale v podstatě z odhadů vyplývá, že všechny sledované ČOV tuto hodnotu překračují.



Obr. 6. PFAS – průměrné koncentrace na odtocích z ČOV (Σ 20 PFAS)



Obr. 7. PFAS – odhady látkových odtoků z ČOV (Σ 20 PFAS)

Z výsledků výzkumu plyne, že až na výjimky, byly v každém odebraném vzorku nalezeny všechny sledované látky napříč vybranými průmyslovými kategoriemi. Převážně se jednalo o vody technologické na koncových výustích, ale také o vody z kanalizačních větví splaškových vod či podzemních vrtů hydraulické clony. Odpadní vody byly vypouštěny nepřímo do kanalizace nebo přímo do povrchových vod.

Z jednotlivých dvaceti PFAS ve sledovaných v odpadních vodách nebyly vůbec detekovány:

- perfluorononansulfonová kyselina (PFNS)
- perfluorodekansulfonová kyselina (PFDS)
- perfluorododekansulfonová kyselina (PFDoS)
- perfluoroundekansulfonová kyselina (PFUnDS).

V minimální koncentraci a s minimální frekvencí byly detekovány:

- perfluoroundekanová kyselina (PFUnDA) (dva výskyty)
- perfluorotridekanová kyselina (PFTrDA) (jeden výskyt)
- perfluorotridekansulfonová kyselina (PFTrDS) (tři výskyty).

Nejvyšší koncentrace (nad 100 ng/l) zjištěných v odpadních vodách na koncových výústích jsou:

- perfluoroktansulfonová kyselina (PFOS), 208,2 ng/l, kategorie činnosti 2.5.b) a 6.7, přímé vypouštění,
- perfluorohexansulfonová kyselina (PFHxS), 131 ng/l, kategorie činnosti 2.5.b) a 6.7, přímé vypouštění,
- perfluorohexanová kyselina (PFHxA), 122 ng/l, kategorie činnosti výroba barev (nespadá pod IPPC), přímé vypouštění.

Nejvyšší sumy 20 PFAS (nad 100 ng/l) byly naměřeny v odpadních vodách na koncových výústích čtyř subjektů:

- z výroby zpracování neželezných kovů a povrchových úprav, směs odpadních vod ze zařízení kategorie 2.5.b) a 6.7 (koncentrace PFAS 394,8 a 352,9 ng/l, jeden subjekt, dva odběry, přímé vypouštění), odhadovaný roční látkový odtok 0,16 resp. 0,15 kg PFAS. Příčinou vysokých koncentrací PFAS mohou být lubrikační oleje, používané v procesu válcování neželezných kovů (v případě válcování železa se takové koncentrace PFAS nepotvrdily),
- z výroby papíru, odpadní vody ze zařízení kategorie 6.1.b) (koncentrace PFAS 206,88 ng/l resp. 149,3 ng/l, dva odběry, přímé vypouštění), odhadovaný roční látkový odtok 0,075 resp. 0,055 kg PFAS,
- z povrchových úprav, odpadní vody ze zařízení kategorie 6.7 (koncentrace PFAS 134,7 a 80,8 ng/l, jeden subjekt, dva odběry, přímé vypouštění), odhadovaný roční látkový odtok 0,02 resp. 0,01 kg PFAS,
- z výroby barev (koncentrace PFAS 209,8 a 78,5 ng/l, jeden subjekt, dva odběry, přímé vypouštění), odhadovaný roční látkový odtok 0,001 resp. 0,0003 kg PFAS. Tato výroba nespadá pod IPPC.

K překročení ohlašovacího prahu IRZ došlo pouze ve dvou případech (směs odpadních vod ze zařízení kategorie 2.5.b) a 6.7 a odpadní vody ze zařízení kategorie 6.1.b). V obou případech se jedná o přímé vypouštění odpadních vod do vodního toku.

Výskyt látek PFAS ze seznamu Toxics Release Inventory je uveden v následujícím přehledu (Tab. 2). Jedná se o 12 látek PFAS, které jsou zahrnuty zároveň do Směrnice EU 2020/2184 o jakosti vody určené k lidské spotřebě. Přehled udává počty subjektů, v jejichž odpadní vodě na koncové výusti byla nalezena některá z uvedených látek. Dále je uveden výčet dotčených kategorií IPPC a maximální zjištěná koncentrace. S výjimkou maximálních zjištěných koncentrací u látek PFOS a PFHxS, které byly naměřeny u jediného subjektu (kategorie 2.5.b) a 6.7, přímé vypouštění), se maxima nejčastěji pohybovala v řádu jednotek ng/l.

4. ZÁVĚR

Z dat získaných screeningem lze konstatovat, že pouze u dvou průmyslových subjektů došlo k překročení ohlašovacího prahu stanoveného novelizovaným nařízením vlády č. 145/2008 Sb. V obou případech se jedná o přímé vypouštění do povrchových vod (Obr. 5). V obou případech

Tab. 2. Přehled výskytu zástupců PFAS ze seznamu Toxics Release Inventory

Látka	Počet subjektů	Kategorie IPPC	Max. konc. (ng/l)
perfluoropentansulfonová kyselina (PFPS)	3	2.5.b), 4.1.b), 6.7	6,85
perfluorohexansulfonová kyselina (PFHxS)	9	2.5.b), 2.6, 4.1.b), 6.1.b), 6.7, 6.11, výroba barev	131
perfluoroheptansulfonová kyselina (PFHpS)	3	2.5.b), 6.7, výroba barev	3,23
perfluoroktansulfonová kyselina (PFOS)	12	2.3.a), 2.5.b), 2.6, 4.1.b), 4.1.h), 5.2.a), 6.1.b), 6.7, 6.11, výroba barev	208
perfluorononansulfonová kyselina (PFNS)	0	-	-
perfluorodekansulfonová kyselina (PFDS)	0	-	-
perfluorododekansulfonová kyselina (PFDoS)	0	-	-
perfluorobutanová kyselina (PFBA)	13	2.3.a), 2.5.b), 4.1.b), 4.1.h), 5.2.a), 6.1.b), 6.2, 6.7, 6.11, strojírenství, výroba barev	14,7
perfluoroktanová kyselina (PFOA)	19	2.3.a), 2.5.b), 2.6, 4.1.b), 4.1.h), 5.2.a), 6.1.b), 6.2, 6.7, 6.11, strojírenství, výroba barev, automyčka	22,4
perfluorononanová kyselina (PFNA)	13	2.3.a), 2.5.b), 2.6, 4.1.b), 4.1.h), 5.2.a), 6.1.b), 6.2, 6.7, 6.11, strojírenství, výroba barev, automyčka	1,38
perfluorodekanová kyselina (PFDA)	12	2.3.a), 2.5.b), 2.6, 6.1.b), 6.2, 6.7, 6.11, výroba barev, automyčka	4,16
perfluorododekanová kyselina (PFDoDA)	8	2.3.a), 2.5.b), 2.6, 4.1.a), 4.1.b), 4.5, 6.2, 6.7, strojírenství	3,35

byly zjištěny koncentrace PFAS ve výši řádově stovek ng/l a zároveň bylo vypouštěno množství odpadních vod ve stovkách tisíc m³/rok.

Dále bylo zjištěno, že látky PFAS se vyskytují jak ve vypouštěných průmyslových odpadních vodách, tak i ve vyčištěných odpadních vodách z komunálních čistíren odpadních vod.

Do budoucna lze uvažovat o rozšíření spektra analyzovaných látek PFAS dle Doporučení komise 2022/1431, které uvádí: „Členské státy by měly pokud možno testovat také na přítomnost sloučenin, které jsou kyselinám PFOS, PFOA, PFNA a PFHxS podobné, avšak mají jiný alkylový řetězec a jejichž výskyt v potravinách, vodě k napájení a/nebo v lidském séru je významný, jako jsou:

- C4-C14 PFCA
- C4-C13 PFSA
- FOSA
- 2-[(6-chlor-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodekafluorhexyl)oxy]-1,1,2,2-tetrafluorethansulfonová kyselina (kyselá forma F53B);
- 2,3,3,3-tetrafluor-2-(heptafluorpropoxy)-propanová kyselina (kyselá forma GenX)
- 2,2,3-trifluor-3-[1,1,2,2,3,3-hexafluor-3-(trifluormethoxy)propoxy]-propionová kyselina (kyselá forma ADONA);
- 1-propanaminium,N,N-dimethyl-N-oxid-3-[[3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridekafluoroktyl)sulfonyl]amino]-, hydroxid (Capstone A);
- 1-propanaminium, N-(karboxymethyl)-N,N-dimethyl-3-[[3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridekafluoroktyl)sulfonyl] amino]-, hydroxid (Capstone B);

- fluortelomerové alkoholy a sulfonáty."

Ohlašovací práh stanovuje novela nařízení vlády č. 145/2008 Sb., kterou se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí (schválená vládou České republiky 10. května 2023 a novelizovaného nařízením vlády č. 137/2023 Sb.) na úrovni 0,05 kg za rok 20 látek PFAS v celkovém množství.

Překročení ročního látkového odtoku PFAS nad stanovený ohlašovací práh 0,05 kg závisí na dvou faktorech:

- vypouštěné množství odpadních vod
- průměrná roční koncentrace PFAS v odpadních vodách.

Ze získaných výsledků se překročení ohlašovacího prahu týkalo případů, kde byly zjištěny koncentrace PFAS řádově ve výši stovek ng/l a zároveň bylo vypouštěno větší množství odpadních vod (stovky tisíc m³/rok). Ze získaných dat vyplývá, že překročení ohlašovacího prahu průmyslovými subjekty je více ovlivněno množstvím vypouštěných odpadních vod než koncentrační úrovní látek PFAS.

K překročení ohlašovacího prahu došlo ve zkoumaném vzorku subjektů u přímého vypouštění odpadních vod do vod povrchových. Tento závěr však nelze aplikovat obecně z důvodu omezeného počtu subjektů, které byly předmětem screeningu.

Odlišná situace je v případě komunálních ČOV, které vypouští velké objemy odpadních vod. Ohlašovací práh 0,05 kg bude překročen i při nízkých koncentracích PFAS v odpadních vodách. Ze zahraničních studií vyplývá, že hranicí pro překročení ohlašovacího prahu 0,05 kg je u komunálních ČOV roční vypouštění odpadních vod zhruba 1 000 tis. m³.

Z prvních získaných předběžných výsledků stanovení látek PFAS v komunálních odpadních vodách v České republice u ČOV o velikosti nad 30 000 EO (vyplývá koncentrační úroveň zastoupení 20 látek PFAS 8 až 133 ng/l. Ohlašovací práh je překročen u většiny z nich.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl s podporou projektu TAČR SS02030027 Vodní systémy a vodní hospodářství v ČR v podmínkách změny klimatu a projektu SS02030008 Centrum environmentálního výzkumu: Odpadové a oběhové hospodářství a environmentální bezpečnost.

SEZNAM LITERATURY

- Hamid, H., Li, L.Y. a Grace, J.R. (2020). Formation of perfluorocarboxylic acids from 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTS) in landfill leachate: Role of microbial communities. *Environmental Pollution*. roč. 259, s. 113835. ISSN 0269-7491, doi:10.1016/j.envpol.2019.113835.
- US EPA, O. *Addition of Certain PFAS to the TRI by the National Defense Authorization Act* [online]. 16. prosinec 2019 [vid. 11. srpen 2023]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/toxics-release-inventory-tri-program/addition-certain-pfas-tri-national-defense-authorization-act>.
- Zhang, S., Lu, X., Wang N. a Buck, R.C. (2016). Biotransformation potential of 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTSA) in aerobic and anaerobic sediment. *Chemosphere* [online]. roč. 154, s. 224–230. ISSN 0045-6535, doi:10.1016/j.chemosphere.2016.03.062.