

SS02030008 CENTRUM ENVIRONMENTÁLNÍHO VÝZKUMU:

Odpadové a oběhové hospodářství a environmentální bezpečnost (CEVOOH)

WP 2.B Kontaminace horninového prostředí

Výzkumná zpráva 2.B.5.1

Standardní operační postupy a metodiky pro nakládání s novými typy kontaminantů



Reportovací období: 2021–2024

Autoři: Tomáš Cajthaml (ÚŽP UK), Jaroslav Semerád (ÚŽP UK), Alena Nehasilová (ÚŽP UK), Ivana Kopecká (ÚŽP UK)

Kontaktní osoba: Tomáš Cajthaml, tomas.cajthaml@natur.cuni.cz, tel: 221951902

Datum vypracování: 12/2024

**T A
Č R**

Projekt SS02030008 **Centrum environmentálního výzkumu: Odpadové a oběhové hospodářství a environmentální bezpečnost (CEVOOH)** je financován se státní podporou Technologické agentury ČR a Ministerstva životního prostředí ČR v rámci **Programu Prostředí pro život**.

Obsah

Úvod	3
1. Problematika znečištění životního prostředí novými typy kontaminantů	4
2. Kontaminanty	4
2.1. Farmaka a produkty osobní péče (PPCP)	4
2.2. Per- a polyfluorované alkylované látky (PFAS)	6
2.3. Analýza mikropolutantů v životním prostředí	6
3. Standardní operační postupy a metodiky	7
3.1. Odběr a nakládání se vzorky	7
3.2. Předúprava pevných vzorků	8
3.3. Předúprava kapalných vzorků	8
3.3.1. Přímý nástřik	8
3.3.2. Extrakce na pevné fázi (SPE)	8
3.4. Analýza na kapalinovém chromatografu s hmotnostní detekcí (LC-MS)	9
4. Závěr	10
5. Literatura	11
6. Přílohy	15

Úvod

Znečištění životního prostředí představuje jednu z nejvýznamnějších výzev současnosti. Výskyt nových typů kontaminantů ohrožuje nejen ekosystémy, ale i zdraví člověka. Potřeba vyvinout standardizované operační postupy a metodiky pro nakládání s těmito kontaminanty je proto zásadní. Takové postupy umožní efektivnější identifikaci, monitorování a eliminaci rizik spojených s těmito látkami. Mohou tak být využity při ochraně půdy, vodních zdrojů i veřejného zdraví.

Tato zpráva přináší souhrn poznatků a návrhů konkrétních řešení, která vznikla jako součást projektu Centrum environmentálního výzkumu: Odpadové a oběhové hospodářství a environmentální bezpečnost (CEVOOH), který je financován se státní podporou Technologické agentury ČR a Ministerstva životního prostředí ČR v rámci Programu Prostředí pro život. Na vypracování materiálu se podílel řešitelský tým zapojený v pracovním balíčku *2.B Kontaminace horninového prostředí* (odpovědný koordinátor prof. RNDr. Tomáš Cajthaml, Ph.D.) v kooperaci s odborným garantem ze strany MŽP Mgr. Lukášem Čermákem.

Výzkumná zpráva obsahuje souhrn a návrhy standardních operačních postupů a metodik pro nakládání s novými typy kontaminantů se za měřením na skupinu per- a polyfluorovaných alkylovaných látek (PFAS) a skupinu farmak a produktů osobní péče (PPCP). Součástí jsou i základní informace o vlastnostech těchto látek. Dále jsou popsány například obecné zásady odběru a nakládání se vzorky, předúprava pevných a kapalných vzorků, návrh extrakčního postupu, analytické možnosti s využitím LC-MS aj.

Hlavním cílem této výzkumné zprávy je poskytnout odborné veřejnosti, regulátorům, provozovatelům čistíren odpadních vod, průmyslovým podnikům i dalším zainteresovaným stranám praktický nástroj pro prevenci a řešení problémů spojených s novými typy kontaminantů. Zpráva je také cenným podkladem pro tvorbu politik a legislativních opatření, která reflektují aktuální environmentální výzvy.

Tento dokument podtrhuje význam mezioborové spolupráce a využití moderních technologií, které jsou klíčem k efektivnímu zvládnutí této problematiky. Výsledky a doporučení uvedené v této zprávě představují krok k udržitelnějšímu a bezpečnějšímu hospodaření s přírodními zdroji.

1. Problematika znečištění životního prostředí novými typy kontaminantů

Rychlý rozvoj zemědělství a průmyslu spolu s rostoucí produkcí chemických látek v posledních desetiletích výrazně přispívá ke znečištění životního prostředí širokou škálou kontaminantů (Bhatt et al., 2022). Tyto látky, označované jako mikropolutanty, se vyskytují v prostředí ve stopových koncentracích a zahrnují organické i anorganické sloučeniny. Mezi emergentní mikropolutanty patří kromě PPCP a PFAS například i pesticidy, zpomalovače hoření, ftaláty, nanomateriály a další syntetické i přírodní chemikálie. Přítomnost mikropolutantů v půdě představuje závažnou hrozbu pro ekosystémy i lidské zdraví, zejména kvůli jejich schopnosti přetrvávat v prostředí, bioakumulovat se a interagovat s jinými znečišťujícími látkami (Gavrilescu et al., 2015; Liu et al., 2024).

Mikropolutanty vstupují do životního prostředí různými způsoby, zejména z domácností, průmyslových objektů, zdravotnických zařízení nebo zemědělských ploch (Martín et al., 2012). Následně se dostávají do čistíren odpadních vod (ČOV), které ve většině případů nejsou dostatečně vybaveny k jejich účinnému odstraňování. Výsledkem je jejich uvolňování do povrchových vod z odtoků čistíren a akumulace v čistírenském kalu. Čistírenský kal využívaný jako hnojivo v zemědělství pak může přispívat k dalšímu šíření mikropolutantů v půdě. Tyto látky se v půdě sorbují na organickou hmotu, přičemž jejich osud závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech (např. rozpustnost, rozdělovací koeficient, iontová síla, molekulová hmotnost) i charakteristikách půdy (pH, zrnitost, obsah huminových látek). Perzistentní látky, jako jsou například PFAS, mohou v půdě přetrvávat desítky let, zatímco degradabilní sloučeniny se mohou rozkládat na toxické metabolity, čímž potenciálně dále zvyšují rizika spojená s jejich přítomností (Singh a Agrawal, 2008; Zuloaga et al., 2012).

Výzkum zaměřený na distribuci, osud a účinky mikropolutantů v půdě je nezbytný pro pochopení jejich dopadů na ekosystémy i lidské zdraví. Dlouhodobým cílem je nejen minimalizace jejich uvolňování do prostředí, ale také efektivní eliminace stávající kontaminace pomocí inovativních a environmentálně šetrných technologií. Jedním z aktuálních trendů v boji proti kontaminaci půdy mikropolutanty je vývoj bioremediačních technologií.

2. Kontaminanty

2.1. Farmaka a produkty osobní péče (PPCP)

Skupina farmak a produktů osobní péče (PPCP, anglicky pharmaceuticals and personal care products) zahrnuje široké spektrum látek s různorodými vlastnostmi. Jak již název napovídá, tato

skupina mikropolutantů zahrnuje nejen léčiva a jejich rezidua, ale i složky obsažené v běžně používaných produktech osobní péče, jako jsou kosmetika, pleťové krémy, mýdla, zubní pasty, deodoranty, parfémy a čisticí prostředky do domácnosti (Boxall et al., 2012).

Vzhledem k jejich častému a nadměrnému používání, které vede k téměř nepřetržitému uvolňování těchto látek do životního prostředí, se v nízkých koncentracích vyskytují v různých složkách ekosystému – ve vodách, sedimentech, půdě a organismech (Nikolaou et al., 2007). I když většina těchto látek není sama o sobě perzistentní, jejich kontinuální zavádění do životního prostředí, a tedy i neustálá expozice organismů, způsobují, že se stávají "pseudo-perzistentními" látkami (Ebele et al., 2017).

Léčiva a některé produkty osobní péče jsou biologicky aktivní látky, které jsou do organismu podávány s cílem ovlivnit specifické biologické procesy. Tyto látky jsou z těla buď vylučovány v nezměněné podobě, nebo mohou být metabolizovány. Toxicita se může s přeměnou na metabolity buď snížit, nebo zvýšit. Dlouhodobá expozice tudíž může vést k projevům biologických účinků na necílové organismy. Pokud jsou organismy vystaveny směsi PPCP, může vzniknout synergický efekt (potenciace) nebo koktejlový efekt, kdy kombinace dvou a více látek vykazuje účinky silnější (nebo naopak slabší) než součet účinků jednotlivých látek (Godoy a Kummrow, 2017). Mnozí zástupci PPCP narušují hormonální systém a jsou tedy považováni za endokrinní disruptory (ED) (Sabir et al., 2019). Dalším negativním důsledkem užívání PPCP, konkrétně antibiotik, je antibiotická rezistence (Larsson a Flach, 2022).

V České republice je užívání a vliv PPCP na životní prostředí regulován jak právními předpisy Evropské unie, tak národními zákony. Patří sem například Rámcová směrnice 2000/60/ES o vodách, REACH ES 1907/2006 – nařízení o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/84/EU, Zákon o životním prostředí č. 17/1992 Sb. či Zákon o odpadech č. 541/2020 Sb. (EU, 2010, 2006, 2000; Federální shromáždění České a Slovenské Federativní Republiky, 1992; Parlament České republiky, 2020). V rámci Evropské unie je v České republice také povinné sledovat látky ze seznamu prioritních látek daném Směrnicí 2013/39/EU o prioritních látkách ve vodním prostředí (EU, 2013). Seznam je aktualizován každé dva roky, přičemž poslední Prováděcí rozhodnutí Komise (EU) 2022/1307 obsahuje ze skupiny PPCP antibakteriální léčiva sulfamethoxazol a trimethoprim (užívané v kombinaci), klindamycin a ofloxacin, antidepresivum venlafaxin a jeho metabolit O-desmethylvenlafaxin, antimykotika klotrimazol, flukonazol a mikonazol, antidiabetikum metformin a jeho metabolit guanylfureu, veterinární léčivo fipronil a skupinu tří prostředků na ochranu proti slunečnímu záření používaných v kosmetice (butylmethoxydibenzoylmethan, oktokrylen a benzofenon-3) (EU, 2022).

2.2. Per- a polyfluorované alkylované látky (PFAS)

Per- a polyfluorované alkylované látky (PFAS, anglicky per- and polyfluorinated alkyl substances) představují rozsáhlou skupinu syntetických chemických sloučenin, které obsahují extrémně silnou vazbu mezi uhlíkem a fluorem (Liu et al., 2019). Tato vazba jim zajišťuje jedinečné vlastnosti, jako jsou odolnost vůči vysokým teplotám a vodoodpudivost. PFAS nacházejí uplatnění v automobilovém a textilním průmyslu, používají se v obalových materiálech, elektronice, domácích potřebách i v protipožárních prostředcích (Voogt et al., 2012). V literatuře se uvádí, že existuje kolem 5000 těchto látek, z nichž je v dnešní době prostudována pouze malá část (Liu et al., 2019).

Jejich žádoucí vlastnosti (například vodoodpudivost teflonových pánví, voděodolnost textilních výrobků či odolnost nepromastitelných obalů na potraviny), díky kterým se staly tak rozšířenými, se ovšem obrací ve vlastnosti nežádoucí a zabraňující jejich přirozené degradaci. PFAS se tak (bio)akumulují v životním prostředí, kvůli čemuž se jim přezdívá tzv. „věčné chemikálie“. Tyto kontaminanty se vyskytují v povrchové i upravené pitné vodě, akumulují se v organismech a dochází k jejich biomagnifikaci napříč potravním řetězcem. Některé PFAS jsou známy svými škodlivými účinky, například karcinogenitou, negativním vlivem na reprodukční systém a působením jako endokrinní disruptory (Cui et al., 2009; Zeng et al., 2019).

PFAS zahrnují sloučeniny s různou délkou a větvením řetězce. Mezi nejznámější zástupce patří perfluorooktansulfonát (PFOS) a perfluorooktanová kyselina (PFOA). V rámci globální kontroly „věčných chemikálií“ byl PFOS v roce 2009 zařazen do Stockholmské úmluvy o perzistentních organických polutantech. V roce 2020 byla do úmluvy přidána i PFOA a v roce 2022 kyselina perfluorhexansulfonová (PFHxS) (UNEP, 2001). Výroba a užívání PFAS je dále v rámci Evropské unie regulováno Nařízením evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/1021 o perzistentních organických znečišťujících látkách (POPs) (EU, 2019). Cílem nařízení je ochrana zdraví a životního prostředí prostřednictvím postupného či úplného omezení výroby, následné distribuce a užívání daných látek. I přes postupný vývoj legislativy ovšem problém spojený s PFAS přetrvává, poněvadž často dochází pouze k náhradě zakázaných látek nově vyvinutými, jejichž toxicita se dá předpovídat vzhledem k jejich velice podobné struktuře.

2.3. Analýza mikropolutantů v životním prostředí

V současné době se většina zástupců PPCP a PFAS stanovuje pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie ve spojení s hmotnostní detekcí (LC-MS). Vyvinuté analytické metody většinou zahrnují stanovení několika desítek látek v různých typech matric – v upravené či surové vodě, čistírenských kalech či jiných environmentálních a biologických vzorcích (Nassazzi et al., 2022; Semerád et al., 2020;

Grasserová et al., 2024). Pro necílenou analýzu vzorků se poté využívá kapalinové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií s vysokým rozlišením, pomocí níž se detekují i látky, pro něž nejsou momentálně dostupné standardy (Oró-Nolla et al., 2023). Při stanovení je třeba dodržovat určitá pravidla při nakládání se vzorky, protože tyto látky jsou přítomny ve spoustě laboratorního vybavení (např. teflon a jiné plastové výrobky) a osobních produktech (krémy na ruce apod.) a je nutno minimalizovat možnost kontaminace.

3. Standardní operační postupy a metodiky

3.1. Odběr a nakládání se vzorky

Způsob odběru pevných vzorků se liší dle povahy odebíraného materiálu a stanovovaných analytů. V případě PFAS je nutné se vyhnout materiálům obsahujícím PFAS – goretexové oblečení, pleťové krémy, teflonový materiál odběrových zařízení (i polyethylen). Nejvíce se osvědčily polypropylenové sáčky a lahve, jež PFAS neobsahují.

Kapalné vzorky na stanovení PFAS jsou odebírány do polypropylenových lahví a kapalně vzorky na stanovení PPCP do lahví skleněných, a to kvůli možné sorpci analytů na povrch lahve. Pokud jsou odebírány vzorky obsahující ultrastopové koncentrace těchto látek, je odběr proveden vždy do nových lahví a lahev je před odběrem několikrát vymyta příslušným vzorkem. Bezprostředně po odebrání jsou vzorky přepraveny v mobilním chladícím zařízení a v laboratoři pak uloženy do chladícího boxu (5 °C). Vzorky jsou v laboratoři zpracovány v nejbližší možné době (několik dní), aby nedošlo k jejich degradaci vlivem mikroorganismů.

Živočišné vzorky (např. žížaly) je po odběru nutné očistit a nechat defekovat – vyprázdnit obsah střev, aby byla stanovena bioakumulace sledovaných látek v tkáních. Poté je vzorky nutno usmrtit zmrazením a takto uskladnit před jejich zpracováním.

Laboratorní nádobí používané při předúpravě vzorku je myto detergentem, následuje oplach čistým ethanolem a acetonem. Stejný proces mytí je použit i pro extrakční patrony s tím rozdílem, že mytí probíhá v ultrazvukové lázni. Nádobí používané při přípravě mobilních fází pro LC-MS analýzu je myto v myčce bez detergentu. Všechna rozpouštědla i aditiva musí být v LC-MS kvalitě pro zajištění nízkého signálu pozadí. Nutností je také používat ochranné prostředky během veškeré manipulace se vzorky (rukavice, brýle, plášť, případně ochranu dýchacích cest). Jednorázový materiál (pipetovací špičky, rukavice, SPE kolonky, filtry) stejně jako vzorky po extrakci a použitá rozpouštědla jsou zlikvidovány jako nebezpečný odpad podle Zákona o odpadech č. 541/2020 Sb. (Parlament České republiky, 2020).

3.2. Předúprava pevných vzorků

Pevné vzorky jsou po zmrazení lyofilizovány. Následuje jejich homogenizace v třecí misce či v mixéru. Vzorky jsou prosety přes síto s velikostí ok 2 mm.

Extrakce PPCP a PFAS z pevných vzorků do rozpouštědla probíhá za vysokého tlaku a teploty na extraktoru ASE 200 (accelerated solvent extractor, Dionex). Extrakce probíhá ve třech cyklech, kdy je patrona obsahující vzorek (různé množství dle očekávané koncentrace sledovaných analytů ve vzorku) nejdříve zahřáta v přístrojové peci na 80 °C a poté je do ní pod tlakem (1 500 psi) vháněn methanol. Následuje statická fáze, při které zůstává rozpouštědlo v patroně pět minut a poté je vypuzeno ven do sběrné vialy.

Methanolvý extrakt je dle očekávané koncentrace možné ředit či koncentrovat tak, aby byla finální koncentrace analytu v rozmezí lineárního rozsahu stanovení. Před analýzou PFAS jsou vzorky přečištěny přes SPE kolony Supelclean™ ENVI-Carb™ (Merck) z důvodu odstranění rušivé matrice (Semerád et al., 2020). Před analýzou PPCP jsou vzorky ze stejného důvodu v LC-MS vialy centrifugovány a supernatant odebrán k analýze.

3.3. Předúprava kapalných vzorků

3.3.1. Přímý nástřik

Kapalné vzorky, kde je očekávaná koncentrace mikropolutantů vyšší, je pro ušetření času a financí (použití SPE kolonek je finančně nákladné) možné analyzovat bez předchozího koncentrování na SPE (viz následující kapitola). Další výhodou metody přímého nástřiku je to, že lze analyzovat i látky, jež nejsou na SPE zachyceny. Ke vzorkům je přidáno redukční činidlo thiosulfát sodný za účelem konzervace vzorku. Dále je vzorek okyselen přidávkem kyseliny octové na pH přibližně 3,5 a následně vložen do ultrazvukové lázně a centrifugován. V posledním kroku jsou vzorky filtrovány přes wwPTFE (water wettable polytetrafluoroethylene) stříkačkový filtr (Acrodisc, Pall Corporation) do 2ml LC-MS vialy.

3.3.2. Extrakce na pevné fázi (SPE)

Vodné vzorky obsahující stopové koncentrace sledovaných skupin mikropolutantů je nutné před analýzou koncentrovat za použití SPE kolonek. Vzorek se koncentruje z 1 l až na 1 ml extraktu, je tedy koncentrován až 1000×. Pro zachycení obou skupin mikropolutantů (jak PPCP, tak PFAS) se po optimalizaci ukázaly jako nejvhodnější SPE Strata PFAS GCB/WAX (Phenomenex). Metoda byla vyvinuta tak, aby z jednoho extraktu mohly být na LC-MS stanoveny jak PFAS, tak PPCP (přičemž analytické metody jsou odlišné). Nejprve je kolonka kondicionována 0,3% hydroxidem amonným v methanolu, poté

methanolem a nakonec MilliQ vodou. Poté je na kolonku nadávkován vzorek (bez předchozí úpravy) a kolonka je opět promyta MilliQ vodou. Následuje vysušení kolonky a eluce extraktu 0,3% hydroxidem amonným v methanolu. Extrakt je odpařen do sucha pod proudem dusíku, rozpuštěn v methanolu a analyzován.

3.4. Analýza na kapalinovém chromatografu s hmotnostní detekcí (LC-MS)

Koncentrace sledovaných mikropolutantů v methanolvých extraktech je stanovena pomocí kapalinového chromatografu Shimadzu Nexera 2 s hmotnostním detektorem typu trojitý kvadrupól Sciex 4500 pro cílenou analýzu. Obě stanovení jsou provedena v tzv. MRM (multiple reaction monitoring) módu v 60 sekundových měřících oknech pro každý analyt, byly vždy sledovány dva přechody.

Separace PFAS probíhá na nepolární chromatografické koloně XSelect CSH C18 (Waters) vyhřívané na 40 °C, průtok mobilní fáze je 0,6 ml min⁻¹. Metoda využívá gradientové eluce s dvěma fázemi, fáze A: 100% acetonitril s přídavkem 0,5% kyseliny mravenčí a fáze B: 20% acetonitril s přídavkem 0,5% kyseliny mravenčí. Program gradientové eluce (čas (min)/fáze A (%)) začíná na 80 % fáze A: 0/80; 0,5/80; 5/10; 12/10; 15/5; 16/0; 20/0; 25/80; 30/80. Teplota iontového zdroje odpovídá 650 °C.

Pro separaci PPCP pak byla zvolena chromatografická kolona Poroshell 120 EC-C18 (Agilent) vyhřívaná na 40 °C. Průtok mobilní fáze při analýze je 0,6 ml·min⁻¹ a celkový čas jedné analýzy je 17,5 min. Mobilní fáze sestává z fáze A: 0,5mM fluorid amonný v MilliQ vodě s přídavkem 0,01% kyseliny mravenčí a fáze B: 100% methanol. Program gradientové eluce je následující (čas (min)/fáze B (%)): 0/5; 0,5/5; 3,17/50; 4,5/50; 12,5/100; 14,5/100; 15,17/5; 15,83/5. Teplota iontového zdroje je 180 °C.

Při stopové analýze vzorků z životního prostředí může poměrně často docházet k takzvanému matričnímu efektu (Zhou et al., 2017). Jedná se o nežádoucí jev, kdy látky eluující se z kolony ve stejný čas jako sledovaný analyt zesilují či potlačují signál analytu v hmotnostním spektrometru. Matriční efekt je možné se pokusit potlačit u různých vzorků různými způsoby. V případě pevných vzorků na stanovení PFAS jsou vzorky přečištěny před SPE kolonky a následně analyzovány s externí kalibrací. Pevné vzorky na stanovení PPCP jsou centrifugovány a následně analyzovány s použitím standardního přídavku, kdy je každý vzorek analyzován čtyřikrát – nejprve samostatně a poté vždy s přídavkem standardu o známé zvyšující se koncentraci. Kapalně vzorky obsahující ultrastopová množství PFAS/PPCP jsou koncentrovány/filtrovány na SPE kolonkách. Vodné vzorky, kde je očekávaná koncentrace sledovaných mikropolutantů vyšší, jsou centrifugovány a filtrovány skrz stříkačkový filtr, přičemž velký objem (80 µL, oproti 2–5 µL u ostatních vzorků) je nadávkován do LC-MS. Tyto vzorky jsou taktéž analyzovány metodou standardního přídavku.

V tuto chvíli dochází k dalšímu zdokonalování metod, kdy jsou do metod přidávány stabilní izotopicky značené interní standardy. Ideálně by každý analyt měl mít svůj příslušný značený standard, aby byly zaručeny shodné fyzikální a chemické vlastnosti, a tedy chování při extrakci a následné analýze. Z důvodu finanční nákladnosti se ale přistupuje k tomu, že je počet použitých interních standardů menší a pro analyt je použit standard, který má co nejpodobnější vlastnosti (Tröger et al., 2021). Zejména u některých méně známých PFAS nejsou interní standardy vůbec komerčně dostupné. Interní standard je do každého vzorku přidáván ve stejném množství, přičemž se očekává, že vzhledem k jeho podobnosti se sledovaným analytem bude poměr jejich signálů vždy stejný, tedy že interní standard bude podroben stejnému poklesu/nárůstu signálu jako neznačená látka (Bronsema et al., 2012). S pomocí interního standardu je tak možno korigovat změny v signálu analytu, a to jak při samotné ionizaci v hmotnostním spektrometru, tak i při předúpravě vzorku.

4. Závěr

Problematika znečištění životního prostředí novými typy kontaminantů představuje komplexní a stále aktuálnější výzvu, která vyžaduje multidisciplinární přístup zahrnující moderní analytické metody a standardizované postupy. V této zprávě jsme se zaměřili na vybrané skupiny kontaminantů, konkrétně léčiva a produkty osobní péče (PPCP) a per- a polyfluorované alkylované látky (PFAS), které jsou významnými mikropolutanty ovlivňujícími kvalitu životního prostředí a zdraví populace. Byly popsány hlavní analytické přístupy, včetně předúpravy pevných a kapalných vzorků, přičemž byly zdůrazněny klíčové techniky, jako je extrakce na pevné fázi (SPE) a kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí (LC-MS). Tyto metody umožňují efektivní identifikaci a kvantifikaci mikropolutantů v různých typech environmentálních matric.

Zjištění v této zprávě potvrzují nutnost dalšího vývoje standardních operačních postupů a metodik pro přesnější, rychlejší a ekonomičtější analýzu kontaminantů. Současně je klíčové podporovat osvětu a implementaci regulací zaměřených na snížení emisí těchto látek do životního prostředí. Další výzkum by se měl zaměřit nejen na zdokonalení analytických postupů, ale také na pochopení dlouhodobého vlivu těchto kontaminantů na ekosystémy a lidské zdraví, což by mohlo přispět k účinnějším strategiím pro jejich eliminaci. Zpráva může sloužit jako důležitý podklad pro rozhodování odborné veřejnosti i regulačních orgánů a zdůrazňuje potřebu integrovaného přístupu k ochraně životního prostředí před novými typy kontaminace.

5. Literatura

Bhatt, P., Bhandari, G., Bilal, M., 2022. Occurrence, toxicity impacts and mitigation of emerging micropollutants in the aquatic environments: Recent tendencies and perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10, 107598. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107598>

Boxall, A.B.A., Rudd, M.A., Brooks, B.W., Caldwell, D.J., Choi, K., Hickmann, S., Innes, E., Ostapyk, K., Staveley, J.P., Verslycke, T., Ankley, G.T., Beazley, K.F., Belanger, S.E., Berninger, J.P., Carriquiriborde, P., Coors, A., Deleo, P.C., Dyer, S.D., Ericson, J.F., Gagné, F., Giesy, J.P., Gouin, T., Hallstrom, L., Karlsson, M.V., Larsson, D.G.J., Lazorchak, J.M., Mastrocco, F., McLaughlin, A., McMaster, M.E., Meyerhoff, R.D., Moore, R., Parrott, J.L., Snape, J.R., Murray-Smith, R., Servos, M.R., Sibley, P.K., Straub, J.O., Szabo, N.D., Topp, E., Tetreault, G.R., Trudeau, V.L., Van Der Kraak, G., 2012. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions? *Environ Health Perspect* 120, 1221–1229. <https://doi.org/10.1289/ehp.1104477>

Bronsema, K.J., Bischoff, R., van de Merbel, N.C., 2012. Internal standards in the quantitative determination of protein biopharmaceuticals using liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* 893–894, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2012.02.021>

Cui, L., Zhou, Q., Liao, C., Fu, J., Jiang, G., 2009. Studies on the Toxicological Effects of PFOA and PFOS on Rats Using Histological Observation and Chemical Analysis. *Arch Environ Contam Toxicol* 56, 338–349. <https://doi.org/10.1007/s00244-008-9194-6>

Ebele, A.J., Abou-Elwafa Abdallah, M., Harrad, S., 2017. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants* 3, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>

EU, 2022. Provděcí rozhodnutí Komise (EU) 2022/1307 ze dne 22. července 2022, kterým se stanoví seznam sledovaných látek pro monitorování v rámci celé Unie v oblasti vodní politiky podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES. Dostupné online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:32022D1307> (cit. 10.1.2025)

EU, 2019. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/1021 ze dne 20. června 2019 o perzistentních organických znečišťujících látkách 2019. Dostupné online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:02019R1021-20241017> (cit. 10.1.2025)

EU, 2013. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2013/39/EU ze dne 12. srpna 2013, kterou se mění směrnice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokud jde o prioritní látky v oblasti vodní politiky. Dostupné

online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&from=EN> (cit. 10.1.2025)

EU, 2010. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/84/EU ze dne 15. prosince 2010, kterou se mění směrnice 2001/83/ES o kodexu Společenství týkajícím se humánních léčivých přípravků, pokud jde o farmakovigilanci. Dostupné online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:02010L0084-20110120> (cit. 10.1.2025)

EU, 2006. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 ze dne 18. prosince 2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení Rady (EHS) č. 793/93, nařízení Komise (ES) č. 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnic Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES. Dostupné online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:02006R1907-20241010> (cit. 10.1.2025)

EU, 2000. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES ze dne 23. října 2000, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky. Dostupné online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:02000L0060-20141120> (cit. 10.1.2025)

Federální shromáždění České a Slovenské Federativní Republiky, 1992. Zákon č. 17/1992 Sb. Dostupné online: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/1992-17> (cit. 10.1.2025)

Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., Fava, F., 2015. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology* 32, 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>

Godoy, A.A., Kummrow, F., 2017. What do we know about the ecotoxicology of pharmaceutical and personal care product mixtures? A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 47, 1453–1496. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1370991>

Grasserová A., Pacheco N.I.N., Semerád J., Filipová A., Innemanová P., Hanč A., Procházková P., Cajthaml T., 2024. New insights into vermiremediation of sewage sludge: The effect of earthworms on micropollutants and vice versa. *Waste Management* 174, 496–508. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.12.016>

Larsson, D.G.J., Flach, C.-F., 2022. Antibiotic resistance in the environment. *Nat Rev Microbiol* 20, 257–269. <https://doi.org/10.1038/s41579-021-00649-x>

Liu, L., Liu, C., Fu, R., Nie, F., Zuo, W., Tian, Y., Zhang, J., 2024. Full-chain analysis on emerging contaminants in soil: Source, migration and remediation. *Chemosphere* 363, 142854. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142854>

Liu, Y., D'Agostino, L.A., Qu, G., Jiang, G., Martin, J.W., 2019. High-resolution mass spectrometry (HRMS) methods for nontarget discovery and characterization of poly- and per-fluoroalkyl substances (PFASs) in environmental and human samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 121, 115420. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.02.021>

Martín, J., Camacho-Muñoz, D., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *Journal of Hazardous Materials, Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment systems* 239–240, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.068>

Nassazzi, W., Lai, F.Y., Ahrens, L., 2022. A novel method for extraction, clean-up and analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in different plant matrices using LC-MS/MS. *Journal of Chromatography B* 1212, 123514. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2022.123514>

Nikolaou, A., Meric, S., Fatta, D., 2007. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal Bioanal Chem* 387, 1225–1234. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-1035-8>

Oró-Nolla, B., Dulsat-Masvidal, M., Bertolero, A., Lopez-Antia, A., Lacorte, S., 2023. Target and untargeted screening of perfluoroalkyl substances in biota using liquid chromatography coupled to quadrupole time of flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1701, 464066. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464066>

Parlament České republiky, 2020. Zákon o odpadech č. 541/2020 Sb. Dostupné online: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-541> (cit. 10.1.2025)

Sabir, S., Akhtar, M.F., Saleem, A., 2019. Endocrine disruption as an adverse effect of non-endocrine targeting pharmaceuticals. *Environ Sci Pollut Res* 26, 1277–1286. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3774-4>

Semerád, J., Hatasová, N., Grasserová, A., Černá, T., Filipová, A., Hanč, A., Innemanová, P., Pivokonský, M., Cajthaml, T., 2020. Screening for 32 per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) including GenX in sludges from 43 WWTPs located in the Czech Republic - Evaluation of potential accumulation in

vegetables after application of biosolids. *Chemosphere* 261, 128018.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128018>

Singh, R.P., Agrawal, M., 2008. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Management* 28, 347–358. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.010>

Tröger, R., Ren, H., Yin, D., Postigo, C., Nguyen, P.D., Baduel, C., Golovko, O., Been, F., Joerss, H., Boleda, M.R., Polesello, S., Roncoroni, M., Taniyasu, S., Menger, F., Ahrens, L., Yin Lai, F., Wiberg, K., 2021. What's in the water? – Target and suspect screening of contaminants of emerging concern in raw water and drinking water from Europe and Asia. *Water Research* 198, 117099. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117099>

UNEP, 2001. Stockholmská úmluva. Dostupné online:
<https://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx> (cit. 10.1. 2025)

Voogt, P. de, Zurano, L., Serné, P., Haftka, J.J.H., 2012. Experimental hydrophobicity parameters of perfluorinated alkylated substances from reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Environ. Chem.* 9, 564–570. <https://doi.org/10.1071/EN12132>

Zeng, Z., Song, B., Xiao, R., Zeng, G., Gong, J., Chen, M., Xu, P., Zhang, P., Shen, M., Yi, H., 2019. Assessing the human health risks of perfluorooctane sulfonate by in vivo and in vitro studies. *Environment International* 126, 598–610. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.002>

Zhou, W., Yang, S., Wang, P.G., 2017. Matrix Effects and Application of Matrix Effect Factor. *Bioanalysis* 9, 1839–1844. <https://doi.org/10.4155/bio-2017-0214>

Zuloaga, O., Navarro, P., Bizkarguenaga, E., Iparraguirre, A., Vallejo, A., Olivares, M., Prieto, A., 2012. Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: A review. *Analytica Chimica Acta* 736, 7–29. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.016>

6. Přílohy

Příloha č. 1: Tabulka sledovaných PFAS, jejich skupina a CAS číslo

název/zkratka	skupina	CAS
PFBA	perfluoroalkylované karboxylové kyseliny	375-22-4
PFPeA		2706-90-3
PFHxA		307-24-4
PFHpA		375-85-9
PFOA		335-67-1
PFNA		375-95-1
PFDA		335-76-2
PFUnDA		2058-94-8
PFDoDA		307-55-1
PFTTrDA		72629-94-8
PFTeDA		376-06-7
PFBS	perfluoroalkylované sulfonáty	375-73-5
PFPeS		2706-91-4
PFHxS		355-46-4
PFHpS		375-92-8
PFOS		1763-23-1
PFPrS		423-41-6
PFNS		98789-57-2
PFDS		2806-15-7
PFUnDS		749786-16-1
PFDoDS		1260224-54-1
PFTTrDS		174675-49-1
N-MePFBSA	perfluoroalkylované sulfonamidy	68298-12-4
FOSA		754-91-6
M-MeFOSA		31506-32-8
M-EtFOSA		4151-50-2
FOSAA	perfluoroalkylované sulfonamidacetáty	2806-24-8
N-MeFOSAA		2355-31-9
N-EtFOSAA		2991-50-6
3:3 FTA	fluorotelomer kyseliny	356-02-5
5:3 FTA		914637-49-3
7:3 FTA		812-70-4

název/zkratka	skupina	CAS
4:2 FTS	fluorotelomer sulfonáty	27619-93-8
6:2 FTS		27619-94-9
8:2 FTS		27619-96-1
10:2 FTS		108026-35-3
4:2 FTOH	fluorotelomer alkoholy	2043-47-2
6:2 FTOH		647-42-7
8:2 FTOH		678-39-7
10:2 FTOH		865-86-1
5:2s FTOH		914637-05-1
7:2s FTOH		24015-83-6
PFHxPA	perfluoroalkylfosfonové kyseliny	40143-76-8
PFOPA		40143-78-0
PFDPA		52299-26-0
Cl-PFHxPA		1283087-54-6
Cl-PFOPA		2252239-09-9
6:2 PAP	perfluoroalkylované fosfáty	150033-29-7
8:2 PAP		438237-75-3
8:2 diPAP		114519-85-6
6:2/8:2 diPAP		943913-15-3
6:2 diPAP		407582-79-0
6:6 PFPi	perfluoroalkylované fosfináty	70609-44-8
8:8 PFPi		500776-69-2
6:8 PFPi		2361298-14-6
9 CIPF3ONS	ostatní	73606-19-6
11 CIPF3OUdS		83329-89-9
NaDONA		958445-44-8
FRD903 GenX (HFPO-DA)		13252-13-6
PFECHS		335-24-0

Příloha č. 2: Tabulka sledovaných PPCP, jejich aplikace a CAS číslo

PPCP	aplikace	CAS
17alfa-Estradiol	přírodní estrogen	57-91-0
17beta-Estradiol	přírodní estrogen	50-28-2
4-formylaminoantipyrin	metabolit antipyrinu (analgetikum a antipyretikum)	1672-58-8
Acesulfam	umělé sladidlo	55589-62-3
Acetaminofen (Paracetamol)	analgetikum a antipyretikum	103-90-2
Amitriptylin	tricyklické antidepresivum	549-18-8
Atenolol	beta blokátor – antihypertenzivum	29122-68-7
Atorvastatin	beta blokátor – antihypertenzivum	344423-98-9
Azitromycin	makrolidové antibiotikum	83905-01-5
Benzotriazol	inhibitor koroze, prekursor léčiv	95-14-7
Bisfenol A (BPA)	monomer při výrobě polykarbonátů	80-05-7
Bisfenol F (BPF)	monomer při výrobě polykarbonátů	620-92-8
Bisfenol S (BPS)	monomer při výrobě polykarbonátů	80-09-1
Celiprolol	beta blokátor – antihypertenzivum	56980-93-9
Cetirizin	antihistaminikum	83881-52-1
Citalopram	antidepresivum	59729-32-7
Daidzein	přírodní isoflavonoid	486-66-8
DEET	aktivní složka repelentů	134-62-3
Diklofenak	nesteroidní protizánětlivé léčivo	15307-79-6
Equilin	přírodní estrogen	474-86-2
Equol	isoflavandiol estrogen, metabolit daidzeinu	531-95-3
Erytromycin	makrolidové antibiotikum	114-07-8
Estriol	přírodní estrogen	50-27-1
Estron	přírodní estrogen	53-16-7
Ethinylestradiol	syntetický progestogen (antikoncepce)	57-63-6
Flukonazol	antimykotikum	86386-73-4
Furosemid	diuretikum	54-31-9
Gabapentin	antikonvulzivum	60142-96-3
Genistein	přírodní isoflavonoid	446-72-0
Hydrochlorothiazid	diuretikum	58-93-5
Ibuprofen	nesteroidní protizánětlivé léčivo	15687-27-1
Ibuprofen-2-hydroxy	metabolit ibuprofenu	51146-55-5
Irbesartan	blokátor receptorů pro angiotenzin II – antihypertenzivum	138402-11-6
Johexol	kontrastní látka	66108-95-0
Jomeprol	kontrastní látka	78649-41-9
Jopromid	kontrastní látka	73334-07-3
Karbamazepin	antikonvulzivum	298-46-4
Karbamazepin-10,11-epoxid	metabolit karbamazepinu	36507-30-9
Ketoprofen	analgetikum a antipyretikum	22071-15-4
Klaritromycin	makrolidové antibiotikum	81103-11-9
Kofein	stimulant centrálního nervového systému	58-08-2
Kotinin	hlavní metabolit nikotinu (alkaloid)	486-56-6

PPCP	aplikace	CAS
Lamotrigin	antiepileptikum	84057-84-1
Metoprolol	beta blokátor – antihypertenzivum	56392-17-7
Metylparaben	antimykotikum, konzervant	99-76-3
Mirtazapin	antidepresivum	85650-52-8
Naproxen	analgetikum a antipyretikum	22204-53-1
Noretindron	syntetický progestogen (antikoncepce)	68-22-4
Norgestrel	syntetický progestogen (antikoncepce)	6533-00-2
O-desmethyltramadol	opioidní analgetikum, hlavní metabolit tramadolu	185453-02-5
Omeprazol	inhibitor protonové pumpy	73590-58-6
Paraxanthin	stimulant, metabolit kofeinu	611-59-6
Primidon	antikonvulzivum – barbiturát	125-33-7
Propylparaben	antimykotikum, konzervant	94-13-3
Sacharin	umělé sladidlo	81-07-2
Sulfametazin	sulfonamidové antibiotikum	57-68-1
Sulfametoxazol	antibiotikum	723-46-6
Sulfanilamid	sulfonamidové antibiotikum	63-74-1
Sulfapyridin	sulfonamidové antibiotikum	144-83-2
Telmisartan	blokátor receptorů pro angiotenzin II – antihypertenzivum	144701-48-4
Tramadol	opioidní analgetikum	36282-47-0
Triklosan	antibakteriální a protiplísňové činidlo	3380-34-5
Trimetoprim	antibiotikum	738-70-5
Valsartan	blokátor receptorů pro angiotenzin II – antihypertenzivum	137862-53-4
Venlafaxin	antidepresivum	99300-78-4
Zearalenol	nesteroidní estrogen, metabolit zearalenonu	36455-72-8