

OHĽAŠOVACÍ PRÁH LÁTEK PFAS DO IRZ A VÝSKYT TĚCHTO LÁTEK V ODPADNÍCH VODÁCH

Miroslav Váňa, Tomáš Mičaník, Jan Bindzar¹, Alena Kristová, Martina Plecítá, František Sýkora

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, veřejná výzkumná instituce, Podbabská 2582/30, 160 00
Praha 6

¹ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 160 28 Praha 6

Abstrakt

Nařízení vlády ČR č. 137/2023 Sb. nově zařazuje do seznamu znečišťujících látek podléhajících ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí (IRZ) látky ze skupiny PFAS.

Tyto látky - per- a polyfluoroalkylové sloučeniny totiž 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.

Tyto látky jsou v průmyslu využívány v řadě odvětví. Molekuly těchto látek obsahují jak hydrofilní, tak hydrofobní funkční skupiny, a díky přítomnosti vysoce stabilních vazeb mezi uhlíkem a fluorem, se jedná o molekuly velmi odolné vůči chemickému, tepelnému i biologickému rozkladu. Tím se tyto látky mohou akumulovat v životním prostředí.

V průběhu řešení byl prováděn screening 20 vybraných látek uvedených ve směrnici 2020/2187 Drinking Water Directive) u vybraných průmyslových subjektů u cca 30 čistíren odpadních vod s kapacitou nad 30 000 EO.

Výsledky byly vyhodnoceny a porovnány s hodnotou ohlašovací prahu pro IRZ, která činí 0,05 kg/rok.

V průmyslových odpadních vodách byly zjištěny v podstatě všechny látky PFAS ze sledované skupiny ve všech vzorcích odpadních vod odebraných napříč vybranými průmyslovými kategoriemi. Nejvyšších koncentrací ze sledovaných 20 látek PFAS v průmyslových odpadních vodách podle dosavadních výsledků dosahují PFOS, PFHxS, PFHxA, PFOA a PFPA.

U sledovaných komunálních čistíren odpadních vod byl ohlašovací práh překročen v podstatě ve všech případech z důvodu vysokého objemu vypouštěných odpadních vod a koncentrací látek ze skupiny PFAS.

Klíčová slova

Kvalita vody; odpadní vody; PFAS; specifické polutanty

Úvod

Vstupem České republiky do EU vznikl mimo jiné závazek na shromažďování a šíření informací o životním prostředí, umožnění svobodného přístupu veřejnosti k těmto informacím a tvorbu registru úniků a přenosů znečišťujících látek. Dne 5. února 2002 byl přijat zákon č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci a omezení znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů (zákon o integrované prevenci).

Prováděcí nařízení vlády č. 145/2008 Sb., k tomuto zákonu, kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí bylo v loňském roce novelizováno (Nařízení vlády č. 137/2023 Sb.). Nově byly do tohoto nařízení vlády zařazeny per- a polyfluoroalkylované látky (PFAS) tvoří velkou skupinou syntetických chemických látek, které jsou používány v širokém spektru průmyslových výrob a činností. Většina zástupců PFAS je perzistentních nebo představují prekursorů perzistentních sloučenin. Pro sumu dvaceti vybraných látek ze skupiny PFAS stanovuje nařízení vlády č. 145/2008 Sb. ohlašovací práh na úrovni 0,05 kg/rok za provozovnu.

Metodika

V rámci prováděného výzkumu byl ověřován navržený ohlašovací práh látek ze skupiny PFAS v průmyslových odpadních vodách u největších průmyslových zdrojů, a to z relevantních zařízení/provozoven spadajících pod působnost zákona č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci a omezení znečištění (IPPC) a zákona č. 25/2008 Sb., o integrovaném registru znečišťování životního prostředí (IRZ), převážně s nepřímým vypouštěním odpadních vod do kanalizace.

V rámci screeningu byla ověřována přítomnost dvaceti látek patřících do skupiny PFAS podle Směrnice EU 2020/2184 o jakosti vody určené k lidské spotřebě viz tabulka 1.

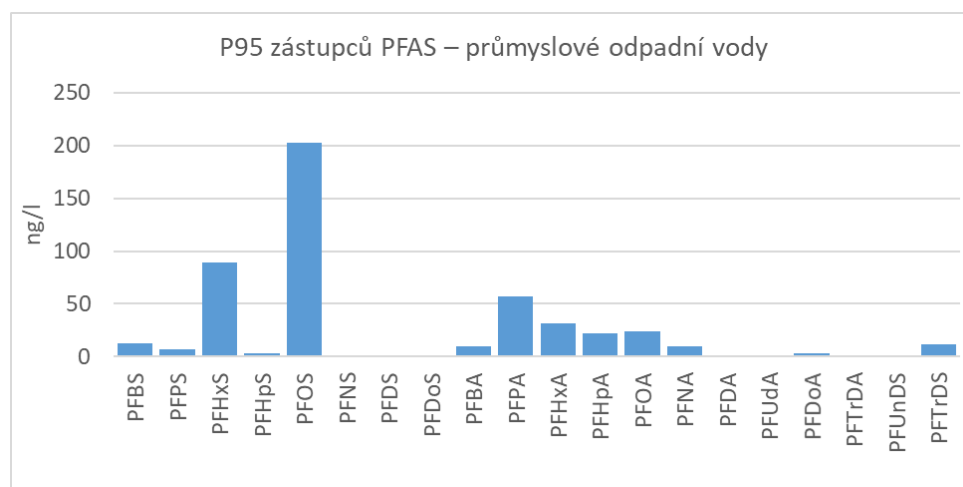
- Tab. 1. Seznam látek patřících do skupiny PFAS podle Směrnice EU 2020/2184 o jakosti vody určené k lidské spotřebě

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)

Screening vybraných látek byl prováděn u cca 30 vybraných průmyslových subjektů a 5 zařízení, které spadají do kategorie 6.11 „Průmyslové ČOV“ podle zákona č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci. Dále byl screening prováděn u cca 30 komunálních ČOV s kapacitou nad 30 000 EO.

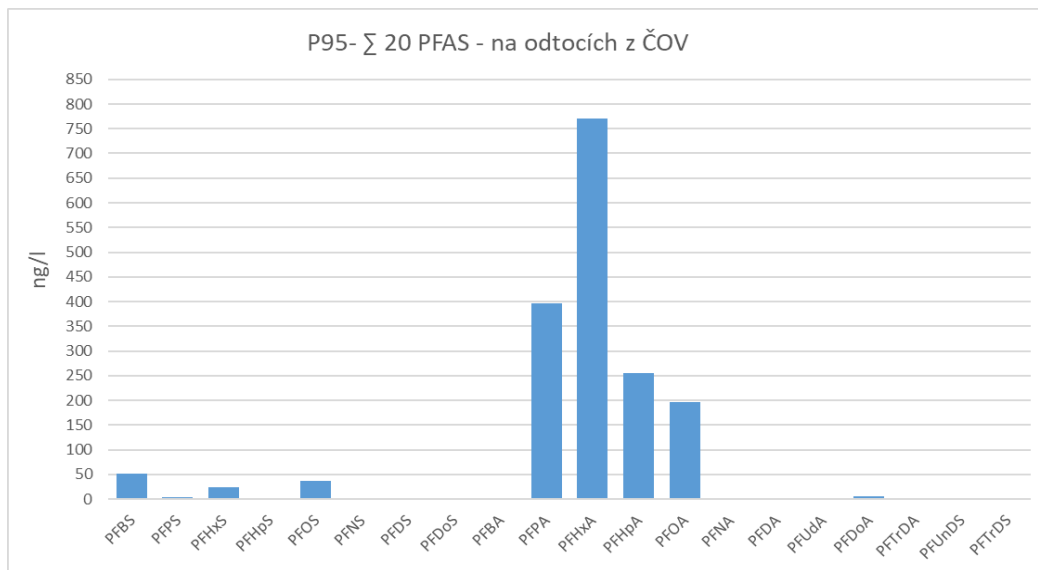
Výsledky a diskuze

Obrázek 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 výsledků dosahují perfluoroktansulfonová kyselina (PFOS) a perfluorohexansulfonová kyselina (PFHxS).



Obr.2. Koncentrace P95 zástupců PFAS v průmyslových odpadních vodách

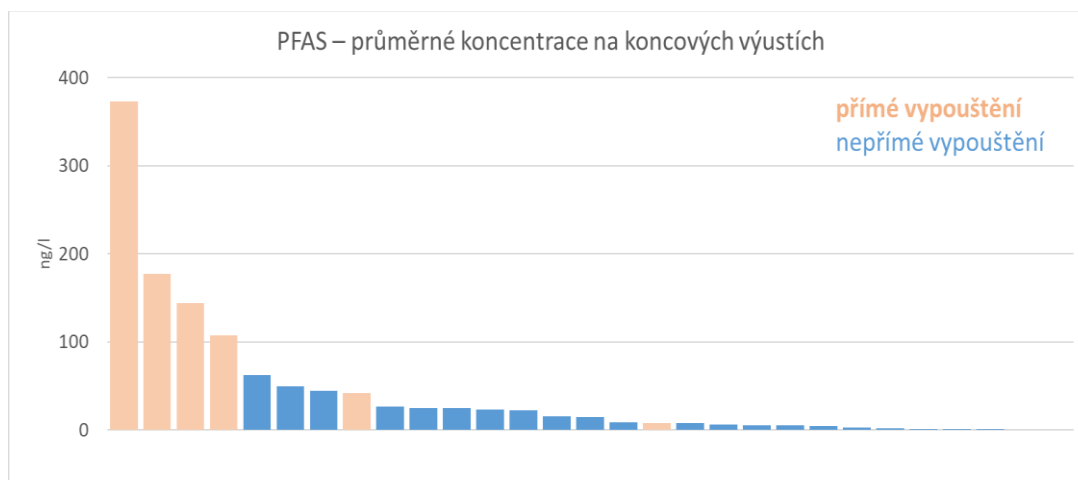
Obrázek 2 ukazuje výsledky výskytu 20 sledovaných zástupců PFAS na odtocích z 23 ČOV, které jsou stejně jako v předchozím případě vyjádřené pomocí P95, a aby byly hodnoty lépe porovnatelné, látky jsou seřazené ve stejném pořadí. Nejvyšších koncentrací ve vyčištěných odpadních vodách dosahují perfluorohexanová 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, perfluorobutansulfonová kyselina (PFBS), perfluoropentansulfonová kyselina (PFPS), perfluorohexansulfonová kyselina (PFHxS), perfluoroktansulfonová kyselina (PFOS).



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

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 (obrázek 3).

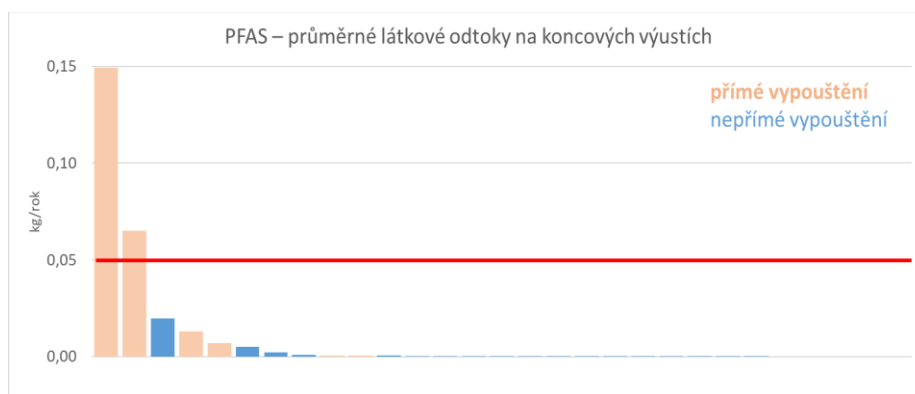


Obr.3. PFAS – průměrné koncentrace na koncových výustích

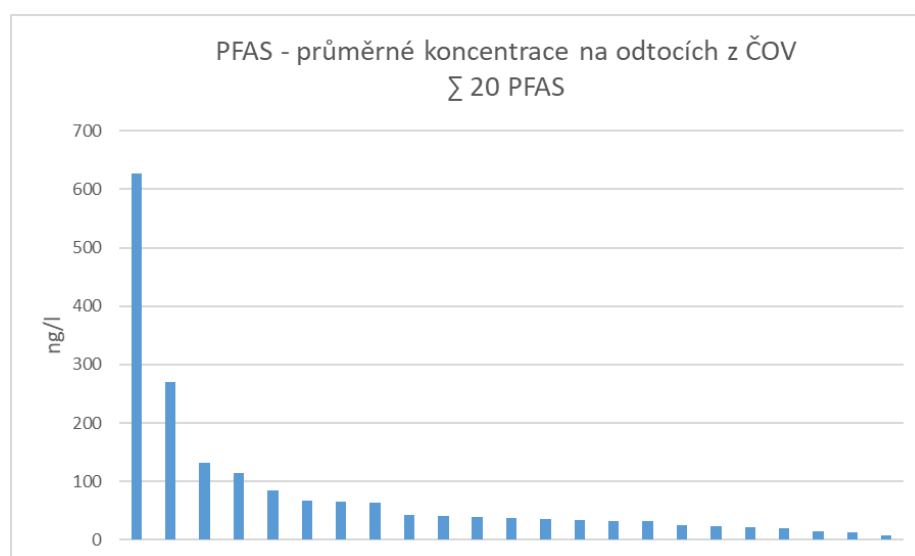
Pro výpočet odhadu ročních látkových odtoků byly použity hodnoty ročního vypouštění množství odpadních vod převážně získané od jednotlivých subjektů (nepřímé vypouštění, rok 2022) nebo ze státní bilance (přímé vypouštění, rok 2021), v ojedinělých případech byl použit odhad. Výsledky odhadu ročních látkových odnosů jsou uvedeny na obr. 4.

Odhady látkových odtoků ve vyčištěných vodách na ČOV

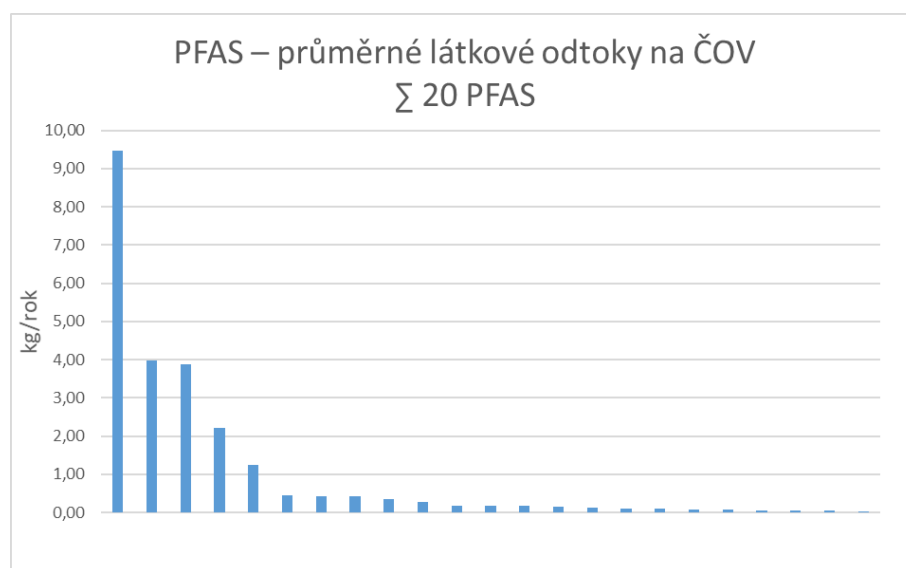
Pro odhad látkových odtoků z komunálních ČOV byly použity průměrné koncentrace z 20 stanovovaných látek ze skupiny PFAS, stejných jako v případě průmyslových odpadních vod. Koncentrace látek ve vyčištěných odpadních vodách znázorňuje obrázek 5, přičemž na ose x jsou jednotlivé ČOV. Pro výpočet odhadu ročních látkových odtoků byly použity hodnoty ročního vypouštění množství odpadních vod. Odhad látkových odtoků je zobrazen na obrázku 6 a podle nařízení vlády č. 137/2023 Sb. se stanovuje u 20 vybraných látek ze skupiny PFAS také stejný ohlašovací práh jako v případě průmyslových odpadních vod, tedy 0,05 kg/rok v celkovém množství. Na obrázku 6 nebyla hodnota ohlašovacího prahu vyznačena podobně jako je vidět na obrázku 4, z důvodu jiného měřítka, daného vysokými látkovými odtoky. Ale jak je patrné, všechny sledované ČOV hodnotu ohlašovacího prahu překračují.



Obr.4. PFAS – průměrné látkové odtoky na koncových výustích průmyslových podniků



Obr.5. PFAS – průměrné koncentrace na odtocích z městských ČOV



Obr.6. PFAS – odhady látkových odtoků z městských ČOV

Z výsledků výzkumu v případě průmyslových odpadních vod plyne, že látky PFAS ze sledované skupiny 20 zástupců byly až na výjimky nalezeny ve všech vzorcích odpadních vod odebraných napříč vybranými průmyslovými kategoriemi. Převážně se jednalo o vody technologické na koncových výustích, ale také o vody

z kanalizačných větví splaškových vod či podzemních vrtů hydraulické clony. Odpadní vody byly vypouštěny nepřímou do kanalizace nebo přímo do povrchových vod. Druhé odběry odpadních vod vesměs potvrdily zjištěnou skladbu PFAS a řádově taktéž koncentrace PFAS z prvního odběru.

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) tavení a slévání neželezných kovů a 6.7 povrchová úprava, přímé vypouštění,
- perfluorohexansulfonová kyselina (PFHxS), 131 ng/l, kategorie činnosti 2.5.b) tavení a slévání neželezných kovů a 6.7 povrchová úprava, 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) tavení a slévání neželezných kovů a 6.7 povrchová úprava a odpadní vody ze zařízení kategorie 6.1.b z výroby papíru a lepenky). V obou případech se jedná o přímé vypouštění odpadních vod do vodního toku.

Z výsledků výzkumu v případě komunálních ČOV plyne, že prahová hodnota 0,05 kg/rok se jeví jako „citlivá“, a to vzhledem k přítomnosti těchto látek v prostředcích spotřební chemie a prostředků osobní péče a vyráběných textilních výrobců. Ve spojení s vysokým objemem vypouštěných odpadních vod je pravděpodobné, že většina komunálních ČOV na velikostní úrovni okresních měst a výše (nad 30 000 EO) tento ohlašovací práh překročí, ačkoliv u největších komunálních zdrojů budou koncentrace sumy 20 PFAS dosahovat jen jednotek nanogramů na litr.

Závěr

Z dat získaných screeningem průmyslových odpadních vod lze konstatovat, že pouze u dvou průmyslových subjektů došlo k překročení ohlašovacího prahu stanoveného nařízením vlády č. 137/2023 Sb na úrovni 0,05 kg za rok 20 látek PFAS v celkovém množství. V obou případech se jedná o přímé vypouštění do povrchových vod (obrázek 4). V obou případech byly zjištěny koncentrace PFAS ve výši řádově stovek nanogramů na litr 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.

Překročení ročního látkového odtoku PFAS nad stanovený ohlašovací práh závisí na dvou faktorech:

- vypouštěném množství odpadních vod,
- průměrné roční koncentraci 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/rok bude překročen i při nízkých koncentracích PFAS v odpadních vodách. Zahraniční studie ukazují, že hranici pro překročení ohlašovacího prahu 0,05 kg je u komunálních ČOV roční vypouštění odpadních vod zhruba 1 mil. m³.

Z 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 od 8 do 133 ng/l. Ohlašovací práh je překročen u všech sledovaných ČOV.

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.“

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

1. NAŘÍZENÍ VLÁDY Č. 145/2008 SB., ve znění nařízení vlády č. 137/2023 Sb., kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí.
2. SMĚRNICE EU 2020/2184 o jakosti vody určené k lidské spotřebě.
3. Doporučení komise (EU) 2022/1431 ze dne 24. srpna 2022 o monitorování perfluoralkylovaných látek v potravinách.
4. HAMID, H., L.Y. LI a J.R. GRACE. Formation of perfluorocarboxylic acids from 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTS) in landfill leachate: Role of microbial communities. Environmental Pollution [online]. 2020, roč. 259, s. 113835. ISSN 0269-7491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2019.113835
5. 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>
6. ZHANG, S., X. LU, N. WANG a R.C. BUCK. Biotransformation potential of 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTSA) in aerobic and anaerobic sediment. Chemosphere [online]. 2016, roč. 154, s. 224–230. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2016.03.062