

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Fakulta rybářství a ochrany vod

Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Bakalářská práce

**Perfluorované látky ve vodním životním
prostředí**

Autor: Hana Tlačilová

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Helena Švecová, Ph.D.

Konzultant: Ing. Petra Nováková

Studijní obor: Ochrana vod

Forma studia: Prezenční

Ročník: 3.

České Budějovice, 2023

Prohlašuji, že jsem autorem této kvalifikační práce a že jsem ji vypracovala pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu použitých zdrojů.

Datum:

Podpis studenta:

Hana Tlačilová

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí mé bakalářské práce Ing. Heleně Švecové, Ph.D., za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích. Zároveň bych chtěla poděkovat své konzultantce Ing. Petře Novákové, za ochotné a užitečné rady při psaní své bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala Českému hydrometeorologickému ústavu za spolupráci a poskytnuté vzorky. Na závěr bych chtěla poděkovat rodině a přátelům za jejich podporu.

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

Fakulta rybářství a ochrany vod

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Hana TLAČILOVÁ
Osobní číslo: V20B043P
Studijní program: B0588A030002 Ochrana vod
Téma práce: Perfluorované látky ve vodním životním prostředí
Zadávající katedra: Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Zásady pro vypracování

Perfluorované látky (PFAS) jsou skupinou uměle vytvořených organických látek používaných v průmyslu i v domácnostech. PFAS jsou většinou perzistentní a mobilní ve vodním prostředí, kde dlouho přetrvávají a mohou být transportovány i do míst vzdálených od zdroje kontaminace. Některé PFAS se vážou na bílkoviny a mohou se kumulovat v živých organismech, jiné zase docela rychle v organismech transformují na jiné PFAS. Zároveň jsou ale zatím nedostatečně monitorovány v životním prostředí kvůli jejich obtížné detekci.

Cíl práce: Rešerše o perfluorovaných látkách ve vodním životním prostředí a následná analýza vybraných PFAS ve vzorcích z pasivních vzorkovačů a v rybách a srovnání jejich výskytu.

Metodický postup: Během monitoringu Českého hydrometeorologického ústavu jsou každoročně instalovány pasivní vzorkovače POCIS na vybraných říčních profilech ČR a zároveň jsou také odlovovány ryby pro biomonitoring. V rámci bakalářské práce bude nad rámec smluvních rozborů v získaných vzorcích stanoven široký rozsah PFAS. Výsledky získané LC-MS analýzou extraktů z POCIS a z ryb budou navzájem porovnány a diskutovány v souvislosti se stávající i v budoucnu uvažovanou legislativou.

Rozsah pracovní zprávy: 25-50 stran
Rozsah grafických prací: dle potřeby
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam doporučené literatury:

Kalač, P., Tříška, J., Kolář, L., Jírovcová, E., 2010. Chemie životního prostředí. JU v Českých Budějovicích, ZF, 171 s. ISBN 978-80-7394-232-8
Grabic, R., Grabicová, K., Fedorova, G., Golovko, O., Randák, T., 2015. Metodika sledování kontaminace povrchových vod organickými cizorodými látkami pomocí pasivních vzorkovačů. JU v Českých Budějovicích, Edice Metodik č. 158, JU v Českých Budějovicích, Vodňany, 33 s. ISBN 978-80-7514-031-9
Červený, D., 2016. New approaches in biomonitoring of extraneous substances in aquatic environment. Dizertační práce, JU v Českých Budějovicích, Vodňany, 103 s., ISBN 978-80-7514-048-7
Fedorová, G., 2013. Fate of polar organic pollutants in aquatic environment. Dizertační práce, JU v Českých Budějovicích, Vodňany, 112 s., ISBN 978-80-87437-72-8
Červený, D., Grabic, R., Fedorova, G., Grabicova, K., Turek, J., Kodes, V., Golovko, O., Zlabek, V., Randák, T., 2016. Perfluoroalkyl substances in aquatic environment-comparison of fish and passive sampling approaches. Environmental Research 144: 92798.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Helena Švecová, Ph.D.
Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Konzultant bakalářské práce: Ing. Petra Nováková
Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Datum zadání bakalářské práce: 21. ledna 2022
Termín odevzdání bakalářské práce: 2. května 2023


prof. Ing. Pavel Kozák, Ph.D.
děkan

JIHOČESKÁ UNIVERZITA
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
KULTA RYBÁŘSTVÍ A SPOLUPRÁCY VOD
Zápis 728/II
269 25 Vodňany


prof. Ing. Tomáš Randák, Ph.D.
ředitel

V Českých Budějovicích dne 25. února 2022

Obsah

1	Úvod	8
2	Teoretická část.....	9
2.1	Charakteristika perfluorovaných sloučenin	9
2.1.1	Základní chemické a fyzikální vlastnosti	9
2.1.2	Použití PFAS.....	9
2.1.3	Výroba a dovoz perfluorovaných látek	10
2.1.4	PFAS v přírodě.....	11
2.2	Toxikologické účinky	12
2.3	Zástupci PFAS.....	13
2.3.1	PFOS (Perfluorooktansulfonát).....	13
2.3.2	FOSA (Perfluoroktansulfonamid).....	13
2.3.3	PFDoA (Kyselina perfluorododekanová)	14
2.3.4	PFHxS (Perfluorohexansulfonát)	14
2.3.5	PFHpA (Kyselina perfluoroheptanová)	15
2.3.6	PFHxA (Kyselina perfluorohexanová)	15
2.4	Legislativa	17
3	Experimentální část	19
3.1	Lokality.....	19
3.2	Metody použité pro stanovení perfluorovaných sloučenin	20
3.2.1	Pasivní vzorkovače: POCIS	20
3.2.2	Bioindikátory.....	22
3.3	Chemikálie.....	23
3.4	Příprava vzorků	24
3.5	Analýza vzorků.....	25
4	Výsledky a diskuze.....	26

4.1	Juvenilní vzorky	26
4.2	Vzorky bentosu.....	27
4.3	Vzorky svalů.....	28
4.4	POCIS vzorky.....	30
4.5	Řeky Labe a Vltava	32
5	Závěr.....	35
6	Seznam použitých zdrojů	36
7	Seznam zkratk.....	44
8	Přílohy	46
9	Abstrakt	50
10	Abstract.....	51

1 Úvod

Vodní životní prostředí tvoří přibližně 71 % povrchu Země a je neodmyslitelnou součástí života většiny živočichů. Často se však bohužel stává konečnou destinací různých polutantů a antropogenních látek, které mají nepříznivý vliv na flóru i faunu v hydrosystémech. Člověk do životního prostředí dodává nejen látky perzistentní, ale také látky pseudoperzistentní. Látky, které by za normálních podmínek v přírodě nezůstávaly, ale jsou dodávány v takovém množství, že je jejich výskyt v prostředí stálý.

Perfluorované a polyfluorované látky, označované jako PFAS, jsou syntetické sloučeniny vyráběné od 50. let 20. století, jejichž počet dnes sahá až k několika tisícům. Díky jejich specifickým vlastnostem našly tyto sloučeniny širokou škálu využití. Jedná se především o vysoce stabilní látky, které nepodléhají biochemickému, chemickému, termickému ani fotochemickému rozkladu, a které mohou být vysoce bioakumulativní a perzistentní. Vysloužily si tak přezdívku „Forever Chemicals“. Díky jejich „životnímu“ koloběhu, a tomu, že přetrvávají v přírodě, došlo k jejich celosvětovému rozšíření, a to i do oblastí, kde nebyly PFAS nikdy vyráběny či použity.

Problémem perfluorovaných a polyfluorovaných látek jsou především jejich nepříznivé, někdy až toxické účinky jak na člověka, tak na ostatní živé organismy. Proto se také PFAS staly v poslední době často zkoumaným tématem. Čím dál více se řeší omezování produkce a používání konkrétních PFAS jak na světové úrovni, viz. Stockholmská úmluva o persistentních organických polutantech, tak na evropské úrovni.

Cílem této práce je seznámení se s perfluorovanými látkami ve vodním prostředí a legislativním omezením PFAS v České republice a v Evropské unii. Dále zmapování hodnot různých PFAS na předem určených lokalitách, profilech Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ) pro monitoring povrchové vody, za využití pasivních vzorkovačů POCIS a bioindikátorů. Následné sdílení výsledků z POCIS vzorkovačů s ČHMÚ, doplnění tak řady vzorků, v rámci dlouhodobé spolupráce s Výzkumným ústavem rybářským a hydrobiologickým ve Vodňanech, a zároveň navýšení počtu sledovaných látek.

2 Teoretická část

2.1 Charakteristika perfluorovaných sloučenin

2.1.1 Základní chemické a fyzikální vlastnosti

Perfluorované a polyfluorované látky (PFAS) je skupina synteticky vyráběných chemických látek, fluorovaných uhlovodíků, v jejichž struktuře se objevují především vazby atomů fluoru s atomy uhlíku, a vazby mezi atomy uhlíku. Vzhledem k tomu, že se vazba C-F v přírodě nevyskytuje, jedná se o čistě antropogenní chemické látky. Jelikož je tato vazba uhlík-fluor jednou z nejsilnějších vazeb v organické chemii, s velmi dlouhým poločasem rozpadu, jsou tyto sloučeniny označovány jako perzistentní nebo také jako „Forever Chemicals“ (Gagliano a kol., 2020; Kempisty a Racz, 2021).

Tyto sloučeniny se vyznačují především svými hydrofobními a lipofobními vlastnostmi, díky nimž mají širokou škálu využití (Ding a kol., 2020). Vybrané PFAS, patřící do skupiny fluorovaných povrchově aktivních látek, mohou díky svým fyzikálním a chemickým vlastnostem snížit povrchové napětí vody až o dvě třetiny (Czajka a kol., 2015). To odpovídá hodnotě dvakrát nižší, než dokážou nejlepší uhlovodíkové povrchově aktivní látky (Salager, 2002). Navíc, jejich vysoká elektronegativita a vazebná disociační energie přispívá k jejich akumulaci a dlouhodobému přetrvávání v přírodě (Czajka a kol., 2015).

PFAS dělíme na látky s dlouhým (8-12 C) a krátkým (4-7 C) řetězcem. Sloučeniny s kratším řetězcem mohou být méně náchylné k hromadění u savců, zatímco sloučeniny s dlouhým řetězcem se snadno bioakumulují ve volné přírodě, a především pak v rybách a ptácích. (Conder a kol., 2008; Sinclair a kol., 2006)

Molekuly PFAS obsahují jak hydrofobní alkylové řetězce, tak hydrofilní koncovou skupinu (de Voogt a Sáez, 2006). Mezi nejběžnější hydrofilní koncové skupiny patří: - COO⁻, - SO₃⁻, - SO₂NH₂⁻ nebo - OH⁻ (Le a kol., 2021).

2.1.2 Použití PFAS

Perfluorované a polyfluorované látky najdeme v materiálech jako je Teflon a Gore-Tex. Díky jejich vlastnostem byly dříve využívány k ošetření povrchů jako jsou textilie, koberce, tkaniny, kůže či papír. Dále byly využívány k výrobě některých insekticidů, pesticidů, čistících prostředků a jako aditiva nátěrových hmot (Nania a kol.,

2009). Lze je však najít také v některých kosmetických produktech, obalech potravin (krabice na pizzu, pečící papír, sáček na popcorn do mikrovlnné trouby atd.) a lubrikantech (Flaws a kol., 2020).

Dnes je můžeme najít především ve fotografickém průmyslu, v hydraulických kapalinách, v dřívě vyrobených hasicích přístrojích a jako aditivum hasicích pěn. Dále se využívají například ve fotolitografii, při výrobě polovodičů nebo pokovovaných předmětů, a některé se využívají při zpracování a výrobě fluoropolymerů (Hale a kol., 2021; Trier a kol., 2011).

2.1.3 Výroba a dovoz perfluorovaných látek

Fluorované povrchově aktivní látky se vyrábějí převážně dvěma procesy, elektrochemickou fluorací a telomerizací (Buck a kol., 2011). S postupem výroby elektrochemickou fluorací přišla na trh firma 3M ve 40. letech 20. století, a stala se tak jedním z největších výrobců a distributorů těchto sloučenin. Proces telomerizace přišel na trh až o 30 let později, a nyní je to nejčastěji používaný proces výroby PFAS (Alsmeyer a kol., 1994; Wang a kol., 2014).

Během výrobních procesů se uvolňují PFAS jak do vzduchu, tak do povrchové a podzemní vody, což má za následek znečištění mnoha zdrojů pitné vody (Wang a kol., 2014). Nejvýznamnějšími bodovými znečišťovateli jsou dále i vojenská cvičiště a letiště, kde se stále používají hasicí pěny s obsahem PFAS. (Moody a Field, 1999)

Hlavními dovozci a producenty PFAS jsou především Spojené státy americké a Čína. Kontrola a trasování jednotlivých látek je však téměř nemožné, ať už kvůli špatnému značení, či úmyslnému neuvádění PFAS jako látek použitých při výrobních procesech či v samotném obsahu produktů. Většina identifikovaných PFAS byly registrovány ještě před rokem 2000, což naznačuje pokles výroby nových PFAS v posledních dvaceti letech (KEMI, 2015).

Mezi jedny z nejvýznamnějších výrobců a prodejců PFAS patří společnosti 3M, Chemours, DuPont, F2 Chemicals a Solvay. V dnešní době však firma 3M, která působí i na území České republiky, upustila od používání více problematických PFAS ve svých výrobcích. Nahradila je méně problematickými sloučeninami s podobnými chemickými a fyzikálními vlastnostmi, příkladem může být technická kapalina Novec (3M Česko; 3M United States).

Společnost Chemours nadále využívá při výrobě svých produktů PFAS (konkrétně C3 Dimer Acid a další). Vysvětlují však, že spolupracují s příslušnými orgány, pod jejichž dohledem mají povoleno tyto látky nadále používat. Podstupují také opakované testování a monitoring vypouštěných odpadních vod i podzemních vod v okolí areálu výroby (The Chemours Company).

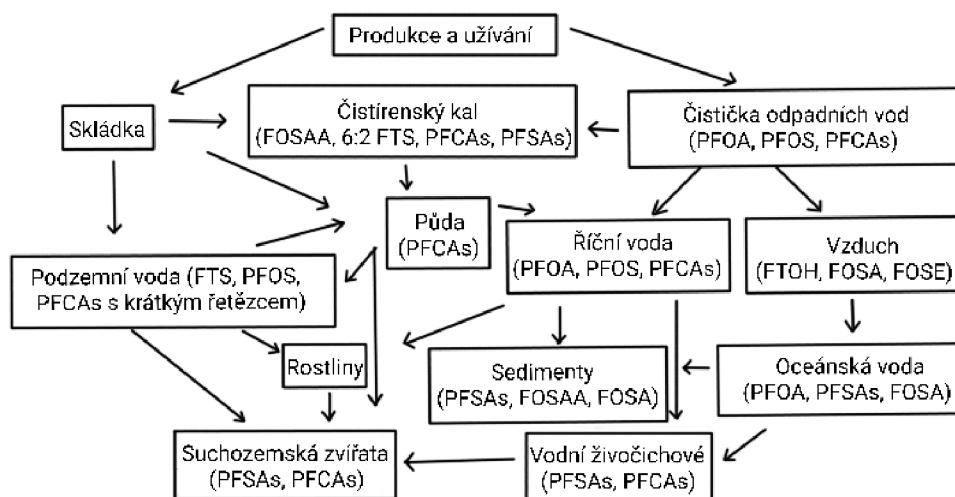
Společnost DuPont přijala opatření a stanovila své cíle. Do konce roku 2019 ukončila využívání PFAS s dlouhými řetězci, do konce roku 2021 ukončila nákup a používání hasicích pěn s přídavkem PFAS, a dále budou pokračovat v nahrazování částí které nesou stopu PFAS (i v ČR) (DuPont, 2019).

Společnost Solvay je na cestě za eliminací používání PFAS při polymerizačních procesech (Solvay).

Úplné nahrazení sloučenin PFAS jinými látkami je však v blízké době nereálné, a to hlavně z důvodu jejich nezaměnitelných a nenahraditelných vlastností ve všech směrech použití, především pak v oblasti hasicích pěn.

2.1.4 PFAS v přírodě

PFAS jsou uvolňovány do životního prostředí od jejich produkce, přes začlenění do produktů, distribuci těchto produktů, užívání produktů, až po likvidaci produktů. PFAS se tak dostávají jak na skládky, tak také s odpadními vodami přes čističku odpadních vod až do vody, půdy a vzduchu. Koloběh těchto látek pokračuje kumulací v půdách či sedimentech, nebo ve vodních či suchozemských organismech. Z půd se mohou PFAS vyluhovat do podzemních vod. Takto se mohou PFAS objevit i v místech, kde nikdy nebyly použity či vyráběny (Hrádková a kol., 2010).



Obr. 1: Cirkulace PFAS v přírodě (převzato a upraveno z: Hrádková a kol., 2010)

2.2 Toxikologické účinky

Většina PFAS jsou vysoce bioakumulativní sloučeniny, které se snadno vážou na krevní bílkoviny (albuminy) a hromadí se v játrech vodních organismů. Některé sloučeniny můžeme najít ve větším množství také v plazmě či svalech ryb vystavených znečištění. Na druhou stranu, u lidí bylo PFAS detekováno nejen v játrech, ale také v krevním séru, plasmě, ledvinách, moči, placentě i kojeneckém mléce (Jones a kol., 2003).

Konzumací vodních organismů, především ryb, se dostávají tyto sloučeniny do lidského organismu, kde mohou působit jako karcinogeny, a vést k rakovině ledvin, vaječníků, varlat či prostaty. Některé z PFAS zasahují i do reprodukční funkce člověka (DeWitt a kol., 2012). Dále bývají s PFAS spojené také onemocnění jako hypercholesterolemie, ulcerózní kolitida, nemoc štítné žlázy, hypertenze a preeklampsie v těhotenství (Starling, 2013).

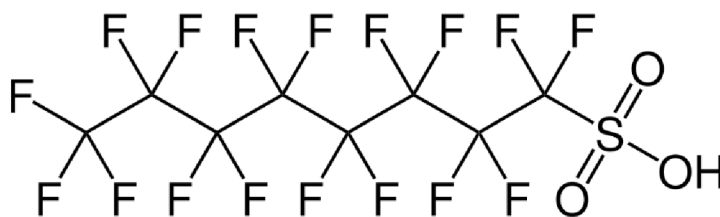
U vodních organismů mohou vyšší dávky způsobovat hepatotoxicitu, křeče, úbytek tělesné váhy, mít negativní vliv na gastrointestinální trakt, reprodukční cyklus, poruchy vývoje plodu, a mohou končit až smrtí jedince (Jandová a kol., 2006).

2.3 Zástupci PFAS

Do skupiny označovaných jako PFAS řadíme kolem 10 000 chemických látek. Lze je dělit na polymerní a nepolymerní, kde nepolymerní PFAS jsou základní složkou polymerních PFAS, a ty se v přírodě následně rozkládají zpět na nepolymerní (OECD/UNEP Global PFC Group, 2013).

2.3.1 PFOS (Perfluorooktansulfonát)

PFOS je uměle vytvořená látka, která obsahuje 8 fluorovaných uhlíkových atomů a sulfonovou kyselou skupinu na konci řetězce. Je vysoce perzistentní, za normálních podmínek se tato látka prakticky nedegraduje. Je rozpustná ve vodě, kde zároveň snižuje povrchové napětí. Proto se také využívá jako součást ochranných prvků tkanin, jako repelent proti skvrnám. Často PFOS nalézáme ve formě sodné či draselné soli, využívané jako součást repelentů skvrn, pěn tvořících vodní film, hasicích pěn, impregnačních prostředků, kovových povrchů a koberců. PFOS však lze najít také v generátorech fotokyselin v polovodičovém průmyslu, v antireflexních povlacích a ohnivzdorných hydraulických kapalinách Skydrol používaných v letectví. Nejčastějším využitím je však využití při pokovování a výrobě hasicích pěn (Buser a Morf, 2009; Nations Unies environment programme, 2009).

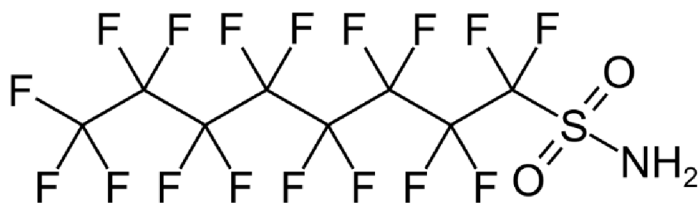


Obr. 2: Strukturální vzorec perfluorooktansulfonátu

2.3.2 FOSA (Perfluorooktansulfonamid)

FOSA je organická látka tvořená 8 fluorovanými uhlíkovými atomy a sulfonamidovou funkční skupinou. Používá se k odpuzování mastnoty a vody u potravinových obalů, najdeme ji ale také jako aktivní složku insekticidu Sulfluramid nebo

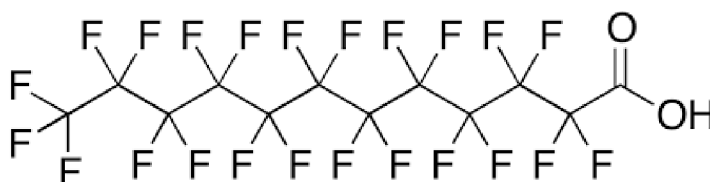
jako jednu z ingrediencí v látce Scotchgard od firmy 3M. FOSA nebo jinak také nazývána PFOSA je prekurzorem PFOS (Boulanger a kol., 2005; Fromme a kol., 2009).



Obr. 3: Strukturální vzorec perfluoroktansulfonamidu

2.3.3 PFDoA (Kyselina perfluorododekanová)

PFDoA je organická kyselina tvořena 11 fluorovanými atomy uhlíku a – COOH skupinou. Kyselina perfluorododekanová je vysoce perzistentní a bioakumulativní látka, která vzniká především rozkladem nátěrů odolných proti mastnotě a skvrnám na obalech potravin, bytového textilu a kobercích. Určité znepokojující množství bylo nalezeno například také v obalech popcornu do mikrovlnné trouby. PFDoA představuje potenciální rizikový faktor pro ischemickou srdeční chorobu (EMBL-EBI, 2015; Martínez-Moral a Tena, 2012; National Center for Biotechnology Information A).

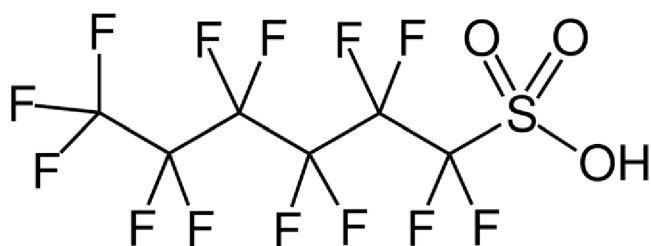


Obr. 4: Strukturální vzorec kyseliny perfluorododekanové

2.3.4 PFHxS (Perfluorohexansulfonát)

Perfluorohexansulfonát je jedna z nejběžněji detekovaných PFAS. Má dlouhý poločas rozkladu, skládá se z 6 fluorovaných atomů uhlíku a sulfonové funkční skupiny. Ta látce propůjčuje svou polaritu a funkci interagovat s jinými polárními sloučeninami. PFHxS se využívá jako součást hasicích pěn, textilních nátěrů, nebo jako látka přítomná při pokovování. Poté co Stockholmská úmluva zakázala používání látek PFOS, byla tato látka používána jako náhrada. V roce 2002 přestala firma 3M vyrábět C6 fluorotelomery,

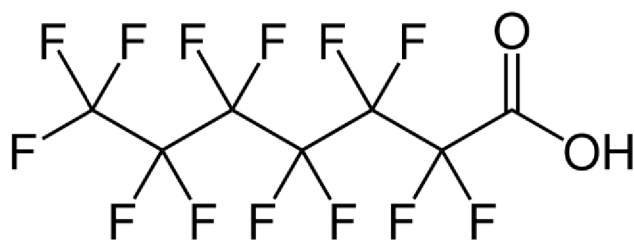
tudíž i PFHxS, a to pod tlakem Agentury pro ochranu životního prostředí. V červnu roku 2022 bylo PFHxS přidáno do přílohy A Stockholmské úmluvy Organizace spojených národů o perzistentních organických polutantech (BRS Conventions, 2021; International Institute for Sustainable Development, 2022; Official Document System of the United Nations, 2019; Wang a kol., 2013)



Obr. 5: Strukturální vzorec perfluorohexansulfonátu

2.3.5 PFHpA (Kyselina perfluoroheptanová)

Kyselina perfluoroheptanová je kyselina s 6 fluorovanými uhlíkovými atomy a –COOH skupinou. Její soli jsou látky snižující povrchové napětí vody již při nízkých koncentracích, proto se používají jako smáčedla, dispergátory, emulgátory a pěnidla. Běžně se PFHpA připravuje Simonsovou elektrochemickou fluorací (National Center for Biotechnology Information B).

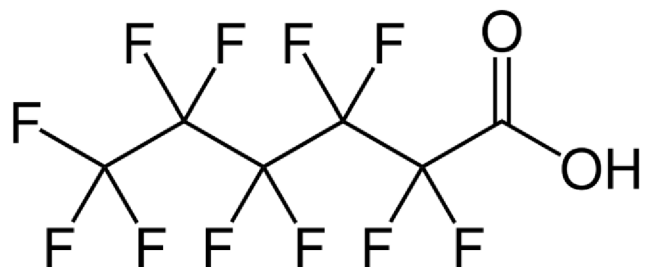


Obr. 6: Strukturální vzorec kyseliny perfluoroheptanové

2.3.6 PFHxA (Kyselina perfluorohexanová)

Kyselina perfluorohexanová patří mezi povrchově aktivní látky, které snižují povrchové napětí vody a vodných roztoků. PFHxA se stejně jako PFHpA vyrábí uměle Simonsovou elektrochemickou fluorací, zatímco v přírodě vzniká biologickým rozkladem různých zástupců PFAS. PFHxA interaguje s lidským sérovým albuminem HSA, váže se na specifické Sudlowovo vazebné místo (vazebné místo pro některá léčiva)

a ovlivňuje tak farmakokinetiku a distribuci některých léků v lidském těle. U lidí s Gilbertovým syndromem (lehká genetická porucha jater, při které tělo nedokáže správně zpracovat bilirubin) se objevují výrazně vyšší koncentrace PFHxA (National Center for Biotechnology Information C).



Obr. 7: Strukturí vzorec kyseliny perfluorohexanové

2.4 Legislativa

Perfluorované a polyfluorované sloučeniny se v posledních letech staly podrobně sledovanými chemickými látkami na světové úrovni. Pozornost se ubírá především směrem na sloučeniny PFOS a PFOA, jelikož jsou prekurzory řady PFAS a vzhledem ke své chemické stabilitě často i finálními degradačními produkty PFAS s delšími řetězci (Olsen a kol., 2004).

Jedním z nejdůležitějších omezení PFAS je Stockholmská úmluva o perzistentních organických látkách. V roce 2009 došlo k zařazení PFOS, jeho solí a příbuzných látek do Stockholmské úmluvy – příloha B, a tím došlo ke globální regulaci výroby, používání a nakládání s odpady obsahující PFOS, až na přibližně 20 výjimek pro použití. V roce 2019 následně došlo ke zpřísnění opatření a odstranění některých výjimek. Ve stejném roce došlo také k zařazení PFOA, jejích solí a příbuzných látek do Stockholmské úmluvy – příloha A. V roce 2022 na jednání signatářů Stockholmské úmluvy byla na seznam zakázaných látek přidána také skupina PFH_xS látek spolu s dalšími 80 příbuznými látkami. Do řešení se nyní dostávají perfluorokarboxylové kyseliny s dlouhými řetězci (PFCAs), které budou v nedaleké budoucnosti také zařazeny do přílohy A, B nebo C Stockholmské úmluvy (Stockholm Convention).

Mezi další omezení PFAS patří především EU regulace. Jedná se například o Směrnici Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/2184 z roku 2020, která uvádí nově zavedené hodnoty ukazatelů stanovení, PFAS celkové a sumu PFAS. Od 1.1.2022 je v platnosti limit pro sumu PFAS, týkající se konkrétně sloučenin PFBA, PFPA, PFH_xA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, PFBS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, perfluoroundekanové kyseliny, perfluorododekansulfonové kyseliny a perfluorotridekansulfonové kyseliny, a který je stanoven na hodnotu 1 µg·l⁻¹ v pitné vodě (Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/2184).

Dále například Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/1021 o perzistentních organických znečišťujících látkách z roku 2019, které omezuje použití PFOS, její soli a deriváty při uvádění na trh na maximální koncentraci 10 mg·kg⁻¹. Toto nařízení upravuje Nařízení Komise v přenesené pravomoci (EU) 2020/784 z roku 2020, které omezuje také sloučeniny PFOA, její soli a deriváty (Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/1021; Nařízení Komise v přenesené pravomoci (EU) 2020/787).

Látky PFOS a PFOA jsou uvedeny na seznamu látek, na které se vztahuje nařízení o perzistentních organických znečišťujících látkách (POPs Regulation list), zatímco PFBS se objevilo na seznamu látek vzbuzující mimořádné obavy (SVHC) v Nařízení REACH (European Chemicals Agency).

Dne 13. ledna 2023 byl agentuře ECHA předložen návrh na omezení přibližně 10 000 PFAS, jehož cílem je snížení emisí PFAS v životním prostředí. Iniciátorem tohoto návrhu byly orgány Dánska, Německa, Nizozemí, Norska a Švédska (European Chemicals Agency).

Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA) stanovil bezpečnostní limit pro PFOA, PFOS, PFNA a PFHxS, na akceptovaný týdenní příjem $4,4 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ lidské hmotnosti (European Chemicals Agency).

V neposlední řadě existují také dobrovolné dohody týkající se omezení některých PFAS, jako například 2010/2015 PFOA Stewardship Program. Agentura pro ochranu životního prostředí (EPA), spadající pod federální vládu Spojených států amerických, oslovila 8 hlavních společností vyrábějící PFAS (Arkema, Asahi, BASF Corporation, Clariant, Daikin, 3M/Dyneon, DuPont, Solvay Solexis) s návrhem na snížení emisí PFOA o 95 % nejpozději do roku 2010 (EPA, 2022).

Agentura EPA oznámila dne 14. března 2023 návrh Národního nařízení pro primární pitnou vodu (NPDWR) pro šest PFAS (PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS, PFBS a HFPO-DA). NPDWR má stanovit maximální limity těchto kontaminantů v pitné vodě na hodnoty 4 ppt ($4 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$) pro PFOA a PFOS, a 1 Hazard Index (HI) pro PFNA, PFHxS, PFBS a HFPO-DA a jejich směsi (EPA, 2023; Federal Register, 2023).

3 Experimentální část

3.1 Lokality

Lokality odběrů vzorků jsou profily ČHMÚ používané pro monitoring povrchových vod, zobrazené na Obr. P-1 (Příloha). Profily jsou volené jako uzávěry části povodí, před soutokem s jinou řekou.

V Tab. 1 jsou uvedeny lokality vzorkování s příslušným označením profilů ČHMÚ, souřadnicemi a označením, jaký vzorek byl na dané lokalitě odebrán. Odebírány byly vzorky POCISů (P), vzorky juvenilních ryb (J), vzorky bentosu (B) a vzorky svalů ryb (S).

Tab. 1: Přehled lokalit, jejich souřadnice a druhy odebraných vzorků

LOKALITA	ČHMÚ PROFIL	SOUŘADNICE	VZOREK
Berounka - Plzeň Bukovec	CHMI_1084	13.443079994215372 / 49.77289121833761	P, J, B, S
Cidlina - Sáňy	CHMI_4002	15.250105834505398 / 50.127728224037824	P, J, B, S
Dyje - Jevišovka	CHMI_4016	16.46875193727603 / 48.81779223884619	P, J, B, S
Dyje - Podhradí	CHMI_1205	15.676460209369427 / 48.8961152950521	P, J, B
Dyje - Pohansko	CHMI_0402	16.89166795653473 / 48.739864385486854	J, B, S
Labe - Děčín	CHMI_0104	14.206291437275464 / 50.77623724349561	J, B, S
Labe - Hradec Králové	CHMI_1006	15.825422585334122 / 50.20754271030596	P, J, B, S
Labe - Křešice Litoměřice	CHMI_1016	14.175493387250524 / 50.52641715238139	P, J, B, S
Labe - Obříství	CHMI_0103	14.48189840693261 / 50.296254031572886	J, B, S
Lužnice - Veselí n. Lužnicí	CHMI_1049	14.700522784971223 / 49.187174296697165	P, J, B, S
Malše - Roudné	CHMI_1048	14.490033174586648 / 48.93576878128092	P, J, B
Morava - Blatec	CHMI_1134	17.270541031103473 / 49.534688078702665	P, J, B, S
Morava - Lanžhot	CHMI_0401	16.978630757081184 / 48.68063394755374	J, B, S
Moravská Dyje – Písečné	CHMI_3742	15.465396932580612 / 48.9642261930053	P, J, B
Mže - Plzeň - Roudná	CHMI_1072	13.330683757234684 / 49.76081603982486	P, J, B
Odra - Svinov	CHMI_1161	18.219121980462315 / 49.809976209860956	P, J, B, S
Ohře - Želina	CHMI_3454	13.292764988282018 / 50.36576245581794	P, J, B, S
Olše - Věřnovice	CHMI_1158	18.419212626339707 / 49.93078619644182	P, J, B
Orlice - Nepasice	CHMI_1026	15.956635053161396 / 50.20615897330246	P, J, B, S
Ostravice - Ostrava	CHMI_1152	18.278467167558233 / 49.79730016204982	P, J, B, S
Ploučnice - Březiny	CHMI_1126	14.249961889445258 / 50.7607783880244	P, J, B, S
Sázava - Zruč n. Sázavou	CHMI_1062	15.077450213281296 / 49.745142732496184	P, J, B
Vltava - Boršov n. Vltavou (Břeží)	CHMI_1041	14.426655520055371 / 48.916676068389506	P, J, B
Vltava - Hluboká n. Vltavou	CHMI_1042	14.446037665462903 / 49.04427187390007	P, J, S
Vltava - Vrané n. Vltavou	CHMI_1044	14.374004893804548 / 49.93682419631206	P, J, B, S
Vltava - Zelčín	CHMI_0105	14.398736982488861 / 50.31911314551886	J, B, S
Želivka - Poříčí	CHMI_4200	-695306.05 / -1111068.57	P, J, B, S

3.2 Metody použité pro stanovení perfluorovaných sloučenin

V získaných vzorcích bylo měřeno celkem 33 zástupců nepolymerních PFAS, viz. Tab. 2.

Tab. 2: Seznam sledovaných PFAS

ZKRATKA	NÁZEV	CAS	VZOREC
PFBA	Perfluorobutanoic acid	375-22-4	C4HF7O2
PFPeA	Perfluoropentanoic acid	2706-90-3	C5HF9O2
PFHxA	Perfluorohexanoic acid	307-24-4	C6HF11O2
PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	375-85-9	C7HF13O2
PFOA	Perfluorooctanoic acid	335-67-1	C8HF15O2
PFNA	Perfluorononanoic acid	375-95-1	C9HF17O2
PFDA	Perfluorodecanoic acid	335-76-2	C10HF19O2
PFUnA	Perfluoroundecanoic acid	2058-94-8	C11HF21O2
PFDoA	Perfluorododecanoic acid	307-55-1	C12HF23O2
PFTriDA	Perfluorotridecanoic acid	72629-94-8	C13HF25O2
PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	376-06-7	C14HF27O2
PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid	375-73-5	C4HF9O3S
L-PFPeS	Perfluoropentanesulfonic acid	2706-91-4	C5HF11O3S
PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid	355-46-4	C6HF13O3S
PFHpS	Perfluoroheptanesulfonic acid	375-92-8	C7HF15O3S
PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid	1763-23-1	C8HF17O3S
L-PFNS	Perfluorononanesulfonic acid	68259-12-1	C9HF19O3S
PFDS	Perfluorodecanesulfonic acid	335-77-3	C10HF21O3S
4:2FTS	1H,1H,2H,2H-perfluorohexanesulfonic acid	757124-72-4	C6H5F9O3S
6:2FTS	1H,1H,2H,2H-perfluorooctanesulfonic acid	27619-97-2	C8H5F13O3S
8:2FTS	1H,1H,2H,2H-perfluorodecanesulfonic acid	39108-34-4	C10H5F17O3S
FOSA	Perfluorooctanesulfonamide	754-91-6	C8H2F17NO2S
N-MeFOSAA	N-methylperfluorooctane sulfonamidoacetic acid	2355-31-9	C11H6F17NO4S
N-EtFOSAA	N-ethylperfluorooctane sulfonamidoacetic acid	2991-50-6	C12H8F17NO4S
HPFHpA	7H-Dodecafluoroheptanoic acid	1546-95-8	C7H2F12O2
PFTA	2H,2H,3H,3H-Perfluorodecanoic acid	812-70-4	C10H5F15O2
H2PFDA	2H,2H-Perfluorodecanoic acid	27854-31-5	C10H3F17O2
PF-3,7-DMOA	Perfluoro-3,7-dimethyloctanoic acid	172155-07-6	C10HF19O2
FOSAA	Perfluorooctane sulfonamidoacetic acid	2806-24-8	C10H4F17NO4S
H4PFUnA	2H,2H,3H,3H-Perfluoroundecanoic acid	34598-33-9	C11H5F17O2
PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid	67905-19-5	C16HF31O2
EtFOSA	N-Ethylperfluorooctane-1-sulfonamide	4151-50-2	C10H6F17NO2S
MeFOSA	N-Methyl-perfluorooctane-1-sulfonamide	31506-32-8	C9H4F17NO2S

3.2.1 Pasivní vzorkovače: POCIS

POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) jsou pasivní vzorkovače polárních organických látek. Používají se k monitorování organických látek ve vodě,

především farmak, pesticidů, perfluorovaných sloučenin, drog a hormonů. Tyto vzorkovače byly vyvinuty pro zachycení i stopového množství polárních polutantů s $\log K_{ow} < 4$ (Alvarez a kol. 2004; Fedorova a kol., 2013). Využívají se především pro sledování dlouhodobých trendů, regulární monitoring nebo screening nových polutantů (Morin a kol. 2012).

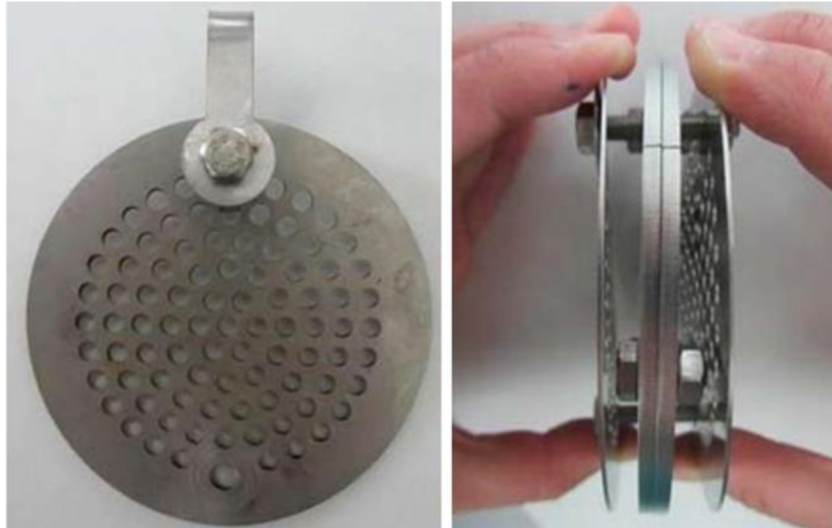
Rozlišujeme dva typy vzorkovačů, pesticidní POCIS (pest-POCIS) a farmaceutický POCIS (farm-POCIS). Pesticidní POCIS se využívá ke stanovení středně polárních látek, zatímco farmaceutický POCIS ke stanovení hydrofilních látek, definovanými disociační konstantou (dle pK_a) (Fedorova a kol., 2013).

POCISy jsou složeny ze dvou polyethersulfonových membrán, mezi kterými se nachází adsorpční médium (Grabic a kol., 2015). Při vzorkování využívají metodu samovolného difúzního procesu, přes porézní membránu a difúzní vrstvu, hnanou rozdílem chemické aktivity monitorované látky mezi sorpční fází vzorkovače a vzorkovacím médiem. Díky vysoké afinitě rozpuštěné látky k sorbentu dochází k akumulaci a možnému navázání pomocí vodíkových vazeb, van der Waalsových sil, nebo interakci charakteru ion-ion, dipól-dipól, hydrofobní apod. (Grabic a kol., 2018).

Vzorkování pomocí pasivních vzorkovačů bylo provedeno v rámci pravidelného monitoringu ČHMÚ na vybraných profilech. Vzorkování probíhalo v období duben až květen, s dobou expozice 3 týdny. Do doby extrakce a analýzy dle Grabic a kol. (2015) byly odebrané vzorkovače uloženy v mrazáku.



Obr. 8: POCIS – Polar Organic Chemical Integrative Sampler (Grabic a kol., 2015)



Obr. 9: Ochranný držák pro POCIS (Grabic a kol., 2015)

3.2.2 Bioindikátory

Jelec tloušť (*Squalius cephalus*) je ryba patřící do čeledi kaprovití. Na území České republiky se jelec tloušť vyskytuje hojně, proto je vhodnou rybou používanou jako bioindikátor. Pro odchyt jelců je nejlepší metodou elektrofishing, tedy odchyt za využití elektrického agregátu. Ryby jsou po odchytu různými způsoby označeny, aby je bylo možno následně odlišit (podle stanoviště odchytu). Po převozu ryb na odborné stanoviště jsou ryby rozřazeny podle lokalit odchytu, a následně je zapsáno pohlaví, délka, hmotnost a přibližné stáří jednotlivých ryb (Cervený a kol., 2016 (A)). Pomocí elektrofishingu byly získány i vzorky juvenilních ryb. Jejich druhové složení se lišilo, ale bylo dříve prokázáno, že bioakumulace se napříč druhovým složením liší jen nevýznamně (Cervený a kol., 2016 (A)). Bentické bezobratlé organismy byly sbírány ručně a obvykle se jednalo o larvy chrostíků (*Hydropsyche*).

Pro potřeby bakalářské práce byly využity směsné a zlyofilizované vzorky svalů, bentosu a juvenilních ryb získané v rámci národního monitoringu ČHMÚ.



Obr. 10: Jelec tloušť (*Squalius cephalus*). Foto Edvard Ellric

3.3 Chemikálie

Chemikálie použité pro zpracování vzorků:

- Fluoro*(MPFAC-MXA) – směs izotopicky značených standardů (IS; internal standard), dodavatel Wellington Laboratories, Kanada
- PFAC3PAR – směs 30 analytických standardů, dodavatel Wellington Laboratories, Kanada
- PFAC II – směs 11 analytických standardů, dodavatel Wellington Laboratories, Kanada
- Směs PFAC30PAR a PFAC II dohromady tvoří směs všech analytických standardů (NS; native standard)
- Methanol (MeOH), dodavatel Merck Německo
- Ultračistá voda (DDW), Aqua-MAX Ultra systém (Younglin, Korea)
- Acetonitril (ACN), dodavatel Merck Německo
- Isopropanol (ISP), dodavatel Merck Německo
- Kyselina mravenčí (FA), dodavatel Merck Německo
- Aktivní uhlí
- Octan amonný (AmAc; Ammonium acetate), dodavatel Merck Německo

Všechna použitá rozpouštědla (MeOH, DDW, ISP, ACN) byla před použitím vytřepaná s aktivním uhlím kvůli odstranění residuí PFAS.

3.4 Příprava vzorků

Juvenilní ryby, bentos a sval:

Jako první byla připravena sedmibodová kalibrační řada o koncentraci 0,05 – 50 ng·ml⁻¹ NS a 5 ng·ml⁻¹ IS ve směsi MeOH:DDW, 1:1, v/v.

Tab. 3: Kalibrace pro vzorky juvenilních ryb, bentosu a svalu

ng·vialka ⁻¹	0,05/5	0,1/5	0,5/5	1/5	5/5	10/5	50/5
Fluoro*(MPFAC-MXA) µl [µg·ml ⁻¹]	5 [1]	5 [1]	5 [1]	5 [1]	5 [1]	5 [1]	5 [1]
PFAC30PAR µl [µg·ml ⁻¹]	5 [0,01]	10 [0,01]	5 [0,1]	10 [0,1]	5 [1]	10 [1]	50 [1]
PFAC II µl [µg·ml ⁻¹]	5 [0,01]	10 [0,01]	5 [0,1]	10 [0,1]	5 [1]	10 [1]	50 [1]
MeOH:DDW 1:1 µl	990	980	990	980	990	980	900

Dále byly připraveny a naváženy zlyofilizované vzorky ČHMÚ. Extrakce byla provedena obdobně jako v Cervený a kol. (2016 (A)) s modifikacemi. Bylo odváženo přesně 0,20 g lyofilizované tkáně, ke které bylo přidáno 0,4 ml ultračisté vody (DDW) pro zvlhčení tkáně, 5 ng IS (1 µg·ml⁻¹) a 1 ml směsi acetonitrilu (ACN) a isopropanolu (ISP) v poměru 3:1, okyseleného kyselinou mravenčí (FA). Dále byl připraven Blank stejným způsobem, ale bez vzorku. Matricový vzorek byl připraven obdobně jako ostatní vzorky, pouze byl vynechán vnitřní standard. Do veškerých vzorků byla následně přidána nerezová kulička a vzorky byly vloženy do přístroje na homogenizaci po dobu 10 minut (30 Hz) a následně byly vloženy do centrifugy po dobu 5 minut (10 000 rpm). Vzorky byly přefiltrovány (RC – regenerovaná celulóza; 0,45 µm) a vloženy do mrazáku (-20 °C) na nejméně 12 hodin. Druhý den byly vzorky vyjmuty z mrazáku a centrifugovány po dobu 3 min (10 000 rpm) k odstranění vymražených pevných částic (tuk). Následně bylo odpipetováno z každého vzorku 200 µl do vialek připravených na analýzu. Do matricového vzorku bylo po extrakci přidáno 5 ng IS (1 µg·ml⁻¹) a 50 ng NS (1 µg·ml⁻¹). Dále byly připraveny fortifikované vzorky (F50) stejným způsobem jako neznámé vzorky, ale navíc s přidáním 50 ng NS před extrakcí.

POCIS

Kalibrační křivka pro analýzu POCIS byla připravena jako sedmibodová o koncentraci NS 0,25-250 ng·ml⁻¹ a IS 10 ng·ml⁻¹.

Tab. 4: Kalibrace pro vzorky pest-POCIS

ng·vialka ⁻¹	0,05/2	0,1/2	0,5/2	1/2	5/2	10/2	50/2
Fluoro* (MPFAC-MXA) µl [µg·ml ⁻¹]	5 [1]	5 [1]	5 [1]	5 [1]	5 [1]	5 [1]	5 [1]
PFAC30PAR µl [µg·ml ⁻¹]	5 [0,01]	10 [0,01]	5 [0,1]	10 [0,1]	5 [1]	10 [1]	50 [1]
PFAC II µl [µg·ml ⁻¹]	5 [0,01]	10 [0,01]	5 [0,1]	10 [0,1]	5 [1]	10 [1]	50 [1]
DDW µl	100	100	100	100	100	100	100
MeOH µl	90	80	90	80	90	80	50

Vzorky byly vyextrahovány ze vzorkovačů pomocí extrakčního činidla a uloženy do mrazáku podle metody Grabic a kol., (2015). Následně bylo odebráno 100 µl extraktu, přidáno 2 µl IS (1 µg·ml⁻¹) a 100 µl DDW. Extrakt byl před odebráním a po odebrání zvážen a z rozdílu byl stanoven aliquot z celého extraktu (POCISu). V Blanku byl vzorek nahrazen 100 µl methanolu. Do matricového vzorku bylo použito 50 µl vzorku z pest-POCISu, a přidáno 2 µl IS (1 µg·ml⁻¹), 25 µl PFAC30PAR (NS – 1 µg·ml⁻¹), 25 µl PFAC II (NS – 1 µg·ml⁻¹) a 100 µl DDW.

3.5 Analýza vzorků

Takto připravené vzorky vody byly následně analyzovány pomocí vysokorozlišující hmotnostní spektrometrie spojené s vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC-HESI-HRPS) na sestavě Q ExactiveTM Mass Spectrometer s HESI ionizací a Accela pumpou (obojí Thermo Fisher Scientific, USA) a HTS XT-CTC autosamplerem (CTC Analytics AG, Švýcarsko). Jako analytická kolona byla použita Hypersil Gold PFP (50 mm x 2,1 mm i.d., 3µm) a gradientová eluce s mobilními fázemi DDW + 10 mM AmAc a MeOH + 10 mM AmAc (obojí protřepané s aktivním uhlím).

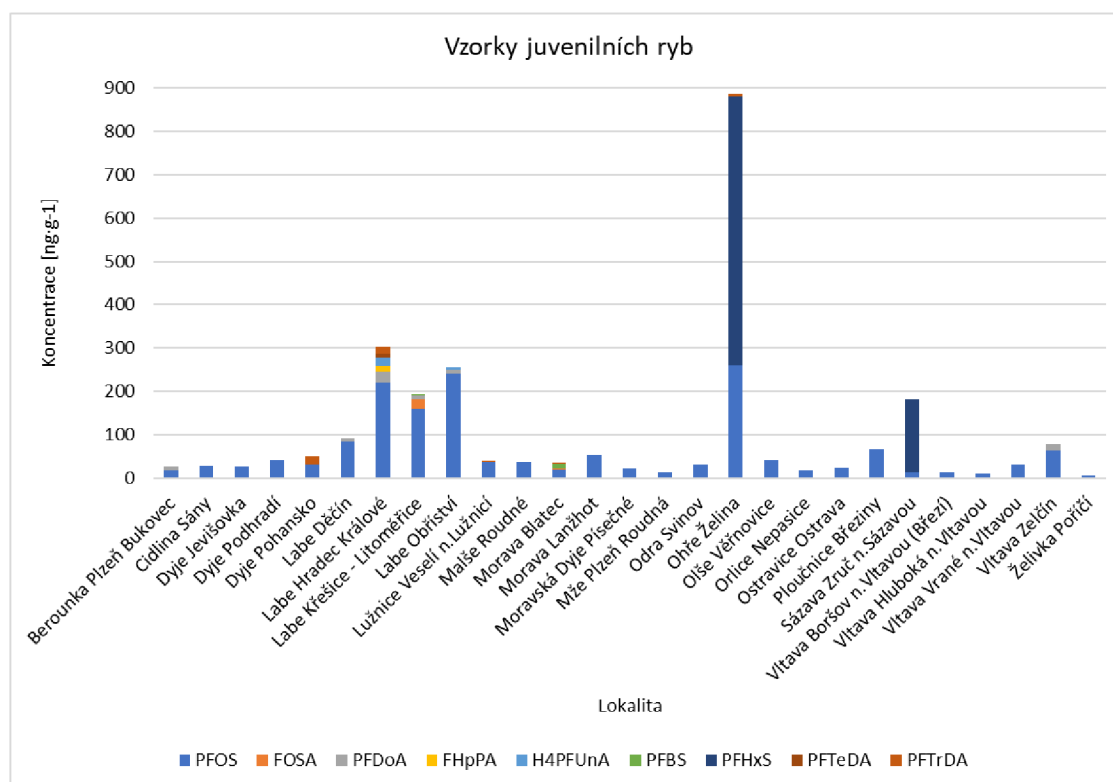
Koncentrace sledovaných látek byly vyhodnoceny pomocí TraceFinder 3.3 software (Thermo Fisher Scientific, USA) kombinovanou metodou vnitřního standardu a matricového efektu (Grabicova a kol., 2018).

4 Výsledky a diskuze

Celkem bylo na každé lokalitě odloveno okolo třech jedinců jelce tlouště. K analýze byly k dispozici vzorky svalů ryb (20 lokalit), bentosu (26) a juvenilních ryb (27), a pasivní vzorkovače (22). Pro většinu lokalit byly k dispozici vzorky všech matic.

4.1 Juvenilní vzorky

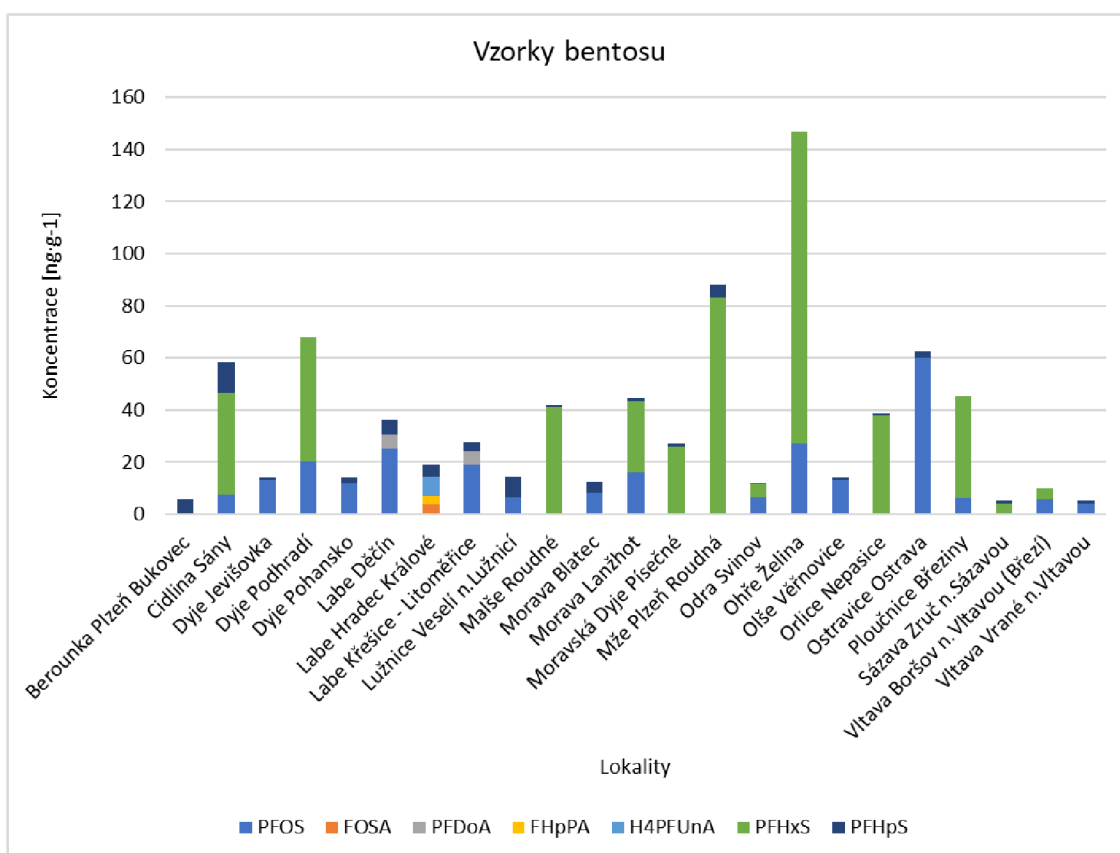
Ve vzorcích juvenilních ryb byla prokazatelně nejvyšší koncentrace perfluorovaných a polyfluorovaných látek naměřena na lokalitě Ohře – Želina, konkrétně $260 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PFOS, $620 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PFHxS a $7,7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PFTTrDA (Tab. P-1 (Příloha)). Zdrojem znečištění látkami PFAS by mohlo být město Karlovy Vary, které se rozprostírá přibližně 52,5 km proti proudu řeky Ohře od Želiny a nachází se zde rozvinutá dopravní infrastruktura (letiště) a strojírenský průmysl. Hodnoty uvedené v Grafu 1 poukazují na skutečnost, že nejvíce druhů PFAS bylo detekováno na lokalitě Labe – Hradec Králové, a to konkrétně $220 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PFOS, $24 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PFDoA, $14 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ FHpPA, $19 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ H4PFUnA, $11 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PFTeDA a $14 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PFTTrDA. Zvýšený výskyt a rozmanitost detekovaných PFAS by mohly být způsobeny rozvinutým strojírenským a stavebním průmyslem.



Graf 1: Obsah jednotlivých PFAS ve vzorcích juvenilních ryb

4.2 Vzorky bentosu

Ve vzorcích bentosu byl pozorován podobný trend jako u vzorků juvenilních ryb. Nejvyšší koncentrace všech PFAS byla detekována na lokalitě Ohře – Želina a nejvíce druhů PFAS na lokalitě Labe – Hradec Králové, jak lze pozorovat v Grafu 2. Konkrétně bylo na lokalitě Ohře – Želina naměřeno $27 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ PFOS a $120 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ PFHxS, zatímco na lokalitě Labe – Hradec Králové bylo detekováno $3,6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ FOSA, $3,3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ FHpPA, $7,3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ H4PFUnA a $4,6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ PFHpS (Tab. P-2 (Příloha)).

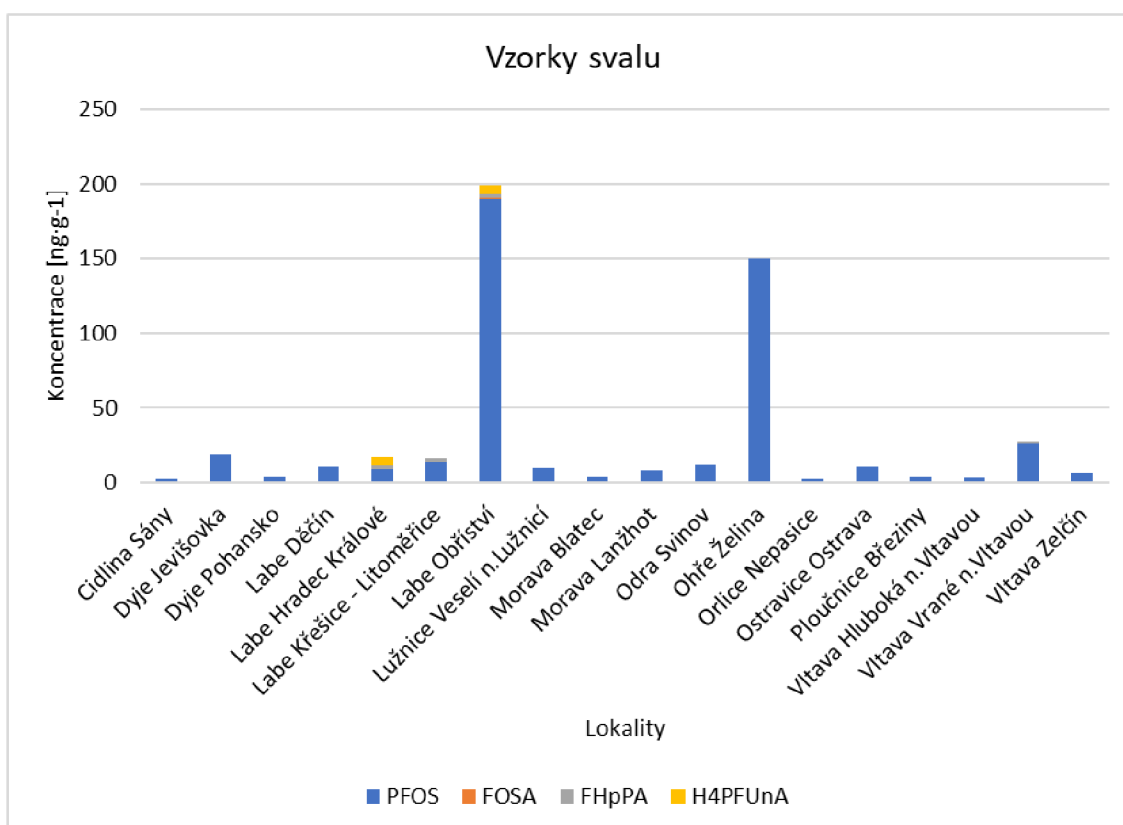


Graf 2: Obsah jednotlivých PFAS ve vzorcích bentosu

V roce 2020 na povodí řeky Hudson detekoval Brase a kol. (2022) ve vzorcích sladkovodních bentických bezobratlých 7 zástupců PFAS, konkrétně PFOA, PFNA, PFDA, PFUdA, PFOS, N-MeFOSAA a FOSA. Pouze PFOS a PFOA však byly detekovány na všech testovacích lokalitách.

4.3 Vzorky svalů

Analýza vzorků svalů ryb však přinesla poněkud odlišné výsledky. Jak ukazuje Tab. P-3 (Příloha), nejvyšší koncentrace a nejvíce PFAS bylo detekováno na lokalitě Labe – Obříství. Zde bylo naměřeno $190 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PFOS, $0,92 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ FOSA, $2,4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ FHpPA a $5,3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ H4PFUnA. Vzhledem ke Grafu 3, je patrné, že druhá nejvyšší koncentrace PFAS byla detekována na lokalitě Ohře – Želina, konkrétně $150 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PFOS.



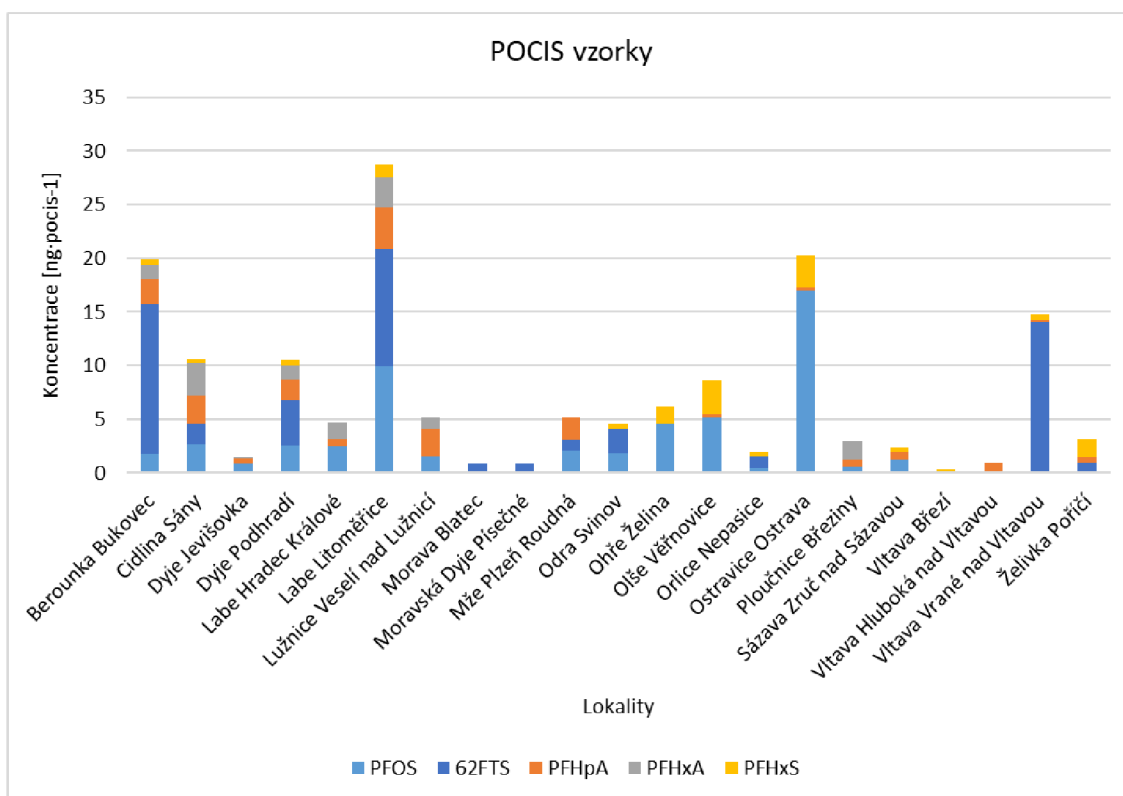
Graf 3: Obsah jednotlivých PFAS ve vzorcích svalů analyzovaných ryb

Hrádková a kol. (2012) ze tří analyzovaných PFAS (PFOA, FOSA, PFOS) našla pozitivní ve svalovině ryb převážně PFOS (13 pozitivních lokalit z 15) a jen ojediněle PFOA (1/15) a FOSA (5/15). Obdobně ve studii Cervený a kol. (2016 (A)), bylo stanovováno sedm PFAS ve vzorcích svaloviny jelce tlouště z šesti lokalit na pěti řekách České republiky. PFOS byl nalezen pozitivní ve všech vzorcích, stejně jako v mojí práci. Nejvyšší koncentrace PFOS byla nalezena v Labi (Ústí nad Labem), $38,3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (w. w.).

Wang a kol. (2022) detekoval ve vzorcích svalů ryb z řeky Yulong v Číně hodnotu 25-100 ng·g⁻¹ (w.w.) sumy PFAS (PFHpA, PFOA, PFBS, PFHxS, PFOS a C9-C14 PFCAs).

4.4 POCIS vzorky

V Tab. P-4 (Příloha) jsou uvedeny koncentrace PFAS získané pomocí pasivních vzorkovačů POCIS. Z Grafu 4 lze vyčíst, že nejvyšší koncentrace PFAS byla naměřena na lokalitě Labe – Litoměřice, kde bylo detekováno 11 ng·pocis⁻¹ 62FTS, 3,8 ng·pocis⁻¹ PFHpA, 2,8 ng·pocis⁻¹ PFHxA, 1,2 ng·pocis⁻¹ PFHxS a 9,9 ng·pocis⁻¹ PFOS.



Graf 4: Obsah jednotlivých PFAS ve vzorcích POCIS

Výsledky měření lze porovnat s výsledky ze studie Cervený a kol. (2016 (A)), kde byly měřeny vzorky POCIS na šesti lokalitách po České republice. Ve vzorcích POCIS bylo detekováno 7 cílových PFAS (PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFHxS, PFOA, PFNA, PFOS) na všech sledovaných lokalitách, s dvěma výjimkami týkající se PFHxS v lokalitách Topelec a Nespeky. Naměřené koncentrace této studie se od našich výsledků příliš neliší, až na látky PFNA a PFOA, které při našem měření nebyly detekovány na žádné z lokalit.

V roce 2018 provedly Cervený a kol. analýzu vzorků pest-POCIS na čtyřech lokalitách Živného potoka u Prachatic. Na lokalitách pod městem Prachatic, po proudu

řeky, bylo detekováno pět ze čtrnácti měřených PFAS (PFOS, PFDA, PFHpA, PFHxA a PFNA).

Pokud porovnáme výsledky a množství detekovaných PFAS v námi analyzovaných vzorcích POCIS a vzorcích bioty, zjistíme, že látka PFOS byla detekována téměř ve všech vzorcích. Tato skutečnost může být výsledkem toho, že PFOS je prekurzorem jiných PFAS a také jedním z degradačních produktů některých PFAS. PFOS je navíc velmi stabilní a kumulativní látka, a proto můžeme sledovat celkem vysoké koncentrace ve vzorcích juvenilních ryb či ve vzorcích svalů ryb (Cervený a kol., 2018).

Vzorky svalů odhalily pouze 4 detekované PFAS (PFOS, FOSA, FHpPA a H4PFUnA). Výsledky těchto měření mají význam především z hlediska konzumace rybího masa člověkem, a tudíž koncentrací přijímaných PFAS a jejich negativním efektem na lidské zdraví (Pickard a kol., 2022). Na rozdíl od ostatních vzorků bylo ve svalovině detekováno také FHpPA, a to na čtyřech z osmnácti lokalit.

Ve vzorcích juvenilních ryb bylo detekováno nejvíce látek PFAS (9/33), z čehož látky jako PFBS, PFTeDA a PFTTrDA byly detekovány pouze v těchto vzorcích. Juvenilní ryby jsou vhodnou skupinou pro monitoring vod, jelikož přijímají v prvních měsících pouze přirozenou potravu, tudíž koncentrace látek detekované v jejich vzorcích odráží koncentrace látek v jimi přijímané potravě. Navíc jsou juvenilní stádia ryb relativně málo pohyblivá a tím pádem jsou koncentrace kontaminantů lokální (Cervený a kol., 2016 (B)).

Ve vzorcích bentosu na rozdíl od ostatních vzorků byla detekována také látka PFHpS, a to na většině vzorkovacích lokalit (19/23). Přítomnost různých PFAS závisí na lokalitě a na druhovém zastoupení ve vzorcích bentosu.

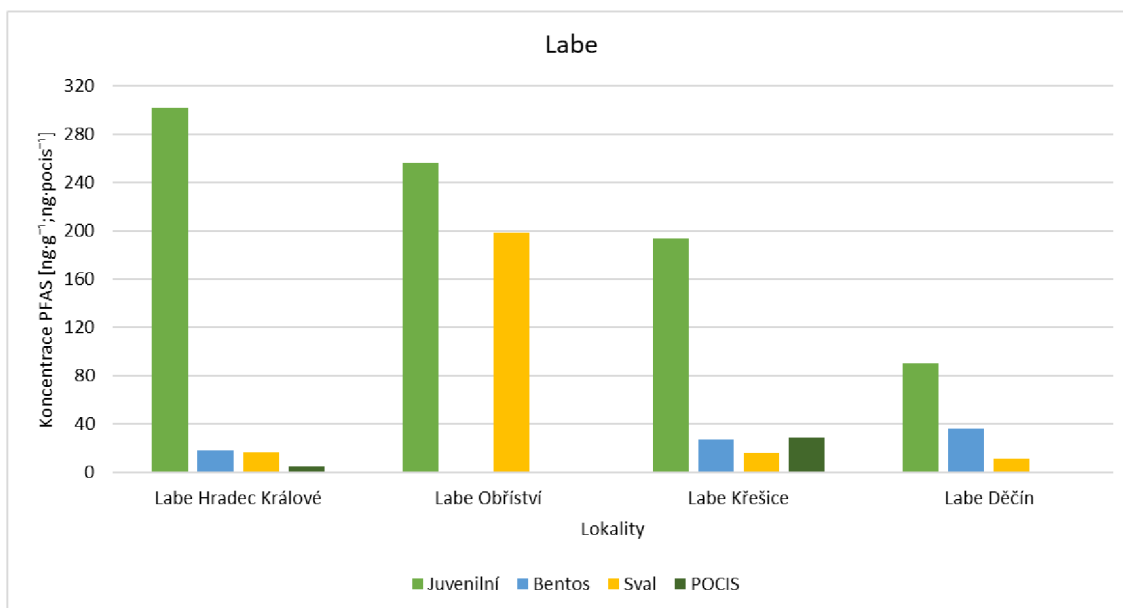
Každá z uvedených skupin vzorků je nedílnou součástí našeho monitoringu a nelze úplně nahradit jednu skupinu jinou. Rozdílné koncentrace a výskyt jednotlivých kontaminantů v každé z matic skládají celkový obrázek pro monitoring (Grabicová a kol., 2022)

4.5 Řeky Labe a Vltava

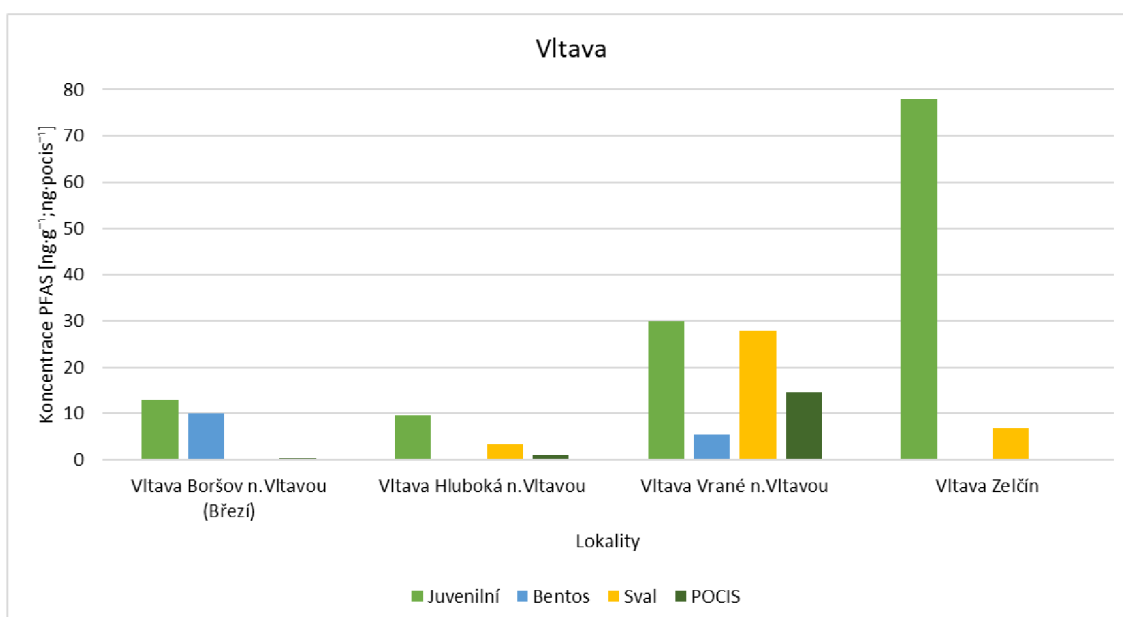
Na tocích Labe a Vltava se nacházelo více vzorkovaných míst, směrem od pramene dále po proudu, a mohly být použity pro porovnání změny koncentrací PFAS v toku. Na každé z řek byly zvoleny 4 vzorkovací lokality (profily ČHMÚ pro monitoring povrchových vod) a byl sledován vývoj koncentrací PFAS v odebraných vzorcích.

Z Grafu 5 lze vypozorovat klesající trend koncentrace sumy detekovaných PFAS v juvenilních vzorcích, zatímco ve vzorcích bentosu byl pozorován trend opačný. Zajímavé výsledky byly sledovány na lokalitě Labe – Obříství, která se nachází ještě před soutokem řek Labe a Vltavy. Celková koncentrace sumy detekovaných PFAS naměřená v juvenilních vzorcích dosahovala hodnoty $260 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ a ve vzorcích svalu $200 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Vyšší koncentrace detekovaných PFAS mohou být následkem používání hasicích pěn na Mezinárodním letišti Pardubice, které se nachází na toku mezi lokalitami Hradcem Králové a Obříství. Okolí Hradce Králové je navíc významná průmyslová lokalita, a proto mohou být koncentrace PFAS vyšší než dále po toku řeky Labe. Za lokalitou Obříství dochází k soutoku Labe s řekou Vltavou, která pravděpodobně významně ředí tyto látky dále po proudu řeky. Naopak soutok těchto dvou řek by mohl způsobit zvýšení koncentrace PFAS v bentosu, jelikož dochází ke zvýšenému přínosu těchto organismů do toku řeky Labe.

Naopak u Vltavy (Graf 6) lze pozorovat rostoucí koncentrace sumy detekovaných PFAS u juvenilních vzorků směrem po proudu řeky. V lokalitě Vrané nad Vltavou byly naměřeny vyšší koncentrace ve vzorcích svalu než v Zelčíně. Lze předpokládat, že je to způsobeno kumulací a přetrváváním těchto látek ve vodní nádrži Vrané. Ryby pod nádrží jsou pak vystaveny nepřetržitě vyšším koncentracím PFAS než v řece dále po proudu. Podobný trend byl pozorován pod vodní nádrží Brno na řece Svatce nad Brnem, kde Kovarova a kol. (2012) detekovali skoro dvakrát vyšší koncentraci PFAS než v řece Svatce dále po proudu řeky.



Graf 5: Suma koncentrací PFAS v Labi směrem po proudu



Graf 6: Suma koncentrací PFAS ve Vltavě směrem po proudu

Ve studii Göckener a kol. (2021) byly měřeny látky PFAS na toku Labe na území Spolkové republiky Německa. Suma PFAS (PFPA, PFHxA, PFHpA, PFOA a PFNA), detekovaná ve vzorcích svalů cejna velkého (*Abramis brama*), dosahovala nejvyšší hodnoty v lokalitě Labe – Prossen u hranic s Českou republikou. Tyto výsledky byly zdůvodněny možnou kontaminací vody ze zdrojů v ČR, konkrétně pak poukazují na značné emise prekurzorů PFAS z čistírny odpadních vod a průmyslového odvětví

(chemický průmysl v Ústí nad Labem, papírenský průmysl ve Štětí), které se nacházejí v blízkosti hranic obou států.

Na základě studie Semerád a kol. (2022) lze konstatovat, že koncentrace látek PFAS roste směrem po proudu řeky Vltavy, stejně jako v této práci. V horním toku Vltavy byla detekována následující koncentrace sumy PFAS. Ve vzorcích svalů jelce tlouště byla průměrná koncentrace naměřena $16,8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, ve vzorcích svalů plotice obecné (*Rutilus rutilus*) $19,2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ a ve vzorcích svalů ostroretky stěhovavé (*Chondrostoma nasus*) $8,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Naopak v dolních úsecích toku řeky Vltavy a v Labi byly koncentrace sumy PFAS vyšší. Ve vzorcích svalů jelce tlouště byla naměřena průměrná koncentrace $54 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, ve vzorcích plotice obecné $67,8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ a ve vzorcích ostroretky stěhovavé $61,1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$.

5 Závěr

V důsledku zvyšujícího se povědomí o perfluorovaných a polyfluorovaných látkách, jejich negativním vlivům a výraznému legislativnímu omezení těchto látek v posledních letech, přibývá monitoringu látek PFAS ve vodním životním prostředí. Cílem této práce bylo rozšíření řady detekovatelných PFAS a monitoring výskytu těchto látek na vybraných lokalitách, profilech ČHMÚ pro monitoring povrchových vod.

Za účelem sledování koncentrace látek PFAS na 27 lokalitách byly použity vzorky juvenilních ryb, vzorky svalů ryb, vzorky bentosu a vzorky pasivních vzorkovačů POCIS. Z celkem 33 analyzovaných PFAS bylo detekováno ve vzorcích pouze 13 zástupců PFAS, konkrétně PFOS, FOSA, PFD_oA, FH_pPA, H4PFUnA, PFBS, PFH_xS, PFTeDA, PFTrDA, PFHpS, 6:2FTS, PFH_xA a PFHpA. Různé hodnoty koncentrace PFAS ukazují na odlišnou kontaminaci lokalit v závislosti na faktorech jako je podíl průmyslu, typ vzorku nebo průtoky vody.

Z důvodu zvyšujícího se zájmu o tyto antropogenní látky lze v budoucnu očekávat další legislativní omezení těchto látek. Nutné bude především rozšířit řadu detekovatelných látek PFAS a zhodnotit jejich toxikologickou relevanci.

6 Seznam použitých zdrojů

- 3M Česko, 3M Science. Applied to Life. TM. Sprejové přípravky [online]. 3MTM [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: https://www.3mcesko.cz/3M/cs_CZ/novec-ctl/applications/aerosol-formulations/
- 3M United States, 3M Science. Applied to Life. TM. 3MTM NovecTM 1230 Fire Protection Fluid [online]. 3MTM [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: https://www.3m.com/3M/en_US/p/d/b00021959/
- Alsmeyer, Y.W., Childs, W.V., Flynn, R.M., Moore, G.G.I., Smeltzer, J.C., 1994. Electrochemical Fluorination and Its Applications. In: Banks, R.E., Smart, B.E., Tatlow, J.C. (eds) Organofluorine Chemistry. Topics in Applied Chemistry. Springer, Boston, MA., s. 121
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 23(7), 1640-1648.
- Boulanger, B., Vargo, J.D., Schnoor, J.L., Hornbuckle, K.C., 2005. Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product. *Environmental science & technology*, 39(15), 5524-5530.
- Brase, R.A., Schwab, H.E., Li, L., Spink, D.C., 2022. Elevated levels of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in freshwater benthic macroinvertebrates from the Hudson River Watershed. *Chemosphere*, 291, 132830.
- BRS Conventions. Big Year for chemicals & waste continues as UN experts take steps to recommend eliminating UV-328 (a toxic plastic additive), 2021 [online]. BRS Conventions [cit. 2023-03-07]. Dostupné z: <http://www.brsmeas.org/Implementation/MediaResources/PressReleases/POPRC16PressRelease/tabid/8745/language/en-US/Default.aspx>
- Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated environmental assessment and management*, 7(4), 513-541.
- Buser, A., Morf, L., 2009. Substance flow analysis for Switzerland: perfluorinated surfactants perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). *Environmental studies*, (0922), 144.

- Cervený, D., Grabic, R., Fedorova, G., Grabicova, K., Turek, J., Zlabek, V., Randak, T., 2018. Fate of perfluoroalkyl substances within a small stream food web affected by sewage effluent. *Water research*, 134, 226-233.
- Cervený, D. (A), Grabic, R., Fedorova, G., Grabicova, K., Turek, J., Kodes, V., Golovko, O., Zlabek, V., Randak, T., 2016. Perfluoroalkyl substances in aquatic environment- comparison of fish and passive sampling approaches. *Environmental research*, 144, 92-98.
- Cervený, D. (B), Turek, J., Grabic, R., Golovko, O., Koba, O., Fedorova, G., Grabicova, K., Zlabek, V., Randak, T., 2016. Young-of-the-year fish as a prospective bioindicator for aquatic environmental contamination monitoring. *Water research*, 103, 334-342.
- Conder, J.M., Hoke, R.A., Wolf, W.D., Russell, M.H., Buck, R.C., 2008. Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds. *Environmental science & technology*, 42(4), 995-1003.
- Czajka, A., Hazell, G., Eastoe, J., 2015. Surfactants at the design limit. *Langmuir*, 31(30), 8205-8217.
- de Voogt, P., Sáez, M., 2006. Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(4), 326-342.
- DeWitt, J.C., Peden-Adams, M.M., Keller, J.M., Germolec, D.R., 2012. Immunotoxicity of perfluorinated compounds: recent developments. *Toxicologic pathology*, 40(2), 300-311.
- Ding, N., Harlow, S.D., Randolph Jr, J.F., Loch-Carusó, R., Park, S.K., 2020. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and their effects on the ovary. *Human Reproduction Update*, 26(5), 724-752.
- DuPont. DuPont Announces New and Sustained Commitments Related to PFAS Chemicals, 2019 [online]. DuPont™ [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: <https://www.dupont.com/news/dupont-announces-new-and-sustained-commitments-related-to-pfas-chemicals.html>
- Ellric, Edvard. Jelec tloušť (Squalius cephalus) [foto]. Freshwater fish isolated on white background closeup. Simply chub, European or common chub is a fish in the carp family Cyprinidae, type species: Squalius cephalus. In: Stock | Adobe Stock [online]. [cit. 2023-04-19]. Dostupné z: <https://stock.adobe.com/cz/images/freshwater-fish-isolated-on-white-background-closeup-simply-chub-european-or-common-chub-is-a-fish-in-the-carp-family-cyprinidae-type-species-squalius-cephalus/308124199>
- EMBL-EBI. CHEBI:90633 - perfluorododecanoic acid, 2015 [online]. EMBL [cit. 2023-03-02]. Dostupné z: <https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:90633>

- EPA. 2010/2015 PFOA Stewardship Program, 2022 [online]. United States Environmental Protection Agency [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/fact-sheet-20102015-pfoa-stewardship-program>
- EPA. Proposed PFAS National Primary Drinking Water Regulation, 2023 [online]. United States Environmental Protection Agency [cit. 2023-03-28]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/sdwa/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas>
- European Chemicals Agency. ECHA publishes PFAS restriction proposal, 2023 [online]. ECHA [cit. 2023-3-6]. Dostupné z: https://echa.europa.eu/cs/-/echa-publishes-pfas-restriction-proposal?_cldee=0qois_VbOmpngUMeg9gK39bk6_DiZOdjFqjG_q6IzAPkSSNkFMqnLDoYCKwcApDe&recipientid=lead-cb3002cfc0e0e71180fa005056952b31-aab3539148904c8884026e3628e50648&esid=391ecb90-84a7-ed11-8145-005056b9310e
- European Chemicals Agency. Perfluoroalkylové chemické látky (PFAS) [online]. ECHA [cit. 2023-01-05]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>
- Federal Register. PFAS National Primary Drinking Water Regulation Rulemaking. [online]. The Daily Journal of the United States Government [cit. 2023-04-15]. Dostupné z: <https://www.federalregister.gov/documents/2023/03/29/2023-05471/pfas-national-primary-drinking-water-regulation-rulemaking#addresses>
- Fedorova, G., Golovko, O., Randak, T., Grabic, R., 2013. Passive sampling of perfluorinated acids and sulfonates using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 1344-1351.
- Flaws, J., Damdimopoulou, P., Patisaul, H.B., Gore, A., Raetzman, L., Vandenberg, L.N., 2020. *Plastics, EDCs and health*. Washington DC: Endocrine Society.
- Fromme, H., Tittlemier, S.A., Völkel, W., Wilhelm, M., Twardella, D., 2009. Perfluorinated compounds—exposure assessment for the general population in Western countries. *International journal of hygiene and environmental health*, 212(3), 239-270.
- Gagliano, E., Sgroi, M., Falciglia, P.P., Vagliasindi, F.G., Roccaro, P., 2020. Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration. *Water research*, 171, 115381.

- Göckener, B., Fliedner, A., Rüdell, H., Fettig, I., Koschorreck, J., 2021. Exploring unknown per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment—the total oxidizable precursor assay as helpful tool in research and regulation. *Science of the Total Environment*, 782, 146825.
- Grabic, R., Grabicová, K., Fedorova, G., Golovko, O., Randák, T., 2015. Metodika sledování kontaminace povrchových vod organickými cizorodými látkami pomocí pasivních vzorkovačů. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod.
- Grabic, R., Vrana, B., Fedorova, G., Švecová, H., Urik, J., Červený, D., Golovko, O., Grabicová, K., Šandová, J., Turek, J., Randák, T., 2018. Využití pasivních vzorkovačů POCIS pro monitoring farmak a pesticidů v povrchových vodách. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod.
- Grabicová, K., Staňová, A.V., Švecová, H., Nováková, P., Kodeš, V., Leontovyčová, D., Brooks, B.W., Grabic, R., 2022. Invertebrates differentially bioaccumulate pharmaceuticals: Implications for routine biomonitoring. *Environmental Pollution*, 309, 119715.
- Grabicova, K., Staňová, A.V., Ucu, O.K., Borik, A., Randak, T., Grabic, R., 2018. Development of a robust extraction procedure for the HPLC-ESI-HRPS determination of multi-residual pharmaceuticals in biota samples. *Analytica chimica acta*, 1022, 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.04.011>
- Hale, S.E., Canivet, B., Rundberget, T., Langberg, H.A., Allan, I. J., 2021. Using passive samplers to track Per and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) emissions from the paper industry: laboratory calibration and field verification. *Frontiers in Environmental Science*, 9, 621.
- Hrádková, P., Poustka, J., Hloušková, V., Pulkrabová, J., Tomaniová, M., Hajšlová, J., 2010. Perfluorinated compounds: occurrence of emerging food contaminants in canned fish and seafood products. *Czech journal of food sciences*, 28(4), 333-342.
- Hrádková, P., Pulkrabová, J., Kalachová, K., Hloušková, V., Tomaniová, M., Poustka, J., Hajšlová, J., 2012. Occurrence of halogenated contaminants in fish from selected river localities and ponds in the Czech Republic. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 62, 85-96.

- International Institute for Sustainable Development. Face-to-Face Meetings of the Conferences of the Parties to the BRS COPs, 2022 [online]. IISD Earth Negotiations Bulletin [cit. 2023-03-03]. Dostupné z: <https://enb.iisd.org/basel-rotterdam-stockholm-conventions-brs-cops-2022-daily-report-9jun2022>
- Jandová V., Křivánková H., Hašková J., Hájková K., Kamberská Z., Ruprich J., Šrám R., 2006. Statistical environmental yearbook of the Czech Republic. MŽP ČR, Prague
- Jones, P.D., Hu, W., De Coen, W., Newsted, J.L., Giesy, J.P., 2003. Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 22(11), 2639-2649.
- KEMI, S., 2015. Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives. Swedish Chemicals Agency Stockholm, Sweden.
- Kempisty, D.M., Racz, L., 2021. Forever chemicals: environmental, economic, and social equity concerns with pfas in the environment. CRC Press, s. xi
- Kovarova, J., Marsalek, P., Blahova, J., Jurcikova, J., Kasikova, B., Svobodova, Z., 2012. Occurrence of perfluoroalkyl substances in fish and water from the Svitava and Svatka Rivers, Czech Republic. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 88, 456-460.
- Le, S.T., Kibbey, T.C.G., Weber, K.P., Glamore, W.C., O'Carroll, D.M., 2021. A group-contribution model for predicting the physicochemical behavior of PFAS components for understanding environmental fate. *Science of The Total Environment*, 764, 142882.
- Martínez-Moral, M.P., Tena, M.T., 2012. Determination of perfluorocompounds in popcorn packaging by pressurised liquid extraction and ultra-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Talanta*, 101, 104-109.
- Moody, C.A., Field, J.A., 1999. Determination of Perfluorocarboxylates in Groundwater Impacted by Fire-Fighting Activity. *Environmental Science and Technology*, 33(16), pp. 2800-2806.
- Morin, N., Miège, C., Coquery, M., Randon, J., 2012. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 36, 144-175.
- Nania, V., Pellegrini, G.E., Fabrizi, L., Sesta, G., De Sanctis, P., Lucchetti, D., Di Pasquale, M., Coni, E., 2009. Monitoring of perfluorinated compounds in edible fish from the Mediterranean Sea. *Food Chemistry*, 115(3), 951-957.

- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/1021 ze dne 20. června 2019 o perzistentních organických znečišťujících látkách, ve znění platném od 13.12.2022.
- Nařízení Komise v přenesené pravomoci (EU) 2020/784 ze dne 8. dubna 2020, kterým se mění příloha I nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/1021, pokud jde o zařazení perfluoroktanové kyseliny (PFOA), jejích solí a sloučenin příbuzných PFOA, ve znění platném od 5.7.2020.
- National Center for Biotechnology Information A. Perfluorododecanoic acid [online]. PubChem [cit. 2023-01-05]. Dostupné z:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Perfluorododecanoic-acid>.
- National Center for Biotechnology Information B. Perfluoroheptanoic acid [online]. PubChem [cit. 2023-01-05]. Dostupné z:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Perfluoroheptanoic-acid>.
- National Center for Biotechnology Information C. Perfluorohexanoic acid [online]. PubChem [cit. 2023-01-05]. Dostupné z:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Perfluorohexanoic-acid>.
- Nations Unies environment programme. Governments unite to step-up reduction on global DDT reliance and add nine new chemicals under international treaty, 2009 [online]. Stockholm Convention [cit. 2023-01-05]. Dostupné z:
<http://chm.pops.int/Convention/Pressrelease/COP4Geneva8May2009/tabid/542/language/en-US/Default.aspx>
- OECD/UNEP Global PFC Group. Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs), 2013 [online]. Environment, Health and Safety, Environment Directorate, OECD. IOMC: Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: https://www.oecd.org/env/ehs/risk-management/PFC_FINAL-Web.pdf
- Official Document System of the United Nations. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its fifteenth meeting Addendum Risk management evaluation on perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), its salts and PFHxS-related compounds, 2019 [online]. United Nations [cit. 2023-02-27]. Dostupné z:
<https://documents-dds-ny.un.org/doc/UNDOC/GEN/K19/045/83/PDF/K1904583.pdf?OpenElement>

- Olsen, G.W., Church, T.R., Larson, E.B., Van Belle, G., Lundberg, J.K., Hansen, K.J., Burris, J.M., Mandel, J.H., Zobel, L.R., 2004. Serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in an elderly population from Seattle, Washington. *Chemosphere*, 54(11), 1599-1611.
- Pickard, H.M., Ruyle, B.J., Thackray, C.P., Chovancova, A., Dassuncao, C., Becanova, J., Vojta, S., Lohmann, R., Sunderland, E.M., 2022. PFAS and Precursor Bioaccumulation in Freshwater Recreational Fish: Implications for Fish Advisories. *Environmental Science & Technology*, 56(22), 15573-15583.
- Salager, J.L., 2002. Surfactants types and uses. FIRP booklet, 300, s. 44
- Semerád, J., Horká, P., Filipová, A., Kukla, J., Holubová, K., Musilová Z., Jandová, K., Frouz, J., Cajthaml, T., 2022. The driving factors of per-and polyfluorinated alkyl substance (PFAS) accumulation in selected fish species: The influence of position in river continuum, fish feed composition, and pollutant properties. *Science of The Total Environment*, 816, 151662.
- Sinclair, E., Mayack, D.T., Roblee, K., Yamashita, N., Kannan, K., 2006. Occurrence of perfluoroalkyl surfactants in water, fish, and birds from New York State. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 50, 398-410.
- Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/2184 ze dne 16. prosince 2020 o jakosti vody určené k lidské spotřebě, ve znění platném od 12.1.2021.
- Solvay. Moving away from Fluorosurfactants [online]. Solvay [cit. 28.02.2023]. Dostupné z: <https://www.solvay.com/en/innovation/science-solutions/pfas>
- Starling, A.P., 2013. Perfluoroalkyl Substances in Pregnancy and the Risk of Preeclampsia. University of North Carolina at Chapel Hill
- Stockholm Convention. PFAS Overview. [online]. Stockholm Convention [cit. 2023-03-15] Dostupné z: <http://chm.pops.int/Implementation/IndustrialPOPs/PFAS/Overview/tabid/5221/Default.aspx>
- The Chemours Company. Chemours. C3 Dimer Acid and PFAS [online]. Chemours™ [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: <https://www.chemours.com/en/about-chemours/global-reach/fayetteville-works/fayetteville-works-toxicology>
- Trier, X., Granby, K., Christensen, J.H., 2011. Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging. *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 1108-1120.

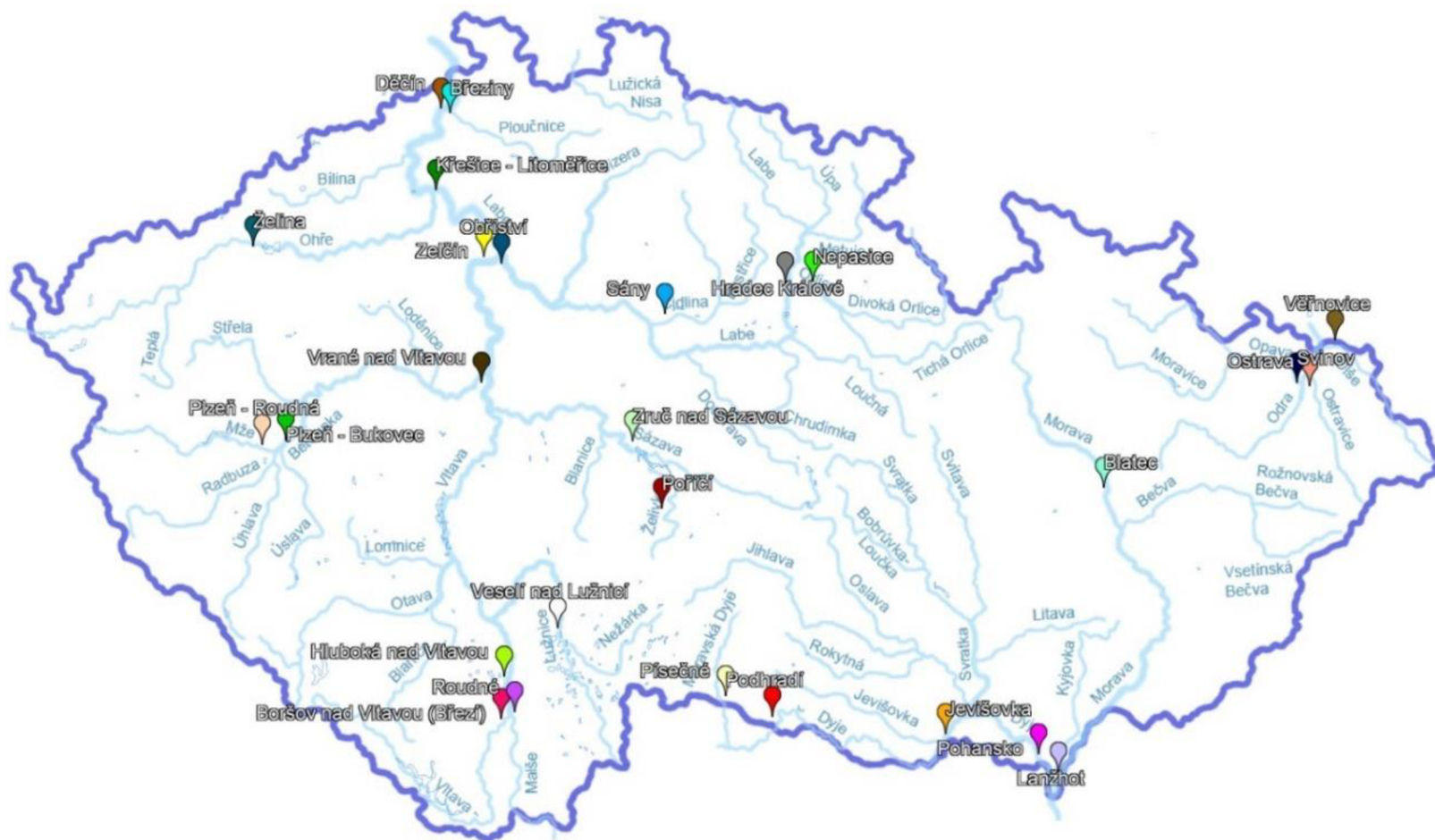
- Wang, S., Cai, Y., Ma, L., Lin, X., Li, Q., Li, Y., Wang, X., 2022. Perfluoroalkyl substances in water, sediment, and fish from a subtropical river of China: Environmental behaviors and potential risk. *Chemosphere*, 288, 132513.
- Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Buck, R.C., Hungerbühler, K., 2014. Global emission inventories for C₄–C₁₄ perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources. *Environment international*, 70, 62-75.
- Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2013. Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSA) and their potential precursors. *Environment international*, 60, 242-248.

7 Seznam zkratek

6:2 FTS	- 1H,1H,2H,2H-perfluoroktansulfonová kyselina
ACN	- Acetonitril
ČHMÚ	- Český hydrometeorologický ústav
ČR	- Česká republika
d. w.	- Hmotnost v suchém stavu (dry weight)
DDW	- Ultračistá voda
EFSA	- Evropský úřad pro bezpečnost potravin
ECHA	- Evropská agentura pro chemické látky
EPA	- Agentura pro ochranu životního prostředí
EU	- Evropská Unie
FA	- Kyselina mravenčí
FHpPA	- Kyselina 3-perfluoroheptylpropanová
FOSA	- Perfluoroktansulfonamid
FOSAA	- Kyselina perfluoroktansulfonamidoctová
FOSE	- Perfluoroktansulfonamido etanol
FTOH	- Fluorotelomerní alkohol
H4PFUnA	- 2H,2H,3H,3H-kyselina perfluorundekanová
HFPO-DA	- Kyselina dimerová hexafluoropropylenoxidu
IS	- Vnitřní standard (internal standard)
ISP	- Isopropanol
LC-PFCAs	- Perfluorkarboxylové kyseliny s dlouhým řetězcem
NPDWR	- Národní předpisy pro pitnou vodu
NS	- Analytický standard (native standard)
pest-POCIS	- Pesticidní POCIS
PFAS	- Perfluorované a polyfluorované látky
PFBS	- Perfluorobutansulfonát
PFCAs	- Perfluorkarboxylové kyseliny
PFDoA	- Kyselina perfluorododekanová
PFDoDA	- Kyselina perfluorododekanová

PFDS	- Perfluorodekansulfonát
PFHpA	- Kyselina perfluoroheptanová
PFHpS	- Kyselina perfluoroheptansulfonová
PFHxA	- Kyselina perfluorohexanová
PFHxS	- Kyselina perfluorohexansulfonová
PFNA	- Kyselina perfluorononanová
PFOA	- Kyselina perfluoroktanová
PFOS	- Perfluoroktansulfonan
PFSA	- Perfluorosulfonové kyseliny
PFTTrDA	- Kyselina perfluorotridekanová
PFUnDA	- Kyselina perfluoroundekanová
POCIS	- Integrační vzorkovač polárních organických chemikálií (látek)
SVHC	- Látky vzbuzující mimořádné obavy
w. w.	- Hmotnost v mokřém stavu (wet weight)

8 Přílohy



Obr. P-1: Mapa České republiky s vyznačenými lokalitami odběru vzorků

Tab. P-1: Koncentrace detekovaných PFAS ve vzorcích juvenilních ryb

JUVENILNÍ	VZOREK	KOONCENTRACE [ng·g ⁻¹]								
		PFOS	FOSA	PFDoA	FHpPA	H4PFUnA	PFBS	PFHxS	PFTeDA	PFTrDA
Berounka Plzeň Bukovec	11746	18		7,5						
Cidlina Sány	11762	28								
Dyje Jevišovka	11750	25								
Dyje Podhradí	11758	41								
Dyje Pohansko	11759	31								20
Labe Děčín	11747	83		7,2						
Labe Hradec Králové	11749	220		24	14	19			11	14
Labe Křešice - Litoměřice	11752	160	21	9,4			3,6			
Labe Obráství	11754	240		8		8,1				
Lužnice Veselí n.Lužnicí	11765	36								3,4
Malše Roudné	11761	38								
Morava Blatec	11743	20	1,2				12			2,5
Morava Lanžhot	11751	53								
Moravská Dyje Písečné	11756	21								
Mže Plzeň Roudná	11757	13								
Odra Svinov	11763	31								
Ohře Želina	11769	260						620		7,7
Olše Věžnovice	11764	42								
Orlice Nepasice	11753	16								
Ostravice Ostrava	11755	24								
Ploučnice Březiny	11745	65								
Sázava Zruč n.Sázavou	11768	12						170		
Vltava Boršov n.Vltavou (Březí)	11744	13								
Vltava Hluboká n.Vltavou	11748	9,7								
Vltava Vrané n.Vltavou	11766	30								
Vltava Zelčín	11767	64		14						
Želivka Poříčí	11760	6,3								

Tab. P-2: Koncentrace detekovaných PFAS ve vzorcích bentosu

BENTOS	VZOREK	KOCENTRACE [ng·g ⁻¹]						
		PFOS	FOSA	PFDoA	FHpPA	H4PFUnA	PFHxS	PFHpS
Berounka Plzeň Bukovec	9465							5,6
Cidlina Sáňy	9476	7,4					39	12
Dyje Jevišovka	9467	13						0,79
Dyje Podhradí	9473	20					48	
Dyje Pohansko	11267	12						2,1
Labe Děčín	9466	25		5,5				5,7
Labe Hradec Králové	11263		3,6		3,3	7,3		4,6
Labe Křešice - Litoměřice	9468	19		5,2				3,4
Lužnice Veselí n.Lužnicí	9479	6,6						8
Malše Roudné	9475						41	0,88
Morava Blatec	9462	8,3						4,2
Morava Lanžhot	11265	16					27	1,6
Moravská Dyje Písečné	9471						26	1,1
Mže Plzeň Roudná	9472						83	4,9
Odra Svinov	9477	6,4					5	0,62
Ohře Želina	9481	27					120	
Olše Věřnovice	9478	13						0,86
Orlice Nepasice	9469						38	0,59
Ostravice Ostrava	9470	60						2,6
Ploučnice Březiny	9464	6,3					39	
Sázava Zruč n.Sázavou	9480						4,3	0,98
Vltava Boršov n.Vltavou (Březí)	9463	5,6					4,4	
Vltava Vrané n.Vltavou	11268	4,3						1,1

Tab. P-3: Koncentrace detekovaných PFAS ve vzorcích svalů ryb

SVAL	VZOREK	KOCENTRACE [ng·g ⁻¹]			
		PFOS	FOSA	FHpPA	H4PFUnA
Cidlina Sány	8236	2,5			
Dyje Jevišovka	8248	19			
Dyje Pohansko	8250	4,1			
Labe Děčín	8251	11			
Labe Hradec Králové	8234	9,2		1,9	6
Labe Křešice - Litoměřice	8237	14		1,9	
Labe Obříství	8252	190	0,92	2,4	5,3
Lužnice Veselí n.Lužnicí	8241	10			
Morava Blatec	8246	4,2			
Morava Lanžhot	8249	8,3			
Odra Svinov	8247	12			
Ohře Želina	8239	150			
Orlice Nepasice	8235	2,6			
Ostravice Ostrava	8243	11			
Ploučnice Březiny	8238	3,9			
Vltava Hluboká n.Vltavou	8240	3,3			
Vltava Vrané n.Vltavou	8244	26		1,8	
Vltava Zelčín	8253	6,9			

Tab. P-4: Koncentrace detekovaných PFAS ve vzorcích POCIS

POCIS	VZOREK	KONCENTRACE [ng·pocis ⁻¹]				
		62FTS	PFHpA	PFHxA	PFHxS	PFOS
Berounka Bukovec	CHMI_1084	14	2,3	1,3	0,47	1,8
Cidlina Sány	CHMI_4002	1,9	2,6	3	0,44	2,7
Dyje Jevišovka	CHMI_4016		0,5	0,15		0,82
Dyje Podhradí	CHMI_1205	4,2	1,9	1,3	0,48	2,6
Labe Hradec Králové	CHMI_1006		0,71	1,5		2,5
Labe Litoměřice	CHMI_1016	11	3,8	2,8	1,2	9,9
Lužnice Veselí nad Lužnicí	CHMI_1049		2,5	1,1		1,6
Morava Blatec	CHMI_1134	0,89				
Moravská Dyje Písečné	CHMI_3742	0,85				
Mže Plzeň Roudná	CHMI_1072	0,94	2,1			2,1
Odra Svinov	CHMI_1161	2,2			0,52	1,9
Ohře Želina	CHMI_3454				1,6	4,6
Olše Věřnovice	CHMI_1158		0,28		3,1	5,2
Orlice Nepasice	CHMI_1026	1,1			0,39	0,45
Ostravice Ostrava	CHMI_1152		0,26		3	17
Ploučnice Březiny	CHMI_1126		0,65	1,7		0,6
Sázava Zruč nad Sázavou	CHMI_1062		0,62		0,43	1,3
Vltava Břeží	CHMI_1041				0,36	
Vltava Hluboká nad Vltavou	CHMI_1042		1			
Vltava Vrané nad Vltavou	CHMI_1044	14	0,28		0,45	
Želivka Poříčí	CHMI_4200	1	0,49		1,7	

9 Abstrakt

Perfluorované látky ve vodním životním prostředí

Perfluorované a polyfluorované látky (PFAS) jsou syntetické sloučeniny, které díky svým specifickým vlastnostem našly širokou škálu využití. PFAS jsou většinou vysoce stabilní látky, které nepodléhají biochemickému, chemickému, termickému ani fotochemickému rozkladu. Jsou to ve většině případů látky perzistentní a bioakumulativní.

Tato práce se zabývá detekcí výskytu 33 zástupců PFAS v bentosu, juvenilních rybách, vzorcích svalů adultních ryb a ve vodě, za pomoci pasivních vzorkovačů POCIS. Pro vzorkování bylo vybráno 27 lokalit, profilů ČHMÚ používaných pro monitoring povrchových vod, rozmístěných na některých z významných řek České republiky

Odebrané vzorky byly analyzovány pomocí vysokorozlišující hmotnostní spektrometrie spojené s vysokouúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC-HESI-HRPS) a koncentrace sledovaných látek byly vyhodnoceny pomocí TraceFinder 3.3 software (Thermo Fisher Scientific, USA).

Výsledkem měření byla detekce 13 PFAS z celkových 33 analyzovaných zástupců, konkrétně PFOS, FOSA, PFDoA, FHpPA, H4PFUnA, PFBS, PFHxS, PFTeDA, PFTrDA, PFHpS, 6:2FTS, PFHxS a PFHpA. Na lokalitě Ohře – Želina byla naměřena nejvyšší koncentrace ve vzorcích juvenilních ryb, kde celková koncentrace sumy PFAS dosahovala až $887,7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, konkrétně pak $620 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PFHxS, $260 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PFOS a $7,7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PFTrDA, a ve vzorcích bentosu, s koncentrací sumy PFAS $147 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, konkrétně $120 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PFHxS a $27 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ PFOS. Nejvyšší koncentrace ve vzorcích svalů byla naměřena na lokalitě Labe – Obříství, $200 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ sumy PFAS, a v POCIS vzorcích byla naměřena nejvyšší koncentrace sumy PFAS na lokalitě Labe – Litoměřice, o koncentraci $29 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$.

Výsledky analýz prokázaly nutnost kombinace více typů vzorků pro získání nejširšího spektra zachycených látek.

Klíčová slova: bentos, Česká republika, jelec tloušť, juvenilní ryby, perfluorované a polyfluorované sloučeniny, PFAS, POCIS, sval

10 Abstract

Perfluorinated substances in the aquatic environment

Perfluorinated and polyfluorinated substances (PFAS) are synthetic compounds with a wide range of applications due to their specific properties. PFAS are highly stable substances not subject to biochemical, chemical, thermal, or photochemical degradation. They are in most cases persistent and bioaccumulative.

This work deals with detecting the occurrence of 33 PFAS representatives in benthos, juvenile fish, muscle samples of adult fish, and water using POCIS passive samplers. The 27 sites selected for sampling were profiles operated by the CHMI for surface water monitoring, located on some of the major rivers of the Czech Republic

The obtained samples were analyzed using high-resolution mass spectrometry with high-performance liquid chromatography (HPLC-HESI-HRPS). The concentrations of the monitored substances were evaluated using TraceFinder 3.3 software (Thermo Fisher Scientific, USA).

The analysis detected 13 PFASs out of the 33 monitored substances, namely PFOS, FOSA, PFD_oA, FH_pPA, H₄PFUnA, PFBS, PFH_xS, PFTeDA, PFTrDA, PFHpS, 6:2FTS and PFHpA. At the Ohře - Želina site, the highest concentrations were measured in juvenile fish samples, with total PFAS concentrations reaching up to 887.7 ng·g⁻¹, specifically 620 ng·g⁻¹ PFH_xS, 260 ng·g⁻¹ PFOS and 7.7 ng·g⁻¹ PFTrDA, and in benthic samples, with total PFAS concentrations of 147 ng·g⁻¹, specifically 120 ng·g⁻¹ PFH_xS and 27 ng·g⁻¹ PFOS. The highest concentration in the muscle samples was measured at the Elbe - Obříství site, 200 ng·g⁻¹ sum PFAS. In the POCIS samples, the highest sum PFAS was estimated at the Elbe - Litoměřice site, with a concentration of 29 ng·g⁻¹.

The results of the analyses demonstrated the necessity of combining multiple sample types to obtain the vast range of captured compounds.

Keywords: benthos, Czech Republic, European Chub, juvenile fish, muscle, perfluorinated and polyfluorinated compounds, PFAS, POCIS