

Fingerprinting: zdroje PAU ve vodních ekosystémech

Roztočilová H.^{1,2*}, Kodeš V.¹, Sirotková K.¹, Tužil P.¹, Ackermanová M.¹, Barešová L.¹

¹Český hydrometeorologický ústav, Odbor jakosti vody, Na Šabatce 2050/17, 143 06 Praha 4 – Komořany

²Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav chemie ochrany prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6

*autor pro korespondenci, email: hedvika.roztocilova@chmi.cz

ABSTRAKT

Mezi hlavní antropogenní zdroje PAU ve vodách patří spalování fosilních paliv. Spalování nafty je zdrojem 30 % všech přítomných PAU a spalování benzínu a uhlí tvoří kolem 10 % zdrojů. U petrogenních PAU převažuje jako jejich zdroj znečištění ropou v povrchových vodách a znečištění naftou v pevných matricích. Pro identifikaci zdrojů PAU byla použita kombinace 16 diagnostických poměrů na 9 vodních matricích se zahrnutím dat za víceleté časové období. Jako univerzálně použitelný, robustní poměr pro rozlišení pyrogenních a petrogenních PAU se jeví poměr nízkomolekulárních ku vysokomolekulárním uhlovodíkům. Z hlediska rozlišení jednotlivých zdrojů je pak ideální poměr s fluorantem a pyrenem.

KLÍČOVÁ SLOVA

Biota; fingerprinting; PAU; sedimenty; voda; zdroje znečištění

1. ÚVOD

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) patří mezi globálně téměř všudypřítomné perzistentní kontaminanty, které vzhledem ke svému toxikologickému profilu a schopnosti bioakumulace představují riziko pro životní prostředí (ŽP) i lidské zdraví. Pro účely tohoto příspěvku byl použit předpoklad, že PAU se do ŽP dostávají primárně pyrogenními a petrogenními procesy. Petrogenní PAU se uvolňují přímo ze surových paliv (jsou součástí nafty, benzínu, uhlí atd.), zatímco pyrogenní PAU jsou generovány spalovacími procesy, kde dochází k nedokonalé oxidaci organické hmoty (např. při spalování fosilních paliv v dopravě nebo energetickém průmyslu, spalování dřeva a biomasy). Mezi petrogenní PAU se řadí především nízkomolekulární uhlovodíky (LMW), které se do ŽP dostávají zejména při manipulaci, transportu nebo haváriích. Při spalování naopak vznikají více vysokomolekulární PAU (HMW), které se prostřednictvím atmosférické depozice mohou transportovat i do značně vzdálených lokalit od zdroje znečištění. Po vstupu do vodního ekosystému dochází k distribuci PAU mezi jednotlivé matrice.

Při určitém procesu je generováno i charakteristické množství konkrétních uhlovodíků. Na základě diagnostických poměrů těchto uhlovodíků lze pak identifikovat, jakým procesem se PAU do ŽP dostaly. Poměry jsou vždy rozděleny do vhodných intervalů, které odpovídají buď hlavním kategoriím (petrogenní/pyrogenní PAU), případně i podkategoriím, podle kterých lze určit např. i přesný typ spalovaného paliva. (Stogiannidis a kol., 2015; Yunker a kol., 2002)

Cílem příspěvku bylo provést analýzu rozložení zdrojů PAU v různých matricích vodních ekosystémů, včetně biotických a abiotických pevných matric a povrchové a podzemní vody. Analýza byla provedena na datech z dlouhodobého monitoringu se zahrnutím významných profilů na území ČR. Součástí bylo také otestovat použitelnost metody diagnostických poměrů na datech dostupných v databázi Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ).

2. MATERIÁL A METODY

Analýza distribuce a zdrojů PAU ve vodních matricích byla provedena pomocí 16 diagnostických poměrů uhlovodíků vybraných na základě literární rešerše (Tab. 1). Tyto poměry byly vypočteny z koncentrací prioritních PAU pro jednotlivé vzorky každé matrice. Podle rozmezí, ve kterém se poměry nacházely, jim byla přiřazena kategorie pyrogenní (PYRO)

nebo petrogenní (PETRO) a podkategorie (např. spalování nafty, spalování benzínu). Poměry, které jednoznačně nespádaly do žádné kategorie, byly označeny jako MIX. Následně bylo určeno, kolik poměrů indikuje určitý zdroj, a hodnoty byly přepočteny na procentuální zastoupení. Z takto získaných dat byly vypočteny zdroje pro každý profil a matici. Nakonec byl pro každou matici vypočten průměr ze všech profilů, který reprezentuje situaci v celé ČR. Příklad rozdělení pro poměr antracen/(antracen + fenantren) je shrnut v Tab. 1. Matrice hodnocené za sledované období 2012–2023 jsou uvedeny v Tab. 2. Vzorky byly odebrány ČHMÚ a analytické práce probíhaly v laboratořích státních podniků Povodí. Pro výpočet diagnostických poměrů byly použity pouze hodnoty nad mezí stanovitelnosti (MS).

Tab. 1. Příklad intervalů a odpovídajících zdrojů znečištění PAU pro poměr antracen/(antracen + fenantren)

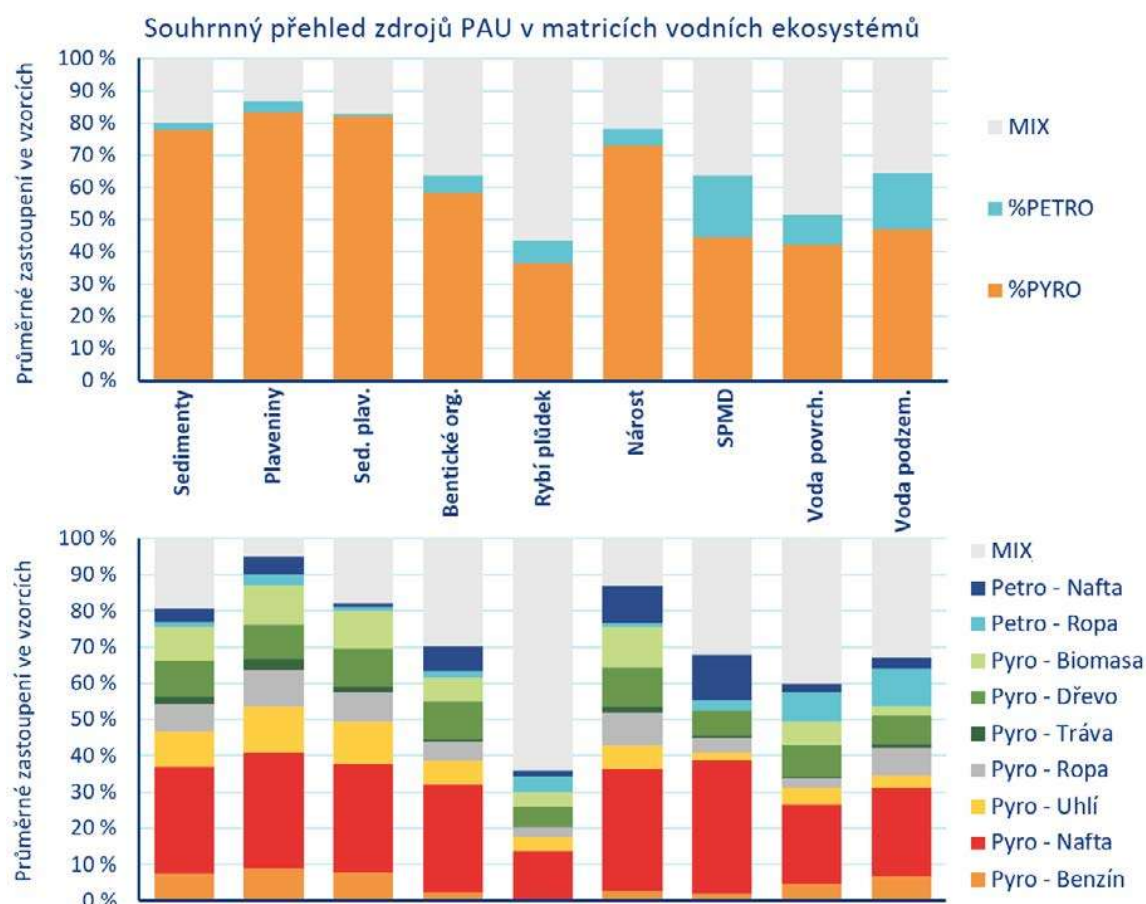
Rozsah	Zdroj	Reference
0,09 ± 0,03	Petrogenní – Nafta	Yunker a kol., 2002; Stogiannidis a kol., 2015
< 0,1	Petrogenní	Tobiszewski a kol. 2012; Yunker a kol., 2002
> 0,1	Pyrogenní – Fosilní paliva	
0,11 ± 0,05	Pyrogenní – Benzín, Nafta	Yunker a kol., 2002
0,17 ± 0,04	Pyrogenní – Travniny	
0,19 ± 0,04	Pyrogenní – Dřevo	
0,2 ± 0,13	Petrogenní – Uhlí	
0,33 ± 0,05	Pyrogenní – Uhlí	
> 0,5	Pyrogenní – Biomasa	Yunker a kol., 2002

Tab. 2. Přehled hodnocených matic (*Sed. plav: sedimentovatelné plaveniny, SPMD: pasivní vzorkovač povrch. vod)

Matrice	Voda povrch.	Voda podzem.	Sedimenty	Sed. plav.*	Plaveniny	Nárost	SPMD*	Bentické organismy	Rybí plůdek
Počet odběrů za rok	12	2	2	6 – 12	2 – 4	1	1	1	1
Počet profilů	834	716	45	14	36	43	43	43	43

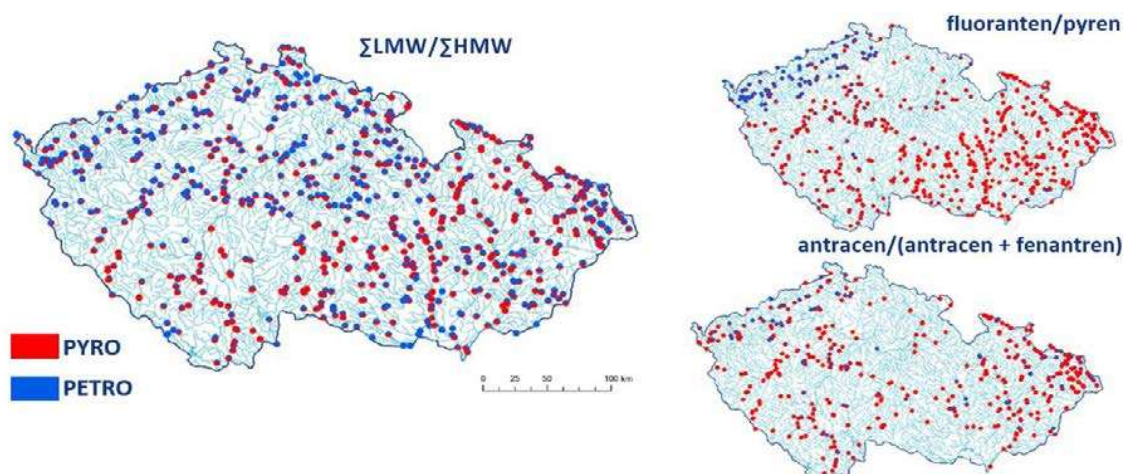
3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Z celkového hodnocení vyplývá, že hlavním zdrojem PAU ve vodních ekosystémech jsou uhlovodíky pyrogenního původu, které ve všech maticích převažují nad petrogenními (Obr. 1). V abiotických pevných maticích je zastoupení hlavních kategorií (PYRO, PETRO) velmi podobné s 80% podílem pyrogenních PAU, přibližně 3 % podílem petrogenních a 13–20 % podílem PAU neurčitelného původu (MIX). Nejnižší podíl pyrogenních zdrojů (35 %) vykazuje rybí plůdek, kde je zároveň i největší zastoupení kategorie MIX. Tato matrice je ale pro hodnocení méně vhodná, protože v rybím organismu dochází k částečné metabolizaci PAU a bylo zde naměřeno i nejméně hodnot nad MS. Petrogenní zdroje jsou nejvíce zastoupeny (10–20 %) ve vodě (podzemní i povrchové) a SPMD. Zastoupení pyrogenních a petrogenních zdrojů je shodné v SPMD a podzemní vodě. Podobnost může být dána faktem, že v obou maticích se analyzují převážně rozpuštěné látky – SPMD sorbuje z povrchových vod pouze rozpuštěné PAU a v podzemních vodách, na rozdíl od povrchových, se vyskytuje minimální množství nerozpuštěných látek. Naopak, podzemní a povrchová voda se shodují v podkategorii petrogenních zdrojů, kde je hlavním zdrojem ropa, na rozdíl od SPMD, kde je hlavním zdrojem nafta. Z hlediska podkategorií jsou zdroje zastoupeny v maticích v podobných rozmezích s převahou spalování nafty v poměru 3:1 oproti spalování benzínu, což odpovídá i spotřebě pohonných hmot v ČR. Spalování uhlí je nejvíce zastoupeno v abiotických maticích (10–15 %).



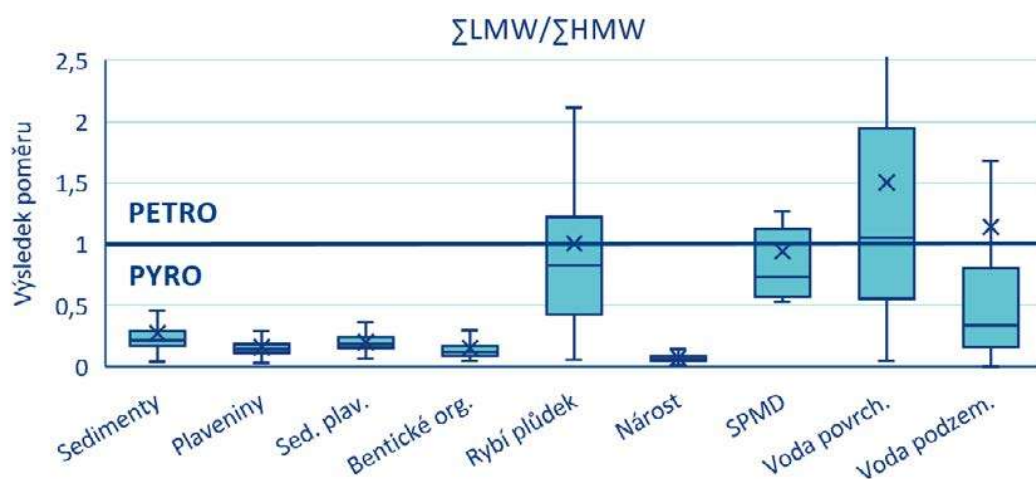
Obr. 1. Procentuální zastoupení zdrojů PAU ve vodních matricích pro hlavní kategorie (horní graf) a podkategorie (dolní graf), 2012–2023, všechny sledované profily.

V pevných matricích je rozložení zdrojů PAU až na výjimky podobné v rámci jednotlivých profilů i let, zatímco v povrchových vodách jsou patrné větší rozdíly vlivem nejen profilů, ale i použitých poměrů (Obr. 2). Například profily Ohře – Terezín a Bílina – Ústí nad Labem vykazují nejvyšší zastoupení petrogenních PAU ropného původu (10 %), pravděpodobně odrážející těsnou blízkost vodních toků a podniků zpracovávajících ropné produkty.



Obr. 2. Rozložení pyrogenních (PYRO) a petrogenních (PETRO) zdrojů PAU v povrchových vodách za období 2018–2023 v závislosti na použitém diagnostickém poměru.

Přestože je metoda diagnostických poměrů široce využívána, na výsledek má značný vliv řada faktorů (fyzikálně-chemické vlastnosti PAU, konkrétní diagnostický poměr a hodnocená matrice), které je potřeba při interpretaci zohlednit. S rostoucím počtem benzenových jader se snižuje rozpustnost ve vodě, zvyšuje rozpustnost v tucích a roste i afinita k pevným částicím a sorpce na organický uhlík. Nízkomolekulární uhlovodíky (např. fenantren a antracen) mohou tak být ve vodě přítomny ve vyšších koncentracích a i ve větším počtu nad MS. Naopak vysokomolekulární PAU, např. fluoranten, benzo(a)pyren, mohou být méně přítomny ve vodě a výrazně více v abiotických matricích (sedimenty atd.) a v organismech, kde se akumulují v tucích. Vliv zde má i způsob života organismu – např. rybí plůdek může mít vyšší koncentrace nízkomolekulárních PAU než bentické organismy, které jsou více v kontaktu se sedimenty. Příklad vlivu matrice při použití poměru zahrnujícím všechny PAU shrnuje Obr. 3.



Obr. 3. Vliv jednotlivých matric na zastoupení zdrojů PAU (petrogenní/pyrogenní) pro poměr $\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$

4. ZÁVĚR

Pro komplexní přehled zdrojů znečištění PAU ve vodních ekosystémech je třeba použít kombinaci více diagnostických poměrů a výsledky interpretovat s ohledem na charakter konkrétní matrice. PAU se nenachází pouze ve vodě samotné, ale významně se distribuují i mezi abiotické matrice, kde jsou sorbovány především na organický uhlík a biotu, kde se akumulují v tucích. Rozložení PAU v rámci matric závisí také na počtu benzenových jader konkrétního uhlovodíku. Nízkomolekulární uhlovodíky (petrogenní) jsou více rozpustné ve vodě a pravděpodobně proto jsou zde i nejvíce zastoupeny. Vysokomolekulární (pyrogenní) jsou naopak vázány především na organickou fázi a v nejvyšším množství se nacházejí v plaveninách, kde je i největší podíl organického uhlíku. Hlavním zdrojem PAU ve sledovaných matricích vodních ekosystémů jsou uhlovodíky pyrogenního původu.

PODĚKOVÁNÍ

Publikace byla vytvořena v rámci projektu TAČR SS02030027.

SEZNAM LITERATURY

- Stogiannidis, E., Laane, R. (2015). Source characterization of PAHs by using their molecular indices: An overview of possibilities. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 234, p. 49-133.
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162, p. 110-119.
- Yunker, M., Macdonald, R., Vingarzan, R., Mitchell, R., Goyette, D., Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *OG*, 33, p. 489-515