

Vybrané emergentní polutanty v průmyslových odpadních vodách

Tomáš Mičaník, Alena Kristová, David Chrastina, Miroslav Váňa

5. konference Centra VODA 2025, Praha 25. listopadu 2025

VODNÍ SYSTÉMY A VODNÍ HOSPODÁŘSTVÍ V ČR V PODMÍNKÁCH ZMĚNY KLIMATU

Dílčí cíl 4.2. Vyhodnocení kvality vypouštěných průmyslových odpadních vod a v nich obsažených polutantů v kontextu využívání BAT u nepřímého vypouštění průmyslových odpadních vod do kanalizace

Řešení probíhalo od května 2024 do června 2025. Tomu předcházel screening per- a polyfluorovaných organických látek v průmyslových odpadních vodách.

Hlavní cíle řešení:

- Rešerše emergentních polutantů v průmyslu.
- Organická stopová analýza odpadních vod vybraných odvětví průmyslu.

Emergentní polutanty jsou látky, které nejsou ve většině případů předmětem regulace emisí. Často se jedná o syntetické látky, jako jsou léčiva, produkty osobní péče, průmyslové chemikálie. Pozornost je jim věnována z důvodu potvrzených nebo možných nepříznivých účinků na vodní prostředí, člověka a zpravidla i všudypřítomnost ve složkách životního prostředí.

Emergentní polutanty v průmyslu

Retardéry hoření

Kvarterní fosfoniové sloučeniny

Haloethery

Plastifikátory

Perfluorované látky

Dioxan

N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-fenyl-p-fenylendiamin (6PPD)

Polychlorované naftaleny

Siloxany

Benzotriazoly

Léčiva a drogy

Prostředky osobní péče

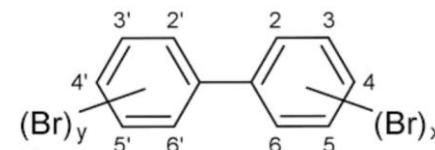
Ostatní chemikálie



Retardéry hoření

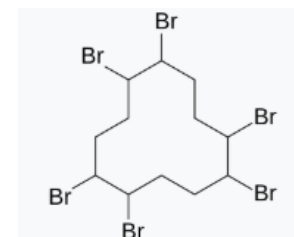
Bromované difenylethery (PBDE)

- Poškozuji játra, reprodukční funkce a růst
- Restrikce Stockholmskou úmluvou -penta a -okta Br
- Prioritní nebezpečná látka podle směrnice 2008/105/ES a NV č. 401/2015 Sb.
Normy environmentální kvality: NEK-NPK 140 ng/l (SW), 8,5 ng/kg (biota)



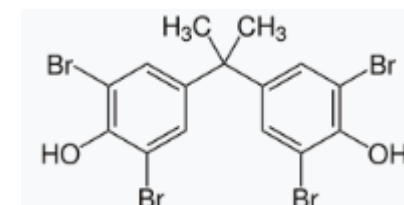
Hexabromcyclododekan (HBCDD)

- Poškozuje růst, vliv na endokrinní systém
- Restrikce Stockholmskou úmluvou
- Prioritní nebezpečná látka podle směrnice 2008/105/ES a NV č. 401/2015 Sb.
NEK-RP 1,6 ng/l, NEK-NPK 500 ng/l (SW), 167 000 ng/kg (biota)



Tetrabrombisfenol A (TBBPA)

- Toxický pro vodní organismy, pravděpodobně rakovinotvorný, ED, je na seznamu látek potencionálně nebezpečných lidskému zdraví
- Hojně používán (hračky, kuchyňské náčiní, recyklovaný plast)
- V současnosti bez legislativních omezení

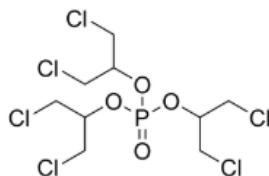


Retardéry hoření

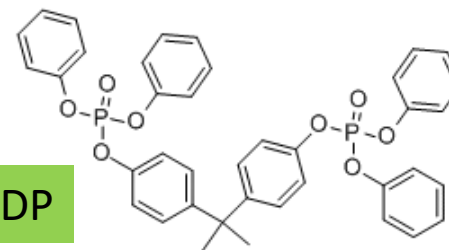
Organofosforové retardéry

- Tris(1,3-dichlor-2-propyl)fosfát (TDCPP) – identifikována jako kontaminující látka vzbuzující obavy z možných vlivů na lidské zdraví (CECs). Použití: výroba polyuretanové pěny, stavební materiály, nábytek, nátěry, textil, elektronika.
- Trifenylfosfát, difenylkresylfosfát a trikresylfosfát – toxické pro vodní organismy.
- Resorcinolové-bis(bifenyl)fosfáty (RDP) a bisfenol-A bis (difenylfosfát) (BADP) – z této skupiny nejšetrnější k ŽP.

TDCPP

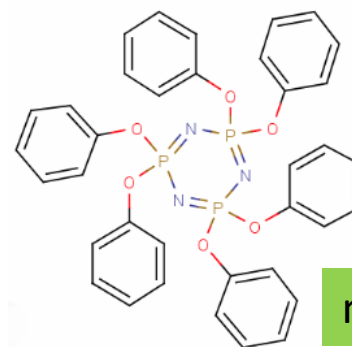


BADP



Retardéry na bázi dusíku

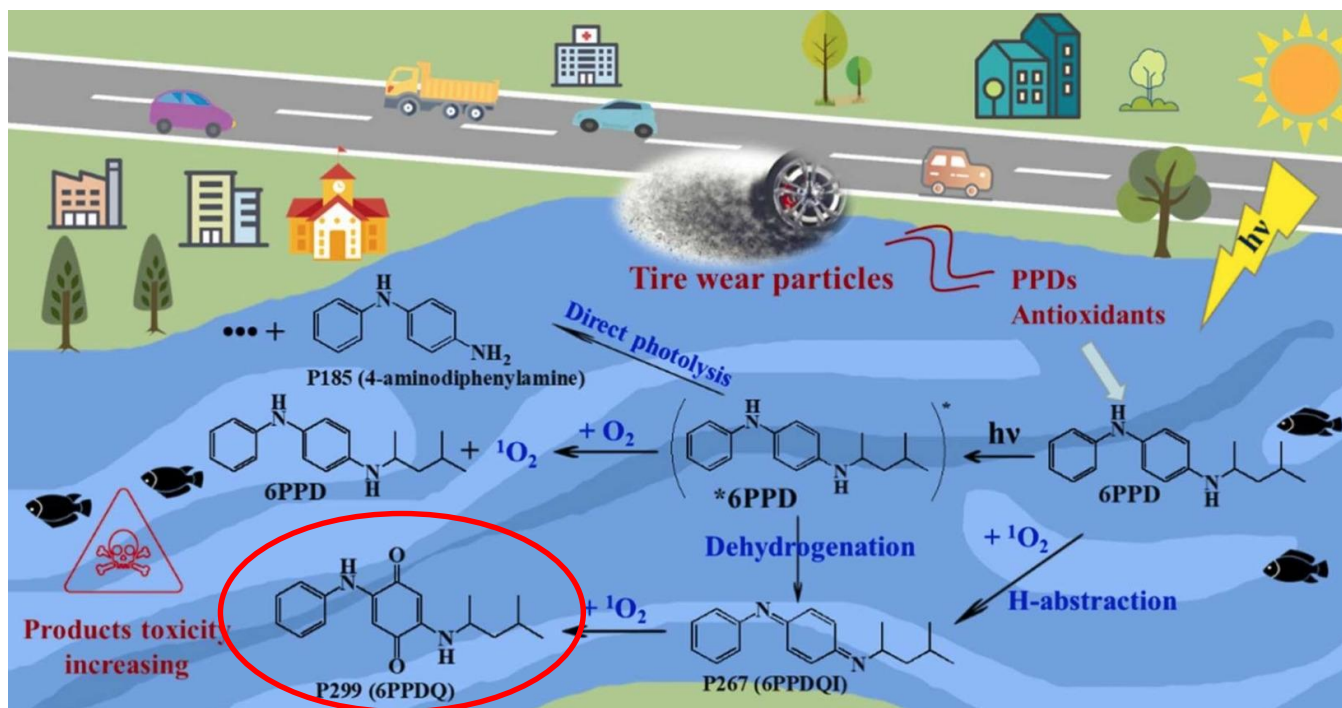
- Působí uvolňováním inertních plynů: melamin, melaminkyanurát, melaminpolyfosfát, melaminové polyzinečnaté nebo polyhlinité fosfáty.
- Nízká toxicita.
- Vhodné pro recyklaci.



melaminkyanurát

N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-fenyl-p-fenylendiamin (6PPD)

- Široce používaná stabilizační přísada do kaučukových pryží jako antioxidant a antiozonant.
- Na povrchu pneumatiky vytváří 6PPD-chinon, který teprve má ochranné účinky.
- Jsou v 5. seznamu „sledovaných látek“ podle článku 8b směrnice 2008/105/ES.



Nalezené koncentrace
ve splachu z komunikací:
210 až 19 000 ng/l
(Cao, G. 2022)

LC₅₀ pro lososa: 95 a
7900 ng/l, pro pstruha:
1000 ng/l
(Bringmann, 2022)

PFAS - charakteristika

Skupina tisíců syntetických chemických látek tvořených lineárním řetězcem s vysokým stupněm fluorace, často doplněným karboxylovou nebo sulfonovou kyselinou, vyznačující se **perzistencí** (odolností vůči rozkladu). Jedná se o látky „všudypřítomné“ a tzv. „věčné“.

Odvětví

- Výroba automobilů
- Výroba plastických hmot
- Výroba kosmetických přípravků
- Výroba textilu
- Výroba papíru
- Elektrotechnický průmysl
- Povrchové úpravy
- Výroba barev a laků
- Výroba výbušnin
- Strojírenský průmysl
- Průmyslové ČOV

Výrobky

- Hasební pěny
- Kuchyňské nádobí z teflonu
- Nepromokavé tkaniny (např. Gore-Tex)
- Potravinové obaly
- Kosmetické prostředky
- Nátěrové hmoty
- Nábytek
- Pesticidy



PFAS - legislativa

Legislativa k ochraně povrchových vod

- Současnost: PFOS (perfluoroktansulfonová kyselina a její soli) je prioritní nebezpečná látka podle směrnice 2008/105/ES a nařízení vlády č. 401/2015 Sb. s NEK-RP 0,64 ng/l a NEK-NPK 36 000 ng/l.
- Novela směrnice 2008/105/ES (platnost asi od 3/2026 s termínem transpozice do 21. 12. 2027) stanovuje pro 25 PFAS NEK-RP 4,4 ng/l a pro biotu 77 ng/kg.
- Při další revizi směrnice 2008/105/ES se stanoví NEKy pro sumu 24 PFAS a samostatně pro trifluorooctovou kyselinu (TCA).

Legislativa ostatní k ochraně vod

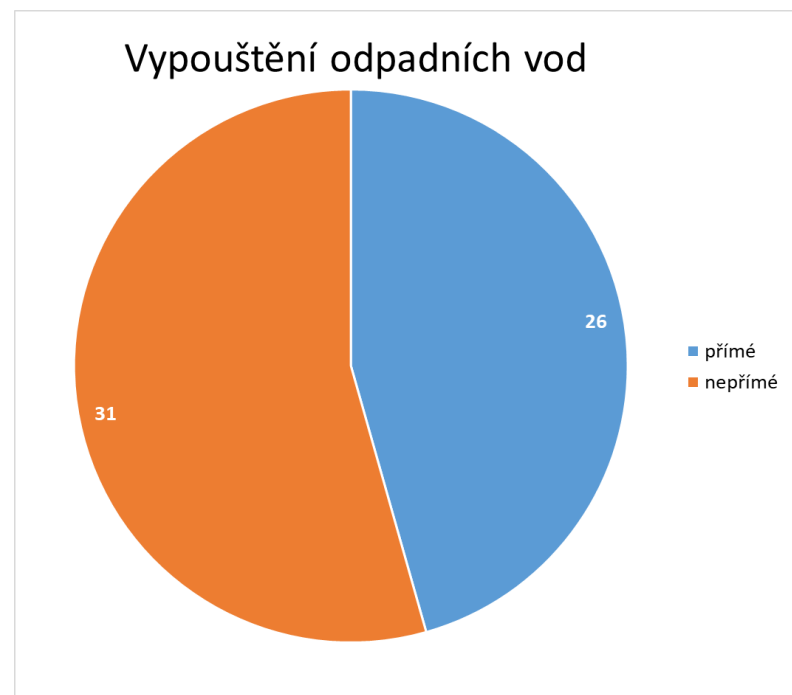
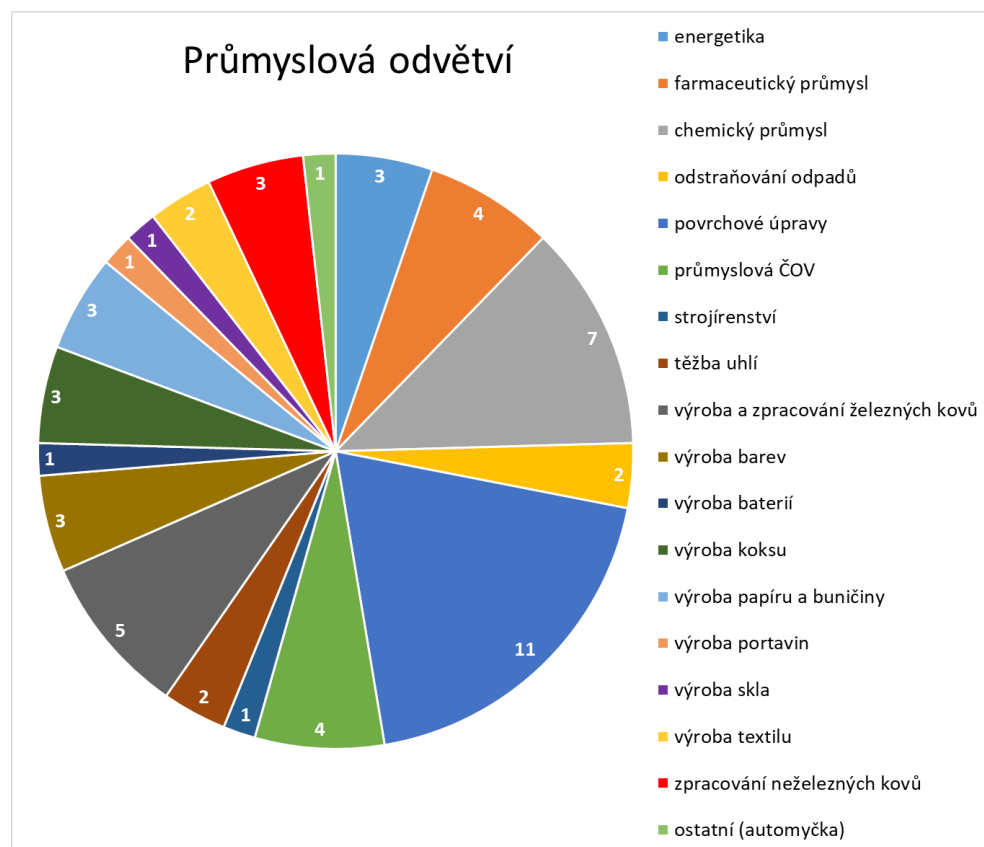
- Mezní hodnota pro surové vody podle vyhlášky č. 428/2001 Sb., ve znění pozdějších předpisů pro sumu 20 PFAS činí 100 ng/l.
- Novelizací směrnice 2006/118/ES (ochrana podzemních vod) se stanoví standard kvality (QS) 4,4 ng/l pro sumu 4 PFAS (PFHxS, PFOS, , PFOA, PFNA).

Omezování PFAS – nová opatření EU

- Nařízení EP a Rady (EU) 2025/40 stanovuje termín 12. srpna 2026 od kterého nesmí být na trh uváděny obaly určené pro styk s potravinami, jestliže látky PFAS ve stanovených koncentracích.
- Nařízení Komise (EU) 2025/1988 mění přílohu XVII nařízení REACH a omezuje používání PFAS v hasicích pěnách s přechodnými obdobími od 23. října 2025 do 31. prosince 2030.

PFAS - ověřená odvětví průmyslu

Celkem byl screening v letech 2022 až 2024 realizován u 57 průmyslových subjektů z 18 odvětví a bylo odebráno 141 vzorků odpadních vod.

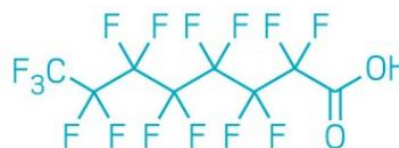
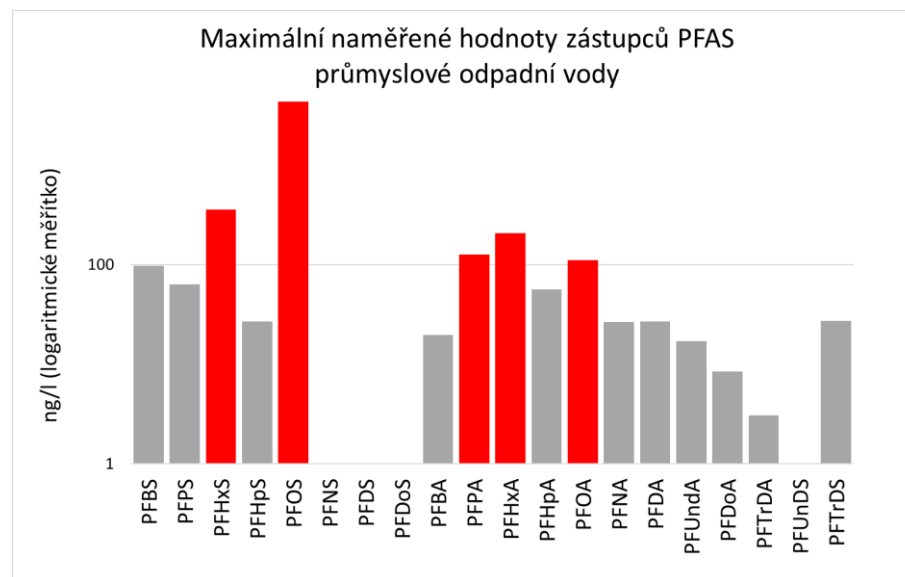


Odebírány byly 2hodinové slévané vzorky.

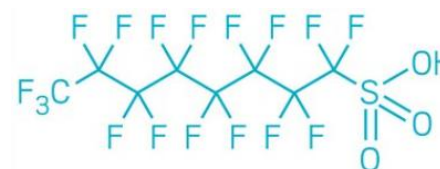
PFAS - organická stopová analýza

Analýza: VŠCHT Praha, Fakulta potravinářské a biochemické technologie.

PFBA (perfluorobutanová kyselina)
PFPeA (perfluoropentanová kyselina)
PFHxA (perfluorohexanová kyselina)
PFHpA (perfluoroheptanová kyselina)
PFOA (perfluoroktanová kyselina)
PFNA (perfluorononanová kyselina)
PFDA (perfluorodekanová kyselina)
PFUdA (perfluoroundekanová kyselina)
PFDoA (perfluorododekanová kyselina)
PFTTrDA (perfluorotridekanová kyselina)
PFBS (perfluorobutansulfonová kyselina)
PFPeS (perfluoropentansulfonová kyselina)
PFHxS (perfluorohexansulfonová kyselina)
PFHpS (perfluoroheptansulfonová kyselina)
PFOS (perfluoroktansulfonová kyselina)
PFNS (perfluorononansulfonová kyselina)
PFDS (perfluorodekansulfonová kyselina)
PFUnDS (perfluoroundekansulfonová kyselina)
PFDoS (perfluorododekansulfonová kyselina)
PFTTrDS (perfluorotridekansulfonová kyselina)

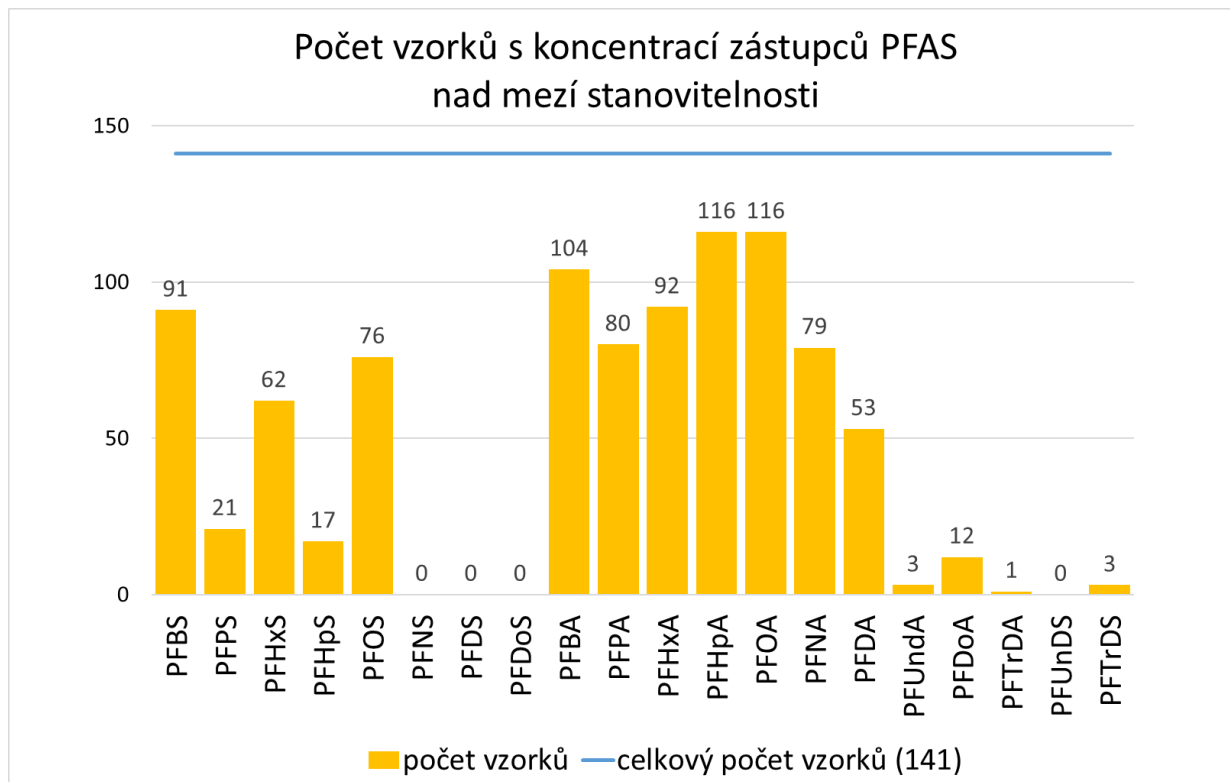


PFOA



PFOS

PFAS - výsledky



Nejvyšších koncentrací (nad 100 ng/l) ze sledovaných látek PFAS dosahovaly:

- kyselina perfluoroktansulfonová (PFOS) – chemický průmysl
- kyselina perfluorohexansulfonová (PFHxS) – chemický průmysl
- kyselina perfluorohexanová (PFHxA) – chemický průmysl
- Kyselina perfluoropentanová (PFPA) – průmyslová ČOV
- kyselina perfluoroktanová (PFOA) – výroba papíru a buničiny

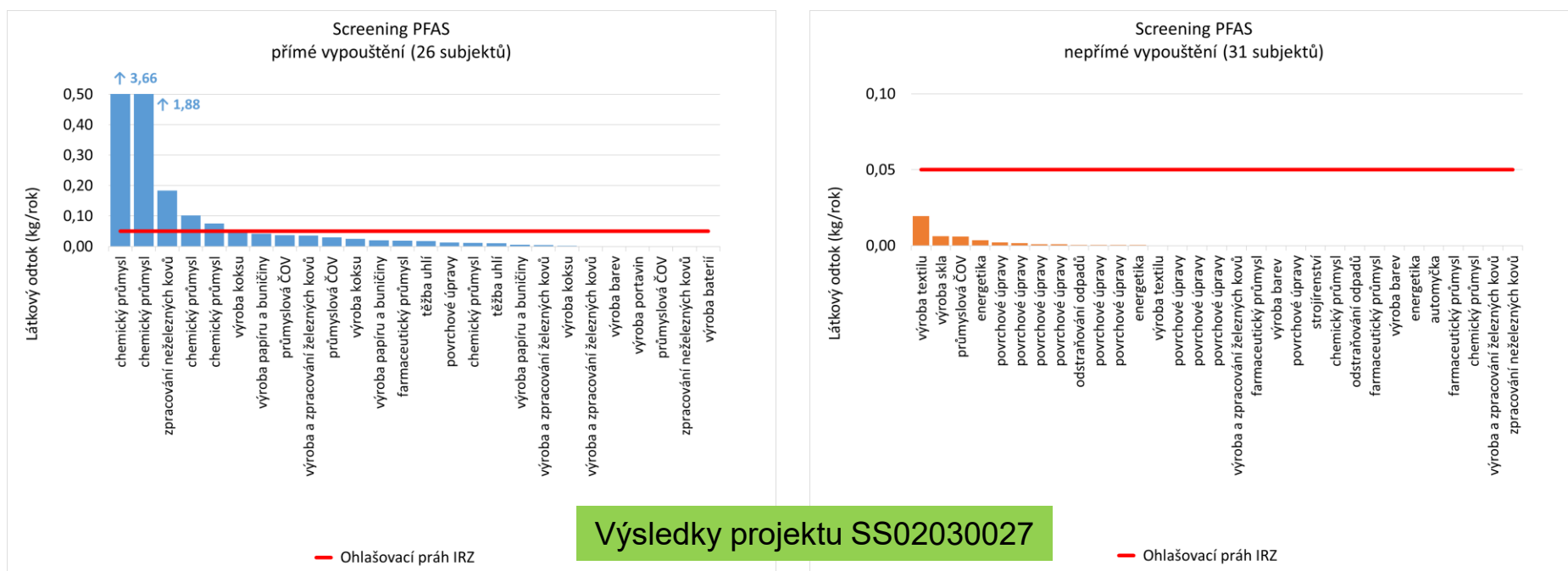
Mez stanovitelnosti
0,02 až 0,5 ng/l.

PFAS - výsledky

PFAS	Počet vzorků nad MS	Medián (ng/l)	Max. (ng/l)	Max. – průmyslové odvětví
PFBS	91	1,09	97,72	průmyslová ČOV
PFPS	21	0,00	63,42	chemický průmysl
PFHxS	62	0,00	355,16	chemický průmysl
PFHpS	17	0,00	26,68	chemický průmysl
PFOS	76	0,40	4 324,05	chemický průmysl
PFNS	0	0,00	0,00	
PFDS	0	0,00	0,00	
PFDoS	0	0,00	0,00	
PFBA	104	3,02	19,71	průmyslová ČOV
PFPA	80	0,84	125,57	průmyslová ČOV
PFHxA	92	0,88	206,71	chemický průmysl
PFHpA	116	0,64	55,90	výroba barev
PFOA	116	0,76	110,00	výroba papíru a buničiny
PFNA	79	0,08	26,40	výroba papíru a buničiny
PFDA	53	0,00	26,80	výroba papíru a buničiny
PFUndA	3	0,00	17,00	výroba papíru a buničiny
PFDaA	12	0,00	8,40	výroba papíru a buničiny
PFTTrDA	1	0,00	3,40	výroba papíru a buničiny
PFUnDS	0	0,00	0,00	
PFTTrDS	3	0,00	27,20	povrchové úpravy

PFAS - roční látkové odtoky a ohlašování do IRZ

NV č. 137/2023 Sb. (novelizace nařízení vlády č. 145/2008 Sb.) s účinností od 1. 7. 2023 byl stanoven ohlašovací práh pro úniky do vody pro skupinu 20 látek PFAS na **0,05 kg/rok**. První hlášení do Integrovaného registru znečišťování za rok 2024 proběhlo v letošním roce.

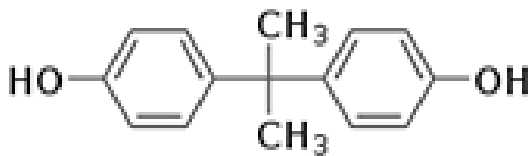


Látkové odtoky u přímého vypouštění byly vyšší než u nepřímého vypouštění.

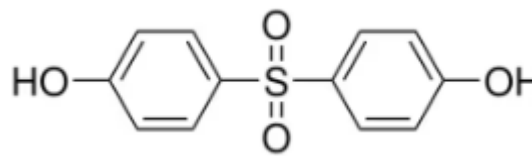
Ohlašovací práh stanovený nařízením vlády č. 137/2023 Sb. pro skupinu 20 látek PFAS ve výši **0,05 kg/rok** překračovaly při předběžném odhadu pouze subjekty s přímým vypouštěním odpadních vod.

Bisfenoly - charakteristika

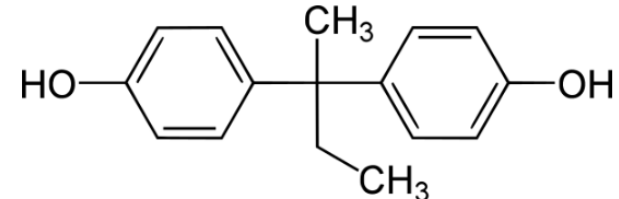
- Na bázi bisfenolu jsou široce používané látky k výrobě polymerů (polykarbonáty), epoxidových pryskyřic, které se následně využívají k výrobě plastů, nátěrových hmot, pryže; široké použití ve spotřebním zboží včetně textilu, potravinových obalech.
- Nejznámější je bisfenol A, bisfenol S, bisfenol B a bisfenol AF.
- Bisfenol A: endokrinní účinky, prokázaný potenciál ED účinků u ostatních bisfenolů.
- Zákaz použití bisfenolu A v kojeneckých lahvích, hračkách (do 3 let věku dítěte), termopapíru.
- Nařízení Komise (EU) 2024/3190 zakazuje použití bisfenolu A při výrobě materiálů určených pro styk s potravinami. Přejícná ustanovení: Materiály s obsahem PBA mohou být na trh uváděny do 20. 7. 2026 a na trhu smějí zůstat do 20. 1. 2029.



Bisfenol A



Bisfenol S



Bisfenol B

Bisfenoly - legislativa

Legislativa k ochraně povrchových vod

- Současnost: bisfenol A je specifická znečišťující látka s NEK-RP 35 ng/l.
- Novela směrnice 2008/105/ES (platnost asi od 3/2026 s termínem transpozice do 21. 12. 2027) stanovuje pro bisfenol A NEK-RP 0,17 ng/l, NEK-NPK 130 ng/l, pro biotu 25 ng/kg.
- Při další revizi směrnice 2008/105/ES se stanoví NEKy pro sumu bisfenolu. Do té doby nabádá členské státy k stanovení národní NEK pro jiné relevantní bisfenoly.

Legislativa ostatní k ochraně vod

- Mezní hodnota pro surové vody podle vyhlášky č. 428/2001 Sb., ve znění pozdějších předpisů pro bisfenol A činí 2 500 ng/l.
- Při další revizi směrnice 2006/118/ES (ochrana podzemních vod) se rovněž stanoví NEK pro sumu bisfenolu.

Bisfenoly - ověřená odvětví průmyslu

Energetika (kategorie IPPC: 1.1)	3 subjekty
Výroba koksu (kategorie IPPC: 1.3)	3 subjekty
Výroba a zpracování železných kovů (kategorie IPPC 2.2, 2.3, 2.4)	4 subjekty
Zpracování neželezných kovů (kategorie IPPC: 2.5)	3 subjekty
Povrchové úpravy (kategorie IPPC: 2.6, 6.7)	11 subjektů
Výroba skla (kategorie IPPC: 3.3)	1 subjekt
Chemický průmysl (kategorie IPPC: 4.1, 4.2)	7 subjektů
Farmaceutický průmysl (kategorie IPPC: 4.5)	4 subjekty
Odstraňování odpadů (kategorie IPPC: 5.1)	2 subjekty
Výroba papíru a buničiny (kategorie IPPC: 6.1)	3 subjekty
Výroba textilu (kategorie IPPC: 6.2)	2 subjekty
Průmyslová ČOV (kategorie IPPC: 6.11)	2 subjekty
Automyčka	1 subjekt
Strojírenství	1 subjekt
Těžba uhlí	2 subjekty
Výroba barev a výroba baterií	3+1 subjekty
CELKEM	53 subjektů

Bisfenoly - organická stopová analýza

Úprava vzorků

Vzorky průmyslových odpadních vod byly před extrakcí zfiltrovány filtrem ze skelných vláken o porozitě 1,2 μm a byly upraveny na $\text{pH} = 3$. Ke 200 ml vzorku bylo přidáno 20 μl interního směsného standardu D16-bisfenol A o koncentraci 1 $\text{ng}/\mu\text{l}$.

SPE extrakce

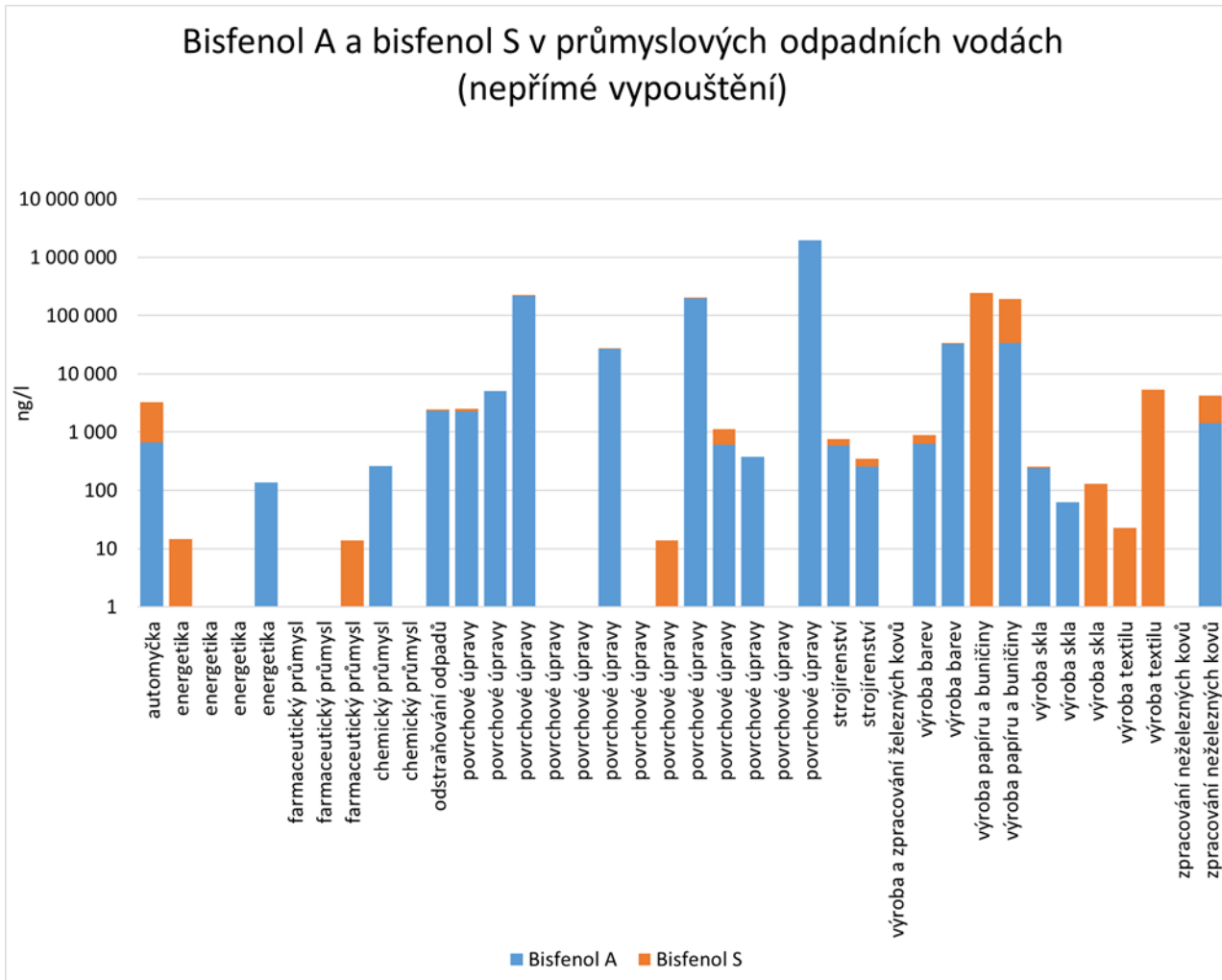
Na SPE extrakci byly použity kolonky OASIS HLB 6cc 200 mg. Kolonky byly kondicionovány 5 ml acetonitrilu, následně 5 ml methanolu a 5 ml ultračisté vody okyselené na $\text{pH} = 3$. Za pomoci vakua bylo prolito přes kolonku 200 ml vzorku odpadní vody rychlostí 1–2 kapky za sekundu. Kolonky byly následně propláchnuty 5ml ultračisté vody a sušeny za pomoci vakua 20 minut. Eluce 8 ml methanolu. Extrakty zahuštěny proudem dusíku na 0,5 ml a převedeny do vialky k analýze.

Analýza

Extrakty analyzovány systémem LC-MS/MS-Q-TOF ionizací elektrosprejem v negativním modu. Chromatografická separace na koloně Arion Plus C18 3,0 μm , 100x2,1 mm s předkolonkou Arion 3,0 μm , ID 2,1 mm. Mobilní fáze A 5 mM octanu amonného, fáze B methanol. Gradient začínal na 95 % A, od 0,5 do 15 min. klesal na 2 % A, do 16 min. setrval na 2 % A, od 16,1 do 20,0 min. se vracel na 95 % A. Teplota termostatu 20°C, průtok mobilní fáze 0,3 ml/min, nástřik extraktu 10 μl . Pro MS detekci byla zvolena teplota iontového zdroje 550 °C, sprejovací napětí -4 000 V.

Bisfenoly - výsledky

Celkem bylo analyzováno 74 vzorků



Meze stanoviteľnosti:

bisfenol A – 35 ng/l

bisfenol B – 35 ng/l

bisfenol S – 5 ng/l

bisfenol AF – 1 ng/l

Bisfenol B:

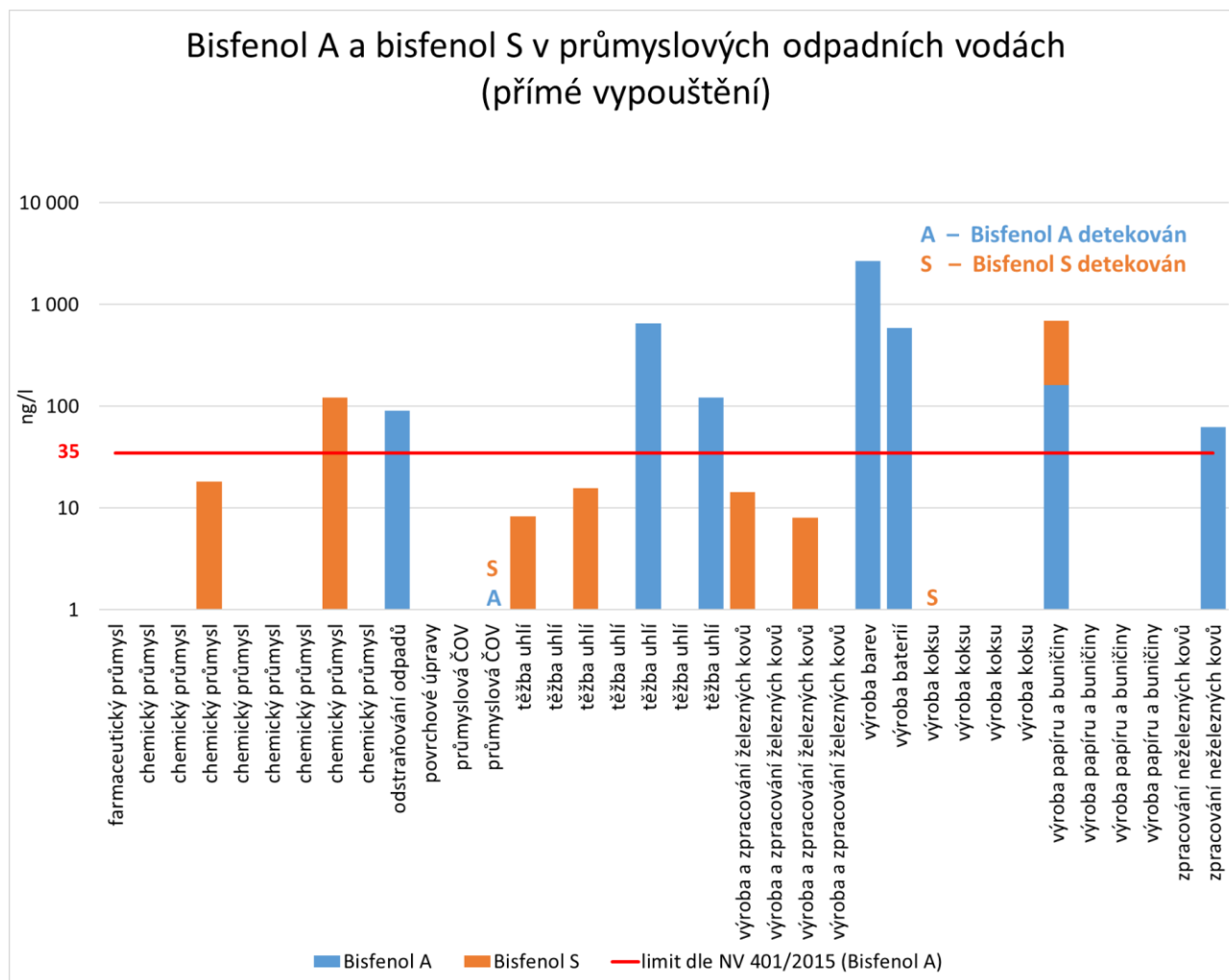
nebyla potvrzena
jeho přítomnost

Bisfenol AF:

detekován v OV
jednoho subjektu
(farmaceutická
výroba)

Bisfenoly - výsledky

Celkem bylo analyzováno 74 vzorků



Meze stanovitelnosti:

bisfenol A – 35 ng/l

bisfenol B – 35 ng/l

bisfenol S – 5 ng/l

bisfenol AF – 1 ng/l

Bisfenoly B a AF:

nebyla potvrzena
jejich přítomnost

Necílená organická analýza - výsledky

Necílená organická analýza (non-target screening – NTS) byla realizována na sestavě LC/MS/MS Q-TOF zahrnující kapalinový chromatograf Agilent 1290 Infinity II a hmotnostní spektrometr s vysokým rozlišením SCIEX X500R s ionizačními technikami ESI a APCI. Možné techniky přístroje:

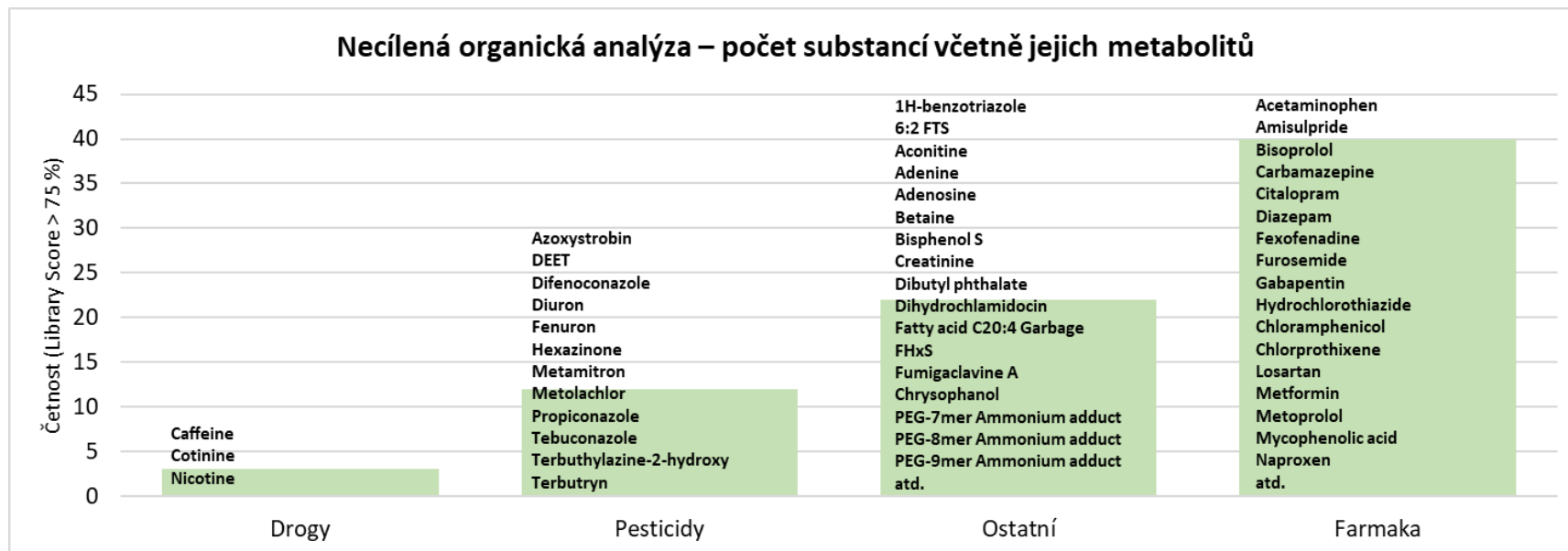
- IDA (Information Dependent Acquisition),
- SWATH (Sequential Window Acquisition of all Theoretical Ions).

IDA umožňuje rychlé skenování celého hmotnostního rozsahu a následnou identifikaci látek porovnáním hmotnostních spekter s knihovnou spekter, případně určení struktury neznámých látek pomocí SW nástroje ChemSpider. Technika SWATH skenuje hmotnostní rozsah sekvenčně rozdělením do menších hmotnostních oken, což umožní vyšší citlivost a kromě identifikace také případnou kvantifikaci látek.



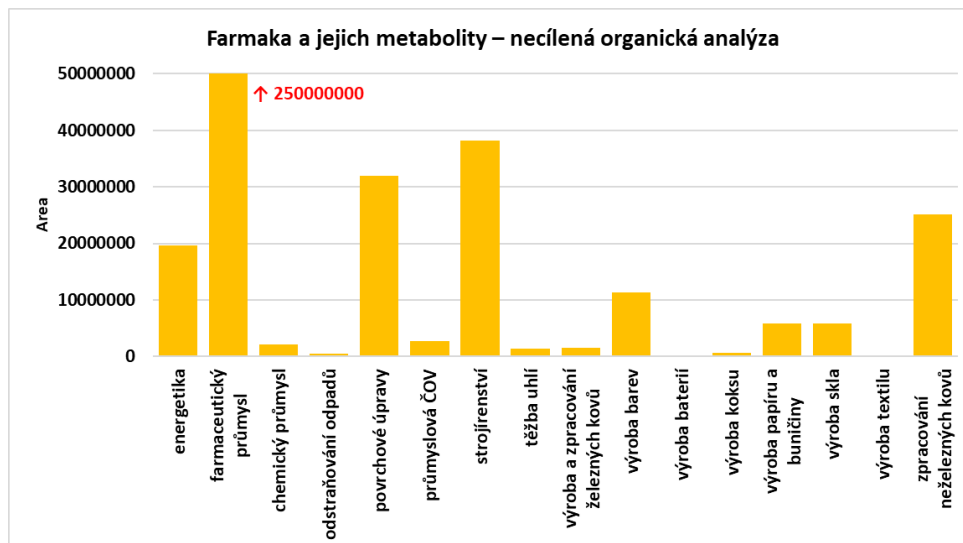
Měření bylo provedeno technikou SWATH skenem v rozsahu 70–1 000 m/z po ionizaci elektrosprejem v pozitivním i negativním módu. Separace proběhla na koloně Arion Plus C18, 3 μm x 100 mm x 2,1 mm s přímým nástřikem 100 μl vzorku a složením mobilní fáze voda: methanol (obojí s přídavkem 5 mM mravenčanu amonného).

Necílená organická analýza – výsledky



Významně zastoupena farmaka:

- Zolpidem (sedativum – na spaní)
- Riluzole (amyotrofická laterální skleróza)
- Chlorprothixene (psychofarmakum)
- Xylometazoline (antialergikum)
- Telmisartan (hypertenzivum)
- Metformin (antidiabetikum)
- Sotalol (antiarytmikum)
- Carbamazepine (antiepileptikum)



Děkuji za pozornost

