



Fakulta rybnářství
a ochrany vod
Faculty of Fisheries
and Protection
of Waters

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice

Využití pasivních vzorkovačů POCIS pro monitoring farmak a pesticidů v povrchových vodách

R. Grabic, B. Vrana, G. Fedorova, H. Švecová,
J. Urík, D. Červený, O. Golovko, K. Grabicová,
M. Šandová, J. Turek, T. Randák





Fakulta rybnářství
a ochrany vod
Faculty of Fisheries
and Protection
of Waters

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice

Využití pasivních vzorkovačů POCIS pro monitoring farmak a pesticidů v povrchových vodách

R. Grabic, B. Vrana, G. Fedorova, H. Švecová, J. Urík, D. Červený,
O. Golovko, K. Grabicová, M. Šandová, J. Turek, T. Randák

Vodňany



EVROPSKÁ UNIE
Evropský námořní a rybářský fond
Operační program Rybářství

**Vydání a tisk publikace byly uskutečněny v rámci Operačního programu Rybářství
2014–2020:**

*Projekt Metodika II, reg. Č. CZ.10.5.109/5.2/4.0/17_009/0000371 byl spolufinancován
Evropskou unií.*

*Obsahová část metodiky je výsledkem řešení projektů:
MŠMT LO1205 v rámci programu NPU I. (10%)*

*CENAKVA – Jihočeské výzkumné centrum akvakultury a biodiverzity hydrocenóz
(OPVaVpl, CZ.1.05/2.1.00/01.0024) (10%)*

*NAZV „KUS“ QJ 1530120 Výskyt farmak a dalších polutantů z komunálních
odpadních vod v povodí klíčových vodárenských zdrojů ČR (80%)*



č. 167

ISBN 978-80-7514-067-8

OBSAH

1. CÍL METODIKY	7
2. VLASTNÍ POPIS METODIKY	10
2.1. Současný stav poznání v oblasti pasivního vzorkování polárních látek ve vodě	10
2.2. Cíle metodiky	12
2.3. Popis terénních kalibrací pasivních vzorkovačů POCIS	13
2.4. Stručný popis metod a výpočtů vzorkovacích rychlostí	16
2.5. Ověření vhodnosti stanovených vzorkovacích rychlostí pro odhad koncentrací farmak ve vodě pro potřeby monitorování vodárenských toků	21
2.6. Stanovení vzorkovacích rychlostí pro odhad koncentrací vybraných pesticidů, antikorozních prostředků a jejich metabolitů ve vodě a ověření jejich vhodnosti pro potřeby monitorování vodárenských toků	30
2.7. Optimální podmínky pro získání robustních dat pomocí pasivního vzorkování	42
3. SROVNÁNÍ „NOVOSTI POSTUPŮ“	44
4. POPIS UPLATNĚNÍ CERTIFIKOVANÉ METODIKY	44
5. EKONOMICKÉ ASPEKTY	45
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	46
7. SEZNAM PUBLIKACÍ, KTERÉ PŘEDCHÁZELY METODICE	50

Terminologie

V metodice je dále použita terminologie definována v ČSN EN ISO 5667-23 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 23: Návod pro pasivní odběr vzorků v povrchových vodách.

1. CÍL METODIKY

Voda je životně důležitým zdrojem pro fungování všech ekosystémů i zdraví lidské populace. Povrchové i podzemní vody jsou stále více ohrožovány, a to především vlivem změn klimatu, nadměrným využíváním a chemickou kontaminací z bodových a plošných zdrojů. Znečištění povrchových vod chemickými látkami může narušovat vodní ekosystémy a způsobovat úbytek vhodných biotopů i snížení biodiverzity. Znečišťující látky se mohou hromadit v potravním řetězci a mít tak nepříznivý vliv na organizmy napříč trofickými úrovněmi. Nejvíce jsou pak z tohoto pohledu ohroženi dravci, kteří stojí na vrcholu potravní pyramidy. Lidé jsou vystaveni znečišťujícím látkám zejména prostřednictvím konzumace kontaminovaných potravin, pitné vody a dýcháním kontaminovaného vzduchu. Znečišťující látky se mohou nacházet v prostředí i mnoho let poté, co byly jejich výroba a použití zakázány. Některé mohou být transportovány na velké vzdálenosti a lze je nalézt i v odlehlých oblastech bez zjevného zdroje znečištění. Znečišťující látky mohou pronikat do životního prostředí z různých zdrojů, například ze zemědělství, průmyslu, odpadních vod městských aglomerací, popř. v důsledku spalovacích procesů. Jedná se nejen o primární chemické produkty, ale také o neúmyslně vypouštěné vedlejší produkty či produkty degradace primárních sloučenin.

Ochrana vodního prostředí před chemickou kontaminací je jedním z hlavních společenských cílů v souladu se Sedmým všeobecným akčním programem Evropské unie pro životní prostředí na období do roku 2020 „Spokojený život v mezích naší planety“, který stanovil dlouhodobou vizi životního prostředí bez toxických vlivů (Evropská unie, 2013a). Na národní, kontinentální a světové úrovni byly a jsou zaváděny stále nové zákony a úmluvy, jejichž cílem je snížit produkci nejnebezpečnějších chemických látek a chránit a zlepšit kvalitu životního prostředí.

V Evropské unii se koordinovaná ochrana před chemickým znečištěním a udržitelné využívání vodních zdrojů řídí směrnicí 2000/60/ES (Rámcová směrnice o vodách, RSV) (Evropská unie, 2000). Strategie boje proti znečišťování vod chemickými látkami je vymezena v článku 16 RSV. Jako první krok této strategie byl přijat seznam prioritních látek (Evropská unie, 2001), který identifikoval látky nebo skupiny látek přednostního zájmu v povrchových vodách v celé EU. Kritériem pro výběr těchto sloučenin bylo zejména jejich rozšířené používání a jejich vysoké koncentrace nacházené v řekách, jezerech, brakických a pobřežních vodách. Tento seznam je revidován každé čtyři roky a podle potřeby aktualizován dceřinými směrnicemi o normách environmentální kvality (NEK) v oblasti vodní politiky (Evropská unie, 2008, 2013b). Kromě toho byly zavedeny předpisy pro vyhodnocení potenciálních

hrozeb člověkem vyrobených chemických látek s cílem omezit nebo zastavit emise nejnebezpečnějších z nich. Rámcová směrnice o vodách zároveň zavedla povinnost pořizovat plány povodí pro všechna povodí EU (angl. *River Basin Management Plans*) s cílem dosažení dobrého stavu podzemních vod, dobrého chemického stavu, dobrého ekologického stavu, případně dobrého ekologického potenciálu povrchových vod, a zamezení zhoršení stavu povrchových a podzemních vod. V rámci dosažení těchto cílů byly zavedeny rozsáhlé monitorovací aktivity ve všech členských státech EU.

Výskyt specifických znečišťujících látek (zejména prioritních látek a dále pak látek vypouštěných ve významných množstvích) představuje jednu z nedílných součástí hodnocení ekologického stavu vodních útvarů, jež se členské státy EU zavázaly ratifikací RSV provádět. Jedním z cílů Rámcové směrnice o vodách je dosažení dobrého stavu povrchových a podzemních vod. Pro hodnocení stavu vod byly přijaty NEK pro vnitrozemské povrchové vody (řeky a jezera) a další povrchové vody (přechodné, pobřežní a teritoriální vody). Byly stanoveny dva druhy NEK: roční průměrná koncentrace (RP-NEK) pro ochranu proti dlouhodobým a chronickým účinkům a nejvyšší přípustná koncentrace (NPK-NEK), aby se předešlo nevratným vážným důsledkům pro ekosystémy v důsledku akutní krátkodobé expozice. Kromě toho byl zaveden mechanismus sledování (článek 8b Směrnice o NEK 2013/39/EU) pro nové znečišťující látky (tzv. Watch List), pro které jsou dnes dostupné informace o monitorování považovány za nedostatečné. První seznam sledovaných látek pro monitorování v rámci celé EU byl vydán v roce 2015 (Evropská unie, 2015). Pro nově sledované látky dosud nejsou právně závazné NEK. Monitorovací údaje, které je třeba získat v rámci celé EU díky této iniciativě, budou využity k podpoře budoucího hodnocení znečišťujících látek podle významnosti.

Praktická implementace RSV čelí obecně mnoha výzvám a nastartovala iniciativy napříč řadou oborů vědecko-výzkumné činnosti. Pokud jde o hodnocení znečištění chemickými látkami, jedná se zejména o vývoj účinných nástrojů pro monitorování (například pasivních vzorkovačů nebo nástrojů založených na sledování nežádoucích účinků těchto látek) k řešení těchto výzev. Společná implementační strategie (CIS) pro RSV byla Evropskou komisí schválena v roce 2001 jako rámec pro řešení problémů, které představuje praktická implementace RSV. Jako součást CIS bylo zveřejněno několik metodických pokynů pro chemické monitorování (Dulio a kol., 2010). Některé z nich výslovně uvádějí možnost použití pasivního vzorkování jako doplňkového nástroje monitoringu.

Cílem této metodiky je poskytnout, v návaznosti na předchozí certifikovanou metodiku (Grabic a kol., 2015) a stávající legislativu, všechny podstatné informace o vyhodnocení dat z pasivních vzorkovačů (z angl. *Polar*

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Organic Chemicals Integrative Samplers - POCIS) včetně přepočítávacích postupů a faktorů pro stanovení koncentrací vybraných farmak a pesticidů v povrchové vodě. V metodice jsou stručně popsány standardizované postupy vzorkování, extrakce a zabezpečení kvality vzorkování. V metodice jsou dále zahrnuty tabulky vzorkovacích rychlostí získaných kalibrací POCIS v reálných podmínkách, popis těchto kalibračních experimentů a také validace získaných kalibračních dat za podmínek odpovídajících situačnímu nebo provoznímu monitoringu povrchové vody. Při dodržování postupů a použití vzorkovacích rychlostí v této standardizované metodice by měly být výsledky dodávané různými subjekty porovnatelné.

Účelem zavedení této metodiky do praxe je standardizovat, zefektivnit a zlevnit sledování polárních kontaminantů v rámci státního monitoringu prováděného státními podniky Povodí a ČHMÚ. Metodika může být efektivně využita i dalšími subjekty zabývajícími se kvalitou vody, jako jsou úpravní pitné vody, potravinářské provozy využívající vlastní zdroje pitné vody pro výrobu nebo pro sledování efektivity odstraňování těchto látek v čistírnách odpadních vod.

2. VLASTNÍ POPIS METODIKY

2.1. Současný stav poznání v oblasti pasivního vzorkování polárních látek ve vodě

2.1.1. Legislativní rámec pasivního vzorkování

Pasivní vzorkování je monitorovací nástroj, kterého lze vhodně využít pro monitorování organických látek ve vodě (Vrana a kol., 2005). Je navržen tak, aby poskytl informaci o koncentracích volně rozpustěných sledovaných látek, které jsou v mnoha případech nejvhodnějším parametrem, umožňujícím vysvětlení expozice vodních organismů a toxických účinků látek na vodní živočichy (Reichenberg a kol., 2008). Je založeno na použití *in situ* zařízení, které akumuluje znečišťující látky z vody. Přestup látek z prostředí do vzorkovače je samovolný difúzní proces, který je hnán rozdílem chemické aktivity monitorované látky mezi vzorkovaným médiem a sorpční fází vzorkovače. Akumulované látky se následně extrahují a v extraktu se stanoví jejich koncentrace. Pokud jsou vzorkovače kalibrované, je možné z množství látky ve vzorkovači vyjádřit koncentraci látky rozpustěné ve vzorkované vodě. Pasivní vzorkování je integrační, tj. získaný vzorek reprezentuje koncentraci látky ve vzorkovaném médiu za určité časové období, obvykle několik týdnů. Časově integrační povaha odběru vzorků v kombinaci s použitím adsorbentu s dobře definovanými a konstantními vlastnostmi umožňuje, aby se minimalizovala variabilita monitorovacích dat v důsledku vzorkování. Díky vysoké sorpční kapacitě a integračnímu charakteru pasivních vzorkovačů je možné monitorovat látky, které se nacházejí rozpustěné ve vodě v extrémně nízkých koncentracích, řádově v ng.l⁻¹. Pasivní vzorkování je vhodné i k monitorování stopových organických znečišťujících látek za účelem hodnocení jejich časových a prostorových trendů v povrchových vodách.

Pasivní odběr vzorků ve vodě byl během posledních dvou desetiletí předmětem značného rozvoje a optimalizace. To se uskutečnilo prostřednictvím různých projektů financovaných EU (FP5 STAMPS, FP6 SWFT-WFD), dále pak projektů na národní úrovni např. prostřednictvím sítě referenčních laboratoří AQUAREF ve Francii, nebo prostřednictvím iniciativ v rámci ICES/OSPAR (Smedes a Booiij, 2012) a asociace NORMAN (Vrana a kol., 2010). Bylo provedeno i několik mezilaboratorních porovnávacích studií s cílem charakterizovat variabilitu dat z pasivního vzorkování a její zdroje v rámci ICES/OSPAR (Smedes a kol., 2007), jako součást projektu SWIFT-WFD (Allan a kol., 2009), sítě AQUAREF (Miege a kol., 2012) nebo prostřednictvím asociace NORMAN a DG-JRC (Vrana a kol., 2016). Ve snaze standardizovat proces

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

pasivního odběru byla publikována technická norma ISO 5667/23, která byla publikována i jako ČSN (ČSN EN ISO 5667-23., 2011). Norma je však souhrnem obecných požadavků bez konkretizace postupů tak, aby byly přímo použitelné v praxi. Asociace NORMAN publikovala stanovisko, které identifikuje konkrétní aktivity, které je nutné vykonat, aby mohlo být pasivní vzorkování v budoucnu využíváno v rutinním monitoringu vodního prostředí za účelem posouzení rizik, managementu znečišťujících látek a k hodnocení jejich trendů ve vodním prostředí (Miège a kol., 2015).

2.1.2. Pasivní vzorkování polárních látek

Konstrukce pasivních vzorkovačů souvisí s fyzikálně-chemickými vlastnostmi monitorovaných látek. Pro vzorkování nepolárních látek se používají rozdělovací vzorkovače na bázi hydrofobních polymerních materiálů (silikonová pryž, případně polyetylen s nízkou hustotou) s vysokou permeabilitou pro nepolární sloučeniny. Kvůli nízké akumulaci kapacitě pro polární látky nejsou tyto vzorkovače vhodné pro vzorkování farmak nebo moderních pesticidů. Pro vzorkování polárních látek se proto používají adsorpční pasivní vzorkovače, které obsahují adsorbenty běžně používané k extrakci pevnou fází (angl. *Solid Phase Extraction* – SPE) při stanovení hydrofilních látek ve vodě. Vzorkovače obsahují tenkou vrstvu jednoho nebo více sorbentů, odděleného od vodní fáze filtrem nebo vhodnou polopropustnou membránou (Alvarez a kol., 2007). Ve vzorkovači dochází k difúzi látek přes porézní membránu a difúzní vrstvu a k následné sorpci na selektivní adsorpční materiály. Důvodem akumulace je vysoká afinita rozpuštěné látky k sorbentu. Sorbent může vázat sledované látky interakcemi různého charakteru (např. hydrofobní, ion-ion, dipól-dipól, vodíková vazba, van der Waalovy interakce). V případě použití sorbentu na bázi iontoměniče převažují iontové interakce a vzorkovač zachycuje ionty. Proto je pomocí adsorpčních vzorkovačů, na rozdíl od rozdělovacích pasivních vzorkovačů, možné vzorkovat i vysoce polární látky. Při použití kombinace adsorbentů polymerů je možno dosáhnout akumulace látek s různými vlastnostmi a sestavit širokospektrální vzorkovací nástroj. Kapacita sorbentu je závislá na použitém množství adsorbentu a na distribučním koeficientu sledované látky mezi adsorbentem a vzorkovaným médiem a je dána jejich součinem. Obvykle je kapacita sorbentu dostatečně vysoká na to, aby po dobu vzorkování nedošlo k dosažení rovnováhy. Vzorkování je pak integrační. Na rozdíl od rozdělovacích vzorkovačů se sorpce a desorpce látek v adsorpčních vzorkovačích neřídí izotropní kinetikou prvního řádu. Proto je použití provozních referenčních látek (PRC) (Huckins a kol., 2002) při adsorpčním vzorkování polárních látek značně omezené. Přestože existují snahy najít potenciální

PRC látky vhodné pro adsorpční pasivní vzorkovače, jsou většinou použitelné pouze pro úzký okruh podobných látek a pro tak širokou skupinu jako farmaka vhodné nejsou (Liu a kol., 2013; Vallejo a kol., 2013; Kaserzon a kol., 2014a).

Širšímu využití pasivního vzorkování polárních látek v praxi zatím částečně brání skutečnost, že na rozdíl od bodových odběrů vzorků vody poskytují komerčně dostupné pasivní vzorkovače polárních látek typu POCIS (Alvarez a kol., 2004) pouze semikvantitativní informaci o koncentracích látek ve vzorkované vodě (Harman a kol., 2012). Polyethersulfonová difúzní membrána nedostatečně tlumí vliv rychlosti proudění vody na vzorkovací rychlost zařízení (Harman a kol., 2012), což znemožňuje použití kalibračních dat získaných v laboratorních studiích k interpretaci terénních dat z pasivního vzorkování pomocí adsorpčních vzorkovačů. Moschet a kol. (2015) demonstrovali, že slibným způsobem, jak lze potenciálně snížit nejistotu stanovení koncentrace polárních látek ve vodě pomocí adsorpčních vzorkovačů, je terénní kalibrace. Tato robustní metoda umožňuje získat kalibrační data, která se po ověření dají použít i v budoucích studiích monitorování v řekách s podobnými podmínkami prostředí (tj. rychlost proudění, teplota, pH).

Dalším problémem, který byl identifikován při mezilaboratorních porovnávacích studiích (Vrana a kol., 2016), je reprodukovatelnost výsledků analýz extraktů pasivních vzorkovačů získaných pomocí různých LC/MS metod. Analýza sloučenin je při nedostatečné pozornosti často ovlivněná matricovými efekty (Trufelli a kol., 2011). Tento problém však není specifický jenom pro analýzu pasivních vzorkovačů, ale vyskytuje se i ve vzorcích získaných jinými technikami přípravy vzorků, jako je např. SPE.

Navzdory výše uvedeným limitacím mohou adsorpční pasivní vzorkovače poskytnout reprezentativnější informaci o znečištění vod než bodové odběry, zejména pak v případech, kdy variabilita koncentrace sledované látky ve vodě je vyšší, než je nejistota spojená s pasivním odběrem (Poulier a kol., 2014).

2.2. Cíle metodiky

Tato metodika navazuje na předchozí certifikovanou metodiku (Grabic a kol., 2015), která popisuje typy pasivních vzorkovačů, postupy vzorkování, přípravu a analýzu extraktů z těchto zařízení. Současná metodika rozvádí postup vzorkování vybraných farmak a pesticidů pomocí pasivních vzorkovačů POCIS včetně odhadu časově váženého průměru koncentrace analytů ve vodě ze stanovených koncentrací v POCISech.

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Součástí této metodiky je

- metoda a postup kalibrace POCIS v reálných podmínkách,
- postup výpočtu vzorkovacích rychlostí POCIS pro sledované látky,
- postup interpretace dat – výpočet koncentrace sledovaných látek ve vodě na základě dat z pasivního vzorkování pomocí POCIS,
- tabulka získaných kalibračních dat,
- a výsledky validace obdržených kalibračních dat v podmínkách reálného monitoringu.

Metoda je určena pro sledování farmak a pesticidů v proudící povrchové vodě pomocí komerčně dostupných pasivních vzorkovačů POCIS (v konfiguraci pest POCIS) (Alvarez a kol., 2004). Na základě dostupných dat z národního monitoringu kontaminace vodního prostředí a našich dosud realizovaných studií byly pro provedení kalibračních experimentů vybrány dva reprezentativní profily říční sítě ČR – Blanice Vodňanská (Heřmaň) a Svatka (Rajhrad). Rozsah cílových farmak a jejich metabolitů byl vybrán na základě jejich relevance (výskytu v povrchové vodě) získané analýzou již dostupných dat, jako jsou monitoring ČHMÚ a výzkum prováděný na FROV JU. Vzhledem k tomu, že teplota vody, lineární rychlost proudění (průtok) a nárůst biofilmu na povrchu vzorkovače mohou představovat faktory ovlivňující akumulaci sledovaných látek ve vzorkovačích POCIS, byly kalibrační experimenty na uvedených lokalitách provedeny v letním i zimním období.

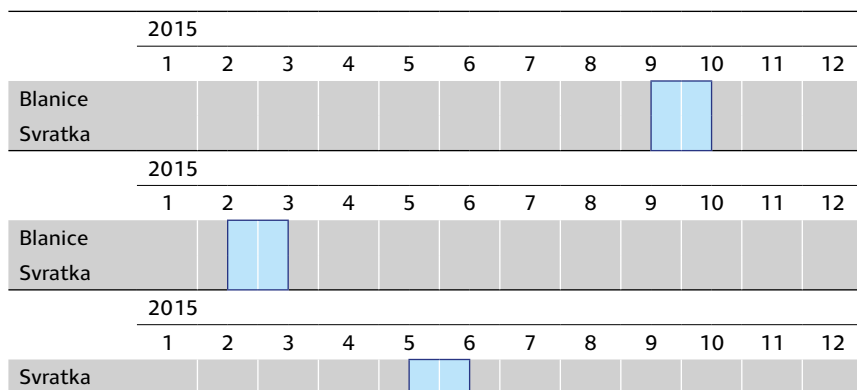
2.3. Popis terénních kalibračních pasivních vzorkovačů POCIS

Principem terénního kalibračního experimentu je porovnání koncentrací cílových látek na dané lokalitě v pasivním vzorkovači a ve vodě během plánované doby expozice. Z takto získaných dat se poté stanoví vzorkovací konstanty (R_s) nezbytné pro možnost přepočtu koncentrace kontaminantů v pasivním vzorkovači ($\text{ng} \cdot \text{POCIS}^{-1}$) na koncentraci těchto látek ve vodě ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$). Dalším výstupem kalibračního experimentu bylo stanovení optimální doby expozice pasivního vzorkovače, tzn. dobu, po kterou jsou všechny vzorkované sloučeniny v lineární fázi kumulace analytů ve vzorkovači.

V rámci přípravy této metodiky byly provedeny kalibrační experimenty na dvou profilech povrchových vod v ČR – Blanice Vodňanská (Heřmaň N 49°14.75920', E 14°7.90475') a Svatka (Rajhrad N 49°5.63322', E 16°37.16058'). V obou případech byly použity vzorkovací profily ČHMÚ jednak kvůli dispozici on-line dat o průtocích, teplotě atd., a také kvůli umístění automatického vzorkovače a logistice. První lokalita byla vybrána jako relativně

málo zatížená, zatímco Svratka pod Brnem dlouhodobě vykazuje vysoké koncentrace farmak. Všechny kampaně byly naplánovány s ohledem na obvyklé termíny vzorkování, které je zpravidla prováděno v měsících s nejmenšími výkyvy průtoků. Vzorkování proběhlo jak v chladných, tak v teplých obdobích roku viz Tab. 1 a 2.

Tab. 1. Přehled provedených terénních kalibrací.



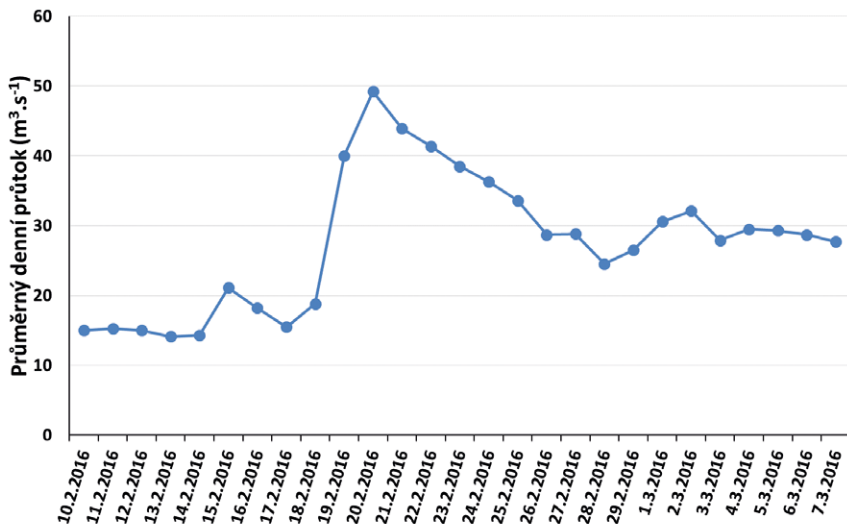
Tab. 2. Přehled podmínek (teploty a denní průměrné průtoky), za kterých byly kalibrace provedeny.

	Teplota vody první den (°C)	Teplota vody poslední den (°C)	Průměrná teplota (°C)
Blanice 2015	17.9	9.4	14.9
Svratka 2015	17.5	11.6	14.6
Blanice 2016	4.9	4.9	4.8
Svratka 2016	5.9	4.9	4.9
Svratka 2017	17.9	20.9	19.3

	Q_D min. ($m^3 \cdot s^{-1}$)	Q_D max. ($m^3 \cdot s^{-1}$)	Průměrný Q_D ($m^3 \cdot s^{-1}$)
Blanice 2015	0.47	2.2	0.91
Svratka 2015	4.4	20.4	6.2
Blanice 2016	2.4	8.9	4.3
Svratka 2016	14.1	49.2	27.7
Svratka 2017	4.4	10.6	5.6

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Z tabulek je patrné, že původní záměr se podařilo naplnit a kalibrace proběhla v obou lokalitách při dvou podobných teplotách – tj. 5 °C a 15 °C. V lokalitě na řece Svratce proběhla ještě jedna kampaň při průměrné teplotě 19.3 °C. Druhou podmínku nutnou pro úspěšnou terénní kalibraci, stabilní průtok, a tedy stabilní lineární rychlost proudění, se podařilo dodržet s výjimkou Svratky v roce 2016, kde byl průtok ovlivněn lokálními srážkami (Obr. 1), což byl hlavní důvod opakování kampaně v roce 2017.



Obr. 1. Průběh průměrných denních průtoků během kalibrace v zimním období 2016 v Rajhradě.

Základním předpokladem pro úspěšnou realizaci kalibračního experimentu je kontinuální vzorkování vody na experimentální lokalitě po dobu expozice vzorkovačů. Toho jsme dosáhli použitím automatického vzorkovače, v našem případě pracujícího v časově proporcionálním režimu, kdy bylo odebíráno 50 ml vody každých 30 minut. Na obou lokalitách byl použit automatický vzorkovač vody ISCO Avalanche (Technoaqua, s.r.o., Dolní Břežany) s chlazeným zásobníkem. Z takto odebraných vzorků vody byly připraveny 24hodinové slévané vzorky, které byly přefiltrovány přes stříkačkové filtry z regenerované celulózy o velikosti pórů 0.45 µm do polypropylénové vzorkovnice a zamrazeny až do doby analýzy při -18 °C.

Pro kalibraci byly použity komerčně dostupné pasivní vzorkovače POCIS v pesticidní konfiguraci firmy Nya Exposmeter AB (Trehorningen 34, SE-92266

Tavelsjo, Švédsko, <http://www.exposmeter.com/>). Pro stanovení optimální doby expozice a odpovídajících vzorkovacích rychlostí jsme umístili na dané lokalitě čtyři klece (každou se třemi pasivními vzorkovači). Každá z klecí byla exponovaná po dobu 7, 14, 21 a 28 dní. Toto rozpětí vyplývá z předešlých zkušeností našeho i dalších zahraničních pracovišť zabývajících se pasivním vzorkováním vodního prostředí (Fedorova a kol., 2014b). Pasivní vzorkovače byly na místě očištěny podle postupu uvedeného v metodice (Grabic a kol., 2015) a transportovány do laboratoře, kde zůstaly zamrazeny při teplotě -18 °C až do analýzy.

2.4. Stručný popis metod a výpočtů vzorkovacích rychlostí

2.4.1. Postup analýzy odebraných vzorků

Vzorky vody byly před analýzou rozmrazeny. Poté k nim byly přidány izotopicky značené vnitřní standardy a posléze byly analyzovány metodou in-line SPE/LC – MS/MS. Detaily metody včetně validace je možné najít v následujících publikacích (Fedorova a kol., 2014a; Lindberg a kol., 2014). Pasivní vzorkovače byly extrahovány standardním postupem tak, jak je detailně popsáno v předchozí certifikované metodice (Grabic a kol., 2015). Extrakt byl zkoncentrován na výsledný objem zhruba 2 ml metanolu. Z tohoto objemu byl odebrán alikvotní podíl, který byl po přidání vnitřních standardů analyzován LC-MS/MS tak, jak je publikováno např. v Grabic a kol. (2012).

Pro kvantifikaci cílových analytů byla použita kombinace metody vnitřního standardu a matricového standardu. Meze stanovitelnosti byly vypočteny z instrumentální meze stanovitelnosti (polovina nejspodnějšího kalibračního bodu v křivce, která nevykazuje vyšší odchylku od průměrného odezvového faktoru než 30%) přepočtem na odezvu vnitřního standardu a korekci na matricový efekt a analyzovaný alikvotní podíl vzorku.

2.4.2. Výpočet vzorkovacích rychlostí

Hodnota vzorkovací rychlosti představuje ekvivalentní objem vody vzorkované pomocí POCIS za jeden den a je vyjádřena jako průměrná hodnota během doby expozice vzorkovače. Vzorkovací rychlosti byly vypočítány na základě množství cílových látek analyzovaných v Pest-POCIS a jejich průměrné koncentrace ve vodě za vzorkované období s použitím následující rovnice:

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Rovnice 1

$$Rs = \frac{m_{\text{POCIS}}}{C_w \times t}$$

Rs – vzorkovací rychlost (l.den⁻¹)

m_{POCIS} – množství cílové látky v POCIS (ng)

C_w – průměrná koncentrace cílové látky ve vodě během doby expozice POCIS (ng.l⁻¹)

t – doba expozice POCIS (dny)

Uvedená rovnice platí pro lineární fázi kumulace analytu za předpokladu stabilních koncentrací sledovaných látek ve vodě. V případě cílových látek uvedených v této metodice a použití Pest-POCIS pro vzorkování povrchových vod se jednalo o 28denní expozici. Jelikož mohou být vzorkovací rychlosti významně ovlivněny teplotou vody a průtokovým režimem (Kingston a kol., 2000; Soderstrom a kol., 2009), je pro správnou interpretaci dat nutné, aby tyto dvě veličiny zůstaly po dobu expozice vzorkovače konstantní. Vzhledem k tomu, že některé z provedených kalibračních experimentů proběhly v podmínkách kolísajícího průtoku, který způsobil značné změny v koncentraci farmak, jsme přistoupili k přesnějšímu výpočtu Rs na základě integrálního nelineárního modelu pomocí numerické integrace modelové diferenciální rovnice popisující akumulaci látky do vzorkovače POCIS.

Diferenciální rovnice popisující akumulaci analytu do vzorkovače POCIS v čase (rovnice 2) byla použita pro definici modelu v softwarovém prostředí Model Maker 4 (Cherwell Scientific Limited, 2000), který generoval numerickou optimalizaci parametru Rs modelové funkce použitím algoritmu Runge-Kutta, umožňující použít vstupní koncentrace látek ve vodě, které výrazně kolísají v čase. Množství analytu v exponovaném vzorkovači v čase byla porovnána s naměřenými koncentracemi látek ve vodě a optimalizované hodnoty vzorkovací rychlosti Rs byly získány nelineární regresí za použití Levenberg-Marquardtova algoritmu. Pro odhad počáteční hodnoty parametru Rs byla použita metoda simulovaného žíhání. V modelu nebyla uvažována tzv. lag-fáze (počáteční saturace membrány, která se projevuje posunutým startem kumulace látky v sorbentu). Akumulace do vzorkovačů POCIS počítala s lineární (integrační) sorpcí během celé doby expozice vzorkovačů na základě našich předchozích výsledků a publikovaných údajů, že vzorkovač funguje integračně déle než 28 dnů (Fedorova a kol., 2014b; Kaserzon a kol., 2014b).

Rovnice 2

$$R_s \times C_w = \frac{dm_{\text{POCIS}}}{dt}$$

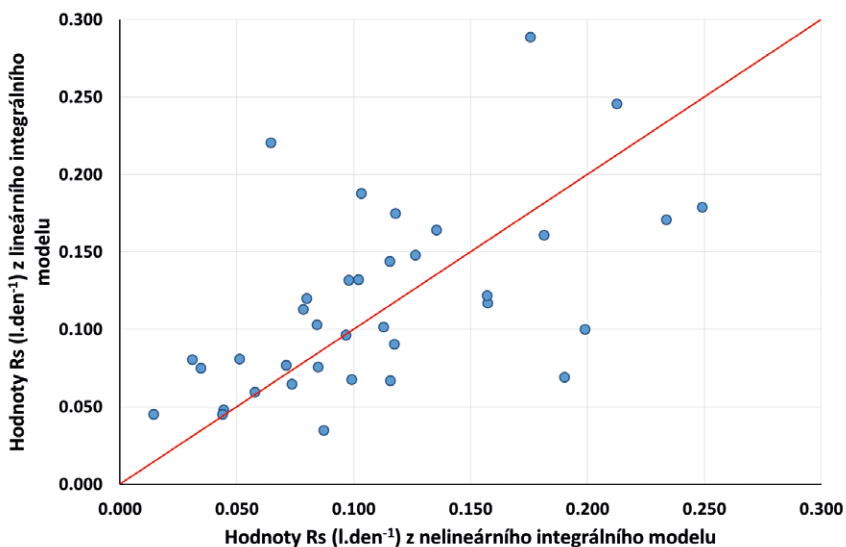
R_s – vzorkovací rychlost (l.den⁻¹)

C_w – průměrná koncentrace cílové látky ve vodě během doby expozice POCIS (ng.l⁻¹)

m_{POCIS} – množství cílové látky v POCIS (ng)

t – doba expozice POCIS (dny)

Prvotním záměrem bylo získat dva soubory hodnot vzorkovacích rychlostí – pro nízké teploty a pro vyšší teploty. Výsledky však vykazují relativně nízkou variabilitu (vzhledem k širokému rozsahu teplot a průtoků), která nekoreluje s teplotou. Na základě porovnání experimentálních hodnot jsme dospěli k závěru, že použijeme průměr všech měření s výjimkou kalibrace provedené v zimním období na profilu v Heřmani, kde byly v důsledku vysokých průtoků velmi nízké koncentrace cílových látek ve vodě.

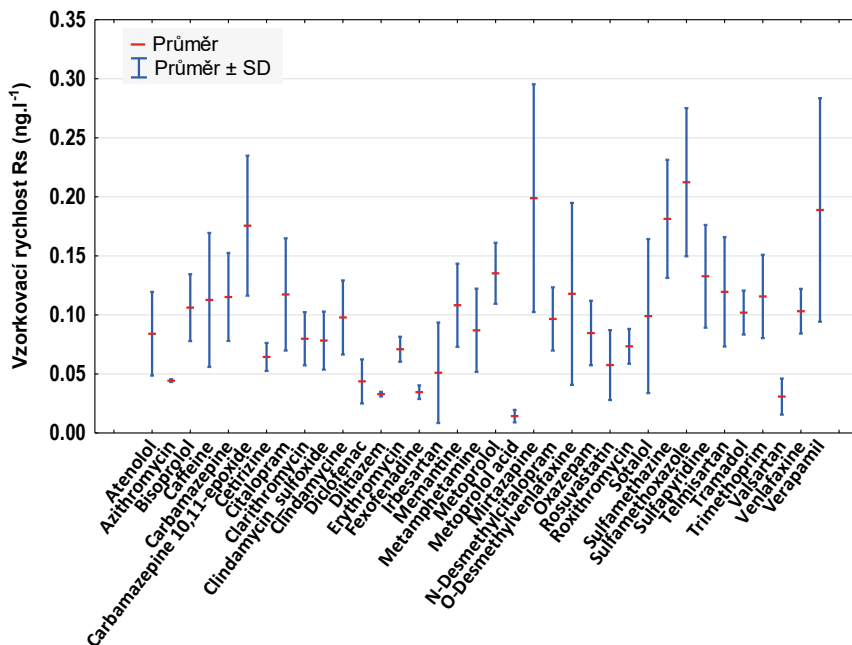


Obr. 2. Porovnání průměrných vzorkovacích rychlostí R_s získaných pomocí lineárního a nelineárního integrálního modelu.

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Pro porovnání obou kalibračních modelů jsme vynesli průměrné hodnoty získaných R_s proti sobě (Obr. 2). Z grafu je patrná dobrá shoda hodnot vzorkovacích rychlostí (body jsou rozmístěny okolo úhlopříčky grafu), i když je patrné lehké systematické nadhodnocení hodnot dosažených výpočtem z jednoduchého lineárního modelu.

Vzhledem k tomu, že při každém kalibračním experimentu docházelo k odchylkám od ideálních podmínek, rozhodli jsme se použít pro další validaci pouze kalibrační data R_s z nelineárního integrálního modelu. Výsledné hodnoty, které jsou průměrem dvou až čtyř experimentálních hodnot, jsou přehledně vyneseny v Obr. 3. Dostatečný počet experimentálních hodnot R_s byl stanoven pro 36 cílových farmak a jejich metabolitů.



Obr. 3. Průměrné hodnoty experimentálně stanovených vzorkovacích rychlostí R_s s vyznačenou hodnotou směrodatné odchylky.

Z obrázku jsou patrné rozdíly jak mezi hodnotami R_s , tak i mezi odchylkami hodnot. Pro další výpočty jsme použili hodnoty vzorkovacích rychlostí POCIS tak, jak jsou uvedeny v Tab. 3. Nejistotu získanou vyhodnocením rozptylu experimentálních R_s jsme rozšířili o nejistotu analytického stanovení cílových látek v POCIS.

Hodnoty rozšířených nejistot experimentálních vzorkovacích rychlostí se dají použít jako nejistota odhadu časově váženého průměru koncentrace ve vodě z koncentrací sloučenin stanovených v pasivním vzorkovači POCIS.

Tab. 3. Průměrné hodnoty vzorkovacích rychlostí farmak a jejich metabolitů získané z terénních kalibračních experimentů s SD a RSD vypočtenou z hodnot získaných v jednotlivých experimentech. Rozšířená nejistota byla získána přidáním nejistoty analytického stanovení AN – konstantně 20% k RSD podle vzorce $RN = \sqrt{RSD^2 + AN^2}$.

Sloučenina	Rs (l.den ⁻¹)	SD	RSD (%)	Rozšířená nejistota (%)
Atenolol	0.084	0.035	42	47
Azithromycin	0.044	0.001	2.7	20
Bisoprolol	0.106	0.028	27	33
Caffeine	0.113	0.057	50	54
Carbamazepine	0.115	0.037	32	38
Carbamazepine 10,11-epoxide	0.176	0.059	34	39
Cetirizine	0.064	0.012	18	27
Citalopram	0.117	0.048	40	45
Clarithromycin	0.080	0.023	28	35
Clindamycin_sulfoxide	0.078	0.025	31	37
Clindamycine	0.098	0.031	32	38
Diclofenac	0.044	0.019	43	47
Diltiazem	0.033	0.002	5.8	21
Erythromycin	0.071	0.011	15	25
Fexofenadine	0.035	0.006	17	26
Irbesartan	0.051	0.043	83	86
Memantine	0.108	0.035	33	38
Metamphetamine	0.087	0.035	40	45
Metoprolol	0.135	0.026	19	28
Metoprolol acid	0.014	0.005	37	42
Mirtazapine	0.199	0.096	49	52
N-Desmethylcitalopram	0.097	0.027	28	34
O-Desmethylvenlafaxine	0.118	0.077	65	68
Oxazepam	0.085	0.027	32	38
Rosuvastatin	0.058	0.030	51	55
Roxithromycin	0.073	0.015	20	28

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Sotalol	0.099	0.065	66	69
Sulfamethazine	0.181	0.050	28	34
Sulfamethoxazole	0.212	0.063	30	36
Sulfapyridine	0.133	0.043	33	38
Telmisartan	0.120	0.046	39	44
Tramadol	0.102	0.019	18	27
Trimethoprim	0.116	0.035	31	36
Valsartan	0.031	0.015	49	53
Venlafaxine	0.103	0.019	18	27
Verapamil	0.189	0.095	50	54

2.5. Ověření vhodnosti stanovených vzorkovacích rychlostí pro odhad koncentrací farmak ve vodě pro potřeby monitorování vodárenských toků

2.5.1. Popis lokalit a podmínek vzorkování pro ověření stanovených vzorkovacích rychlostí

Vzorkovací rychlosti, získané na základě kalibračních experimentů, byly ověřeny během následného experimentu v reálných podmínkách povrchových vod ČR. Za tímto účelem bylo vybráno 15 lokalit v povodí řeky Malše nad ÚN Římov a také voda v samotné ÚN, jež představuje významnou vodárenskou nádrž pro Jihočeský kraj. Z uvedeného počtu byly vynechány dva malé toky kvůli vyschnutí během vzorkování. Vzorkovače typu Pest-POCIS byly na těchto lokalitách exponovány po dobu 14 dnů od 7. 9. do 22. 9. 2015, třikrát (na začátku, v polovině a na konci expozice) byly z těchto lokalit odebrány také bodové vzorky vody. Bližší popis lokalit je uveden v Tab. 4.

Tab. 4. Popis odběrových lokalit v povodí údolní nádrže Římov.

Označení	Lokalita	GPS	Průměrná teplota (°C)
R1	Malše nad Dolním Dvořištěm	N 48°39.34128', E 14°27.39897'	11.5
R2	Malše pod ČOV Dolní Dvořiště	N 48°39.43962', E 14°27.66692'	11.7
R3	Malše pod ČOV Rychnov nad Malší	N 48°40.06522', E 14°28.83948'	12.0
R4	Dobečovský potok nad vtokem do Malše	N 48°43.80597', E 14°31.09325'	13.9
R5	Žďárský potok nad vtokem do Malše	N 48°44.73848', E 14°29.56093'	13.1
R6	Malše pod výtokem z ČOV Kaplice	N 48°44.99920', E 14°30.10497'	13.5
R7	Černá nad vtokem do Malše	N 48°44.90815', E 14°31.10878'	14.7
R8	Malše – vtok do ÚN Římov	N 48°48.23622', E 14°29.53672'	14.7
R9	Chodečský potok nad vtokem do ÚN Římov	N 48°48.91433', E 14°28.49138'	11.0
R10	Velešínský potok nad vtokem do ÚN Římov	N 48°50.23242', E 14°27.94172'	12.9
R13	Bój u hráze ÚN Římov – hloubka 5 m	N 48°50.92752', E 14°29.48120'	17.1
R14	Bój u hráze ÚN Římov – hloubka 15 m	N 48°50.92752', E 14°29.48120'	5.3
R15	Bój u hráze ÚN Římov – hloubka 33 m	N 48°50.92752', E 14°29.48120'	4.4

Dále byly vybrány čtyři lokality na Živném potoce (přítok Vodňanské Blanice), který je významně ovlivněn odtokem z ČOV Prachatice. Expozice POCIS byly stejně dlouhé jako v předchozí studii, ale byly provedeny ve třech různých obdobích od podzimu do jara. Bodové vzorky vody byly v tomto případě odebírány s vyšší četností – Tab. 5. Označení vzorkovacích lokalit je C – kontrola nad Prachaticemi, lokality E, B a R byly vzorkovány těsně pod výtokem (E), cca 1,5 km (B) a 3 km (R) po proudu od výtoku odpadní vody z ČOV. Hodnoty 1, 2 a 4 odpovídají vzorkování v listopadu, lednu a dubnu.

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Tab. 5. Údaje o vzorkování na lokalitě Živný potok.

Měsíc	říjen	listopad	prosinec	leden	únor	březen	duben
Týden							
Počet bod. odběrů		3 3 1		2 3 2			3 2 2
POCIS expozice							
Průměrná teplota		9.2 ± 2.1 °C		4.9 ± 1.0 °C			10.8 ± 1.4 °C

2.5.2 Postup výpočtů časově váženého průměru z koncentrací nalezených v POCISech

Za účelem zpětné kalkulace koncentrací cílových látek ve vodě z pasivního vzorkování je nutné znát množství dané látky akumulované v POCIS, dobu expozice vzorkovače na lokalitě a vzorkovací rychlosti pro cílové látky. Poté je možné vypočítat jejich koncentrace ve vodě dosazením do rovnice 3:

Rovnice 3

$$C_w = \frac{M_{POCIS}}{t \times R_s} \quad (2)$$

C_w – koncentrace cílové látky ve vodě (ng.l⁻¹)

M_{POCIS} – množství cílové látky stanovené v sorbentu z POCIS (ng)

t – doba expozice vzorkovače (dny)

R_s – vzorkovací rychlost pro cílovou látku (l.den⁻¹)

V následujícím odstavci je uveden příklad výpočtu koncentrace carbamazepinu ve vodě na základě vzorkování pasivním vzorkovačem POCIS. Vzorkovač byl exponován v lokalitě Malše pod ČOV Dolní Dvořiště od 7. 9. 2015 do 22. 9. 2015 (14 dní). Naměřené hodnoty teploty vody během doby expozice se pohybovaly mezi 10.1 a 13.3 °C (průměr 11.7 °C). Průměrný roční průtok na této lokalitě představuje 4.42 m³/s, což je srovnatelné s lokalitou Blanice (Heřmaň) v kalibračním experimentu. Pro výpočet koncentrace carbamazepinu použijeme průměrnou vzorkovací rychlost (Tab. 3). Množství carbamazepinu analyzované v extraktu z POCIS bylo 57 ng. Nyní můžeme dosadit všechny veličiny do rovnice 2:

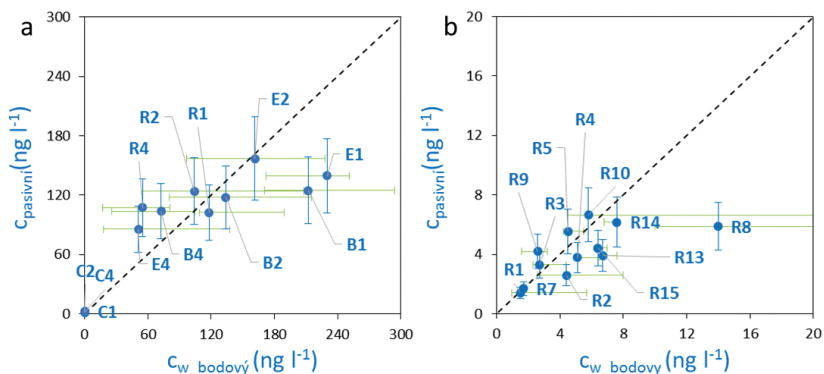
$$C_w = \frac{57}{14 \times 0,115} = 35 \text{ ng.l}^{-1}$$

Časově vážená průměrná koncentrace carbamazepinu ve vodě v lokalitě Malše pod ČOV Dolní Dvořiště v období od 7. 9. 2015 do 22. 9. 2015 byla 35 ng.l⁻¹.

2.5.3. Porovnání koncentrací vybraných farmak odhadnutých na základě koncentrace stanovené v POCISech s bodovými odběry vody

Průměrné koncentrace cílových látek stanovené ve vzorcích vody byly vyneseny proti koncentracím odhadnutým pomocí výše uvedeného postupu. Do grafu byly také vyneseny úsečky ukazující nejistotu stanovení, což byla v případě POCIS koncentrací rozšířená nejistota z Tab. 3 (modré úsečky) a v případě koncentrací ve vodě to bylo rozpětí minimální a maximální nalezené koncentrace v bodových vzorcích z dané lokality (zelené úsečky).

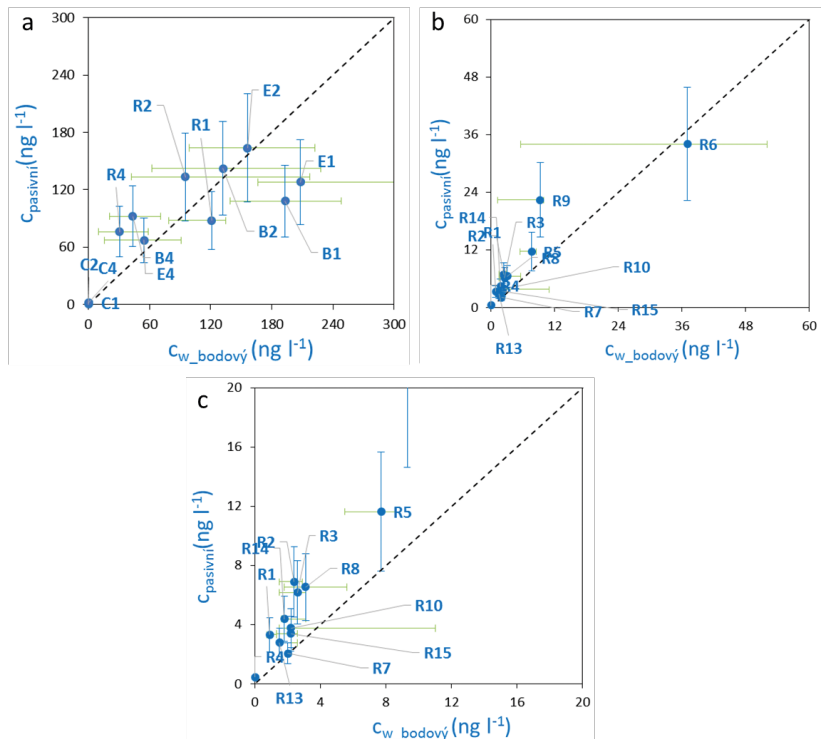
V Obr. 4 jsou porovnány nalezené koncentrace tramadolu.



Obr. 4. Porovnání stanovených a odhadnutých koncentrací tramadolu 4a lokalita Živný potok, 4b lokality v povodí ÚN Řimov. Přerušovaná čára ukazuje shodu obou hodnot, modré úsečky nejistotu vzorkování POCIS a zelené pak rozpětí hodnot bodových odběrů.

Z Obr. 4a je patrná velmi dobrá shoda na všech odběrových místech v lokalitě Živný potok v různých sezónách. Výsledky E1 a B1 se zdají být lehce podhodnocené vzhledem k bodovým odběrům, ale speciálně u B1 je patrná velmi výrazná variabilita koncentrací stanovených v bodových vzorcích. Na Obr. 4b jsou výsledky z řádově nižších koncentračních hladin a opět je patrná velmi dobrá shoda průměrných koncentrací z POCIS a bodových odběrů, které jsou evidentně zatíženy velkou nejistotou vzorkování – zvláště pak v profilech ovlivněných výtokem z ČOV, jako jsou lokality R2, R6, R8 a R10.

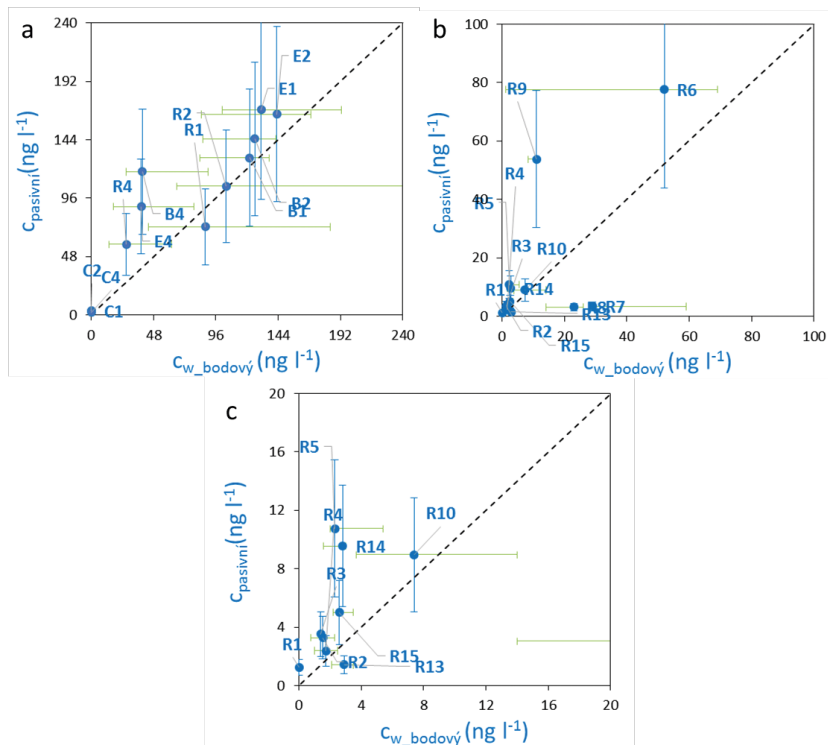
VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH



Obr. 5. Porovnání stanovených a odhadnutých koncentrací clarithromycinu na lokalitách Živný potok 5a a lokalitách v povodí ÚN Římov 5b a 5c (jiný rozsah os).

Z Obr. 5 je opět patrná dobrá shoda mezi hodnotami odvozenými z pasivních vzorkovačů a bodovými odběry jak pro relativně vysoké koncentrace (5a a 5c), tak i pro velmi nízké koncentrace 5b. Clarithromycin byl na lokalitách zobrazených na výřezu grafu 5b v tak nízkých koncentracích, že výsledky analýz bodových odběrů byly pod mezí stanovitelnosti (okolo 2 ng.l⁻¹), ale až na jednu lokalitu byl clarithromycin stanoven v POCISech. Z grafů je opět patrná vyšší nejistota odhadu průměrné koncentrace za vzorkované období z bodových vzorků než z pasivních vzorkovačů.

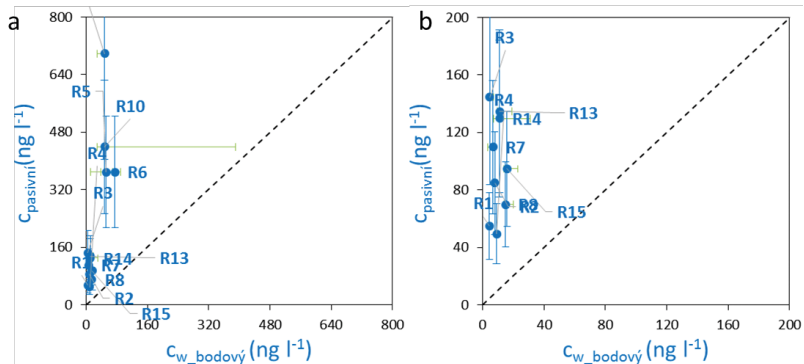
Další z látek, které vykazovaly velmi dobrou shodu mezi oběma přístupy, byl telmisartan, jak je prezentováno na Obr. 6.



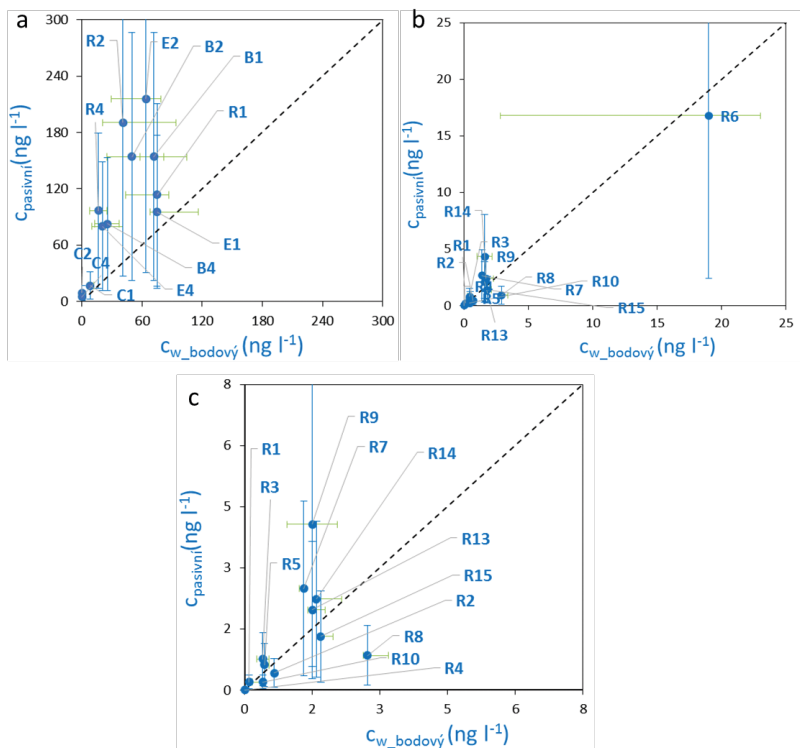
Obr. 6. Porovnání stanovených a odhadnutých koncentrací telmisartanu na lokalitách Živný potok 6a a lokalitách v povodí ÚN Římov 6b a 6c.

Bohužel některé další sloučeniny vykazovaly již dost výrazné a systematické rozdíly mezi koncentracemi stanovenými ve vodě a odhadnutými z koncentrací v POCISech. Jako typický příklad mohou být použity dvě sloučeniny – metabolit atenololu a metoprololu – metoprolová kyselina a irbesartan. Výsledky jejich porovnání jsou zobrazeny v Obr. 7 a 8.

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH



Obř. 7. Porovnání stanovených a odhadnutých koncentrací metoprolové kyseliny na lokalitách v povodí ÚN Římov 7a a 7b.



Obř. 8. Porovnání stanovených a odhadnutých koncentrací irbesartanu na lokalitách Živný potok 8a a lokalitách v povodí ÚN Římov 8b a 8c.

V případě metoprolové kyseliny byly odhady časově vážených průměrných koncentrací této látky z POCISů systematicky nadhodnoceny faktorem 4–10, což prakticky diskvalifikuje použití těchto pasivních vzorkovačů pro kvantifikaci této sloučeniny ve vodě. Může to být způsobeno velmi nízkou hodnotou vzorkovací rychlosti, která ukazuje na principiální problém při vzorkování této sloučeniny. Irbesartan pak vykazuje systematicky nadhodnocené výsledky pro odhad z POCIS na lokalitě Živný potok, a to faktorem 2–4, ale dobrou shodu na nižších koncentračních hladinách v povodí vodárenské nádrže Římov. Zde může být důvodem největší rozšířená nejistota stanovení vzorkovacích rychlostí ze všech studovaných sloučenin – viz modré úsečky v obrázcích.

Je evidentní, že ani vzorkovací rychlosti získané z terénních studií nelze a priori akceptovat pro praktické použití. Z tohoto důvodu jsme kriticky zhodnotili dosažené výsledky validace stanovených vzorkovacích rychlostí POCIS a rozdělili je do tří kategorií.

První skupina jsou spolehlivé výsledky použitelné pro robustní odhad koncentrací látek ve vodě bez patrné systematické odchylky mezi měřeními a vypočtenými koncentracemi. Do druhé skupiny jsme zařadili ta data, kde byl evidentní systematický posun výsledků, ale faktor odchýlení byl menší než 2. Tyto vzorkovací rychlosti je možné použít, ale odhady jsou již méně spolehlivé. Ve třetí skupině pak jsou zařazena ta data, která vykazují systematicky odlišné výsledky s faktorem vyšším než 2. Je možné, že pro tyto sloučeniny zcela nefunguje integrální vzorkování a data z POCIS by měla být použita jen pro kvalitativní nebo komparativní účely. Přehled rozdělení Rs pro sledované sloučeniny je uveden v Tab. 6.

Tab. 6. Rozdělení stanovených vzorkovacích rychlostí do kategorií podle vyhodnocení shody bodových a pasivních odběrů.

Sloučenina	Rs (l.den ⁻¹)	Počet hodnot Rs	Rozšířená nejistota (%)	Živný potok	Povodí ÚN Římov
Atenolol	0.084	4	47	x	
Azithromycin	0.044	2	20	x	
Bisoprolol	0.106	3	33	x	
Caffeine	0.113	4	54		
Carbamazepine	0.115	4	38		
Carbamazepine 10,11-epoxide	0.176	2	39	x	
Cetirizine	0.064	2	27	x	
Citalopram	0.117	3	45	x	

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Clarithromycin	0.080	4	35		
Clindamycin_sulfoxide	0.078	4	37	x	
Clindamycine	0.098	4	38	x	
Diclofenac	0.044	4	47		
Diltiazem	0.033	2	21	x	
Erythromycin	0.071	3	25	x	
Fexofenadine	0.035	4	26		
Irbesartan	0.051	4	86		
Memantine	0.108	2	38	x	
Metamphetamine	0.087	3	45	x	
Metoprolol	0.135	4	28		
Metoprolol acid	0.014	4	42	x	
Mirtazapine	0.199	3	52	x	
N-Desmethylocitalopram	0.097	3	34	x	
O-Desmethylvenlafaxine	0.118	4	68	x	
Oxazepam	0.085	4	38	x	
Rosuvastatin	0.058	3	55	x	
Roxithromycin	0.073	2	28	x	
Sotalol	0.099	4	69	x	
Sulfamethazine	0.181	4	34	x	
Sulfamethoxazole	0.212	4	36		
Sulfapyridine	0.133	3	38		
Telmisartan	0.120	4	44		
Tramadol	0.102	4	27		
Trimethoprim	0.116	3	36	x	
Valsartan	0.031	4	53		
Venlafaxine	0.103	4	27		
Verapamil	0.189	3	54	x	

Rs použitelné pro robustní odhad koncentrací látek ve vodě.

Rs použitelné, ale s nižší mírou spolehlivosti.

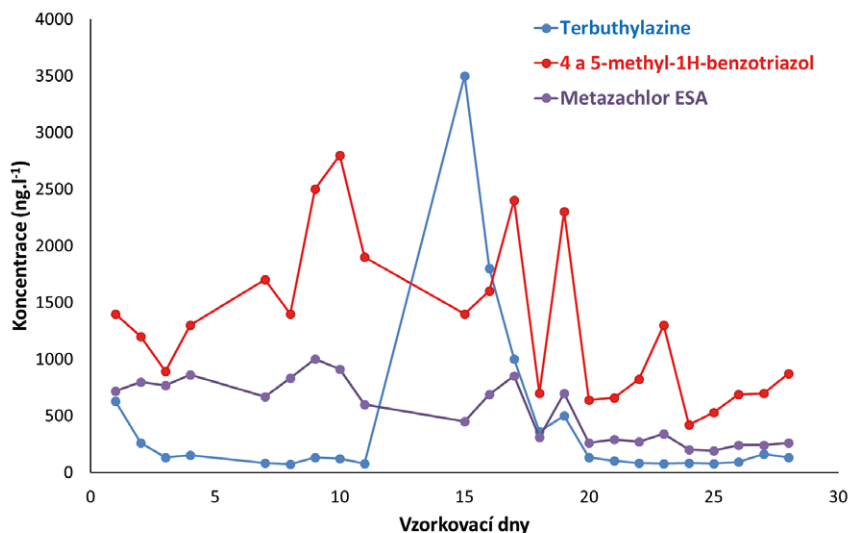
Rs nelze použít pro kvantitativní vyhodnocení.

Nízké koncentrace ve vodě, data z bodových vzorků < LOQ, Rs nebylo možné ověřit.

x neanalyzováno

2.6. Stanovení vzorkovacích rychlostí pro odhad koncentrací vybraných pesticidů, antikorozních prostředků a jejich metabolitů ve vodě a ověření jejich vhodnosti pro potřeby monitorování vodárenských toků

Pesticidy a jejich metabolity jsou z pohledu terénních kalibrací POCIS komplikovanější skupinou látek. Na rozdíl od farmak nemají bodový zdroj s více či méně stabilní emisí polutantů do toku. V případě pesticidů záleží na jejich aktuální aplikaci v povodí toku a podstatně více než v případě farmak na srážkách v daném období. Efekt srážek je často opačný než v případě farmak, pesticidy a jejich metabolity jsou srážkami vyplavovány z půdy a vytvářejí koncentrační píky. Velmi rozdílné změny koncentrací v období kalibračního experimentu jsou dokumentovány v Obr. 9.



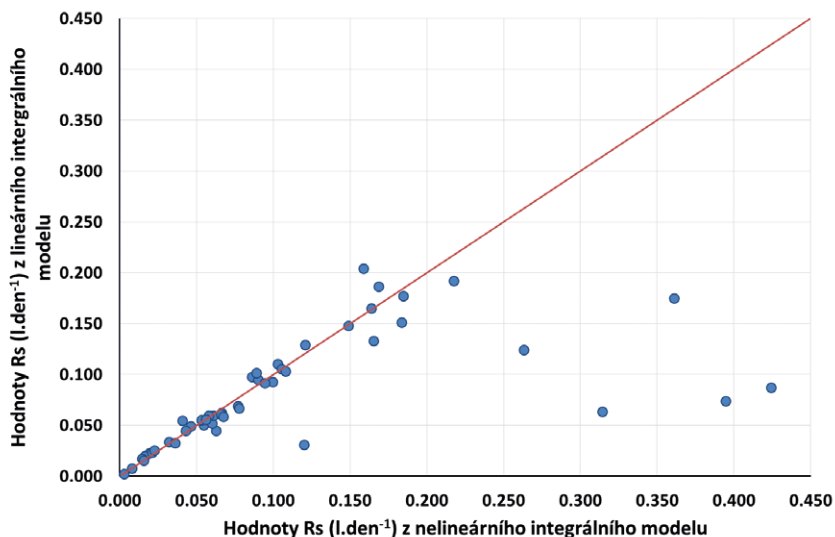
Obr. 9. Změny koncentrací zástupců tří studovaných skupin látek – terbutylazinu jako pesticidu, metazachloru ESA jako metabolitu pesticidu a 4 a 5 methyl-1H-benzotriazolu jako antikorozivní látky.

2.6.1. Stanovení vzorkovacích rychlostí pro pesticidy a jejich metabolity

Přes výše popsané principiální komplikace jsme v posledním kalibračním pokusu na profilu Svatka Rajhrad provedli analýzy širokého rozsahu pesticidních látek a jejich metabolitů a vypočetli příslušné vzorkovací rychlosti. Výpočty byly opět provedeny oběma metodami jako v případě farmak a jejich metabolitů.

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

V Obr. 10 jsou získané hodnoty vyneseny proti sobě analogicky Obr. 2 pro farmaka. Z grafu je patrná velmi dobrá shoda pro většinu sledovaných látek. Skupina šesti sloučenin, která je odlehlá od úhlopříčky vyznačující rovnost obou hodnot, patří mezi pesticidy, které měly většinu hodnot pod LOQ, ale v období po srážkách byly v několika dnech nalezeny. Tyto sloučeniny byly vyloučeny z důvodu příliš velké variability vstupních dat.



Obr. 10. Porovnání průměrných vzorkovacích rychlostí R_s získaných pomocí lineárního a nelineárního integrálního modelu.

Vzhledem k větší proměnlivosti vstupních dat koncentrací ve vodě jsme opět zvolili pro ověření data generovaná pomocí nelineárního integrálního modelu. Seznam sloučenin, pro které jsou k dispozici vzorkovací rychlosti, je uveden v Tab. 7.

Tab. 7. Hodnoty vzorkovacích rychlostí R_s pesticidů, antikorozivních přísad a jejich metabolitů získané z terénních kalibračních experimentů s SD a RSD vypočtenou z hodnot získaných v jednotlivých experimentech. Rozšířená nejistota byla získána přidáním nejistoty analytického stanovení AN – konstantně 20% k RSD podle vzorce $RN = \sqrt{(RSD^2 + AN^2)}$.

Sloučenina	R_s (l.den ⁻¹)	SD	RSD (%)	Rozšířená nejistota (%)
4 a 5-methyl-1H-benzotriazol	0.103	0.008	7.6	31
1-(3.4-Dichlorophenyl)_urea	0.063	0.003	4.5	30
2.4-D	0.019	0.002	9.5	31
Acetochlor_ESA	0.032	0.002	6.0	31
Alachlor_ESA	0.032	0.002	6.1	31
Alachlor_OA	0.361	0.038	10	32
Atrazine	0.041	0.004	9.0	31
Atrazine-desethyl	0.090	0.009	10	32
Azoxystrobin	0.055	0.003	5.0	30
Bentazone	0.003	0.000	7.5	31
Clomazone	0.100	0.010	10	32
Cyproconazole	0.060	0.006	9.2	31
DEET	0.046	0.003	6.8	31
Diazinon	0.105	0.005	5.1	30
Dimethachlor_ESA	0.017	0.002	10	32
Dimethenamid_ESA	0.021	0.001	6.5	31
Dimethomorph	0.061	0.008	13	33
Diuron	0.218	0.013	5.9	31
Epoxiconazole	0.077	0.004	5.6	31
Fenuron	0.121	0.015	12	32
Foramsulfuron	0.120	0.014	12	32
Hexazinone	0.043	0.003	6.2	31
Chloridazon	0.395	0.033	8.5	31
Chloridazon-desphenyl	0.086	0.008	9.3	31
Chloridazon_methyl_ desphenyl	0.053	0.005	8.8	31
Chlortoluron	0.169	0.009	5.5	31
Imidacloprid	0.089	0.008	8.5	31
Isoproturon	0.164	0.010	6.1	31
Lenacil	0.424	0.049	12	32

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Linuron	0.066	0.004	5.7	31
MCPA	0.015	0.001	8.4	31
Metalaxyl	0.263	0.013	4.8	30
Metazachlor_ESA	0.016	0.002	9.7	32
Metazachlor_OA	0.023	0.002	7.6	31
Metolachlor	0.159	0.012	7.7	31
Metolachlor_OA	0.036	0.003	7.3	31
Metribuzin_desamino	0.078	0.006	8.1	31
Pirimicarb	0.058	0.006	9.5	31
Propazine-2-hydroxy	0.108	0.016	14	33
Propiconazole	0.066	0.005	7.7	31
Simazine	0.095	0.007	7.0	31
Tebuconazole	0.067	0.005	7.5	31
Terbutylazine	0.149	0.012	8.1	31
Terbutylazine-desethyl	0.185	0.011	5.9	31
Terbutylazine-desethyl-2-hydroxy	0.165	0.014	8.6	31
Terbutylazine-hydroxy	0.184	0.017	9.1	31
Warfarin	0.056	0.006	10	32

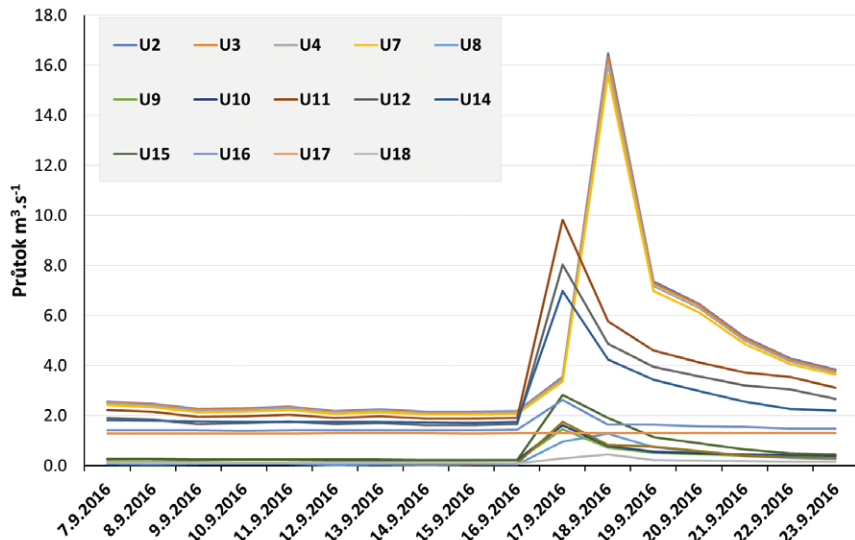
2.6.2. Popis lokalit a podmínek vzorkování pro ověření stanovených vzorkovacích rychlostí

Pro ověření vhodnosti stanovených R_s pro pesticidy, antikorozivní látky a jejich metabolity jsme vybrali dva soubory dat z měření v povodí řeky Úhlavy. Šlo o monitorovací kampaň, která zahrnovala malé i větší toky a také úpravnu vody v Doudlevcích. Vzorkování proběhlo v září roku 2016 a dubnu roku 2017. Pasivní vzorkovače byly instalovány po dobu dvou týdnů a první a poslední den kampaně pak byly odebrány bodové vzorky vody – viz Tab. 8.

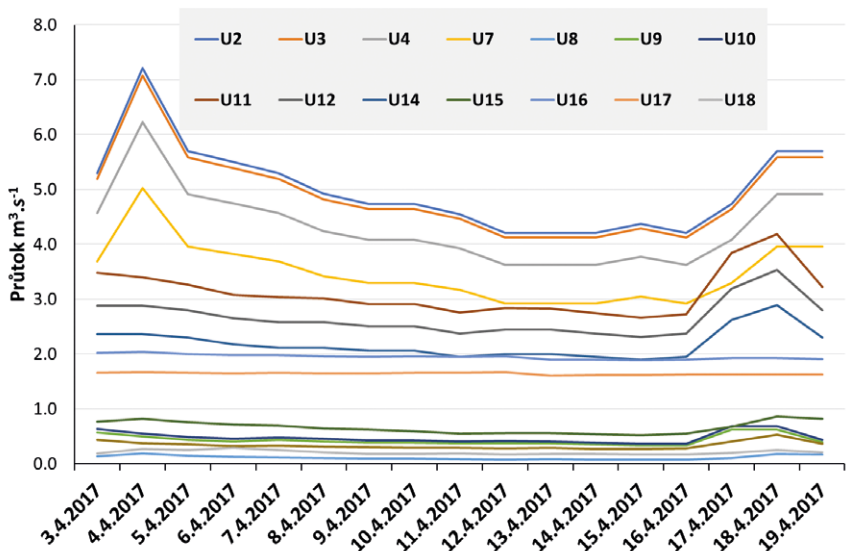
Tab. 8. Popis odběrových profilů povodí řeky Úhlavy, 2016 a 2017.

Lokalita		Teplota (°C)				GPS
		8.9.	22.9.	4.4.	18.4.	
Finální voda po chloraci – úpravná vody Doudlevice	U1	17.5	14.3	11.0	9.5	N 49°43.24273', E 13°23.60265'
Nátok na úpravnu vody Doudlevice	U2	16.8	13.5	11.0	8.5	N 49°43.18302', E 13°23.56048'
Úhlava pod Štěnovicemi	U3	16.7	13.2	9.5	7.5	N 49°40.61763', E 13°23.80220'
Úhlava pod Přešticemi	U4	16.5	13.0	10.5	7.0	N 49°34.81228', E 13°21.15502'
Příchovický potok – ústí	U5	15.5	12.0	9.5	6.0	N 49°33.58042', E 13°20.19538'
Třebýcinka – ústí	U6	16.0	11.5	8.5	5.5	N 49°29.57595', E 13°18.08233'
Úhlava pod Švihovem	U7	16.3	12.5	9.8	6.0	N 49°29.50613', E 13°17.92680'
Poleňka – Dolany	U8	17.0	12.5	9.5	6.0	N 49°26.65580', E 13°15.24292'
Drnový potok – Luby	U9	16.5	11.3	10.0	6.0	N 49°22.83553', E 13°18.14687'
Drnový potok – ústí, Klatovy pod ČOV	U10	19.5	12.0	10.8	7.5	N 49°24.82658', E 13°15.61250'
Úhlava – Svrčovec, pod soutokem s Drnovým potokem	U11	16.2	12.5	9.0	5.5	N 49°25.73735', E 13°15.12537'
Úhlava Klatovy – Tajanov	U12	16.5	12.6	8.6	5.5	N 49°24.12108', E 13°15.85993'
Úhlava pod Janovicemi nad Úhlavou	U14	16.0	12.3	8.0	5.0	N 49°21.27475', E 13°12.89870'
Chodská Úhlava – ústí	U15	16.3	10.8	9.3	5.5	N 49°19.44117', E 13°8.84907'
Úhlava pod Nýrskem	U16	17.0	13.5	6.8	5.5	N 49°18.75785', E 13°9.02900'
Odtok ÚN Nýrsko	U17	15.0	15.5	5.5	5.4	N 49°15.72317', E 13°8.66787'
Točnický potok – Točník	U18	17.3	11.8	11.0	7.4	N 49°26.22063', E 13°18.87198'

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH



Obr. 11. Průběh průtoků během podzimní kampaně v povodí řeky Úhlavy.



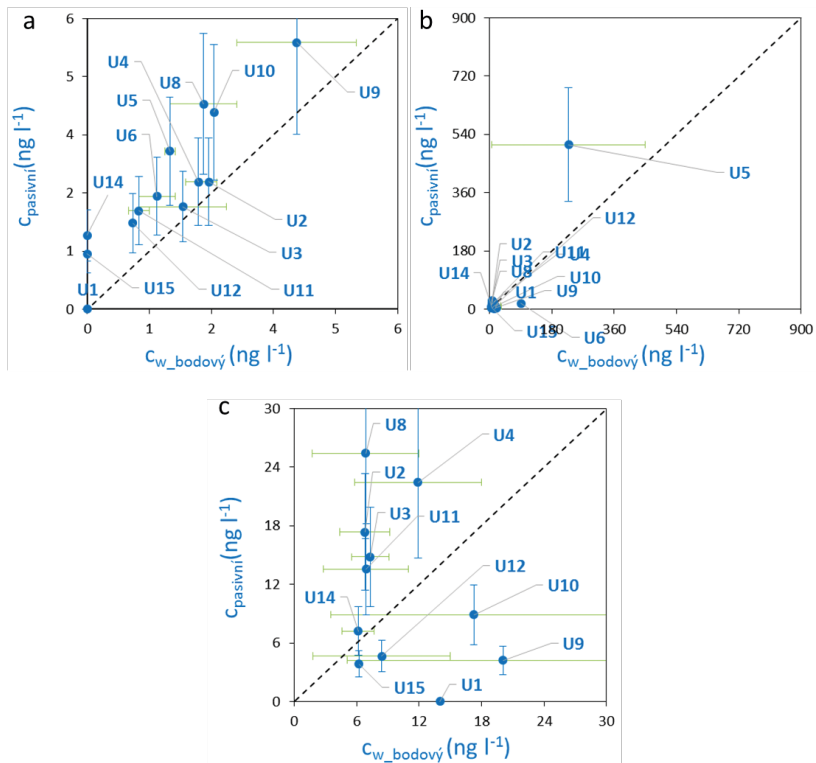
Obr. 12. Průběh průtoků během jarní kampaně v povodí řeky Úhlavy.

Z grafů (Obr. 11 a 12) je patrný výrazný rozdíl mezi oběma kampaněmi. Jarní byla charakterizována vyššími, ale stabilními průtoky, zatímco podzimní byla ovlivněna intenzivními srážkami po delším období sucha. Velmi nízké průtoky s následnými srážkami během podzimního vzorkování také ovlivnily integrální hodnoty v POCIS na nejmenších tocích z důvodů nízké rychlosti proudění okolo vzorkovačů (časté velké rozdíly i mezi bodovými odběry na vzorkovacích místech U5, U6 a také U8–U10).

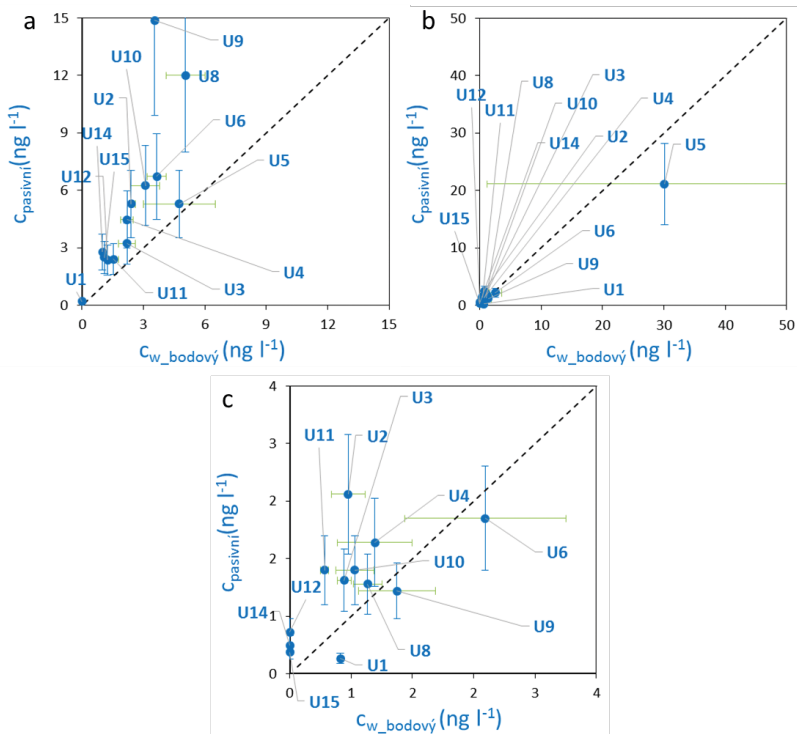
2.6.3. Ověření vhodnosti stanovených vzorkovacích rychlostí pro pesticidy, antikoroziní látky a jejich metabolity

Ověření bylo provedeno analogicky podkapitole 2.5.3. této metodiky porovnáním koncentrací odhadnutých pomocí vzorkovacích rychlostí z koncentrace stanovených látek v POCISech a koncentrací z bodových odběrů. Vzhledem k velkému počtu analytů zde uvádíme jen několik komentovaných příkladů rozdílného chování sledovaných sloučenin. V jarní fázi jsou pak patrné velké rozdíly pro stejné toky pro některé pesticidy, pravděpodobně v důsledku aplikace během vzorkovaného období, viz příklad pesticidů chlortoluron a terbuthylazin na Obr. 13 a 14.

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH



Obř. 13. Porovnání odhadnutých a stanovených koncentrací pesticidu chlortoluron v podzimním vzorkování 13a a v jarním vzorkování 13b,c.

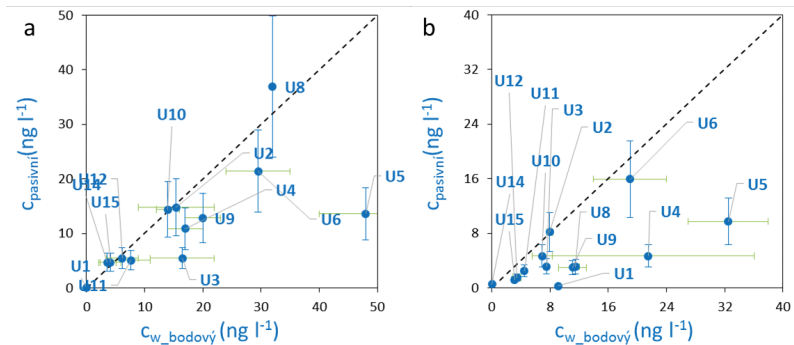


Obr. 14. Porovnání odhadnutých a stanovených koncentrací pesticidu terbuthylazinu v podzimním vzorkování 14a a v jarním vzorkování 14b,c.

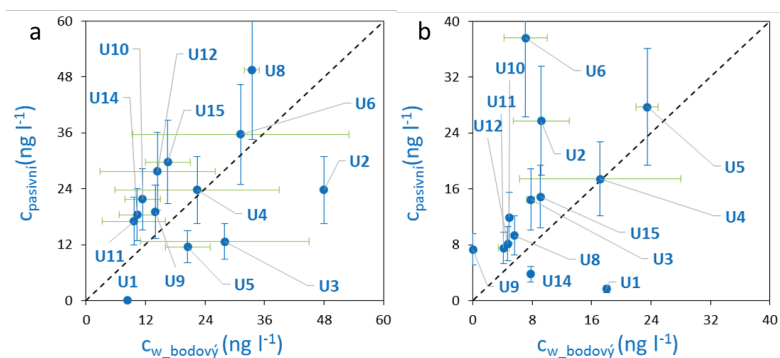
Pro oba pesticidy jsou odhady koncentrací pomocí POCIS v dobré shodě s výsledky analýz bodových odběrů ve všech typech vzorkovaných lokalit od malých přítoků až po hlavní tok řeky Úhlavy.

Stejně dobrou shodu obou vzorkovacích metod vykazovaly i některé metabolity pesticidů např. hydroxyterbuthylazin nebo metolachlor OA, jak je ukázáno v Obr. 15 a 16.

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

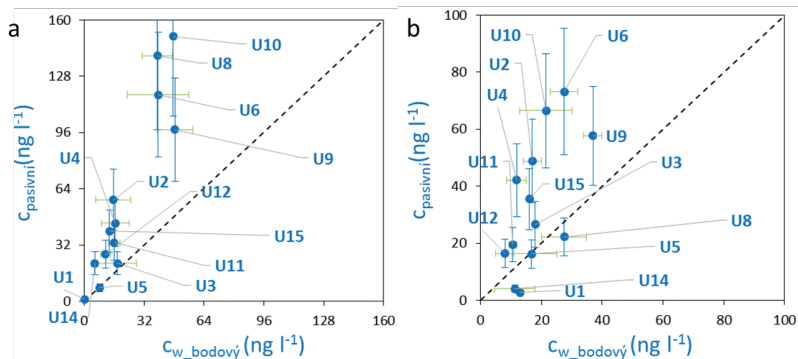


Obr. 15. Porovnání odhadnutých a stanovených koncentrací hydroxyterbutylzinu v podzimním vzorkování 15a a v jarním vzorkování 15b.



Obr. 16. Porovnání odhadnutých a stanovených koncentrací metolachloru OA v podzimním vzorkování 16a a v jarním vzorkování 16b.

Stejně jako v případě farmak vykazovala řada sloučenin systematicky vyšší odhadnuté hodnoty pro pasivní vzorkovače v porovnání s bodovými odběry. Typově šlo hlavně o kyselé pesticidy a jejich metabolity, jak je uvedeno v Obr. 17 na příkladu acetochloru ESA.



Obr. 17. Porovnání odhadnutých a stanovených koncentrací acetochloru ESA v podzimním vzorkování 17a a v jarním vzorkování 17b.

I když jsou pro pesticidní látky k dispozici data pouze z jedné terénní kalibrace, je většina výsledků ve velmi dobré shodě s bodovými odběry. Odlehlá jsou většinou jen data z velmi malých toků, kde může být vzorkovací rychlost ovlivněna příliš malým průtokem (lineární rychlostí proudění) a také variabilitou koncentrací v aplikačním období.

Stanovené rychlosti vzorkování pro pesticidy a jejich metabolity jsme vyhodnotili podle stejných kritérií jako v případě farmak (podkapitola 6.3). Výsledky jsou přehledně seřazeny v Tab. 9.

Z tabulky je evidentní vyšší zastoupení látek s vyšší nejistotou odhadu koncentrace ve vodě z množství adsorbovaného během pasivního vzorkování v porovnání s farmaky. Tento fakt má dva hlavní důvody. První je principiálně odlišný zdroj a transport pesticidů a jejich metabolitů do vody (farmaka mají bodový zdroj a relativně stabilní koncentraci v průběhu vzorkovaného období). Druhým důvodem je pouze jedna terénní kalibrace pro pesticidy, která způsobuje, že výsledné hodnoty vzorkovacích rychlostí nejsou tak robustní jako v případě farmak.

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Tab. 9. Rozdělení stanovených vzorkovacích rychlostí R_s do kategorií podle vyhodnocení shody bodových a pasivních odběrů.

Sloučenina	R_s (l.den ⁻¹)	Rozšířená nejistota (%)	Úhlava Podzim	Úhlava Jaro
4 a 5-methyl-1H-benzotriazol	0.103	31		
1-(3.4-Dichlorophenyl) urea	0.063	30		
2.4-D	0.019	31		
Acetochlor ESA	0.032	31		
Alachlor ESA	0.032	31		
Alachlor OA	0.361	32		
Atrazine	0.041	31		
Atrazine-desethyl	0.090	32		
Azoxystrobin	0.055	30		
Bentazone	0.003	31		
Clomazone	0.100	32		
Cyproconazole	0.060	31		
DEET	0.046	31		x
Diazinon	0.105	30		
Dimethachlor ESA	0.017	32		
Dimethenamid ESA	0.021	31		
Dimethomorph	0.061	33		
Diuron	0.218	31		
Epoxiconazole	0.077	31		
Fenuron	0.121	32		
Foramsulfuron	0.120	32		
Hexazinone	0.043	31		
Chloridazon	0.395	31		
Chloridazon-desphenyl	0.086	31		
Chloridazon_methyl desphenyl	0.053	31		
Chlortoluron	0.169	31		
Imidacloprid	0.089	31		
Isoproturon	0.164	31		
Lenacil	0.424	32		
Linuron	0.066	31		
MCPA	0.015	31		
Metalaxyl	0.263	30		

Metazachlor ESA	0.016	32		
Metazachlor OA	0.023	31		
Metolachlor	0.159	31		
Metolachlor OA	0.036	31		
Metribuzin desamino	0.078	31		
Pirimicarb	0.058	31		
Propazine-2-hydroxy	0.108	33		
Propiconazole	0.066	31		
Simazine	0.095	31		
Tebuconazole	0.067	31		
Terbuthylazine	0.149	31		
Terbuthylazine-desethyl	0.185	31		
Terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy	0.165	31		
Terbuthylazine-hydroxy	0.184	31		
Warfarin	0.056	32		

Rs použitelné pro robustní odhad koncentrací látek ve vodě

Rs použitelné, ale s nižší mírou spolehlivosti

Rs nelze použít pro kvantitativní vyhodnocení

Nízké koncentrace ve vodě, data z bodových vzorků < LOQ, Rs nebylo možné ověřit

x neanalyzováno

2.7. Optimální podmínky pro získání robustních dat pomocí pasivního vzorkování

Z provedených terénních a následných evaluačních experimentů vyplývá několik doporučení pro použití a instalaci pasivních vzorkovačů POCIS, jejichž dodržení by mělo zaručit dobře reprodukovatelná a robustní data pro monitoring.

• Minimální rychlost proudění při expozici

Rychlost lineárního proudění má výrazný vliv na rychlost vzorkování do určité hodnoty průtoku. Z validačních dat je patrné, že velmi malé toky s minimálním průtokem a častým kolísáním nejsou pro tento typ vzorkování příliš vhodné. Unifikaci podmínek je možné zaručit umístěním POCIS

do definovaných průtočných systémů, jako je nádržka kontinuálně plněná čerpadlem, napojených na sledovaný vodní útvar.

• **Optimální doba expozice**

Z kalibračních dat vyplývá, že pro drtivou většinu studovaných sloučenin je vhodná doba expozice od 14 do 28 dnů. Kratší expozici nelze doporučit z důvodu tzv. lag fáze, kdy probíhá saturace membrány, a sloučeniny nejsou transportovány k sorbentu. Delší expozice může být problematická v prostředí s výrazným nárůstem biofilmu a také narůstá pravděpodobnost příchodu intenzivních srážek, které mohou výrazně měnit koncentrace polutantů.

• **Standardizace**

Data pro tuto metodiku byla získána s použitím komerčních pasivních vzorkovačů o standardních rozměrech vzorkovací plochy. Je možné použít jejich ekvivalenty, ale je nutné dodržet stejné rozměry membrány vzorkovače a množství sorbentu mezi nimi. Metody extrakce a zpracování již byly publikovány v předchozí certifikované metodice (Grabic a kol., 2015) a při dodržení doporučených postupů zaručují dobrou opakovatelnost.

• **Zabezpečení kvality analýz extraktů**

Z porovnávacích okružních testů stanovení různých typů polutantů v extraktech z exponovaných POCISů (Vrana a kol., 2016) vyplynuly významné rozdíly v úspěšnosti analýzy extraktů v závislosti na použité kvantifikační metodě. V tomto bodu autoři doporučují použití maticových standardů a zavedení okružních rozborů pro tento typ matrice mezi laboratořemi, které provádějí (nebo budou provádět) daný typ monitoringu.

• **Výpočet koncentrací ve vodě**

Pro výpočet časově vážené průměrné koncentrace dané látky ve vodě platí vzorec z rovnice č. 3, ve kterém je však nutné použít pouze ověřené vzorkovací rychlosti R_s , tzn. hodnoty z Tabulek 6 a 9 označené zelenou nebo žlutou barvou pole.

$$C_w = \frac{M_{POCIS}}{t \times R_s}$$

C_w – koncentrace cílové látky ve vodě (ng.l^{-1})

M_{POCIS} – množství cílové látky stanovené v sorbentu z POCIS (ng)

t – doba expozice vzorkovače (dny)

R_s – vzorkovací rychlost pro cílovou látku (l.den^{-1})

Použitím ostatních hodnot dostaneme pouze indikativní nebo neověřené hodnoty časově vážené průměrné koncentrace.

3. SROVNÁNÍ „NOVOSTI POSTUPŮ“

Terénní kalibrace pasivních vzorkovačů jsou v současnosti jediným možným způsobem, jak získat důvěryhodné informace o vzorkovacích rychlostech (R_s) použitelných v praxi. Počet sloučenin, které byly zahrnuty do našich kalibračních experimentů, je několikanásobně vyšší než počet sloučenin uvedený v dostupných zdrojích světové literatury. Data jsou navíc získána z terénních kalibračních experimentů provedených za rozdílných podmínek, které pokrývají běžný rozsah teplot a průtoků ve vodních tocích ČR.

Součástí metodiky je také zpětné ověření stanovených R_s . Výsledky ověření pomohly oddělit sloučeniny, pro které stanovené R_s poskytují robustní a porovnatelné výsledky s bodovými odběry, od sloučenin, kde se zdá být použití POCIS nevhodné. Tento přístup je pro polární látky ojedinělý a nemá v odborné literatuře obdoby.

Ve výsledku je předkládána metodika prvním uceleným materiálem, který umožňuje přepočet množství dané látky adsorbované v pasivních vzorkovacích typu POCIS na časově vážený průměr koncentrace ve vodě. Tabulky kalibračních rychlostí, které jsou součástí metodiky, umožňují standardizovanou interpretaci dat z pasivních vzorkovačů POCIS.

4. POPIS UPLATNĚNÍ CERTIFIKOVANÉ METODIKY

V evropské legislativě jsou pasivní vzorkovače zařazeny jako doplňkové metody jak pro situační, tak i pro provozní a průzkumné monitorinky (Guidance Document No. 19, Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive, Guidance Document No. 25, Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive). V české legislativě je jejich použití upraveno také (Vyhláška č. 98/2011 Sb.) a jsou uvedeny v rámcovém programu monitoringu.

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Většimu využití pasivních vzorkovačů polárních látek v praxi zatím brání to, že na rozdíl od bodových odběrů nemají standardizovanou metodiku odběru, úpravy vzorku a výpočtu koncentrací v jednotkách relevantních k hodnocení kvality vody ($\mu\text{g.l}^{-1}$). Kritéria hodnocení účinnosti metody pro monitoring a kritéria pro hodnocení účinnosti analytických metod jsou již jasně definována (Guidance Document No. 19, Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive). Implementace pasivního vzorkování je jediná možná cesta, jak rozšířit a kvalitativně zlepšit všechny druhy monitoringu, aniž by došlo k dramatickému nárůstu prostředků vynaložených na tyto účely. Zvýšení efektivity monitoringu výskytu reziduí pesticidních přípravků a jejich metabolitů v podzemních, povrchových a pitných vodách je obsaženo i v dílčím cíli 1 Národního akčního plánu k zajištění udržitelného používání pesticidů.

Tato metodika bude sloužit jako návod pro uživatele pasivních vzorkovačů, zejména pro firmy a instituce zabývající se kvalitou a znečištěním vodního ekosystému. V podmínkách ČR to jsou zejména podniky Povodí, Český hydrometeorologický ústav a společnosti zodpovědné za kvalitu pitné vody.

5. EKONOMICKÉ ASPEKTY

Pro chemické parametry jakosti vody, jako jsou pesticidy či farmaka, se používají hodnoty z bodových odběrů, které často ani nereflktují průměrné podmínky v toku. Pokud by bodové odběry byly částečně nahrazeny pasivním vzorkováním, tak se výrazně zvýší vypovídací schopnost vzorkování. Cena analýzy je stejná pro bodový či integrální vzorek, pouze do ceny vzorkování je nutné pro pasivní vzorkovače počítat s cca 800 Kč navíc jako cenu za jeden vzorkovač. Nicméně vzhledem k navýšení počtu vzorkovaných dní, lze některé odběry vypustit a celková cena za odběry by tak zůstala zachována či byla dokonce snížena. Při zachování 45 % bodových odběrů (kontinuita se stávajícími metodami), nahrazení 30 % těchto bodových vzorků pasivním vzorkováním a vypuštěním zbývajících 25 % lze odhadnout úsporu ve výši 20 % prostředků. Uvedené úspory vzniknou za předpokladu, že je požadována četnost vzorkování větší než 12x za rok a interval pasivního vzorkování by umožnil nahradit některé bodové vzorky. Tato úspora se nepříliš dobře vyjadřuje v absolutní hodnotě finančních prostředků, protože monitoring spadá pod různé organizace a není řízen centrálně.

Klíčovou výhodou pasivního vzorkování je získaná integrální hodnota – časově vážená průměrná koncentrace (za období dvou až čtyř týdnů za jedno vzorkování), která má výrazně vyšší informační obsažnost než bodový nebo i denní slévaný vzorek. Takto získané hodnoty poskytují objektivnější informaci

o dlouhodobé přítomnosti (nebo absenci) sledovaných sloučenin v daném vodním tělese, která se pak následně může použít pro hodnotící a rozhodovací procesy.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Allan, I.J., Booij, K., Paschke, A., Vrana, B., Mills, G.A., Greenwood, R., 2009. Field performance of seven passive sampling devices for monitoring of hydrophobic substances. *Environ. Sci. Technol.* 43: 5383–5390.
- 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. *Environ. Toxicol. Chem.* 23: 1640–1648.
- Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F., Getting, D.T., 2007. Chapter 8: Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS). Elsevier.
- ČSN EN ISO 5667-23., 2011. Jakost vod – Odběr vzorků – Část 23: Návod pro pasivní odběr vzorků v povrchových vodách. Úřad pro Tech. Norm. Metrol. a Státní Zkušebnictví; <http://www.tzb-info.cz/normy/csn-en-iso-5667-23-2011-09>.
- Dulio, V., Carere, M., Hanke, G., Polesello, S., David, M., Sollazzo, C., 2010. Guidance document No. 25 Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg. doi:10.2779/43586.
- Evropská unie, 2000. SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2000/60/ES ze dne 23. října 2000, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky. *Úřední Věstník Evropské Unie L 327*, 275–346.
- Evropská unie, 2001. ROZHODNUTÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY č. 2455/2001/ES ze dne 20. listopadu 2001, kterým se stanoví seznam prioritních látek v oblasti vodní politiky a mění směrnice 2000/60/ES. *Úřední Věstník Evropské Unie L 331*, 1–6.
- Evropská unie, 2008. SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2008/105/ES ze dne 16. prosince 2008, o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky, změně a následném zrušení směrnic Rady 82/176/EHS, 83/513/EHS, 84/156/EHS, 84/491/EHS a 86/280/EHS a změně směrnice Evro. *Úřední Věstník Evropské Unie L 348*, 84–97.

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

- Evropská unie, 2013a. ROZHODNUTÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY č. 1386/2013/EU ze dne 20. listopadu 2013, o všeobecném akčním programu Unie pro životní prostředí na období do roku 2020 „Spokojený život v mezích naší planety“. Úřední Věstník Evropské Unie L 354, 171–200.
- Evropská unie, 2013b. SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2013/39/EU ze dne 12. srpna 2013, kterou se mění směrnice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokud jde o prioritní látky v oblasti vodní politiky. Úřední Věstník Evropské Unie L 226.
- Evropská unie, 2015. PROVÁDĚCÍ ROZHODNUTÍ KOMISE (EU) 2015/495 ze dne 20. března 2015, kterým se stanoví seznam sledovaných látek pro monitorování v rámci celé Unie v oblasti vodní politiky podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES. Úřední Věstník Evropské Unie L 78: 40–42.
- Fedorova, G., Golovko, O., Randak, T., Grabic, R., 2014a. Storage effect on the analysis of pharmaceuticals and personal care products in wastewater. *Chemosphere* 111: 55–60.
- Fedorova, G., Randak, T., Golovko, O., Kodes, V., Grabicova, K., Grabic, R., 2014b. A passive sampling method for detecting analgesics, psycholeptics, antidepressants and illicit drugs in aquatic environments in the Czech Republic. *Sci. Total Environ.* 487: 681–687.
- Grabic, R., Fick, J., Lindberg, R.H., Fedorova, G., Tysklind, M., 2012. Multi-residue method for trace level determination of pharmaceuticals in environmental samples using liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Talanta* 100: 183–195.
- Grabic, R., Grabicova, K., Fedorova, G., Golovko, O., Randak, T., 2015. Metodika sledování kontaminace povrchových vod organickými cizorodými látkami pomocí pasivních vzorkovačů. *Edice Metodik, FROV JU, Vodňany*, č. 158, 33 s.
- Harman, C., Allan, I.J., Vermeirssen, E.L.M., 2012. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environ. Toxicol. Chem.* 31: 2724–2738.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Clark, R.C., Mogensen, B.B., 2002. Development of the permeability/performance reference compound approach for *in situ* calibration of semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 36: 85–91.
- Kaserzon, S.L., Hawker, D.W., Booij, K., O'Brien, D.S., Kennedy, K., Vermeirssen, E.L.M., Mueller, J.F., 2014a. Passive sampling of perfluorinated chemicals in water: *In-situ* calibration. *Environ. Pollut.* 186: 98–103.

- Kaserzon, S.L., Hawker, D.W., Kennedy, K., Bartkow, M., Carter, S., Booij, K., Mueller, J.F., 2014b. Characterisation and comparison of the uptake of ionizable and polar pesticides, pharmaceuticals and personal care products by POCIS and Chemcatchers. *Environ. Sci.–Process Impacts* 16: 2517–2526.
- Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M., Persson, L.B., 2000. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *J. Environ. Monit.* 2: 487–495.
- Lindberg, R.H., Östman, M., Olofsson, U., Grabic, R., Fick, J., 2014. Occurrence and behaviour of 105 active pharmaceutical ingredients in sewage waters of a municipal sewer collection system. *Water Res.* 58: 221–229.
- Liu, H.H., Wong, C.S., Zeng, E.Y., 2013. Recognizing the limitations of performance reference compound (PRC)-calibration technique in passive water sampling. *Environ. Sci. Technol.* 47: 10104–10105.
- Miege, C., Mazzella, N., Schiavone, S., Dabrin, A., Berho, C., Ghestem, J.P., Gonzalez, C., Gonzalez, J.L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C., Togola, A., Coquery, M., 2012. An *in situ* intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *Trac-Trends Anal. Chem.* 36: 128–143.
- Miège, C., Mazzella, N., Allan, I., Dulio, V., Smedes, F., Tixier, C., Vermeirssen, E., Brant, J., O'Toole, S., Budzinski, H., Ghestem, J.-P., Staub, P.-F., Lardy-Fontan, S., Gonzalez, J.-L., Coquery, M., Vrana, B., 2015. Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment – Achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 8: 20–26.
- Moschet, C., Vermeirssen, E.L.M., Singer, H., Stamm, C., Hollender, J., 2015. Evaluation of in-situ calibration of Chemcatcher passive samplers for 322 micropollutants in agricultural and urban affected rivers. *Water Res.* 71: 306–317.
- Poulier, G., Lissalde, S., Charriau, A., Buzier, R., Delmas, F., Gery, K., Moreira, A., Guibaud, G., Mazzella, N., 2014. Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks? A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed. *Sci. Total Environ.* 497: 282–292.
- Reichenberg, F., Smedes, F., Jonsson, J.A., Mayer, P., 2008. Determining the chemical activity of hydrophobic organic compounds in soil using polymer coated vials. *Chem. Cent. J.* 2.

VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ POCIS PRO MONITORING FARMAK A PESTICIDŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

- Smedes, F., Booij, K., 2012. Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. International Council for the Exploration of the Sea, Copenhagen; <http://www.rs.passivesampling.net/PSguidanceTimes52.pdf>.
- Smedes, F., Veau Der Zande, T., Tixier, C., Davies, I.M., 2007. ICES Passive sampling trial survey for water and sediment (PSTS) 2006 – 2007. Part 2: Laboratory intercomparison, analytical issues and lessons learned. <http://www.ices.dk/sites/pub/CM%20Documents/CM-2007/J/J0307.pdf>.
- Soderstrom, H., Lindberg, R.H., Fick, J., 2009. Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling. *J. Chromatogr. A* 1216: 623–630.
- Trufelli, H., Palma, P., Famigliani, G., Cappiello, A., 2011. An overview of matrix effects in liquid chromatography-mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* 30: 491–509.
- Vallejo, A., Prieto, A., Moeder, M., Usobiaga, A., Zuloaga, O., Etxebarria, N., Paschke, A., 2013. Calibration and field test of the Polar Organic Chemical Integrative Samplers for the determination of 15 endocrine disrupting compounds in wastewater and river water with special focus on performance reference compounds (PRC). *Water Res.* 47: 2851–2862.
- Vrana, B., Mills, G.A., Allan, I.J., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., Greenwood, R., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trac-Trend Anal Chem* 24: 845–868.
- Vrana, B., Vermeirssen, E.L.M., Allan, I.J., Kohoutek, K., Kennedy, K., Mills, G.A., 2010. Passive sampling of emerging compounds in the environment: state of the art and perspectives. http://www.norman-network.net/sites/default/files/files/Events/2009/2009May27-Prague-PassiveSampling/norman_position_paper_pas_sampling.pdf.
- Vrana, B., Smedes, F., Prokes, R., Loos, R., Mazzella, N., Miege, C., Budzinski, H., Vermeirssen, E., Ocelka, T., Gravell, A., Kaserzon, S., 2016. An interlaboratory study on passive sampling of emerging water pollutants. *Trac-Trends Anal. Chem.* 76: 153–165.
- Vyhlaška č. 98/2011 Sb., o způsobu hodnocení stavu útvarů povrchových vod, způsobu hodnocení ekologického potenciálu silně ovlivněných a umělých útvarů povrchových vod a náležitostech programů zjišťování a hodnocení stavu povrchových vod.

7. SEZNAM PUBLIKACÍ, KTERÉ PŘEDCHÁZELY METODICE

- 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. (CENAKVA CZ.1.05/2.1.00/01.0024, GAJU 047/2010/Z, Kontakt II LH12179)
- Fedorova, G., Grabic, R., Randak, T., Turek, J., Golovko, O., 2011. Evaluation of POCIS sampling rates under the field conditions, WWTP's effluent. *Nakl. VŠB Ostrava, Technical University, Centre of Environmental Technologies, Ostrava. Uveřejněno v 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium, Krakow, Poland. ISBN/ISSN 9788024824260.*
- Fedorova, G., Randak, T., Golovko, O., Kodes, V., Grabicova, K., Grabic, R., 2014. A passive sampling method for detecting analgesics, psycholeptics, antidepressants and illicit drugs in aquatic environments in the Czech Republic. *Science of the Total Environment* 487: 681–687. (CENAKVA No. CZ.1.05/2.1.00/01.0024, NPU I – LO1205, Kontakt II LH12179, GAJU 087/2013/Z, CZ.1.07/2.3.00/20.0024)
- Grabic, R., Grabicová, K., Fedorova, G., Golovko, O., Randák, T., 2015. Metodika sledování kontaminace povrchových vod organickými cizorodými látkami pomocí pasivních vzorkovačů. *Metodika č. 158, Edice Metodik, FROV JU, Vodňany, 33 s.*
- Grabic, R., Kodeš, V., Fedorova, G., Randák, T., 2011. POCIS screening of pharmaceuticals in surface water in Czech Republic 2008–2010. *Nakl. VŠB Ostrava, Technical University, Centre of Environmental Technologies, Ostrava. Uveřejněno v 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium, Krakow, Poland. ISBN/ISSN 9788024824260.*

Externí odborný oponent

Ing. Martin Ferenčík
Povodí Labe, státní podnik
Víta Nejedlého 951/8
500 03 Hradec Králové

Interní odborný oponent

Ing. Hana Kocour Kroupová, Ph.D.
FROV JU Vodňany
Zátiší 728/II
389 25 Vodňany

Oponent za státní správu

Mgr. Ladislav Faigl
Ministerstvo zemědělství ČR
Sekce vodního hospodářství
Těšnov 17
117 05 Praha 1

Osvědčení o uplatněné certifikované metodice č. 13260/2018-MZE-15121
ze dne 15. 3. 2018

Vydalo: Ministerstvo zemědělství, Odbor vodohospodářské politiky a protipovodňových
opatření, Těšnov 17, 117 05 Praha 1.

Adresa autorského kolektivu

doc. Mgr. Roman Grabic, Ph.D. 30%; MSc. Ganna Fedorova, Ph.D. 10%; Ing. Helena
Švecová, Ph.D. 10%; Ing. Daniel Červený, Ph.D. 5%; MSc. Oksana Golovko 5%, Ph.D.;
Ing. Kateřina Grabicová, Ph.D. 5%; Ing. Marie Šandová 5%; Ing. Jan Turek, Ph.D. 5%;
doc. Ing. Tomáš Randák, Ph.D. 5%

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, Jihočeské
výzkumné centrum akvakultury a biodiverzity hydrocenóz a Výzkumný ústav rybářský
a hydrobiologický, Zátiší 728/II, 389 25 Vodňany, www.frov.jcu.cz

doc. Ing. Branislav Vrana, Ph.D. 15%; Mgr. Jakub Urik 5%
Masarykova univerzita, Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí,
Kamenice 753/5, pavilon A29, 625 00 Brno, www.recetox.muni.cz

V edici Metodik (technologická řada)

vydala Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod,
Zátiší 728/II, 389 25 Vodňany, www.frov.jcu.cz;

redakce: Ing. Antonín Kouba, Ph.D., jazyková korektura: Zuzana Dvořáková
náklad: 200 ks, 1. vydání; metodika uplatněna v roce 2018; vytištěna v roce 2018;
grafický design a technická realizace: Jesenické nakladatelství Jena Šumperk



Fakulta rybnářství
a ochrany vod
Faculty of Fisheries
and Protection
of Waters

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice



ISBN 978-80-7514-067-8

**Vydání a tisk publikace byly uskutečněny v rámci Operačního programu
Rybářství 2014–2020:**

Projekt Metodika II, reg. Č. CZ.10.5.109/5.2/4.0/17_009/0000371 byl
spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE
Evropský námořní a rybářský fond
Operační program Rybnářství