# Atmosférická depozice jako možný zdroj znečištění povrchových vod

(Výsledky projektu, část 2. – polycyklické aromatické uhlovodíky)

## FRANTIŠEK SÝKORA, TOMÁŠ MIČANÍK, SILVIE SEMERÁDOVÁ, IVAN SUCHARA, NIKOLA VERLÍKOVÁ, JULIE SUCHAROVÁ

Klíčová slova: atmosférická depozice – povrchová voda – zdroje znečištění – polycyklické aromatické uhlovodíky

## ABSTRAKT

Ve dvou lesních mikropovodích na území České republiky byla od října 2020 do září 2021 sledována jakost mokré atmosférické depozice na volné ploše (bulk) a podkorunové depozice (throughfall) současně s jakostí povrchové vody v místní vodoteči, humusu a mechu travník Schreberův (Pleurozium schreberí). V tomto článku je prezentováno vyhodnocení zátěže výše uvedených matric 15 polycyklickými aromatickými uhlovodíky (PAU). První lokalita byla vybrána v Moravskoslezských Beskydech v oblasti významně ovlivněné průmyslovou činností – v Jablunkovské brázdě v katastru obce Bystřice v horní části povodí Suchého potoka (590 až 835 m n. m.), druhá lokalita byla zvolena jako referenční na Českomoravské vrchovině v blízkosti observatoře ČHMÚ Košetice (520 m n. m.). Byla potvrzena významná zátěž PAU v lokalitě Bystřice. Koncentrace Σ15 PAU za sledované období v mokré depozici na volné ploše činila 0,785  $\pm$  0,579 mg.l<sup>-1</sup> v lokalitě Bystřice a 0,114  $\pm$  0,110 mg.l<sup>-1</sup> v lokalitě Košetice. V podkorunové depozici byla koncentrace  $\Sigma$ 15 PAU mírně vyšší: 0,824  $\pm$  0,670 mg.l<sup>-1</sup> v lokalitě Bystřice a 0,203 ± 0,141 mg.l<sup>-1</sup> v lokalitě Košetice. Výrazně vyšší koncentrace PAU byly zjištěny ve spadech v chladné polovině roku. Úroveň atmosférického spadu Σ15 PAU v lokalitě Bystřice byla vypočtena na 1 098,7 g.km<sup>-2</sup>.rok<sup>-1</sup>, v lokalitě Košetice je 10 x nižší: 102,7 g.km<sup>-2</sup>.rok<sup>-1</sup>. Svrchní vrstva půdy PAU a vegetační pokryv PAU sorbuje. Do povrchových vod se PAU dostávají erozním smyvem. Koncentrace  $\Sigma$ 15 PAU v Suchém potoce v lokalitě Bystřice činila 0,026 ± 0,049 mg.l<sup>-1</sup>, v Lesním potoce v lokalitě Košetice 0,033 ± 0,038 mg.l<sup>-1</sup>. Látkový odtok z mikropovodí Suchého potoka tak tvořil jen 1 % atmosférického spadu mokrou depozicí a 2,8 % z povodí Lesního potoka. Poměr zastoupení fluoranthenu a pyrenu ve srážkách indikuje původ znečištění PAU ze spalovacích procesů (FLT/PYR > 1) v obou lokalitách. V depozici na volné ploše tento poměr činil v lokalitě Bystřice 1,6 a v lokalitě Košetice 1,5; v podkorunové depozici 1,5 (Bystřice) a 1,6 (Košetice). Říční sediment v Lesním potoce byl zatížen Σ15 PAU více (1,498 ± 0,138 mg.kg<sup>-1</sup>) než v Suchém potoce (0,340 ± 0,109 mg.kg<sup>-1</sup>) z důvodu odlišné zrnitosti dnových sedimentů s výrazně vyšším podílem jemných částic v Lesním potoce, ačkoli obsah Σ15 PAU ve svrchní vrstvě půdy byl v lokalitě Košetice 3,2 až 3,7× nižší než v lokalitě Bystřice. Obsah Σ15 PAU v mechu travník Schreberův byl v lokalitě Košetice 3× nižší než v exponované lokalitě Bystřice.

# ÚVOD

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) tvoří významnou skupinu látek, z nichž většina vykazuje nepříznivé účinky na vodní organismy i na člověka. Vzhledem k jejich perzistenci mají schopnost dlouho přetrvávat ve vodním prostředí.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES [1] veznění směrnice 2013/39/ EU [2] vybrané látky PAU zařadila na seznam prioritních látek, z nichž anthracen, benzo[a]pyren, benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[g,h,i]perylen a indeno[1,2,3-cd]pyren jsou identifikovány jako prioritní nebezpečné látky. Podle Rámcové směrnice 2000/60/ES ustavující rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky [3], Článku 16 (Strategie proti znečišťování vod) je potřeba cíleně snižovat vypouštění, emise a úniky těchto látek, v případě prioritních nebezpečných látek jde dokonce o zastavení nebo postupné odstranění vnosu do životního prostředí. Požadavky výše uvedených směrnic byly implementovány do Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. [4].

Polycyklické aromatické uhlovodíky náleží k všudypřítomným látkám, vyskytujícím se ve všech složkách životního prostředí. Jsou jednou z nejčastějších příčin nedosahování dobrého chemického i ekologického stavu povrchových vod (pozn.: PAU specifikované jako prioritní látky jsou v současné době předmětem hodnocení chemického stavu, ostatní PAU náleží do skupiny specifických znečišťujících látek, které jsou jednou ze složek hodnocení ekologického stavu útvarů povrchových vod). Norma environmentální kvality vyjádřená jako roční průměr je nejpřísnější pro benzo[a]pyren (0,17 ng.l<sup>-1</sup>) a následně fluoranthen (6,3 ng.l<sup>-1</sup>) [4].

To bylo také důvodem zařazení skupiny látek PAU do řešení projektu TA ČR SS01010231 "Dopady atmosférické depozice na vodní prostředí se zohledněním klimatických podmínek", který byl realizován v období od března 2020 do prosince 2022. Cílem tohoto projektu bylo ověřit míru znečištění ve vytipovaných složkách životního prostředí, resp. zkoumat vazbu mezi nimi s dopadem na jakost povrchových vod, aby bylo možné v budoucnu lépe kvantifikovat tento dopad a navrhnout efektivní opatření pro dosahování dobrého chemického stavu povrchových vod z hlediska znečištění PAU. Pro řešení byly vybrány dvě odlišné lokality lesních minipovodí: jedna s významným antropogenním vlivem (horní část povodí Suchého potoka v katastru obce Bystřice v Moravskoslezských Beskydech) a druhá v referenční oblasti (Lesní potok v katastru obce Košetice nedaleko Národní atmosférické observatoře Košetice).

# POLYCYKLICKÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

Polycyklické aromatické uhlovodíky můžeme nalézt ve všech složkách životního prostředí. To je dáno tím, že dominantním zdrojem znečištění jsou spalovací procesy, jež jsou jak přirozeného, tak antropogenního původu. Nejvýznamnějším přirozeným zdrojem PAU jsou vulkanická činnost, požáry vegetačního pokryvu a některé sedimentované horniny. Antropogenní emise PAU neprůmyslového

charakteru vznikají cíleným vypalováním vegetace, z domácích topenišť či kouřením. V průmyslu jsou dominantním zdrojem znečištění výroba koksu, elektrické a tepelné energie, hutě, vybraná odvětví chemického průmyslu (zpracování dehtu, katalytické krakování, výroba sazí) a také potravinářský průmysl [5].

Míra produkce PAU závisí na procesu spalování a druhu použitého paliva. Nejvyšší je při nedokonalém spalování, což se děje většinou v lokálních domácích topeništích. Mechanismus vzniku PAU zahrnuje dva procesy: pyrolýzu a pyrosyntézu. Pyrolýzou vznikají prekurzory PAU, které se při teplotách 500 až 800 °C rekombinují za vzniku poměrně stabilních aromatických uhlovodíků [5]. Při nedokonalém spalování není vyloučena ani emise primárních PAU obsažených v palivu. Primární emise PAU do ovzduší převažují v plynné fázi, poměrně rychle však dochází k jejich kondenzaci a sorpci na jemné prachové částice při ochlazování spalin. Rychlost sorpce záleží na molekulové hmotnosti. Podle vybraných charakteristik fyzikálně-chemických vlastností (Henryho konstanta, rozdělovací koeficienty K..., K...) můžeme PAU rozdělit na:

- nízkomolekulární (152 až 178 g.mol<sup>-1</sup>) acenaften, acenaftylen, anthracen, fenanthren a fluoren (tvořená 2 až 3 aromatickými jádry),
- středněmolekulární (202 g.mol<sup>-1</sup>) fluoranthen, pyren (tvořená 4 aromatickými jádry),
- vysokomolekulární (228 až 278 g.mol<sup>-1</sup>) benzo[a]anthacen, benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[a]pyren, benzo[g,h,i]perylen, dibenzo[a,h]anthracen, chrysen, indeno[1,2,3-c,d]pyren (tvořená 5 a více aromatickými jádry) [6].

Toto rozdělení je důležité, protože výše uvedené skupiny PAU vykazují v prostředí rozličné chování. Rozdíly můžeme ukázat např. na Henryho konstantě, která uvádí parciální tlak plynu nad roztokem vyjádřený jednotkou Pa.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>. Pro naftalen činí 43,00, acenaften 12,17, pyren 0,919 a benzo[k]fluoranthen 0,044 Pa.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> [7]. Rozdíl je v rozmezí několika řádů. Čím vyšší molekulová hmotnost, tím snazší a rychlejší je vazba na jemné částice.

Při spalování uhlí vznikají především fenanthren (přes 50 %), v menší míře anthracen a fluoranthen, v malém množství benzo[a]pyren (0,5 až 2,4 %) [6]. Produktem spalování jsou i deriváty PAU, zejména nitroaromáty.

V atmosféře dochází k rozkladu především nízkomolekulárních PAU slunečním zářením. Vysokomolekulární PAU jsou sorbovány na částice o různé velikosti. Čím menší částice, tím je potřeba delší degradační čas na rozložení PAU (až několik týdnů), a tím delší je i doba setrvání PAU v atmosféře. Z atmosféry jsou PAU suchou a mokrou depozicí vnášeny do dalších složek životního prostředí. Vysokomolekulární PAU vzhledem ke své delší životnosti jsou od zdroje přenášeny na velké vzdálenosti v závislosti na klimatických podmínkách a ročním období. V zimních měsících je koncentrace PAU v ovzduší výrazně vyšší než v letním období. To je dáno vyššími emisemi ze spalovacích procesů v kombinaci s nižší účinností fotodegradačních procesů v chladné polovině roku.

Z atmosféry se PAU suchou a mokrou depozicí dostávají na vegetaci a zemský povrch. Na zemědělsky obhospodařovaných půdách PAU pronikají vlivem orby do hlubších vrstev půdy, v ostatních případech zůstávají v povrchových vrstvách. Nízkomolekulární PAU částečně zpětně těkají do atmosféry nebo se rozkládají fotochemickými procesy. Přítomná je i biodegradace působením mikroorganismů, která je převládajícím faktorem rozkladu primárních PAU. Rychlost degradace záleží na typu půdy a obsahu organického uhlíku. S. Thiele-Bruhn studoval kinetiku degradace PAU v půdách kontaminovaných průmyslovou činností (plynárenství, koksovny) [8]. Půdní jemnozem velikosti částic pod 2 mm z 11 lokalit s převahou hlinito-písčitých půd byla umístěna do Mitscherlichových nádob a přihnojena shodným množstvím fosforu a draslíku za účelem stimulace mikrobiálních procesů. Experiment probíhal po dobu 168 týdnů v přírodních podmínkách. Výsledkem bylo stanovení rvchlostní konstanty degradace "k" a úbytku jednotlivých PAU vyjádřeného jako DT<sub>so</sub> (disappearance time). V případě naftalenu a acenaftenu činil medián DT<sub>50</sub> jednotky týdnů (6,1, resp. 9,5), u anthracenu a fenanthrenu desítky týdnů (70, resp. 92), u ostatních vysokomolekulárních PAU nad 100 týdnů s maximem 522 týdnů u benzo[k]fluoranthenu. Vysokomolekulární PAU tedy v půdě zůstávají po dlouhou dobu.

Do vegetace z půdy a z atmosféry přecházejí kořenovým systémem i listy zvláště nízkomolekulární PAU s 2 až 3 aromatickými jádry, jež tvoří až 80 % sumy PAU. Relativně vysoká koncentrace naftalenu v plodinách je dána jeho vyšší rozpustností ve vodě [9]. Vysokomolekulární PAU jsou sorbovány na povrchu vegetace. Erozními splachy z půd, vegetace a ze zpevněných povrchů komunikací a městských aglomerací se PAU dostávají do povrchových vod. Tento typ přenosu v terestrických systémech dominuje nad přímým spadem na volnou hladinu. Vysokomolekulární PAU se ve vodě přednostně vážou na jemné částice nerozpuštěných látek a na vhodných místech podle charakteru proudění sedimentují. V dobře prokysličených tocích je proces degradace PAU rychlejší, a to jak ve vodním sloupci, tak i v říčním sedimentu. Kladnou roli v procesu jejich degradace hraje i míra mikrobiálního oživení vodního prostředí. Přítomné rozpuštěné organické látky (DOM – Dissolved Organic Matter) urychlují fotodegradaci nízkomolekulárních PAU usnadněním tvorby reaktivních meziproduktů a naopak inhibují fotodegradaci vysokomolekulárních PAU (např. benzo[a]pyrenu) vázáním jejich molekul [10].

V povrchových vodách jsou PAU dlouhodobě příčinou nedosahování dobrého chemického stavu. V posledním hodnoceném tříletí 2016 až 2018 nevyhovělo nebo nebylo klasifikováno celkem 54,7 % útvarů povrchových vod v ukazateli fluoranthen a 99,3 % v ukazateli benzo[a]pyren [11]. Posledně jmenovaný ukazatel je problematický také z hlediska obtížného dosažení dostatečně nízké meze stanovitelnosti laboratorními technikami ve vztahu k hodnotě normy environmentální kvality (NEK) vyjádřené jako roční průměr.

Všudypřítomnost PAU v životním prostředí, nedosahování dobrého stavu vod a nebezpečnost pro zdraví člověka jsou důvodem, proč je potřeba věnovat pozornost těmto látkám. Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) zatřídila 60 polycyklických aromatických uhlovodíků do skupin podle jejich potenciálních karcinogenních účinků pro člověka. Z 15 PAU sledovaných v rámci projektu ATMDEP náleží do skupiny 1 – "prokázaný karcinogen" benzo[a]pyren. Do skupiny 2A – "pravděpodobně karcinogenní pro člověka" náleží dibenzo[a,h]anthracen. Do skupiny 2B – "podezřelý karcinogen pro člověka" náleží benzo[a]anthracen, benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, chrysen, indeno[1,2,3-c,d]pyren. Do skupiny 3 – neklasifikovatelný" náleží acenaften, anthracen, benzo[g,h,i]perylen, fluoranthen, fluoren, fenanthren a pyren. Benzo[a]pyren je v současnosti jediným zástupcem PAU v 1. skupině. V těle metabolizuje na PaP-7,8-diol 9,10-epoxid, který může poškodit DNA. U 3. skupiny nejsou ještě dostatečné důkazy o jejich karcinogenních účincích [12]. Nelze opomenout, že PAU působí ve směsi. Proto řada autorů vyvinula hodnoty toxických ekvivalentů (TEFs) pro jednotlivé PAU, které jsou vztaženy k toxicitě benzo[a]pyrenu (BAP = 1). Nisbet a LaGoy tak učinili v roce 1992 [13]. Vyšší TEF než pro BAP uplatnili v případě DBA (TEF = 5). V případě dalších čtyř PAU (BAA, BBF, BKF, INP) TEF = 0,1. Pro ANT, BGP a CHRY uplatnili TEF = 0,01. U ostatních PAU se TEF rovná hodnotě 0,001. (Použité zkratky pro označení PAU jsou uvedeny v tab. 2) Vynásobením koncentrace každého stanoveného PAU tímto faktorem a jejich sečtením dostaneme ekvivalentní koncentraci s ohledem na toxický potenciál benzo[a]pyrenu.

## **METODIKA**

V rámci projektu byly zkoumány a hodnoceny PAU, jež způsobují nedosažení dobrého stavu vod a zároveň se u nich předpokládá významný přenos ovzduším i na velké vzdálenosti od zdrojů znečištění.

Pro porovnání přítomnosti polycyklických aromatických uhlovodíků v jednotlivých složkách životního prostředí byly ve vybraných dvou lokalitách zvoleny odběry těchto vybraných matric:

- mokrá depozice na volné ploše (bulk), (měsíční srážky\*),
- podkorunová depozice (throughfall), (měsíční srážky\*),
- povrchová voda (měsíčně),
- říční sediment (2× v průběhu roku),

- humus biologicky stabilní humifikační vrstva (H, Oh horizont),
  po odstranění opadu (Ol) a fermentačního horizontu (Of) v nadloží
  (2x v průběhu roku vzorky reprezentují akumulované spady PAU za delší
  časové období stáří lesa),
- mech travník Schreberův (*Pleurozium schreberi*) (2× v průběhu roku vzorky reprezentují průměrné spady PAU za poslední 3 roky růstu mechu).

\* Pro analytické stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků v atmosférické depozici bylo potřebné získat dostatečný objem vzorků. Na lokalitě Košetice došlo ke třem případům nedostatečného množství vzorku pro analytické stanovení vlivem slabého měsíčního srážkového úhrnu, proto byly v těchto případech vzorky srážek odebírány po dvouměsíční expozici.

Ve vodných vzorcích byly PAU analyzovány na kapalinovém chromatografu Agilent 1260 Infinity II s fluorescenční detekcí. K separaci byla použita kolona Pinnacle II PAH 4 µm, 150 × 4,6 mm (Restek), a mobilní fáze o složení A: methanol, B: voda + 5 % methanol. Sedimenty byly před extrakcí lyofilizovány a přesety přes síto o otvorech 2 mm.

Polycyklické aromatické uhlovodíky ve vzorcích mechu a humusu byly analyzovány na plynovém chromatografu EVOQ GC-TQ Bruker metodou MS/MS. Vzorky mechu travník Schreberův byly sbírány na podzim 2020 a 2021 na třech místech v horních partiích povodí Suchého a v okolí Lesního potoka na volné ploše (neovlivněny podkorunovou depozicí) do aluminiových sáčků. Po převezení v chladicím boxu do laboratoře byly vzorky mechu uchovávány v mrazicím boxu a po rozmrazení ručně očištěny od nežádoucích příměsí. Pro stanovení PAU byly odtrženy horní zelené části mechu. Takto upravený mech byl homogenizován ve vibračním mlýně za použití tekutého dusíku a vysušen lyofilizací. PAU byly extrahovány n-hexanem. Po odpaření byl extrakt přečištěn gelovou permeační chromatografií. Byl použit gel na bázi polymeru styrendivinylbenzenu Bio-Beads SX-3. Vzorky humusu byly souběžně odebrány do aluminiových sáčků z vizuálně nerozrušeného Oh horizontu na třech místech v každém mikropovodí a transportovány a uchovávány jako vzorky mechu. Po vysušení lyofilizací byly přesety na velikost 0,25 mm. PAU byly extrahovány dichlormethanem za přídavku Al,O, a křemeliny. Extrakce PAU ze vzorků mechu i humusu byly provedeny za zvýšené teploty a tlaku extraktorem Dionex ASE 350.

Pro řešení projektu byla vybrána modelová lesní mikropovodí, která splňovala následující kritéria:

- blízkost monitorovacích míst ČHMÚ ke sledování množství srážek,
- dostatečné množství míst s výskytem mechu travník Schreberův,
- podchycení antropogenního vlivu na vybrané lokality,
- dostatečný vodní stav po celou dobu vzorkování (i v případě nízkých průtoků v letním období),
- minimalizace rizika zcizení nebo poškození srážkoměrů cizí osobou,
- vhodnost lokality z hlediska převládajícího směru větru a reliéfu krajiny,
- ucelené mikropovodí pro monitoring kvality atmosférických srážek, povrchových vod a dalších matric životního prostředí.



Obr. 1. Umístění vybraných pilotních lokalit Fig. 1. Location of the selected pilot localities Jako pilotní území byla na základě výše uvedených kritérií vybrána následující mikropovodí:

Modelové povodí Suchého potoka se nachází v Moravskoslezských Beskydech východně od ostravské a třinecké aglomerace (mezi Třincem a Jablunkovem) a je vzhledem k převládajícímu proudění vzduchu silně zatíženo expozicemi PAU z místního hutního a energetického průmyslu. V Jablunkovské brázdě jsou významným zdrojem emisí rovněž lokální topeniště ze soustředěné i rozptýlené zástavby. Podíl dálkového přenosu na celkové zátěži PAU v oblasti Třince charakterizovaný suspendovanými částicemi PM<sub>2</sub>, činí do 10 % [14]. Údolí Suchého potoka je v horní části sevřeno z jižní strany vrchem Javorový (627 m n. m.), který směrem na východ vytváří hřeben spojený s hlavním hřebenem tvořeným vrcholy Polední (672 m n. m.) – Hrbel (727 m n. m.) – Loučka (835 m n. m.) a Filipka (771 m n. m.). Údolí Suchého potoka je otevřené směrem na západ k aglomeraci Třinec a Bystřice. Horní část povodí Suchého potoka je z cca 70 % tvořeno lesy, zbytek připadá na louky. Převládají lesy smíšené, v nejvyšších partiích smrkové. Ve vybrané lokalitě a nad ní tvoří bukový porost až 85 %. V původní horní části modelového území Suchého potoka není žádný přímý zdroj znečištění. Rozloha modelové části povodí činí 0,462 km<sup>2</sup>. Suchý potok je součástí povodí vodního útvaru HOD\_750 -Hluchová od pramene po ústí do Olše, který ve třetím plánovacím cyklu nedosahuje dobrého stavu z důvodu vyšších koncentrací PAU. V textu je dále povodí Suchého potoka (obr. 2) označováno BY podle názvu nejbližší obce Bystřice.



Obr. 2. Lokalita Suchý potok, Bystřice (Zdroj: HEIS VÚV) Fig. 2. The locatity Suchý stream, Bystřice (Source: HEIS VÚV)

Modelové povodí Lesního potoka, nacházející se na Českomoravské vrchovině severozápadně od obce Košetice v lese Borek u prostřední části Anenského potoka, ř. km 0,7, který následně ústí do Martinického potoka na 23,1 ř. km. Povodí Lesního potoka je součástí dlouhodobého integrovaného monitoringu složek životního prostředí Národní atmosférické observatoře Košetice. Sledované povodí je situováno 1 km jižně od observatoře, jeho rozloha činí 0,292 km<sup>2</sup>. Přibližně 90 % povodí je zalesněno, zbytek tvoří zemědělsky využívaná půda. Zalesněná část povodí je pokrytá většinou smrkovými monokulturami, převažují porosty ve věku cca 90 let s příměsí borovice, buku, modřínu a břízy. Lesní potok

je jediným trvalým přítokem Anenského potoka. Potok je součástí povodí útvaru DVL\_0440 Martinický potok, který dosahoval v druhém i třetím plánovacím cyklu dobrého chemického stavu a normy environmentální kvality podle Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., nebyly v ukazatelích PAU překročeny. Lokalita se nenalézá v oblasti s výrazným spadem PAU, leží mimo souvislé osídlení a mimo přímý dosah významných zdrojů znečištění. Proto byla zvolena jako vhodná referenční lokalita pro srovnání s vybranou více antropogenně zatíženou lokalitou Bystřice v rámci řešení tohoto projektu. V textu je dále povodí Lesního potoka (*obr. 3*) označováno KO podle nejbližší obce Košetice.



Obr. 3. Lokalita Lesní potok, Košetice (Zdroj: HEIS VÚV) Fig. 3. The locality Lesní stream, Košetice (Source: HEIS VÚV)

V říjnu 2020 byl v obou lokalitách zahájen monitoring atmosférických srážek v měsíčním kroku (tab. 1). V případě nedostatečných srážek byl použit vzorek srážek za období dvou měsíců (potřebný objem vzorku činil 2 000 ml). V lokalitách byly nainstalovány srážkoměry pro záchyt atmosférických srážek na volné ploše (bulk) a v lesním porostu pro záchyt podkorunových srážek (throughfall). Pro záchyt srážek pro stanovení PAU byl vyroben srážkoměr pro umístění nádoby z nerezové oceli o záchytné ploše 52,4 cm<sup>2</sup> (obr. 4). Svrchní část srážkoměru byla opatřena nerezovou mísou s otvory, aby se spad hrubých pevných částic ani hmyz nedostaly do jímaného vzorku srážek. Pro podkorunovou expozici (throughfall) byl vybrán jehličnan (v obou případech smrk), protože jímání srážek bylo prováděno i v zimním období. Objem srážek zachycených v jednotlivých kampaních byl měřen a srovnán s údajem o úhrnu srážek za stejné období z nejbližší klimatologické stanice Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ). Zároveň byl při odběru vzorku srážek proveden bodový odběr povrchové vody z blízkého vodního toku. Průměrný měsíční průtok pro Suchý potok byl odvozen podle průtoků na nejbližší vodoměrné stanicí ČHMÚ z poměru ploch daných dílčích povodí. Průměrný měsíční průtok Lesního potoka byl převzat z pravidelných měření prováděných ČHMÚ.

#### Tab. 1. Množství srážek a průtoky ve vzorkovacích kampaních v lokalitách Bystřice a Košetice

Tab. 1. The monthly precipitation amount and flows in the sampling campaigns at the Bystřice and Košetice localities

| Kampaň      | Datum zal<br>kampaně                      | hájení     | Srážky<br>[mm] | ,     | Průměrný<br>průtok [m <sup>3</sup> | měšíční<br>³.s⁻¹] |
|-------------|---|------------|----------------|-------|------------------------------------|-------------------|
|             | BY  | КО         | BY             | КО    | BY                                 | КО                |
| 1           | 06.10.2020                                | 07.10.2020 | 197,3          | 85,2  | 0,0224                             | 0,0009            |
| 2           | 05.11.2020                                | 06.11.2020 | 22,1           | 9,2   | 0,0050                             | 0,0007            |
| 3           | 07.12.2020                                | 08.12.2020 | 59,5           | 25    | 0,0059                             | 0,0004            |
| 4           | 06.01.2021                                | 07.01.2021 | 149,9          | 70,2  | 0,0088                             | 0,0010            |
| 5           | 05.02.2021                                | 06.02.2021 | 90,3           | 14,3  | 0,0140                             | 0,0021            |
| 6           | 05.03.2021                                | 06.03.2021 | 96,3           | 23,5  | 0,0099                             | 0,0010            |
| 7           | 06.04.2021                                | 07.04.2021 | 148,1          | 42,2  | 0,0151                             | 0,0007            |
| 8           | 06.05.2021                                | 07.05.2021 | 179,2          | 86,2  | 0,0176                             | 0,0029            |
| 9           | 07.06.2021                                | 08.06.2021 | 75,4           | 100,7 | 0,0031                             | 0,0008            |
| 10          | 07.07.2021                                | 08.07.2021 | 198,8          | 126,3 | 0,0041                             | 0,0014            |
| 11          | 06.08.2021                                | 07.08.2021 | 224,8          | 30,1  | 0,0148                             | 0,0007            |
| 12          | 06.09.2021                                | 07.09.2021 | 83,4           | 32,1  | 0,0047                             | 0,0003            |
| Celkové srá | 1 525,1                                   | 645,0      | -              | -     |                                    |                   |
| Průměrný p  | orůtok [m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ] |            | -              | -     | 0,0105                             | 0,0011            |



Obr. 4. Srážkoměr pro zachycení srážek pro analýzu PAU Fig. 4. The rain gauge for precipitation capture for PAH analysis



Obr. 5. Srážkoměry pro zachycení srážek typu bulk a throughfall na lokalitě Bystřice (5. listopad 2020)

Fig. 5. The rain gauges for capturing bulk and throughfall precipitations in Bystřice locality (5 November 2020)



Obr. 6. Srážkoměr pro zachycení srážek typu bulk na lokalitě Košetice (8. únor 2021) Fig. 6. The rain gauge for capturing bulk precipitation in Košetice locality (8 February 2021)

Na základě terénních dat, tj. množství srážek a zjištěných koncentrací sledovaných parametrů 15 PAU ve srážkách, byl vypočten odhad celkového spadu pro dané experimentální povodí podle vzorce:

kde: RS je roční spad v daném povodí

- Sx množství srážek v daném měsíci přepočítané na plochu povodí
- Cx koncentrace znečišťující látky ve vzorku typu throughfall v daném měsíci

Do výpočtu byly použity výsledky koncentrací PAU v podkorunové depozici (z typu odběru throughfall), který je považován za nejlepší možný odhad celkové atmosférické depozice a je používán zejména pro určování vstupu látek při bilancování oběhu látek v malých povodích [15]. Odhad ročního látkového odnosu vodotečí pro danou znečišťující látku byl vypočten na základě odvozeného průtoku a zjištěných koncentrací podle vzorce:

| kde: | LOD | je | látkový odnos                      |
|------|-----|----|------------------------------------|
|      | Qx  |    | průměrný průtok v kampani          |
|      | Сх  |    | koncentrace látky v bodovém vzorku |
|      | D   |    | délka období                       |

Hodnoty pod mezí stanovitelnosti nebyly do průměru započítány. Pozn.: Obvyklý postup použití poloviny meze stanovitelnosti nebyl zvolen, protože výsledky obou postupů vykazují velké rozdíly.

## VÝSLEDKY

V následujících tabulkách a grafech jsou pro jednotlivé sloučeniny PAU použity zkratky uvedené v *tab. 2.* 

#### Tab. 2. Použité zkratky pro označení jednotlivých sloučenin PAU Tab. 2. Abbreviations used to designate individual PAH compounds

| Sloučenina        | Zkratka | Sloučenina             | Zkratka |
|-------------------|---------|------------------------|---------|
| Naftalen          | NAP     | Chrysen                | CHRY    |
| Acenaftalen       | ACN     | Benzo[b]fluoranthen    | BBF     |
| Fluoren           | FLU     | Benzo[k]fluoranthen    | BKF     |
| Fenanthren        | FEN     | Benzo[a]pyren          | BAP     |
| Anthracen         | ANT     | Dibenzo[a,h]anthracen  | DBA     |
| Fluoranthen       | FLT     | Benzo[g,h,i]perylen    | BGP     |
| Pyren             | PYR     | Indeno[1,2,3-c,d]pyren | INP     |
| Benzo[a]anthracen | BAA     |                        |         |

Informativně jsou výsledky PAU ve srážkách a v povrchové vodě srovnány s limity dobrého stavu povrchových vod dle Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. [4]. Těmito limity jsou normy environmentální kvality (NEK) vyjádřené jako roční průměrná hodnota NEK-RP a jako nejvyšší přípustná koncentrace NPK-NEK. V *tab. 3* je uveden výsledek hodnocení útvarů povrchových vod, u nichž nebyl dosažen dobrý chemický nebo ekologický stav v jednotlivých ukazatelích PAU. Hodnocení bylo realizováno v období 2016–2018 pro třetí plány povodí. Z celkového počtu 1 118 útvarů povrchových vod byly PAU hodnoceny v 53 až 65 % útvarů. Počet nevyhovujících vodních útvarů vypovídá o významu těchto látek z hlediska stanovení opatření k dosažení dobrého stavu povrchových vod.

V tab. 4 a 5 jsou zobrazeny výsledky měření PAU v povrchové vodě a ve srážkách (bulk a throughfall) na lokalitách Bystřice a Košetice. Červeně jsou označeny hodnoty, které jsou vyšší než hodnoty norem environmentální kvality pro dobrý stav povrchových vod. Výsledky měření v jednotlivých vzorkovacích kampaních jsou porovnány s hodnotou NPK-NEK, vypočtená průměrná roční hodnota je porovnávána s hodnotou RP-NEK. Výsledky jsou graficky znázorněny na *obr. 5–10.* Z nich vyplývá vysoká zátěž PAU ve srážkách na lokalitě Bystřice.

Na obr. 7, 8, 10 a 11 lze sledovat trend znečištění PAU ve srážkách v zimním a letním období. Na nárůst koncentrací v zimním období mají s největší pravděpodobností vliv lokální topeniště a meteorologické podmínky (teplotní inverze?) během chladnější části roku. Z jednotlivých sloučenin PAU převládají v atmosférických srážkách v lokalitě Suchý potok – Bystřice koncentrace v pořadí fluoranthen, pyren, bezo[a]antracen, fenanthren, chrysen a benzo[b]fluoranthen a v lokalitě Lesní potok – Košetice koncentrace v pořadí fluoranthen, fenanthren, pyren, benzo[a]antracen, chrysen a benzo[b]fluoranthen.

Ačkoli se vysokomolekulární PAU snadněji sorbují na jemné prachové částice v ovzduší, nebylo potvrzeno, že by obsah těchto PAU v podkorunové mokré depozici v lokalitě Bystřice jednoznačně převládal – byl pozorován především v zimních a jarních měsících. Naopak v minimálně zatížené lokalitě Košetice byla vyšší zátěž PAU v podkorunové depozici pravidlem.

Pro porovnání nejvyšší koncentrace flouranthenu ve srážkách typu throughfall v lokalitě Bystřice dosahovala hodnoty 0,306 μg.l<sup>-1</sup> a v lokalitě Košetice 0,076 μg.l<sup>-1</sup>.

Zastoupení PAU v povrchové vodě je ve srovnání s atmosférickou depozicí výrazně nižší. Svrchní vrstvy půdy a vegetační pokryv zachycují převážnou část těchto nepolárních organických látek, které se snadno sorbují na jemné prachové a humusové částice.

Nejvyšší koncentrace ze sledovaných PAU v povrchové vodě Suchého potoka v lokalitě Bystřice (*obr. 9*) byla zjištěna u naftalenu (leden a září). Větší spektrum PAU se vyskytuje v důsledku velkých srážkových epizod. V zimním období dominují koncentrace naftalenu, fenanthrenu, fluoranthenu a pyrenu. V období říjen, listopad, prosinec, duben a srpen byly hodnoty PAU pod mezí stanovitelnosti. V Lesním potoce v lokalitě Košetice (*obr. 12*) byla zjištěna nejvyšší koncentrace u naftalenu v měsíci dubnu. V zimním období dominují koncentrace fluoranthenu, fenanthrenu, pyrenu a benzo[a]anthracenu. Skladba jednotlivých PAU v povrchové vodě taktéž koreluje s vyššími srážkovými epizodami.

Tab. 6 zobrazuje výsledky naměřených hodnot PAU ve sledovaných pevných matricích. Jde o průměrné hodnoty ze dvou až tří měření v případě potočního sedimentu a ze tří lokalit v každém mikropovodí v případě mechu a humusu. Zjištěný obsah PAU je v sedimentu vyšší než v povrchové vodě. Obsah jemné frakce sedimentu Suchého potoka byl velice nízký, neboť morfologie dna, sklon koryta horského potoka a dynamika proudění neumožňují deponování jemné frakce jako v případě Lesního potoka. Proto je obsah PAU v potočním

sedimentu Lesního potoka násobně vyšší i přesto, že jde o málo exponovanou referenční oblast. Přitom obsah PAU v humusu byl v lokalitě Bystřice vlivem vysoké zátěže z atmosférické depozice více než třikrát vyšší než v lokalitě Košetice. Vysoce exponovaná zátěž PAU lokality Bystřice se projevila i v mechu travník Schreberův, který živiny pro svůj růst přijímá výhradně z atmosféry (proto je používán jako vhodný marker zátěže z ovzduší). Analyzované části mechu reprezentují přibližně tříleté období expozice PAU. Poměr koncentrace sumy PAU mezi oběma sledovanými lokalitami v mechu a humusu je přibližně shodný (3,0, resp. 3,5).

*Tab. 7 a obr. 13* uvádějí přehled vypočteného atmosférického spadu a látkového odnosu absolutně i relativně na jednotku plochy v obou experimentálních lokalitách.

Vypočtené výsledky potvrzují (*tab. 7*), že znečištění srážek je v případě PAU mnohonásobně vyšší než znečištění povrchových vod (*obr. 13*). Ostravskotřinecká průmyslová aglomerace náleží v České republice k nejvíce zatíženým územím PAU. To potvrzují i výsledky z lokality Bystřice.

Pro velikosti koncentrací jednotlivých sloučenin PAU v atmosférickém spadu na plochu (g.km<sup>-2</sup>.rok<sup>-1</sup>) platí pořadí:

Bystřice: FLT > FEN > PYR > BAA > INP > CHR > BBF > BGP > BAP > FLU > NAP > BKF > ANT > DBA > ACN

Košetice: FLT > FEN > PYR > BAA > CHR > INP > BBF > NAP > BGP > BAP > BKF > FLU > DBA > ANT > ACN

Pro velikosti koncentrací jednotlivých sloučenin PAU v látkovém odnosu na plochu (g.km<sup>-2</sup>.rok<sup>-1</sup>) platí pořadí:

- Bystřice: NAP > FEN > FLT > PYR > BAA > BBF > BAP > CHR > BGP > INP > BKF > ACN, FLU, ANT, DBA
- Košetice: NAP > FLT > PYR > BAA > FEN > BGP > BBF > BAP > INP > CHR > BKF > ACN, FLU, ANT, DBA

|                       | NEK [µg.l <sup>-1</sup> ] |        | Počet vodních útvarů |                |                   |  |  |  |  |
|-----------------------|---------------------------|--------|----------------------|----------------|-------------------|--|--|--|--|
| Sloucenina            | RP                        | NPK    | Hodnocených          | Nevyhovujících | Neklasifikovaných |  |  |  |  |
| Naftalen              | 2                         | 130    | 728                  | 0              | 50                |  |  |  |  |
| Fluoren               | 0,1                       | -      | 601                  | 5              | 0                 |  |  |  |  |
| Fenanthren            | 0,03                      | -      | 601                  | 37             | 0                 |  |  |  |  |
| Anthracen             | 0,1                       | 0,1    | 688                  | 3              | 49                |  |  |  |  |
| Fluoranthen           | 0,0063                    | 0,12   | 690                  | 351            | 48                |  |  |  |  |
| Pyren                 | 0,024                     | -      | 601                  | 59             | 0                 |  |  |  |  |
| Benzo[a]anthracen     | 0,03                      | -      | 601                  | 7              | 0                 |  |  |  |  |
| Chrysen               | 0,024                     | -      | 601                  | 59             | 0                 |  |  |  |  |
| Benzo[b]fluoranthen   | -                         | 0,017  | 689                  | 167            | 45                |  |  |  |  |
| Benzo[k]fluoranthen   | -                         | 0,017  | 689                  | 68             | 46                |  |  |  |  |
| Benzo[a]pyren         | 0,00017                   | 0,27   | 689                  | 274            | 413               |  |  |  |  |
| Dibenzo[a,h]anthracen | 0,016                     | -      | 601                  | 1              | 0                 |  |  |  |  |
| Benzo[g,h,i]perylen   | -                         | 0,0082 | 689                  | 223            | 40                |  |  |  |  |

#### Tab. 3. Hodnocení útvarů povrchových vod za období 2016–2018 v ukazatelích PAU pro třetí plánovací cyklus Tab. 3. The assessment of surface water body status in the 2016–2018 period in PAH parameters for the third plannina cycle

### Tab. 4. Výsledky měření jednotlivých PAU v povrchové vodě a ve srážkách, lokalita Bystřice Tab. 4. The results of measurements of individual PAHs in surface water and precipitation, Bystřice locality

| Kampaň  |             |          |          |          |          |          | Slou     | ıčenina  | PAU [µg  | <b>J.I</b> ⁻¹] |          |          |          |          |          |          | 15     |
|---------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|
|         |             | NAP      | ACN      | FLU      | FEN      | ANT      | FLT      | PYR      | BAA      | CHRY           | BBF      | BKF      | BAP      | BGP      | DBA      | INP      | PAU    |
|         | tok         | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | < 0,0030 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020       | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | < MS   |
| 1       | bulk        | 0,0535   | < 0,0050 | 0,0098   | 0,0662   | 0,0124   | 0,1077   | 0,0888   | 0,0725   | 0,0521         | 0,0399   | 0,0231   | 0,0339   | 0,0405   | 0,0084   | 0,0455   | 0,6543 |
|         | throughfall | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0339   | 0,0049   | 0,0608   | 0,0503   | 0,0563   | 0,0316         | 0,0365   | 0,0201   | 0,0359   | 0,0452   | 0,0048   | 0,0559   | 0,4361 |
|         | tok         | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | < 0,0030 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020       | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | < MS   |
| 2       | bulk        | 0,0317   | < 0,0050 | 0,0097   | 0,1214   | 0,0133   | 0,2096   | 0,1425   | 0,1236   | 0,1098         | 0,0986   | 0,0491   | 0,0729   | 0,0890   | 0,0154   | 0,1170   | 1,2036 |
|         | throughfall | 0,0496   | < 0,0050 | 0,0057   | 0,0645   | 0,0087   | 0,1102   | 0,0805   | 0,0836   | 0,0593         | 0,0540   | 0,0320   | 0,0531   | 0,0777   | 0,0074   | 0,0809   | 0,7671 |
|         | tok         | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | < 0,0030 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020       | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | < MS   |
| 3       | bulk        | 0,0482   | < 0,0050 | 0,0218   | 0,1633   | 0,0321   | 0,3062   | 0,2470   | 0,2314   | 0,2010         | 0,1836   | 0,0961   | 0,1504   | 0,1929   | 0,0167   | 0,2332   | 2,1238 |
|         | throughfall | 0,1193   | < 0,0050 | 0,0092   | 0,1465   | 0,0253   | 0,2735   | 0,2185   | 0,2068   | 0,1659         | 0,1545   | 0,0803   | 0,1233   | 0,1631   | 0,0133   | 0,2040   | 1,9036 |
|         | tok         | 0,0387   | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0058   | < 0,0020 | 0,0024   | 0,0016   | < 0,0020 | < 0,0020       | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0485 |
| 4       | bulk        | 0,0811   | < 0,0050 | 0,0191   | 0,1855   | 0,0136   | 0,2383   | 0,1427   | 0,1405   | 0,0953         | 0,0812   | 0,0370   | 0,0509   | 0,0565   | 0,0106   | 0,0735   | 1,2258 |
|         | throughfall | 0,0671   | < 0,0050 | 0,0245   | 0,2530   | 0,0300   | 0,3510   | 0,2420   | 0,1692   | 0,1545         | 0,1355   | 0,0641   | 0,0955   | 0,1086   | 0,0107   | 0,1465   | 1,8521 |
|         | tok         | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0078   | < 0,0020 | 0,0028   | 0,0019   | < 0,0020 | < 0,0020       | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0125 |
| 5       | bulk        | 0,0451   | < 0,0050 | 0,0211   | 0,2281   | 0,0077   | 0,2269   | 0,1252   | 0,1144   | 0,0741         | 0,0697   | 0,0298   | 0,0429   | 0,0602   | 0,0103   | 0,0723   | 1,1278 |
|         | throughfall | 0,0624   | < 0,0050 | 0,0215   | 0,3160   | 0,0158   | 0,3150   | 0,1782   | 0,1569   | 0,0884         | 0,0802   | 0,0357   | 0,0497   | 0,0678   | 0,0068   | 0,0825   | 1,4769 |
| 6  <br> | tok         | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0063   | < 0,0020 | 0,0018   | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020       | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0081 |
|         | bulk        | 0,0360   | < 0,0050 | 0,0127   | 0,1893   | 0,0107   | 0,2328   | 0,1368   | 0,1352   | 0,0919         | 0,0993   | 0,0474   | 0,0668   | 0,0812   | 0,0155   | 0,1000   | 1,2555 |
|         | throughfall | 0,0591   | < 0,0050 | 0,0106   | 0,1960   | 0,0171   | 0,3066   | 0,2023   | 0,1899   | 0,1123         | 0,1171   | 0,0587   | 0,0880   | 0,0956   | 0,0106   | 0,1213   | 1,5849 |
|         | tok         | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | < 0,0030 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020       | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | < MS   |
| 7       | bulk        | 0,0300   | < 0,0050 | 0,0084   | 0,0883   | 0,0023   | 0,1106   | 0,0468   | 0,0463   | 0,0437         | 0,0400   | 0,0190   | 0,0240   | 0,0388   | 0,0105   | 0,0397   | 0,5483 |
|         | throughfall | 0,0349   | < 0,0050 | 0,0142   | 0,1422   | 0,0077   | 0,1822   | 0,1030   | 0,0927   | 0,0615         | 0,0524   | 0,0253   | 0,0354   | 0,0483   | 0,0072   | 0,0570   | 0,8640 |
|         | tok         | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0045   | < 0,0020 | 0,0018   | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020       | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0063 |
| 8       | bulk        | 0,0300   | < 0,0050 | 0,0059   | 0,0381   | 0,0017   | 0,0569   | 0,0378   | 0,0461   | 0,0281         | 0,0376   | 0,0157   | 0,0224   | 0,0343   | 0,0152   | 0,0369   | 0,4065 |
|         | throughfall | < 0,0300 | < 0,0050 | 0,0059   | 0,0424   | < 0,0020 | 0,0699   | 0,0438   | 0,0441   | 0,0309         | 0,0438   | 0,0194   | 0,0247   | 0,0410   | 0,0250   | 0,0413   | 0,4319 |
|         | tok         | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0051   | < 0,0020 | 0,0018   | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020       | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0070 |
| 9       | bulk        | 0,0300   | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0081   | 0,0017   | 0,0152   | 0,0079   | 0,0075   | 0,0047         | 0,0059   | < 0,0020 | 0,0020   | 0,0119   | 0,0084   | 0,0088   | 0,1121 |
|         | throughfall | 0,0330   | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0153   | < 0,0020 | 0,0390   | 0,0227   | 0,0190   | 0,0134         | 0,0129   | 0,0023   | 0,0077   | 0,0125   | 0,0057   | 0,0112   | 0,1947 |
|         | tok         | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0090   | < 0,0020 | 0,0094   | 0,0068   | 0,0058   | 0,0040         | 0,0053   | 0,0021   | 0,0040   | 0,0037   | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0502 |
| 10      | bulk        | 0,0300   | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0119   | 0,0017   | 0,0245   | 0,0173   | 0,0263   | 0,0122         | 0,0162   | 0,0048   | 0,0119   | 0,0151   | 0,0067   | 0,0142   | 0,1927 |
|         | throughfall | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0143   | < 0,0020 | 0,0197   | 0,0141   | 0,0169   | 0,0088         | 0,0111   | 0,0048   | 0,0113   | 0,0099   | 0,0025   | 0,0111   | 0,1243 |
|         | tok         | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | < 0,0030 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020       | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | < MS   |
| 11      | bulk        | 0,0300   | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0164   | 0,0017   | 0,0289   | 0,0216   | 0,0394   | 0,0172         | 0,0224   | 0,0100   | 0,0136   | 0,0236   | < 0,0020 | 0,0261   | 0,2508 |
|         | throughfall | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0097   | < 0,0020 | 0,0131   | 0,0101   | 0,0160   | 0,0067         | 0,0123   | 0,0068   | 0,0122   | 0,0139   | < 0,0020 | 0,0167   | 0,1177 |
|         | tok         | 0,1138   | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0050   | < 0,0020 | 0,0111   | 0,0090   | 0,0081   | 0,0052         | 0,0064   | 0,0034   | 0,0056   | 0,0050   | < 0,0020 | 0,0066   | 0,1791 |
| 12      | bulk        | 0,1449   | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0073   | 0,0017   | 0,0375   | 0,0236   | 0,0436   | 0,0146         | 0,0127   | 0,0040   | 0,0057   | 0,0098   | < 0,0020 | 0,0100   | 0,3154 |
|         | throughfall | 0,1102   | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0058   | < 0,0020 | 0,0055   | 0,0035   | 0,0037   | 0,0067         | 0,0018   | < 0,0020 | < 0,0020 | 0,0020   | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,1392 |
|         | tok         | 0,0127   | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0036   | < 0,0020 | 0,0026   | 0,0016   | 0,0012   | 0,0008         | 0,0058   | 0,0005   | 0,0008   | 0,0007   | < 0,0020 | 0,0006   | 0,0309 |
| Průměr  | bulk        | 0,0492   | < 0,0050 | 0,0090   | 0,0937   | 0,0084   | 0,1329   | 0,0865   | 0,0856   | 0,0620         | 0,0589   | 0,0305   | 0,0414   | 0,0545   | 0,0098   | 0,0648   | 0,7872 |
|         | throughfall | 0,0446   | < 0,0050 | 0,0076   | 0,1030   | 0,0091   | 0,1455   | 0,0974   | 0,0879   | 0,0617         | 0,0593   | 0,0318   | 0,0447   | 0,0571   | 0,0078   | 0,0690   | 0,8265 |

## Tab. 5. Výsledky měření jednotlivých PAU v povrchové vodě a ve srážkách, lokalita Košetice Tab. 5. The results of measurements of individual PAHs in surface water and precipitation, Košetice locality

| Kampaň | ň Sloučenina PAU [µg.l <sup>-1</sup> ] 1 |          |          |          |         |          |          |          |          |          |          |          | 15       |          |          |          |        |
|--------|--|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|
|        |  | NAP      | ACN      | FLU      | FEN     | ANT      | FLT      | PYR      | BAA      | CHRY     | BBF      | BKF      | BAP      | BGP      | DBA      | INP      | PAU    |
| 1      | tok                                      | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0056  | < 0,0020 | 0,0170   | 0,0134   | 0,0106   | 0,0063   | 0,0062   | 0,0039   | 0,0078   | 0,0069   | < 0,0020 | 0,0091   | 0,0866 |
|        | bulk                                     | 0,0354   | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0167  | < 0,0020 | 0,0143   | 0,0124   | 0,0126   | 0,0059   | 0,0064   | 0,0036   | 0,0050   | 0,0110   | 0,0018   | 0,0105   | 0,1356 |
|        | throughfall                              | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0172  | < 0,0020 | 0,0179   | 0,0138   | 0,0120   | 0,0074   | 0,0067   | 0,0038   | 0,0055   | 0,0083   | 0,0019   | 0,0094   | 0,1039 |
| 2      | tok                                      | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0050  | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0050 |
|        | bulk                                     | -        | -        | -        | -       | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -      |
|        | throughfall                              | -        | -        | -        | -       | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -      |
| 3      | tok                                      | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | < 0,003 | < 0,0020 | 0,0038   | 0,0032   | 0,0030   | 0,0018   | 0,0025   | < 0,0020 | 0,0020   | 0,0024   | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0187 |
|        | bulk                                     | 0,0382   | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0283  | 0,0015   | 0,0325   | 0,0244   | 0,0244   | 0,0209   | 0,0189   | 0,0087   | 0,0116   | 0,0189   | 0,0021   | 0,0233   | 0,2536 |
|        | throughfall                              | 0,0422   | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0455  | 0,0035   | 0,0575   | 0,0448   | 0,0427   | 0,0351   | 0,0267   | 0,0133   | 0,0187   | 0,0283   | 0,0022   | 0,0334   | 0,3939 |
| 4      | tok                                      | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0068  | < 0,0020 | 0,0039   | 0,0030   | 0,0027   | < 0,0020 | 0,0017   | < 0,0020 | 0,0015   | 0,0020   | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0218 |
|        | bulk                                     | 0,0458   | < 0,0050 | 0,0063   | 0,0488  | 0,0020   | 0,0441   | 0,0258   | 0,0244   | 0,0194   | 0,0147   | 0,0067   | 0,0073   | 0,0112   | 0,0018   | 0,0148   | 0,2731 |
|        | throughfall                              | 0,0443   | < 0,0050 | 0,0061   | 0,0603  | 0,0028   | 0,0584   | 0,0371   | 0,0350   | 0,0249   | 0,0192   | 0,0091   | 0,0125   | 0,0161   | 0,0020   | 0,0216   | 0,3492 |
| 5      | tok                                      | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0054  | < 0,0020 | 0,0019   | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0073 |
|        | bulk                                     | -        | -        | -        | -       | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -      |
|        | throughfall                              | -        | -        | -        | -       | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -      |
| 6      | tok                                      | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | < 0,003 | < 0,0020 | 0,0022   | 0,0016   | 0,0017   | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0056 |
|        | bulk                                     | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0337  | < 0,0020 | 0,0506   | 0,0310   | 0,0285   | 0,0283   | 0,0289   | 0,0125   | 0,0134   | 0,0215   | 0,0023   | 0,0261   | 0,2767 |
|        | throughfall                              | < 0,0300 | < 0,0050 | 0,0121   | 0,0720  | 0,0024   | 0,0789   | 0,0512   | 0,0465   | 0,0330   | 0,0352   | 0,0147   | 0,0192   | 0,0263   | 0,0023   | 0,0339   | 0,4276 |
| 7      | tok                                      | 0,1260   | < 0,0050 | < 0,0050 | < 0,003 | < 0,0020 | 0,0023   | 0,0017   | 0,0020   | < 0,0020 | 0,0017   | < 0,0020 | < 0,0020 | 0,0017   | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,1355 |
|        | bulk                                     | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0196  | < 0,0020 | 0,0269   | 0,0183   | 0,0141   | 0,0091   | 0,0089   | 0,0038   | 0,0046   | 0,0070   | < 0,0020 | 0,0093   | 0,1216 |
|        | throughfall                              | < 0,0300 | < 0,0050 | 0,0100   | 0,0390  | < 0,0020 | 0,0430   | 0,0265   | 0,0190   | 0,0136   | 0,0141   | 0,0066   | 0,0088   | 0,0128   | 0,0019   | 0,0170   | 0,2123 |
| 8      | tok                                      | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | < 0,003 | < 0,0020 | 0,0023   | 0,0017   | < 0,0020 | < 0,0020 | 0,0018   | < 0,0020 | < 0,0020 | 0,0018   | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0075 |
|        | bulk                                     | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0104  | < 0,0020 | 0,0094   | 0,0055   | 0,0040   | 0,0032   | 0,0032   | < 0,0020 | 0,0016   | 0,0025   | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0399 |
|        | throughfall                              | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0104  | < 0,0020 | 0,0316   | 0,0190   | 0,0166   | 0,0107   | 0,0110   | 0,0053   | 0,0081   | 0,0093   | < 0,0020 | 0,0107   | 0,1326 |
| 9      | tok                                      | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0054  | < 0,0020 | 0,0023   | 0,0017   | 0,0015   | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0110 |
|        | bulk                                     | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0061  | < 0,0020 | 0,0027   | 0,0018   | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0106 |
|        | throughfall                              | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0103  | < 0,0020 | 0,0119   | 0,0067   | 0,0032   | 0,0029   | 0,0025   | < 0,0020 | 0,0018   | 0,0023   | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0414 |
| 10     | tok                                      | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0047  | < 0,0020 | 0,0029   | 0,0024   | 0,0021   | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0121 |
|        | bulk                                     | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0050  | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0050 |
|        | throughfall                              | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0087  | < 0,0020 | 0,0170   | 0,0108   | 0,0082   | 0,0074   | 0,0054   | 0,0025   | 0,0045   | 0,0046   | < 0,0020 | 0,0054   | 0,0747 |
| 11     | tok                                      | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | < 0,003 | < 0,0020 | 0,0077   | 0,0064   | 0,0061   | 0,0032   | 0,0042   | 0,0021   | 0,0042   | 0,0038   | < 0,0020 | 0,0046   | 0,0422 |
|        | bulk                                     | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | < 0,003 | < 0,0020 | 0,0015   | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0015 |
|        | throughfall                              | -        | -        | -        | -       | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -      |
| 12     | tok                                      | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | < 0,003 | < 0,0020 | 0,0090   | 0,0070   | 0,0080   | 0,0030   | 0,0030   | 0,0020   | 0,0030   | 0,0030   | < 0,0020 | 0,0050   | 0,0430 |
|        | bulk                                     | < 0,0300 | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0047  | < 0,0020 | 0,0041   | 0,0028   | 0,0026   | 0,0015   | 0,0016   | < 0,0020 | < 0,0020 | 0,0016   | < 0,0020 | < 0,0050 | 0,0189 |
|        | throughfall                              | 0,0297   | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0093  | < 0,0020 | 0,0147   | 0,0090   | 0,0060   | 0,0047   | 0,0041   | 0,0018   | 0,0045   | 0,0038   | < 0,0020 | 0,0045   | 0,0921 |
| Průměr | tok                                      | 0,0105   | < 0,0050 | < 0,0050 | 0,0027  | < 0,0020 | 0,0046   | 0,0035   | 0,0031   | 0,0012   | 0,0018   | 0,0007   | 0,0072   | 0,0018   | < 0,0020 | 0,0016   | 0,0387 |
|        | bulk                                     | 0,0099   | < 0,0050 | 0,0005   | 0,0144  | 0,0003   | 0,0155   | 0,0102   | 0,0092   | 0,0074   | 0,0069   | 0,0029   | 0,0036   | 0,0061   | 0,0007   | 0,0070   | 0,0946 |
|        | throughfall                              | 0,0097   | < 0,0050 | 0,0024   | 0,0227  | 0,0007   | 0,0276   | 0,0182   | 0,0158   | 0,0116   | 0,0104   | 0,0048   | 0,0070   | 0,0093   | 0,0009   | 0,0113   | 0,1524 |







Obr. 8. Suchý potok, Bystřice – koncentrace PAU ve srážkách: THROUGHFALL Fig. 8. Suchý stream, Bystřice – PAHs concentration in precipitation: THROUGHFALL







Obr. 10. Lesní potok, Košetice – koncentrace PAU ve srážkách: BULK Fig. 10. Lesní stream, Košetice – PAHs concentration in precipitation: BULK



Obr. 11. Lesní potok, Košetice – koncentrace PAU ve srážkách: THROUGHFALL Fig. 11. Lesní stream, Košetice – PAHs concentration in precipitation: THROUGHFALL



Obr. 12. Lesní potok, Košetice – koncentrace PAU v povrchové vodě Fig. 12. Lesní stream, Košetice – PAHs concentration in surface water

## Tab. 6. Orientační srovnání koncentrací PAU v dalších sledovaných matricích v letech 2020 a 2021 Tab. 6. Indicative comparison of PAH concentrations in other monitored matrices in 2020 and 2021

|                                 |           |           |           |           |           | Lokalit   | a — rok   |           |           |           |           |           |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Látka<br>[ma_ka <sup>-1</sup> ] |           | Potoční   | sediment  |           |           | Me        | ech       |           |           | Hu        | mus       |           |
| [                               | BY – 2020 | BY – 2021 | KO – 2020 | KO – 2021 | BY – 2020 | BY – 2021 | KO – 2020 | KO – 2021 | BY – 2020 | BY – 2021 | KO – 2020 | KO – 2021 |
| Naftalen                        | 0,0130    | 0,0140    | 0,0410    | 0,0910    | 0,0755    | 0,0664    | 0,0507    | 0,0527    | 0,1580    | 0,1710    | 0,1120    | 0,1060    |
| Acenaftalen                     | < 0,0020  | 0,0040    | 0,0060    | 0,0080    | 0,0037    | 0,0054    | 0,0025    | 0,0034    | 0,0169    | 0,0314    | 0,0123    | 0,0143    |
| Fluoren                         | < 0,0020  | 0,0040    | 0,0070    | 0,0080    | 0,0094    | 0,0088    | 0,0056    | 0,0061    | 0,0315    | 0,0482    | 0,0135    | 0,0199    |
| Fenanthren                      | 0,0160    | 0,0340    | 0,0810    | 0,1010    | 0,0326    | 0,0389    | 0,0103    | 0,0216    | 0,4000    | 0,5020    | 0,1400    | 0,1440    |
| Anthracen                       | 0,0020    | 0,0040    | 0,0130    | 0,0080    | 0,0028    | 0,0025    | 0,0018    | 0,0016    | 0,0403    | 0,0509    | 0,0124    | 0,0201    |
| Fluoranthen                     | 0,0390    | 0,0700    | 0,2100    | 0,2670    | 0,0560    | 0,0754    | 0,0120    | 0,0256    | 0,7130    | 0,8680    | 0,2850    | 0,2770    |
| Pyren                           | 0,0280    | 0,0500    | 0,1660    | 0,2060    | 0,0360    | 0,0517    | 0,0113    | 0,0178    | 0,4850    | 0,5740    | 0,2100    | 0,1990    |
| Benzo[a]anthracen               | 0,0330    | 0,0720    | 0,1770    | 0,2600    | 0,0178    | 0,0228    | 0,0040    | 0,0052    | 0,3350    | 0,3520    | 0,0915    | 0,0782    |
| Chrysen                         | 0,0160    | 0,0320    | 0,0760    | 0,1070    | 0,0330    | 0,0523    | 0,0088    | 0,0112    | 0,6670    | 0,8930    | 0,1160    | 0,1550    |
| Benzo[b]fluoranthen             | 0,0210    | 0,0390    | 0,1110    | 0,1120    | 0,0736    | 0,1105    | 0,0088    | 0,0181    | 0,7920    | 1,0551    | 0,1770    | 0,1959    |
| Benzo[k]fluoranthen             | 0,0100    | 0,0170    | 0,0640    | 0,0690    | 0,0195    | 0,0367    | 0,0056    | 0,0059    | 0,2510    | 0,3690    | 0,0723    | 0,0849    |
| Benzo[a]pyren                   | 0,0160    | 0,0310    | 0,1320    | 0,1280    | 0,0185    | 0,0363    | 0,0058    | 0,0078    | 0,3760    | 0,3900    | 0,1260    | 0,1250    |
| Dibenzo[a,h]anthracen           | 0,0160    | 0,0310    | 0,1160    | 0,1180    | 0,0091    | 0,0090    | 0,0053    | 0,0015    | 0,1144    | 0,1093    | 0,0299    | 0,0268    |
| Benzo[g,h,i]perylen             | 0,0020    | 0,0040    | 0,0230    | 0,0110    | 0,0243    | 0,0309    | 0,0082    | 0,0080    | 0,4470    | 0,4100    | 0,1450    | 0,1160    |
| Indeno[1,2,3-c,d]pyren          | 0,0190    | 0,0430    | 0,1370    | 0,1420    | 0,0239    | 0,0345    | 0,0077    | 0,0082    | 0,6010    | 0,5530    | 0,1440    | 0,1380    |
| 15 PAU                          | 0,2310    | 0,4490    | 1,3600    | 1,6360    | 0,4355    | 0,5822    | 0,1481    | 0,1946    | 5,4281    | 6,3769    | 1,6869    | 1,7001    |

### Tab. 7. Výpočet celkového spadu a látkového odnosu v daných lokalitách Tab. 7. Calculation of the atmospheric fallout and riverine load in pilot localities

| Látka                  | Atmosfér<br>spad [g.ro | ický<br>ok⁻¹] | Atmosféri<br>na jednot<br>[g.km <sup>-2</sup> .ro | ický spad<br>ku plochy<br>k⁻¹] | Látkový od | nos [g.rok <sup>-1</sup> ] | Látkový oc<br>na jednotk<br>[g.km <sup>-2</sup> .rok | Inos<br>cu plochy<br>ː¹] | Poměr od<br>a spadu [% | nosu<br>6] |
|------------------------|------------------------|---------------|---|--------------------------------|------------|----------------------------|--|--------------------------|------------------------|------------|
|                        |                        |               |   |                                | L          | okalita                    |  |                          |                        |            |
|                        | BY                     | КО            | BY  | КО                             | BY         | КО                         | BY   | КО                       | BY                     | КО         |
| Naftalen               | 21,443                 | 1,868         | 46,414  | 6,396                          | 2,309      | 0,232                      | 4,998  | 0,794                    | 10,8                   | 12,4       |
| Acenaftalen            | 0,000                  | 0,000         | 0,000   | 0,000                          | 0,000      | 0,000                      | 0,000  | 0,000                    | 0,0                    | 0,0        |
| Fluoren                | 4,832                  | 0,382         | 46,414  | 1,308                          | 0,000      | 0,000                      | 0,000  | 0,000                    | 0,0                    | 0,0        |
| Fenanthren             | 65,513                 | 4,448         | 137,475   | 15,231                         | 1,001      | 0,099                      | 2,166  | 0,340                    | 1,5                    | 2,2        |
| Anthracen              | 5,254                  | 0,120         | 11,372  | 0,410                          | 0,000      | 0,000                      | 0,000  | 0,000                    | 0,0                    | 0,0        |
| Fluoranthen            | 88,267                 | 5,655         | 191,055   | 19,367                         | 0,547      | 0,132                      | 1,185  | 0,451                    | 0,6                    | 2,3        |
| Pyren                  | 58,552                 | 3,678         | 126,735   | 12,595                         | 0,290      | 0,095                      | 0,628  | 0,326                    | 0,5                    | 2,6        |
| Benzo[a]anthracen      | 52,394                 | 3,115         | 113,407   | 10,666                         | 0,164      | 0,074                      | 0,355  | 0,253                    | 0,3                    | 2,4        |
| Chrysen                | 36,414                 | 2,291         | 78,818  | 7,846                          | 0,109      | 0,026                      | 0,235  | 0,089                    | 0,3                    | 1,1        |
| Benzo[b]fluoranthen    | 36,083                 | 2,011         | 78,101  | 6,888                          | 0,137      | 0,050                      | 0,297  | 0,170                    | 0,4                    | 2,5        |
| Benzo[k]fluoranthen    | 17,471                 | 0,915         | 37,816  | 3,132                          | 0,064      | 0,015                      | 0,140  | 0,052                    | 0,4                    | 1,6        |
| Benzo[a]pyren          | 26,837                 | 1,404         | 58,088  | 4,809                          | 0,113      | 0,036                      | 0,254  | 0,122                    | 0,4                    | 2,6        |
| Dibenzo[a,h]anthracen  | 5,369                  | 0,158         | 11,621  | 0,542                          | 0,000      | 0,000                      | 0,000  | 0,000                    | 0,0                    | 0,0        |
| Benzo[g,h,i]perylen    | 33,561                 | 1,808         | 72,642  | 6,191                          | 0,103      | 0,052                      | 0,223  | 0,176                    | 0,3                    | 2,9        |
| Indeno[1,2,3-c,d]pyren | 40,976                 | 2,142         | 88,693  | 7,334                          | 0,081      | 0,035                      | 0,176  | 0,120                    | 0,2                    | 1,6        |
| 15 PAU                 | 492,966                | 29,995        | 1 098,651   | 102,715                        | 4,918      | 0,846                      | 10,657   | 2,893                    | 1,0                    | 2,8        |



Obr. 13. Výpočet atmosférického spadu a látkového odnosu PAU na jednotku plochy Fig. 13. Calculation of atmospheric fallout and riverine load per area

# DISKUZE A ZÁVĚR

Provedená terénní měření ve vybraných lesních mikropovodích Bystřice a Košetice potvrzují, že znečištění srážek PAU je mnohonásobně vyšší než znečištění povrchových vod. Příspěvek PAU atmosférickými srážkami je bilančně významnější než povrchovými vodami, což potvrzuje např. Lipiatou [16]. Byla zaznamenána významná sezonní variace koncentrací PAU ve srážkách s maximy v zimních měsících. Z atmosféry jsou PAU odstraňovány suchým a mokrým spadem. Rozsah koncentrací je přímo závislý na meteorologických podmínkách. Sezonní změny koncentrací PAU vykazují maximum v zimním a minimum v letním období. Maxima v chladném období roku v souvislosti s častým spalováním fosilních paliv a atmosférickými podmínkami nemusejí vždy vést ke zvýšenému obsahu PAU v toku. Významným zdrojem PAU v letních měsících jsou v důsledku prohlubující se klimatické změny také lesní požáry [17]. Vyšší teploty přispívají k účinnější oxidaci atmosférickými stopovými plyny (NO, SO, O), takže jejich degradace v létě probíhá rychleji než v zimě. Jejich regionální distribuce je závislá na lokálních zdrojích, přičemž hlavními zdroji jsou procesy spalování fosilních paliv, domácí vytápění a automobilová doprava.

Obsah PAU ve srážkách závisí na rozpustnosti ve vodě. PAU s nízkou molekulovou hmotností jsou rozpustné v rozmezí mg.l<sup>-1</sup>, vyšší PAU pak v rozmezí ng.l<sup>-1</sup>. PAU s nižší molekulovou hmotností se v atmosféře nacházejí na tuhých částicích i v plynné fázi, s rostoucí molekulovou hmotností jsou PAU více sorbovány na tuhých částicích a pouze malá část je v rozpustné frakci. PAU v plynné fázi se stávají součástí mokré atmosférické depozice prostřednictvím mezifázové výměny plyn-kapalina v procesu podoblačného vymývání, zatímco PAU asociované s tuhými částicemi jsou efektivněji vymývány procesy vnitrooblačného vymývání jako důsledek difuze, impaktu a záchytu [18].

Částice s navázanými sloučeninami PAU ze spalovacích procesů mohou být v atmosféře transportovány na velké vzdálenosti, a mohou se tak dostávat do oblastí bez zřejmých zdrojů. Tento mechanismus dálkového transportu závisí na velikosti částeček atmosférického aerosolu. Aerosolové částice menších rozměrů (< 1 mm), které nejsou účinně odstraňovány z atmosféry procesy suché a mokré depozice, setrvávají v atmosféře delší dobu, a mohou být tedy důvodem jejich přítomnosti ve vzdálených oblastech. Větší atmosférické aerosoly (> 5 µm) jsou účinněji odstraňovány srážkami a jsou deponovány blíže svým zdrojům, což je právě případ lokality Bystřice v povodí Suchého potoka.

Velikost atmosférického spadu  $\Sigma$ 15 PAU v lokalitě Bystřice byla vypočtena na 1098,7 g.km<sup>-2</sup>.rok<sup>-1</sup>, v lokalitě Košetice je 10× nižší 102,7 g.km<sup>-2</sup>.rok<sup>-1</sup>. Na tomto spadu se nejvíce podílejí fluoranthen (18 %), fenanthren (13 %) a pyren (12 %). Pro srovnání s již publikovanými daty byl spad převeden na ng.m<sup>2</sup>.d<sup>-1</sup>: 3 010 ng.m<sup>2</sup>.d<sup>-1</sup> (BY) a 102 ng.m<sup>2</sup>.d<sup>-1</sup> (KO). Ve venkovských oblastech je uváděn atmosférický spad (bulk) 38–2 000 ng.m<sup>2</sup>.d<sup>-1</sup>, v městském prostředí 36–20 000 ng.m<sup>2</sup>.d<sup>-1</sup> (I7]. Při normalizaci velikosti atmosférického spadu  $\Sigma$ 15 PAU v lokalitě Bystřice na velikost srážky v lokalitě Košetice vychází, že zátěž PAU v lokalitě Bystřice je 4,5x vyšší než v referenční lokalitě Košetice.

Svrchní vrstva půdy a vegetační pokryv PAU sorbuje. Do povrchových vod se PAU dostávají erozním smyvem. Koncentrace  $\Sigma$ 15 PAU v Suchém potoce v lokalitě Bystřice činila 0,026 ± 0,049 mg.l<sup>-1</sup>, v Lesním potoce v lokalitě Košetice

 $0,033 \pm 0,038$  mg.l<sup>-1</sup>. Látkový odtok z mikropovodí Suchého potoka tak tvořil jen 1 % atmosférického spadu mokrou depozicí v lokalitě Bystřice a 2,8 % z mikropovodí Lesního potoka v lokalitě Košetice.

Vysokomolekulární PAU se díky extrémně nízké těkavosti a malé rozpustnosti v povrchové vodě vyskytují ve velmi malých koncentracích. Jejich dotace do povrchových vod je však významná během vyšších srážkových epizod, kdy se uplatňuje eroze a splach ze zpevněných ploch. Přesnost bilance látkového odtoku PAU povrchovými vodami je ovlivněna: časem vzorkování povrchové vody ve vztahu ke srážkám v předcházejícím období, podílem jemných částic v říčním sedimentu, průtokovými poměry v době vzorkování, kdy při vyšších průtocích dochází ke vznosu jemné frakce sedimentu ve vodním sloupci.

Vzhledem k tomu, že jen některé bodové odběry povrchových vod v experimentálních mikropovodích Suchého potoka a Lesního potoka byly provedeny bezprostředně po srážkoodtokové události s možným erozním smyvem, skutečný podíl látkového odtoku PAU povrchovou vodou k bilanci atmosférického spadu mokrou depozicí bude patrně vyšší než výše uvedené hodnoty 1 %, resp. 2,8 %. Další zpřesnění vlivu atmosférické depozice PAU na jakost povrchových vod si vyžádá další výzkum, a to i kvůli významnému podílu útvarů povrchových vod nedosahujících dobrého chemického stavu ve většině ukazatelů PAU.

Původ PAU lze odvodit z poměru fluoranthenu k pyrenu [např. 19]. Pokud je tento poměr větší než 1, původem jsou spalovací procesy; pokud je nižší než 1, původem jsou petrochemické produkty. Jak v lokalitě Bystřice, tak Košetice byl tento poměr větší než 1. Konkrétně v celkové mokré depozici (bulk) činil v lokalitě Bystřice 1,6 a v lokalitě Košetice 1,5. V případě podkorunové depozice byl téměř shodný: 1,5, resp. 1,55 v Košeticích. V chladnější polovině roku byl tento poměr v lokalitě Bystřice mírně vyšší (1,7 bulk) než v letním období. V Suchém potoce poměr fluoranthenu k pyrenu činil 1,4, v Lesním potoce 1,3. Obdobné poměry byly potvrzeny v pevných matricích vyjma humusu: v povodí Suchého potoka byl poměr 1,5, avšak v povodí Lesního potoka 2,4. V mechu travník Schreberův poměr obou PAU činil 1,5 v lokalitě Bystřice, v Košeticích byl mírně nižší – 1,25.

Podrobnější popis zastoupení PAU ve sledovaných matricích a vazeb mezi znečištěním jednotlivých složek životního prostředí je dostupný na webových stránkách projektu [20].

Na podzim 2022 byl Evropskou komisí zveřejněn návrh novely směrnice 2008/105/ES, v němž se norma environmentální kvality NEK-RP pro fluoranthen významně zpřísňuje. Problematika znečištění životního prostředí a vod PAU tak nabývá na významu.

#### Poděkování

Tento příspěvek byl podpořen grantem Technologické agentury ČR SS01010231 "Dopady atmosférické depozice na vodní prostředí se zohledněním klimatických podmínek".

#### Literatura

[1] 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 Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES.

[2] 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.

[3] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES ze dne 23. října 2000, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky.

[4] Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.

[5] TOMANIOVÁ, M., KOCOUREK, V., HAJŠLOVÁ, J. Polycyklické aromatické uhlovodíky v potravinách. *Chemické Listy*. 1997, 91, s. 357–366.

[6] HOLOUBEK, I. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí. Praha: Český ekologický ústav a Odbor environmentálních rizik a monitoringu MŽP ČR, 1996, s. 136. ISBN 800-85087-44-8.

[7] AMEI, J. P., HAMBALI, H. U., OGADIMMA, A. Prediction of Henry's Law Constant of Aromatic Hydrocarbons through Quantitative Structure Property Relationship Modelling. *Journal of Computational Methods in Molecular Design*. 2015, 5(4), s. 129–141.

[8] THIELE-BRUHN, S., BRÜMMER, G. W. Kinetics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Degradation in Long-Term Polluted Soils during Bioremediation. *Plant and Soil.* 2005, 275(1), s. 31–42. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/s11104-004-0265-9

[9] LIA, J., SHANGA, X., ZHAOA, Z., TANGUAYA, R. L., DONGA, X., HUANGA, CH. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water, Sediment, Soil, and Plants of the Aojiang River Waterway in Wenzhou, China. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, 173(1–3), s. 75–81. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/w8080334

[10] SHANG, J., CHEN, J., SHEN, Z., XIAO, X., YANG, H., WANG, Y., RUAN, A. Photochemical Degradation of PAHs in Estuarine Surface Water: Effects of DOM, Salinity, and Suspended Particulate Matter. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015, 22, s. 12 374–12 383. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/s11356-015-4543-2

[11] MIČANÍK, T., VYSKOČ, P., PRCHALOVÁ, H., POLÁŠEK, M., NĚMEJCOVÁ, D., DURČÁK, M., RICHTER, P. Hodnocení stavu útvarů povrchových vod v České republice pro 3. plánovací období. Vodohospodářské technicko-ekonomické informace. 2020, 62(6), s. 4–18. ISSN 0322-8916.

[12] JAMESON, CH. W. Part 1 Chapter 7 Polycyclic aromatic hydrocarbons and associated occupational exposures. Tumour Site Concordance and Mechanisms of Carcinogenesis. *IARC Scientific Publications*. 2019, 165. ISBN-13: 978-92-832-2217-0. Dostupné z: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK570325/

[13] NISBET, I. C. T., LAGOY, P. K. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 1992, 16, s. 290–300. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X

[14] SEIBERT, R., KREJČÍ, B., VOLNÁ, V., HLADKÝ, D. Identifikace zdrojů znečišťování ovzduší – souhrnná zpráva za oblast 1 (Třinecko). Český hydrometeorologický ústav. 2022, s. 59. Dostupné z: https://www.chmi.cz/files/portal/docs/reditel/SIS/nakladatelstvi/assets/td\_147.pdf

[15] BRANIŠ, M., HŮNOVÁ, I. a kol. Atmosféra a klima: aktuální otázky ochrany ovzduší. Praha: Karolinum, 2011, s. 165. ISBN 978-80-246-1598-1.

[16] LIPIATOU, E., TOLOSA, I., SIMÓ, R., BOULOUBASSI, I., DACHS, J., MARTI, S., SICRE, M. A., BAYONA, J. M., GRIMALT, J. O., SALIOT, A., ALBAIGÉS, J. Mass Budget and Dynamics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research II*. 1997, 44(3–4), s. 881–905. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/S0967-0645(96)00093-8

[17] NEŽIKOVÁ, B., DEGRENDELE, C., ČUPR, P., HOHENBLUM, P., MOCHE, W., PROKEŠ, R., VAŇKOVÁ, L., KUKUČKA, P., MARTINÍK, J., AUDY, O., PŘIBYLOVÁ, P., HOLOUBEK, I. WEISS, P., KLÁNOVÁ, J., LAMMEL, G. Bulk Atmospheric Deposition of Persistent Organic Pollutants and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Central Europe. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019, (26)23, s. 23 429–23 441. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/s11356-019-05464-9

[18] HOLOUBEK, I. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí. Praha: Český ekologický ústav a Odbor environmentálních rizik a monitoringu MŽP ČR, 1996, s. 63. ISBN 800-85087-44-8.

[19] ZHU, L. Z., CHEN, Y. Y., ZHOU, R. B. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water, Sediment and Soil in Drinking Water Resource of Zhejiang Province, China. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 150(2), s. 308–316. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.102

[20] Stránky projektu "Dopady atmosférické depozice na vodní prostředí se zohledněním klimatických podmínek" (vid. 4. květen 2023). Dostupné z https://heis.vuv.cz/data/webmap/datovesady/projekty/ atmosferickadepozice/default.asp?tab=0&wmap=

## Autoři

Ing. František Sýkora<sup>1</sup> ⊠ frantisek.sykora@vuv.cz ORCID: 0000-0003-1003-0935

Ing. Tomáš Mičaník, Ph.D.<sup>1</sup> ⊠ tomas.micanik@vuv.cz ORCID: 0000-0002-5867-0985

Mgr. Silvie Semerádová¹ ⊠ silvie.semeradova@vuv.cz ORCID: 0000-0002-6633-9424

doc. RNDr. Ivan Suchara, CSc.<sup>2</sup> ⊠ suchara@vukoz.cz ORCID: 0000-0003-2027-4503

Ing. Nikola Verlíková<sup>1</sup> ⊠ nikola.verlikova@vuv.cz ORCID: 0000-0003-4323-3579

Ing. Julie Sucharová, Ph.D.<sup>2</sup> ⊠ julie.sucharova@vukoz.cz ORCID: 0000-0002-1370-6681

<sup>1</sup> Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, Ostrava, Praha <sup>2</sup> Výzkumný ústav Silva Taroucy pro krajinu a okrasné zahradnictví, Praha

Příspěvek prošel lektorským řízením.

DOI: 10.46555/VTEI.2023.05.003

# ATMOSPHERIC DEPOSITION AS A POSSIBLE SOURCE OF SURFACE WATER POLLUTION

(Preliminary results of the project, part 2. – polycyclic aromatic hydrocarbons)

### SÝKORA, F.<sup>1</sup>; MIČANÍK, T.<sup>1</sup>; SEMERÁDOVÁ, S.<sup>1</sup>; SUCHARA, I.<sup>2</sup>; VERLÍKOVÁ, N.<sup>1</sup>; SUCHAROVÁ, J.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>T. G. Masaryk Water Research Institute, Ostrava, Prague <sup>2</sup>The Silva Tarouca Research Institute for Landscape and Ornamental Gardening, Prague

**Keywords**: atmospheric deposition – surface water – pollution sources – polycyclic aromatic hydrocarbons

From October 2020 to September 2021, in two forest microcatchments in the Czech Republic, the quality of wet atmospheric deposition (bulk and throughfall) was monitored simultaneously with the surface water guality in the local watercourse, soil and moss *Pleurozium schreberi*. An evaluation of the 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) burden of the above-mentioned matrices is presented. The first location was chosen in Beskid Mountains in the Moravian-Silesian region in the cadastre of the village of Bystřice in the upper basin of the Suchý stream (altitude 590 to 835 m a.s.l.). This area is affected by industrial activities. The second reference location was chosen in the Bohemian-Moravian Highlands near the Košetice observatory (altitude 520 m a.s.l.). A significant PAHs burden was confirmed in the Bystřice locality. The concentration of Σ15 PAH during the monitored period in the bulk deposition was 0.785  $\pm$  0.579 mg.<sup>1-1</sup> in the Bystřice locality and  $0.114 \pm 0.110$  mg.<sup>1-1</sup> in the Košetice locality. In the throughfall deposition, the concentration of  $\Sigma$ 15 PAHs was slightly higher: 0.824 ± 0.670 mg.<sup>1-1</sup> in the Bystřice locality and 0.203  $\pm$  0.141 mg.I<sup>-1</sup> in the Košetice locality. Significantly higher PAHs concentrations were found in the cold half of the year. The amount of atmospheric fallout of Σ15 PAHs in the Bystřice locality was calculated at 1,098.7 g.km<sup>-2</sup>.year<sup>-1</sup>, in the Košetice locality it is 10 times lower at 102.7 g.km<sup>-2</sup>.year<sup>-1</sup>. The topsoil and vegetation cover PAHs sorb. PAHs enter surface waters through erosion. The concentration of  $\Sigma$ 15 PAHs in Suchý stream in the Bystřice locality was 0.026 ± 0.049 mg.l<sup>-1</sup>, in Lesní stream in the Košetice locality 0.033  $\pm$  0.038 mg.l<sup>-1</sup>. Total  $\Sigma$ 15 PAHs flux by the Suchý stream (upper basin) accounts only 1 % of the atmospheric fallout bulk deposition in the Bystřice locality and 2.8 % by the Lesní stream in the Košetice locality. The ratio of fluoranthene and pyrene in the precipitation indicates the origin of PAHs pollution from combustion processes (FLT/PYR > 1) in both locations. In bulk deposition, this FLT/PYR ratio was 1.6 in the Bystřice locality and 1.5 in the Košetice locality, and 1.5 (Bystřice) and 1.6 (Košetice) in the throughfall. The river sediment burden with  $\Sigma$ 15 PAHs in Lesní stream (1.498 ± 0.138 mg.kg<sup>-1</sup>) was more than in Suchý stream (0.340  $\pm$  0.109 mg.kg<sup>-1</sup>) due to the different granularity with a significantly higher proportion of fine soil particles, although the content of  $\Sigma$ 15 PAHs in the upper soil layer was 3.2 to 3.7x lower in the Košetice locality than in the Bystřice locality. Similarly, the content of Σ15 PAHs in the moss *Pleurozium schre*beri was 3 times lower in the Košetice locality than in the exposed Bystřice locality.