

Atmosférická depozice polycyklických aromatických uhlovodíků v pilotním povodí Výrovky a městských oblastech Prahy a Ostravy

FRANTIŠEK SÝKORA, SILVIE SEMERÁDOVÁ, VÍT KODEŠ, JULIE SUCHAROVÁ,
NIKOLA VERLÍKOVÁ, TOMÁŠ MIČANÍK, HEDVIKA ROZTOČILOVÁ

Klíčová slova: atmosférická depozice – polycyklické aromatické uhlovodíky – znečištění – fingerprinting

ABSTRAKT

Atmosférická depozice je nejvýznamnějším zdrojem polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) v povrchových vodách v České republice. Tyto látky pocházejí převážně ze spalovacích procesů a depozicí se dostávají na zemský povrch, odkud jsou splachem unášeny do povrchových vod. Ačkoli stát i soukromý sektor realizovaly v posledních desetiletích řadu opatření pro snížení emisí, a to nejen u velkých zdrojů znečišťování, ale i domácností (lokální topeniště), nadále přetrvává významná zátěž vodního prostředí těmito látkami. Vybrané PAU jsou na základě prokázaného nepříznivého účinku na vodní organismy a lidské zdraví zařazeny na seznam prioritních látek a jsou pro ně stanoveny přísné normy environmentální kvality v matricích povrchová voda a biota. Tato situace vede k nedosahování dobrého chemického stavu ve většině útvarů povrchových vod podle Rámcové směrnice pro vodní politiku Společenství 2000/60/ES. Výzkum v povodí Výrovky (přítok Labe) pojal znečištění PAU komplexně v relevantních matricích vodního prostředí a v mechu travník Schreberův (*Pleurozium schreberi*), který je vhodným indikátorem znečištění ovzduší. Zároveň byly pro srovnání monitorovány emise PAU v mokré depozici vybraných městských lokalit. Pro stanovení původu PAU byl použit tzv. fingerprinting, který je založen na analýze poměrů jednotlivých uhlovodíků ve sledovaných matricích a umožňuje rozlišit petrogenní a pyrogenní zdroje znečištění.

ÚVOD

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) náleží ke všudypřítomným látkám v životním prostředí [1]. Jejich přítomnost je dána nejen širokým použitím látek a finálních výrobků s obsahem PAU, ale především spalovacími procesy, kdy PAU vznikají nedokonalým spalováním fosilních paliv a organických materiálů [2]. 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 vzrůstá s vyšší molekulovou hmotností [3], velmi silná sorpce na částice a hydrofobicita se projevují u PAU se třemi a více aromatickými kruhy. Spadem se PAU dostávají na zemský povrch. Pouze jejich dílčí část je následně transponována erozí do povrchových vod, což bylo potvrzeno v pilotních povodích Suchého potoka a Martinického potoka [3]. Podstatná část PAU zůstává vázána na zemském povrchu (vegetace, půda). V půdě dochází k degradaci PAU různou rychlostí v závislosti na konkrétním uhlovodíku. Ta je nejrychlejší v případě naftalenu, který se svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi vymyká chování ostatních PAU a jeho DT_{50} se udává 6,1 týdne. U výšemolekulárních PAU je podstatně delší: 168 týdnů pro benzo(a)pyren a 522 týdnů pro benzo(k)fluoranthén [4].

Dalším významným zdrojem jsou bodové a difúzní zdroje znečištění včetně dešťových oddělovačů veřejných kanalizací. Do vod se PAU dostávají jak splachem ze zpevněných povrchů (komunikací, dopravy) [5], ploch ošetřených nátěrovými hmotami a hydroizolačními přípravky na bázi polyaromátů, tak i ze spalování fosilních paliv a kouření. Podle Skupinské [6] jedna cigareta vnese do prostředí 20 až 40 ng benzo(a)pyrenu.

Mnohé PAU vykazují toxické vlastnosti pro vodní organismy, zvířata, ptáky a člověka: je potvrzena mutagenita, karcinogenita, teratogenita a nepříznivý vliv na imunitní systém [7]. Z těchto důvodů byly vybrané PAU směrnici Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES ve znění směrnice 2013/39/EU

zařazeny mezi prioritní látky pro vodní prostředí a označeny jako prioritní nebezpečné látky [8, 9]. Současné normy environmentální kvality (NEK) jsou v řádu nanogramů na litr, nej přísnější je norma pro karcinogenní benzo(a)pyren $1,7 \cdot 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (roční průměr). Připravovaná novela směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES rozšiřuje seznam PAU, pro něž jsou normy environmentální kvality stanoveny; některé z nich reviduje a nově uplatňuje srovnání s NEK po přepočtu na ekvivalent ekotoxicity benzo(a)pyrenu. Normu environmentální kvality – roční průměr sice ruší, ale v obdobné koncentrační úrovni stanovuje tuto hodnotu pro fluoranthen (zprísnění ze současných $6,3 \cdot 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ na $7,62 \cdot 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$). Z výše uvedených důvodů je proto stále potřeba se emisemi PAU a jejich dopadem na životní prostředí a stav vod zabývat.

Následující příspěvek se zaměřuje na zhodnocení obsahu PAU v atmosférické depozici, v mechu travník Schreberův (*Pleurozium schreberi*) a dalších matricích životního prostředí v pilotním povodí Výrovky. Zároveň uvádí srovnání se zátěží PAU mokrou depozicí v urbanizovaném prostředí.

Na základě poměrů jednotlivých PAU byl hodnocen také jejich původ. Pro účely tohoto příspěvku byly brány v úvahu dvě hlavní kategorie zdrojů znečištění, a to petrogenní (PETRO) a pyrogenní (PYRO).

Účelem tohoto srovnání je přispět k poznání, z jakých zdrojů a jakými cestami se látky skupiny PAU dostávají do povrchových vod, kde způsobují nedosažení dobrého stavu podle Rámcové směrnice o vodách. ČR patří mezi země s nejvyšším podílem útvarů nedosahujících dobrého stavu kvůli PAU. S tím je spojena povinnost zavádění opatření pro jejich snížení. Na modelovém povodí byla sestavena látková bilance, jejímž cílem bylo porovnat atmosférickou depozici PAU s jejich látkovým odnosem v běžné zemědělské krajině. Přidání dalších matric a lokalit mělo za cíl potvrdit další rizikové faktory a odpovědět na otázky:

1. Jaká je zátěž PAU atmosférickou depozicí (krátkodobá – srážky i dlouhodobá – mech, humus), jaký vliv na ni mají další faktory jako urbanizované území, doprava a průmysl?
2. Jaký je vztah mezi atmosférickou depozicí PAU a výskytem PAU ve vodním toku – existuje tu vliv srážkoodtokových událostí? Jak velký podíl deponovaných látek z povodí odtéká a jaký je podíl zachycení prostředím?
3. Který zdroj PAU je pro vodní prostředí dominantní a jak se zastoupení PAU liší v jednotlivých matricích?

METODIKA

Sledovány a hodnoceny byly PAU, které přispívají k nedosažení dobrého stavu vodních útvarů a zároveň vykazují značný potenciál pro dálkový přenos atmosférou, často i na velké vzdálenosti od primárních zdrojů znečištění.

Pro účely řešení projektu bylo vybráno povodí Výrovky, a to jeho horní část po hydrologickou stanicí Plaňany (provozovatel ČHMÚ).

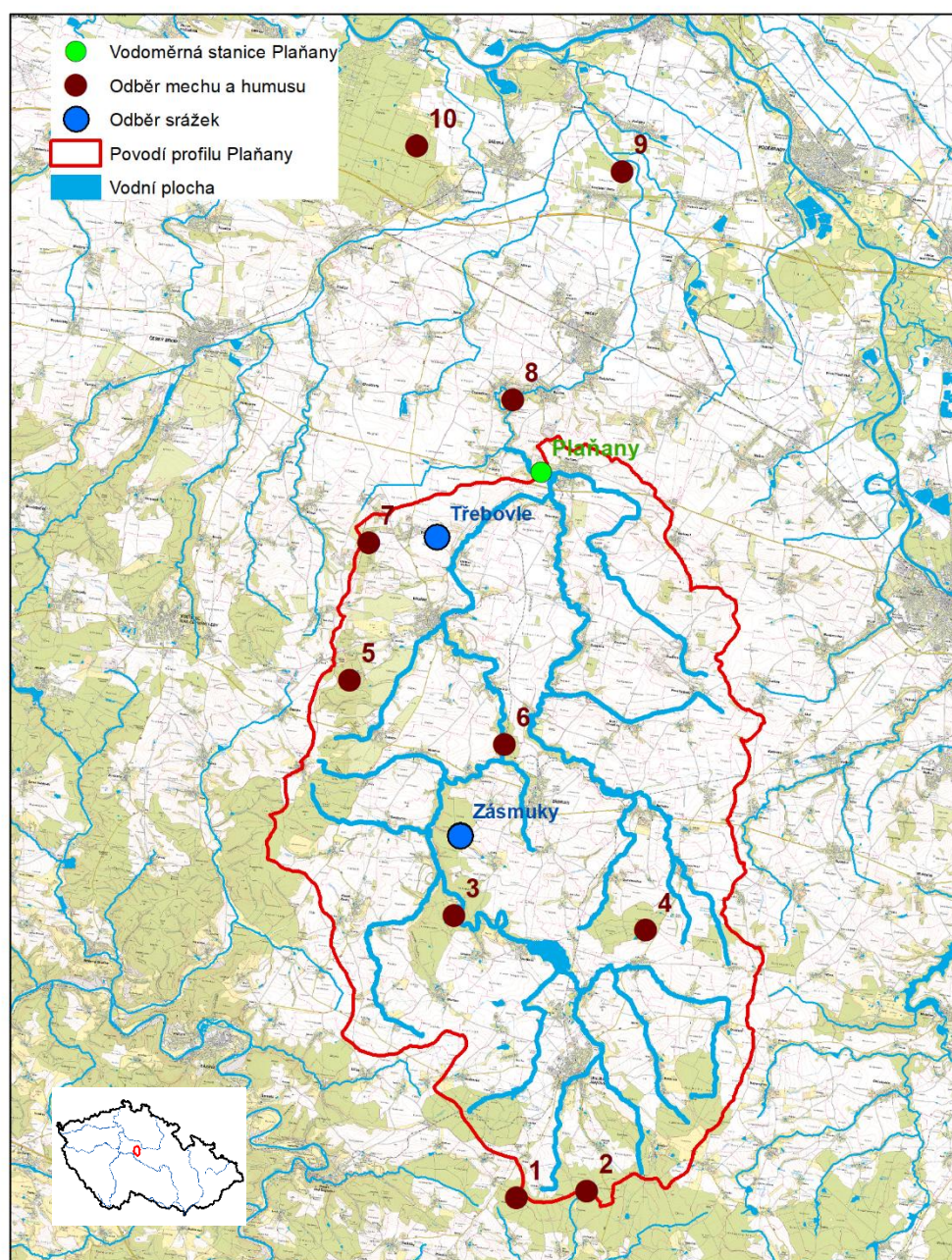
Výrovka je levostranným přítokem Labe, její povodí leží celé ve Středočeském kraji. Část povodí po profilu Plaňany má rozlohu $264,35 \text{ km}^2$ a tvoří je 30 povodí IV. řádu. Nadmořská výška povodí se pohybuje v rozsahu 208–550 m n. m. Hydrografická síť má celkovou délku 362 km vodních toků a obsahuje 70 vodních nádrží.

V zájmovém území je podle údajů LPIS obhospodařováno 19 tis. ha zemědělské půdy, z toho 94 % tvoří orná půda. Z hlediska hlavních plodin se v roce 2022 nejvíce pěstovala pšenice ozimá, řepka ozimá, kukuřice, ječmen jarní a cukrovka.

Pro porovnání zastoupení PAU v různých složkách životního prostředí byly prováděny odběry následujících matric:

- mokrá depozice na volné ploše (bulk) – měsíční srážky, období 2021–2022,
- podkorunová depozice (throughfall) – měsíční srážky, období 2021–2022,
- povrchová voda – bodový odběr 1x měsíčně, období 2021–2022,
- množství plavenin – denní slévavý vzorek, v období 2021–2023,
- kontaminace plavenin – odstředěný vzorek, v období 2021–2023,
- humus (biologicky stabilní humifikační vrstva) – po odstranění odpadového a fermentačního horizontu; dva odběry na 10 lokalitách, vzorky reprezentují delší časové období (odběr 2021, 2022),
- mech travník Schreberův (*Pleurozium schreberi*) – dva odběry na 10 lokalitách, vzorky reprezentují delší časové období, cca tři let (odběr 2021, 2022).

Pilotní povodí Výrovky s vyznačenou vodoměrnou stanicí a místy odběrů vzorků jednotlivých matic jsou na obr. 1.



Obr. 1. Povodí Výrovky s vyznačenými místy odběru povrchové vody a atmosférické depozice

Fig. 1. Výrovka river catchment with locations of surface water and atmospheric deposition sites

Atmosférická depozice byla jímána do nerezových srážkoměrů o zachytné ploše 52,4 cm², aby byl získán dostatečný objem vzorků pro analytické stanovení PAU (2 000 ml). Svrchní část srážkoměrů byla opatřena nerezovou mísou s otvory o průměru 3 mm, aby bylo zabráněno spadu pevných částic a vniknutí hmyzu. Pokud v některém z měsíců nebylo dostatečné množství srážek, vzorek byl odebrán po dvouměsíční expozici. Sledování atmosférické depozice probíhalo od června 2021 do června 2022 v zemědělské krajině mezi obcemi Třebovle a Klášterní Skalice. Druhá lokalita byla vybrána v lesním porostu západně od obce Zásmyky (obr. 1), kde byly umístěny srážkoměry dva (bulk + throughfall).

Objem zachycených srážek v jednotlivých kampaních byl měřen a srovnán s údaji o úhrnu srážek za stejné období z nejbližších klimatologických stanic Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ), jimiž byly srážkoměrné stanice Cerhenice a Vavřinec – Žišov. Průměrný měsíční průtok pro Výrovku byl vypočten z průměrných denních průtoků v profilu ČHMÚ č. 082000 – Výrovka-Plaňany, tedy ve stejném profilu, ve kterém bylo realizováno vzorkování povrchové vody a plavenin.

Z množství srážek a zjištěných koncentrací sledovaných zástupců PAU ve srážkách byl vypočten odhad celkového spadu pro povodí Výrovky. Do výpočtu byly použity výsledky koncentrací PAU v depozici na volné ploše (z typu odběru bulk). Roční látkový odnos jednotlivých PAU vodotečí byl vypočten vynásobením průměrného měsíčního průtoku a jejich zjištěných koncentrací v povrchové vodě. Denní látkový odnos PAU v plaveninách byl odvozen z denních koncentrací nerozpuštěných látek (plavenin) vynásobených průměrnou hodnotou sumy PAU naměřenou v osmi vzorcích plavenin (2 161 µg·kg⁻¹).

Pro porovnání přítomnosti PAU v atmosférických srážkách v silně urbanizovaném prostředí byly koncem roku 2021 zvoleny lokality Praha-Podbaba (v areálu VÚV TGM) a Ostrava-Přívoz. V nich byly prováděny měsíční odběry srážek typu bulk a throughfall od prosince 2021 do října 2023.

Areál VÚV TGM v Praze se rozprostírá na severním okraji Prahy mezi frekventovanou komunikací Podbabská a tokem Vltavy obtékající ústřední čistírnu odpadních vod. Srážkoměry v městské části Ostrava-Přívoz byly situovány na střeše objektu garáže VÚV TGM – pobočka Ostrava (bulk) a v areálu blízké mateřské školy na ulici Špálova (throughfall). Přibližně 1 km severně od obou měřicích stanic se nachází areál koksovny Svoboda, a. s., a 3 km jihozápadním směrem chemické závody Borsodchem MCHZ, s. r. o.

Ve vodních vzorcích bylo analyzováno 15 PAU (tab. 1) pomocí kapalinové chromatografie na přístroji 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 složená z komponent A: methanol a B: voda s přísadkou 5 % methanolu.

Tab. 1. Seznam analyzovaných PAU a jejich zkratky

Tab. 1. List of analyzed PAHs and their abbreviations

Sloučenina	Zkratka	Sloučenina	Zkratka
Naftalen	NAP	Benzo[a]antracen	BAA
Acenaftylen	ACY	Chrysen	CHR
Acenaftalen	ACN	Benzo[b]fluoranten	BBF
Fluoren	FLU	Benzo[k]fluoranten	BKF
Fenanthren	FEN	Benzo[a]pyren	BAP
Anthracen	ANT	Dibenzo[a,h]anthracen	DBA

Fluoranthén	FLT	Benzo[g,h,i]perylen	BGP
Pyren	PYR	Indeno[1,2,3-cd]pyren	INP

PAU ve vzorcích mechu a humusu byly analyzovány pomocí plynové chromatografie s trojitým kvadrupólem EVOQ GC-TQ (Bruker) metodou hmotnostní spektrometrie v režimu MS/MS.

Mech travník Schreberův (*Pleurozium schreberi*) byl sbírán ve dvou vzorkovacích kampaních na jaře 2021 a v létě 2022 na 10 lokalitách povodí Výrovky a v roce 2023 v různých vzdálenostech od silnice II/611 (Poděbradská) a dálnice D11 (Hradecká) západně od obce Sadské, na volných plochách (bez vlivu podkorunové depozice).

Vzorky na stanovení PAU byly odebírány do sáčků z alobalové fólie. Alobalové sáčky byly převezeny do laboratoře v automobilovém chladicím boxu a tam uskladněny v mrazicím boxu. Před analýzou byly zmrazené vzorky postupně ručně očištěny od nežádoucích příměsí a zelené konce mechu odtrženy pro analýzu. Zelené části mechu byly rozdrčeny ve vibračním mlýnku v tekutém dusíku a následně vysušeny lyofilizací ve vakuu. Pak byly analyzovány kapalinovou chromatografií s MS/MS.

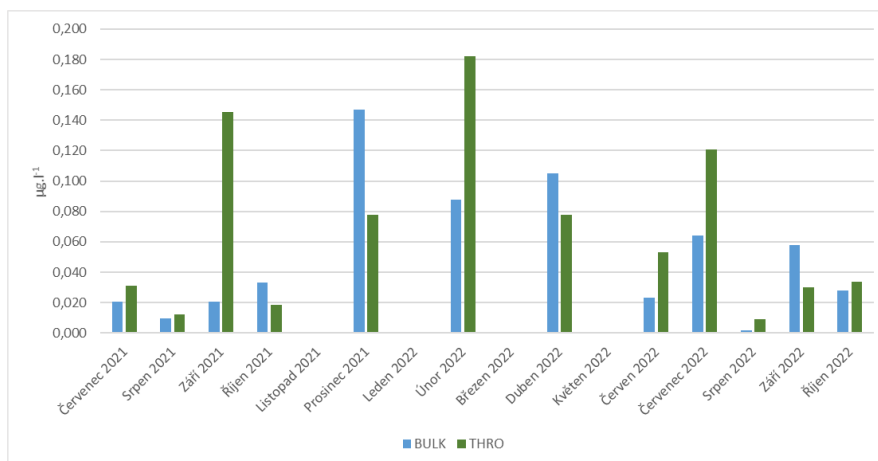
Vzorky humusu byly odebírány, transportovány a uskladněny do doby analýz stejně jako mech. Zamrazené vzorky humusu byly přesety přes ocelové síto s velikostí ok 2,00 mm, vysušeny lyofilizací a analyzovány jako mech.

Pro určení původu PAU byly využity publikované poměry mezi vybranými PAU, jež odhadují jejich petrogenní nebo pyrogenní původ.

VÝSLEDKY

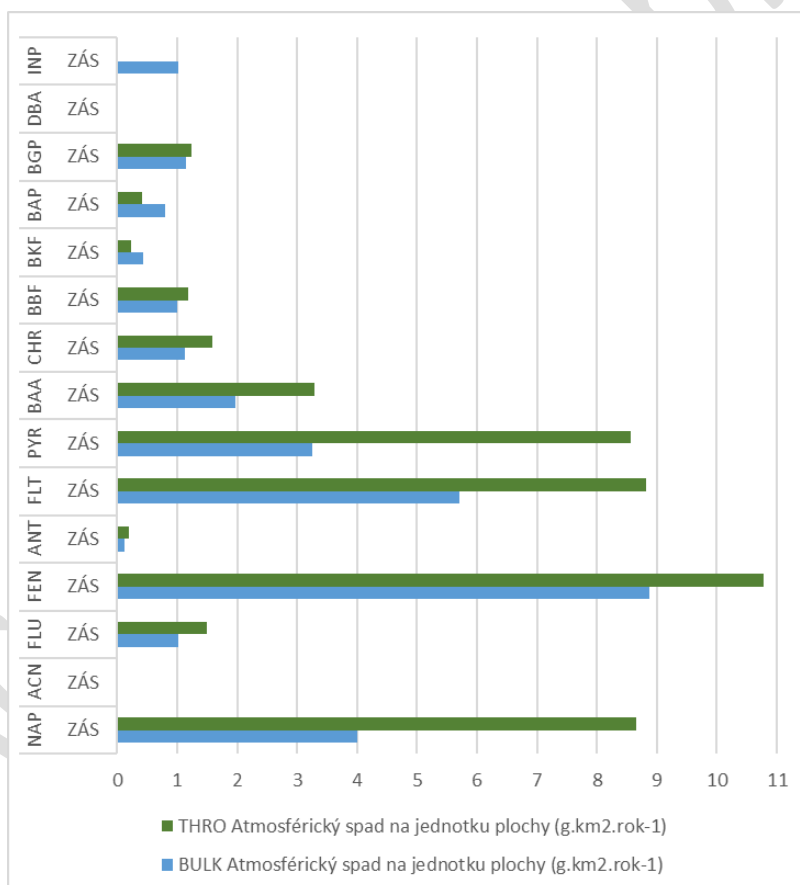
Koncentrace PAU v zachycené srážkové vodě se během roku značně liší (obr. 2). Z výsledků lze pozorovat trend znečištění srážek PAU v jednotlivých měsících a rozdíl v zimním a letním období. Na nárůst koncentrací PAU v zimě mají vliv především lokální topeniště v závislosti na meteorologických podmínkách. U jednotlivých sloučenin PAU převládají v atmosférických srážkách koncentrace fluoranthenu, fenanthrenu, pyrenu a benzo[a]pyrenu. Z porovnání koncentrace sumy PAU vyplývá, že jejich obsah je v podkorunové depozici throughfall (v obrázcích značeno THRO) většinou vyšší než v celkové depozici bulk (v obrázcích BULK). To je dáno vazbou PAU na jemné prachové částice (PM₁₀, PM_{2,5}), jež jsou následně deponovány na vegetaci. Z ní jsou pak smývány při atmosférických srážkách.

V následujícím kroku byla v povodí Výrovky vypočtena velikost atmosférického spadu PAU na jednotku plochy v g.km⁻². rok⁻¹ pro celkovou a podkorunovou depozici. Nejvyšší je pro naftalen, fenanthren, fluoranthén a pyren. V grafu (obr. 3) na lokalitě Zásmuky je vidět rozdíl spadu mezi depozicí celkovou a podkorunovou u jednotlivých PAU. Je zajímavé, že v případě výše molekulárních PAU rozdíl není tak velký.



Obr. 2. Suma PAU ve srážkách typu bulk a throughfall na lokalitě Zásmyky

Fig. 2. Sum of PAHs in bulk and throughfall precipitation at the Zásmyky site



Obr. 3. Atmosférický spad PAU na jednotku plochy depozicí bulk a throughfall na lokalitě Zásmyky

Fig. 3. Atmospheric deposition of PAHs per unit area by bulk deposition and throughfall at the Zásmyky site

Nejvyšší koncentrace PAU v povrchové vodě Výrovky byly potvrzeny u naftalenu (leden, červen a září). V zimním období dominují koncentrace naftalenu, fenantrenu, fluoranthenu a pyrenu. Z poměru koncentrace fluoranthenu a pyrenu, který byl ve většině měření vyšší než 1, vyplývá původ PAU ze

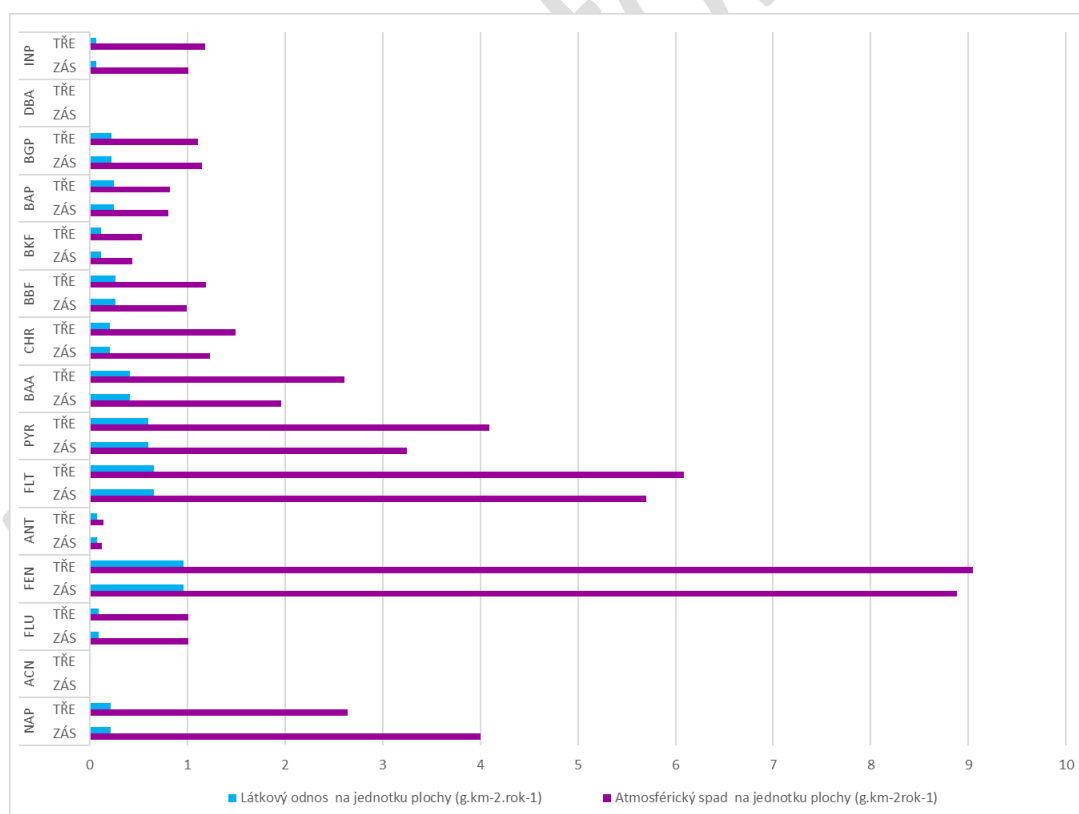
spalovacích procesů [10]. Bylo zjištěno, že zastoupení PAU v povrchové vodě je ve srovnání s atmosférickou depozicí výrazně nižší.

Během celého sledovaného období byly v hodinovém kroku zaznamenávány průtoky v říčním profilu Výrovka-Plaňany. Z nich byly počítány průměrné denní a měsíční průtoky, aby bylo možno provést přibližnou bilanci odnosu PAU z pilotního povodí Výrovky. Výsledky jsou s atmosférickou depozicí porovnány v *tab. 2*. Velikost atmosférického spadu v Zásnukách a v Třebovli je přes odlišnost obou lokalit obdobná. Pokud vynásobíme zjištěný roční spad na plochu povodí (nad říčním profilem Výrovka-Plaňany), dostaneme zátěž PAU v tomto povodí 8,075 až 8,448 kg.rok⁻¹. Odnos PAU v profilu Výrovka-Plaňany byl výrazně nižší, činil 1,089 kg.rok⁻¹. Dobře to ilustruje graf na *obr. 4*. Svrchní vrstvy půdy a vegetační pokryv zachycují převážnou část těchto nepolárních organických látek z atmosférické depozice, jež se snadno sorbují na jemné prachové částice. Erozním smyvem se dostávají do povrchových vod. Dalším, ale méně významným zdrojem kontaminace povrchových vod PAU je přímá depozice na vodní plochu – v povodí se nachází několik desítek rybníků.

Tab. 2. Celkový atmosférický spad PAU mokrou depozicí na lokalitách Zásmuky a Třebovle a látkový odnos PAU Výrovkou v profilu Plaňany

Tab. 2. Total atmospheric deposition of PAHs by wet deposition in the localities Zásmuky and Třebovle and PAHs transport by the Výrovka River in the Plaňany site

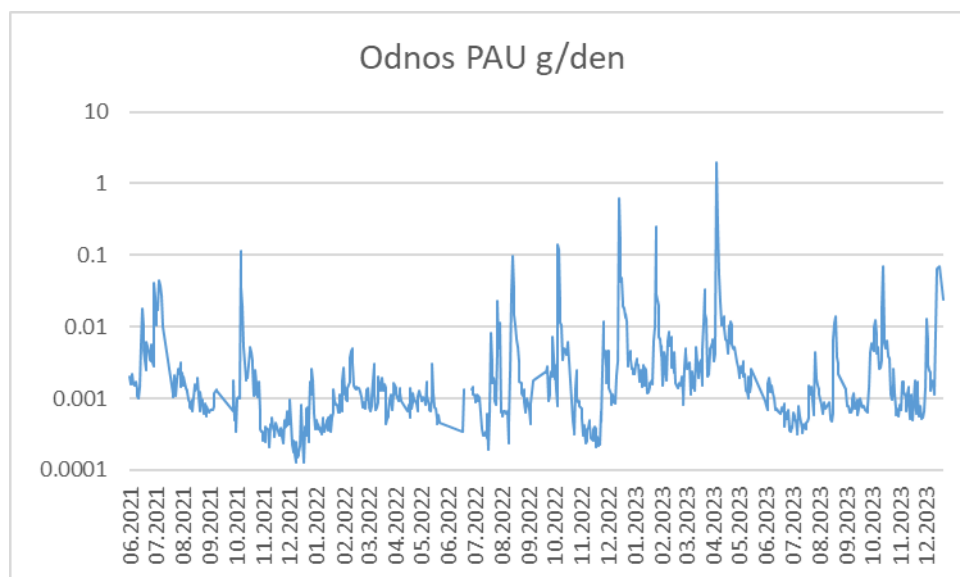
Látka	Atmosférický spad [g.rok ⁻¹]		Atmosférický spad na jednotku plochy [g.km ⁻² .rok ⁻¹]		Látkový odnos [g.rok ⁻¹]	Látkový odnos na jednotku plochy [g.km ⁻² .rok ⁻¹]	Míra látkového odnosu ku spadu [%]	
	Lokalita							
	ZÁSMUKY	TŘEBOVLE	ZÁSMUKY	TŘEBOVLE	PLAŇANY	PLAŇANY	ZÁSMUKY	TŘEBOVLE
Naftalen	1055,060	697,924	3,999	2,645	57,064	0,216	5,409	8,176
Acenaftalen	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fluoren	266,748	265,748	1,011	1,008	23,487	0,089	8,803	8,831
Fenanthren	2342,448	2387,474	8,879	9,049	253,563	0,961	10,825	10,621
Anthracen	32,312	36,511	0,122	0,138	19,971	0,076	61,809	54,701
Fluoranthren	1504,359	1606,667	5,702	6,090	173,794	0,659	11,553	10,817
Pyren	857,966	1079,756	3,252	4,093	159,160	0,603	18,551	14,740
Benzo[a]anthracen	517,349	687,646	1,961	2,606	108,568	0,412	20,986	15,788
Chrysen	296,317	393,469	1,230	1,491	54,250	0,206	18,308	13,788
Benzo[b]fluoranthren	262,737	313,643	0,996	1,189	68,871	0,261	26,213	21,959
Benzo[k]fluoranthren	114,274	141,629	0,433	0,537	30,117	0,114	26,356	21,265
Benzo[a]pyren	211,956	216,956	0,803	0,819	64,072	0,243	30,229	29,650
Dibenzo[ah]anthracen	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Benzo[ghi]perylen	302,595	292,630	1,147	1,109	59,353	0,225	19,615	20,283
Indeno[1,2,3-cd]pyren	267,280	312,053	1,013	1,184	16,717	0,063	6,255	5,350
15 PAU	8031,401	8432,106	30,548	31,958	1088,987	4,128	-	-



Obr. 4. Celkový atmosférický spad (BULK) PAU na lokalitách Zásmuky a Třebovle a látkový odnos PAU v říčním profilu Výrovka-Plaňany

Fig. 4. Total atmospheric deposition (BULK) of PAHs in the localities Zásmuky and Třebovle and PAHs transport in the Výrovka-Plaňany river site

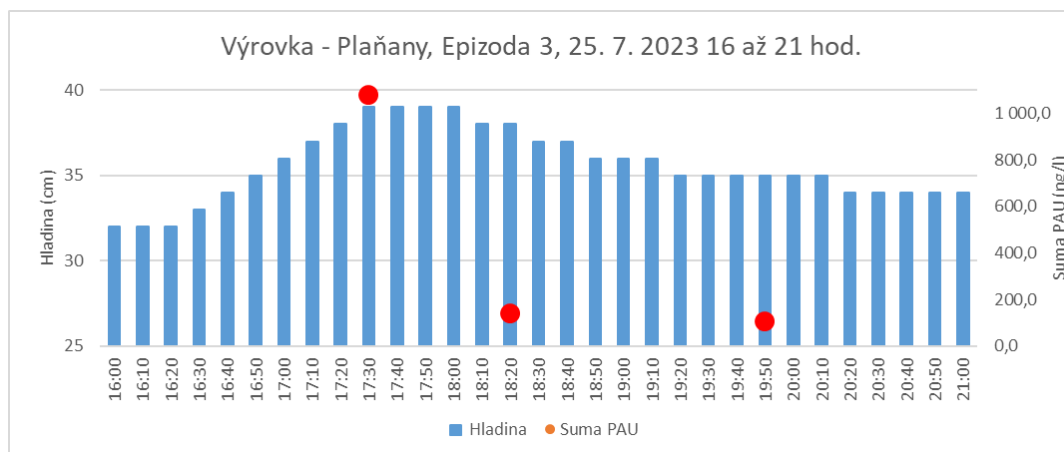
Výše uvedený látkový odnos PAU z povodí Výrovky je ve skutečnosti podhodnocený, jelikož koncentrace PAU v povrchové vodě narůstá s vyššími průtoky při srážkoodtokových epizodách. Proto byly provedeny analýzy PAU rovněž v plaveninách a během zvýšeného průtoku vlivem intenzivních srážek. Odběry plavenin pro analýzy PAU byly prováděny při standardních průtokových poměrech ($n = 6$) a při zvýšených průtocích ($n = 2$) kolem $0,9 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (průměrný roční průtok činí $0,688 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) [11]. Denní odnosy PAU v plaveninách jsou zobrazeny v grafu na obr. 5. Celková bilance PAU v plaveninách však není významná – v případě maximálního průtoku činila 2 g/den , celkem bylo profilem Plaňany z povodí plaveninami odneseno ve sledovaném období $6,2 \text{ g PAU}$.



Obr. 5. Režim odnosu PAU v plaveninách v profilu Plaňany v období 2021–2023

Fig. 5. Transport regime of PAHs in suspended sediments at the Plaňany profile in the period 2021–2023

V roce 2022 bylo provedeno vzorkování povrchové vody v monitorovacím profilu ČHMÚ Výrovka-Plaňany během tří srážkoodtokových epizod. Vzorkování probíhalo pomocí dálkově ovládaného automatického vzorkovače. Úhrn srážek v klimatologické stanici KS Cerhenice byl nejvyšší při třetí vzorkovací epizodě 29. června 2022, kdy během dvou hodin (16:10 až 18:10 hod.) spadlo $38,9 \text{ mm}$ srážek. Během této srážkoodtokové události byly provedeny tři dílčí odběry vody, jak dokumentuje obr. 6. První odběr byl proveden při maximální dosažené hladině v recipientu, další dva v sestupné fázi průtoku. PAU byly stanoveny v homogenizovaném vzorku. Koncentrace PAU byla maximální v době kulminujícího průtoku ($1\,078 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$). Následně se jejich koncentrace významně snížila na 139 až $106 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$. Pro srovnání, průměrná roční koncentrace $\Sigma \text{ PAU}$ z měsíčních odběrů v profilu Výrovka-Plaňany činila $57 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$. Odnos PAU během tříhodinového zvýšeného průtoku v recipientu (17 až 20 hod.) byl odhadnut na $1,13 \text{ g}$. V tento den šlo o největší srážkový úhrn v roce 2022. Následovalo dalších sedm dní se srážkovým úhrnem nad 25 mm . Přestože tedy koncentrace PAU při srážkoodtokových epizodách významně roste, zvláště v její počáteční fázi, celkový odnos z povodí sice rovněž vzroste, avšak zdaleka nedosahuje hodnot atmosférického spadu na celkovou plochu povodí.



Obr. 6. Koncentrace suma PAU v povrchové vodě během srážkoodtokové epizody č. 3

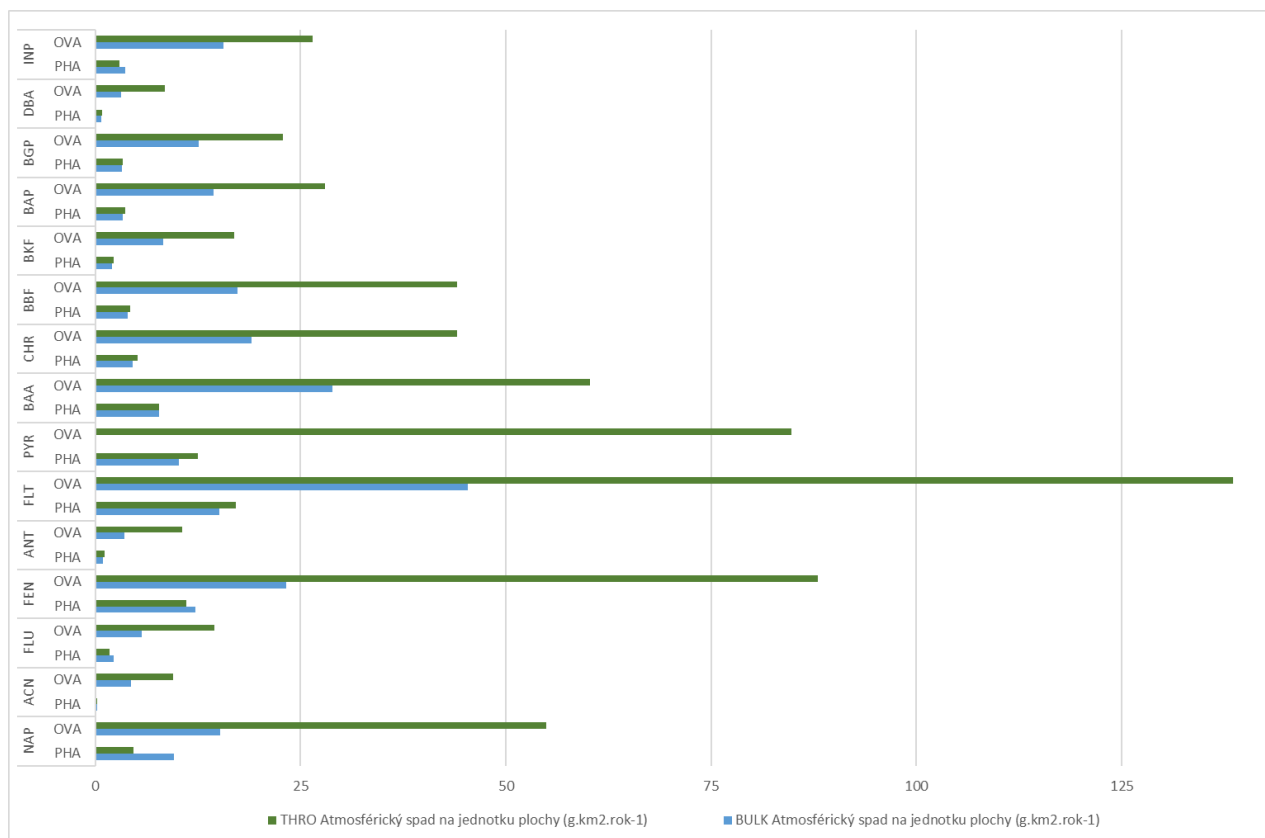
Fig. 6. Concentration of PAHs in surface water during precipitation-runoff episode No. 3

Za vyšších teplot jsou účinnější děje oxidace atmosférickými stopovými plyny (NO_x , SO_2 , O_3), takže degradace PAU v létě probíhá rychleji než v zimě. V plynné fázi se PAU stávají součástí mokré atmosférické depozice prostřednictvím mezifázové výměny plyn-kapalina při procesu podoblačného vymývání, zatímco PAU asociované s tuhými částicemi jsou efektivněji odstraňovány procesy vnitrooblačného vymývání v důsledku difuze, impaktu a zachytu [12].

Jak již bylo v úvodu tohoto článku zmíněno, pro porovnání přítomnosti PAU v atmosférických srážkách v silně urbanizovaném prostředí byly zvoleny lokality Praha-Podbaba (v areálu VÚV TGM) a Ostrava-Prívov. V nich byly prováděny měsíční odběry srážek typu bulk a throughfall v období prosinec 2021 až říjen 2023.

Urbanizované prostředí představuje významnou oblast pro depozici PAU z důvodu vysoké koncentrace emisních zdrojů a specifických podmínek, které ovlivňují jejich distribuci a usazování. Rozdíly v koncentracích PAU obou městských lokalit jsou markantní. Ostravsko náleží dlouhodobě k nejvíce zatíženým lokalitám PAU v ČR. Ačkoli byla zátěž PAU v pražské lokalitě nižší než v Ostravě, oproti lokalitám Zásmuky a Třebovle v povodí řeky Výrovky byla vyšší. Vyšší koncentrace PAU ve zvolených lokalitách jasně potvrzují vliv urbanizovaného prostředí na atmosférickou depozici PAU. Data z lokalit Zásmuky, Praha-Podbaba a Ostrava-Prívov ukazují rovněž na výrazné rozdíly v koncentracích PAU ve srážkách typu throughfall a bulk. Tyto rozdíly odrážejí variabilitu zdrojů znečištění a podmínek v různých urbanizovaných prostředích.

Postupem shodným jako v monitorovaných lokalitách v povodí Výrovky byla vypočtena velikost atmosférické depozice PAU na jednotku plochy v urbanizovaných prostředích (obr. 7). Depozice však nebyla porovnána s látkovým odtokem PAU povrchovou vodou (obě monitorovací stanice reprezentovaly jen malou oblast velkých městských aglomerací). Výsledky jsou uvedeny v tab. 3.



Obr. 7. Srovnání velikosti atmosférického spadu na jednotku plochy ve srážkách typu bulk a throughfall lokalit Ostrava-Přívoz a Praha-Podbaba

Fig. 7. Comparison of atmospheric deposition in bulk and throughfall Ostrava-Přívoz and Prague-Podbaba locations

Tab. 3. Celkový atmosférický spad PAU na lokalitách Ostrava-Přívoz a Praha-Podbaba

Tab. 3. Total atmospheric deposition of PAHs in Ostrava-Přívoz and Prague-Podbaba locations

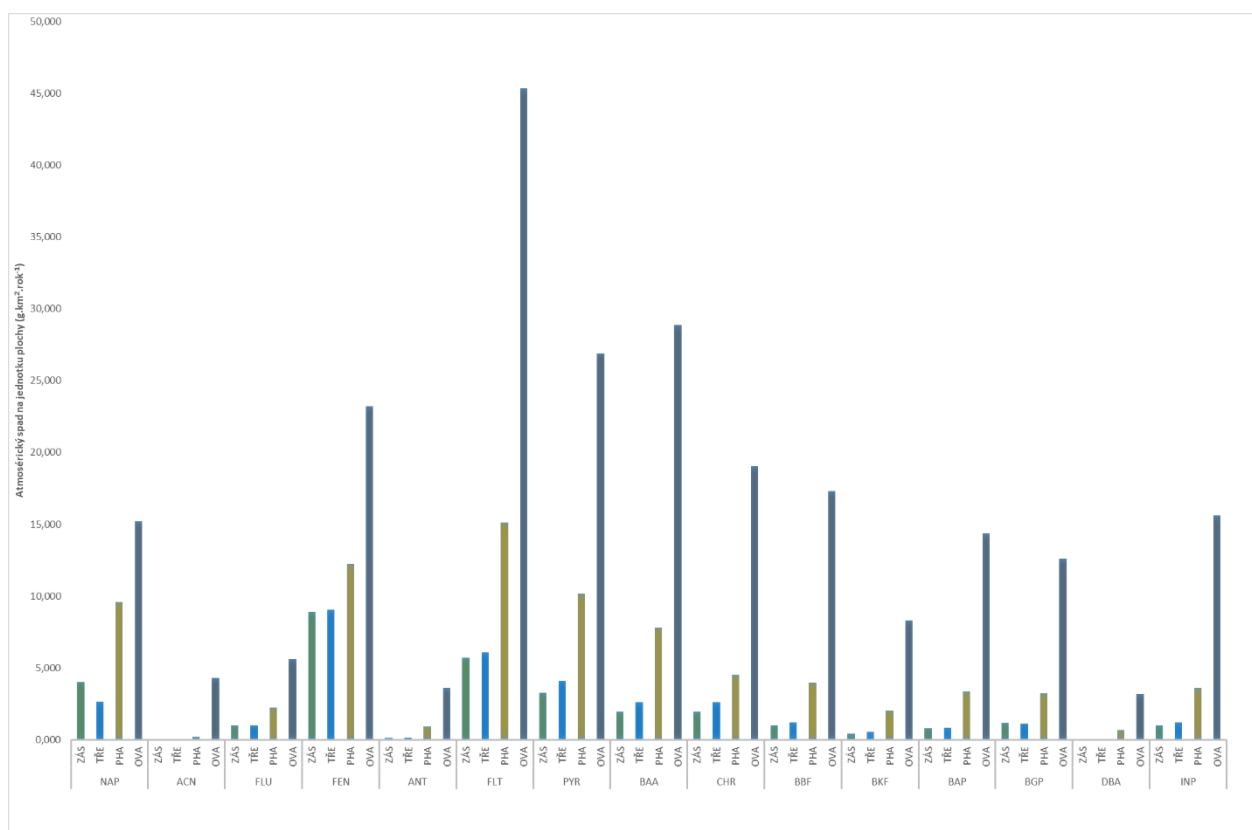
Látka	Atmosférický spad na jednotku plochy - BULK [g.km ⁻² .rok ⁻¹]		Atmosférický spad na jednotku plochy - THRO [g.km ⁻² .rok ⁻¹]		Poměr BULK/THRO	
	PRAHA	OSTRAVA	PRAHA	OSTRAVA	PRAHA	OSTRAVA
Naftalen	9,593	15,188	4,637	54,963	2,069	0,276
Acenaftalen	0,214	4,316	0,214	9,506	1,000	0,454
Fluoren	2,235	5,620	1,687	14,490	1,325	0,388
Fenanthren	12,221	23,214	11,057	88,060	1,105	0,264
Anthracen	0,932	3,583	1,106	10,556	0,843	0,339
Fluoranthren	15,114	45,356	17,118	138,626	0,883	0,327
Pyren	10,183	26,910	12,464	84,760	0,817	0,000
Benzo[a]anthracen	7,805	28,865	7,750	60,261	1,007	0,479
Chrysen	4,514	19,065	5,194	44,051	0,869	0,433
Benzo[b]fluoranthren	3,962	17,298	4,202	44,051	0,943	0,393
Benzo[k]fluoranthren	2,033	8,291	2,190	16,949	0,928	0,489
Benzo[a]pyren	3,341	14,391	3,644	27,989	0,917	0,514
Dibenzo[ah]anthracen	0,682	3,175	0,783	8,482	0,871	0,374
Benzo[ghi]perylene	3,221	12,612	3,345	22,825	0,963	0,553
Indeno[1,2,3-cd]pyren	3,617	15,618	3,617	15,618	1,000	1,000
15 PAU	79,667	243,502	79,008	641,187	-	-

Porovnání celkového atmosférického spadu PAU na všech čtyřech sledovaných lokalitách je provedeno v tab. 4 a na obr. 8.

Tab. 4. Porovnání celkového atmosférického spadu PAU na lokalitách Zásmuky, Třebovle, Praha-Podbaba a Ostrava-Prívóz

Tab. 4. Comparison of total atmospheric deposition of PAHs in Zásmuky, Třebovle, Prague-VÚV TGM, and Ostrava-Prívóz locations

Látka	Atmosférický spad na jednotku plochy - BULK [g.km ⁻² .rok ⁻¹]			
	Lokalita			
	ZÁSMUKY	TŘEBOVLE	PRAHA	OSTRAVA
Naftalen	3,999	2,645	9,593	15,188
Acenaftalen	0,000	0,000	0,214	4,316
Fluoren	1,011	1,008	2,235	5,620
Fenanthren	8,879	9,049	12,221	23,214
Anthracen	0,122	0,138	0,932	3,583
Fluoranthren	5,702	6,090	15,114	45,356
Pyren	3,252	4,093	10,183	26,910
Benzo[a]anthracen	1,961	2,606	7,805	28,865
Chrysen	1,230	1,491	4,514	19,065
Benzo[b]fluoranthren	0,996	1,189	3,962	17,298
Benzo[k]fluoranthren	0,433	0,537	2,033	8,291
Benzo[a]pyren	0,803	0,819	3,341	14,391
Dibenzo[ah]anthracen	0,000	0,000	0,682	3,175
Benzo[ghi]perylene	1,147	1,109	3,221	12,612
Indeno[1,2,3-cd]pyren	1,013	1,184	3,617	15,618
15 PAU	30,548	31,958	79,667	243,502

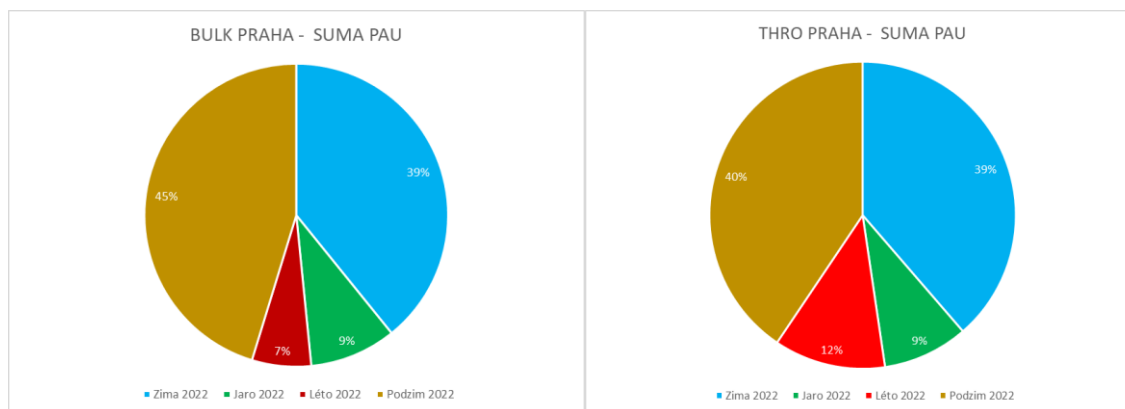


Obr. 8. Porovnání celkového atmosférického spadu PAU na lokalitách Zásmyky, Třebovle, Praha-Podbaba a Ostrava-Přívoz

Fig. 8 Comparison of total atmospheric deposition of PAHs in the Zásmyky, Třebovle, Prague-Podbaba and Ostrava-Přívoz locations

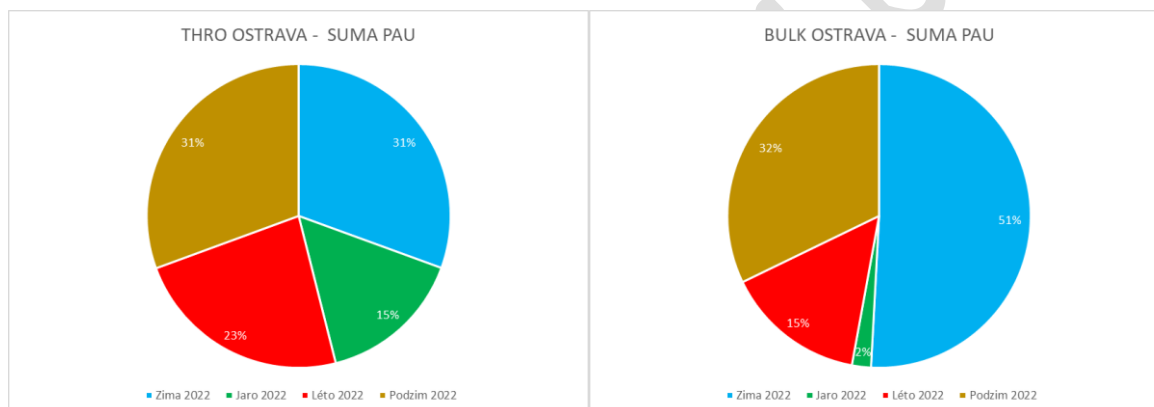
Výsledky v tab. 4 a obr. 8 dokazují, že lokalita Ostrava-Přívoz je enormně zatíženým územím z hlediska emisí PAU. Vzhledem k tomu, že se tam prakticky nevyskytují lokální topeniště spalující pevná nebo kapalná fosilní paliva, souvisí tato zátěž s intenzivní průmyslovou činností a v menší míře se zvýšenou hustotou dopravy v této oblasti. Zátěž PAU na lokalitě Praha-Podbaba je oproti Ostravě-Přívozu výrazně nižší, avšak ve srovnání s lokalitami v povodí Výrovky více než dvojnásobná. Na relativně vysokých hodnotách spadu PAU v Praze se s vysokou pravděpodobností podílí hustota dopravy přilehlé páteřní komunikace, případně další zdroje. Zásmyky a Třebovle vykazují nižší a téměř shodnou úroveň emisí PAU, což může být dáno menší hustotou městských sídel, průmyslu a nižším dopravním zatížením. Lokalita Třebovle v dolní části povodí Výrovky je o něco více zatížená spadem PAU než lokalita Zásmyky, umístěná v lesním porostu mezi obcemi Zásmyky a Barchovice. Hodnota celkového spadu PAU v Ostravě-Přívoze je přibližně 7,6krát vyšší než na lokalitě Třebovle.

Z uvedených grafů (obr. 9 a 10) je patrná značná variabilita koncentrací Σ PAU v rámci kalendářního roku.



Obr. 9. Poměr sumárních koncentrací PAU ve srážkové vodě podle ročních období v roce 2022, lokalita Praha-VÚV TGM (Podbaba)

Fig. 9. Total PAHs concentration in precipitation by seasons in 2022, Prague-VÚV TGM (Podbaba) location



Obr. 10. Poměr sumárních koncentrací PAU ve srážkové vodě podle ročních období v roce 2022, lokalita Ostrava-Privoz

Fig. 10. Total PAHs concentration in precipitation by seasons in 2022, Ostrava-Privoz location

Porovnání dat depozice v Praze a Ostravě, s ohledem na urbanizaci a průmyslovou aktivitu, nám poskytuje zajímavý pohled na ekologické vlivy obou měst. Praha, jakožto hlavní město České republiky, má výraznější urbánní charakter, s rozsáhlými oblastmi obydlenými městskou populací. I přesto, že Praha je také průmyslovým centrem, urbanizace a služby zde převažují nad těžkým průmyslem, což ovlivňuje množství a druh emisí PAU a jejich depozici.

Ostrava je historicky známá jako významné centrum těžkého průmyslu, především hutnictví a chemické výroby, avšak v současnosti zde z původního průmyslového spektra přetrvává již pouze koksárenský průmysl. Ten zůstává klíčovým zdrojem emisí škodlivých látek do ovzduší, zejména PAU, jež se uvolňují při vysokoteplotním zpracování uhlí. Tyto emise významně přispívají k lokální zátěži životního prostředí a prostřednictvím atmosférické depozice se podílejí na zhoršené kvalitě ovzduší.

PAU v mechu a humusu v povodí Výrovky

V mechu nejvyšší relativní podíl na sumě PAU měly NAP, FEN, FLT, PYR a BBF a nejmenší ANT, ACY a ACN. V roce 2021 byly nejvyšší sumy PAU v mechu naměřeny u vzorků z blízkých lokalit 3 a

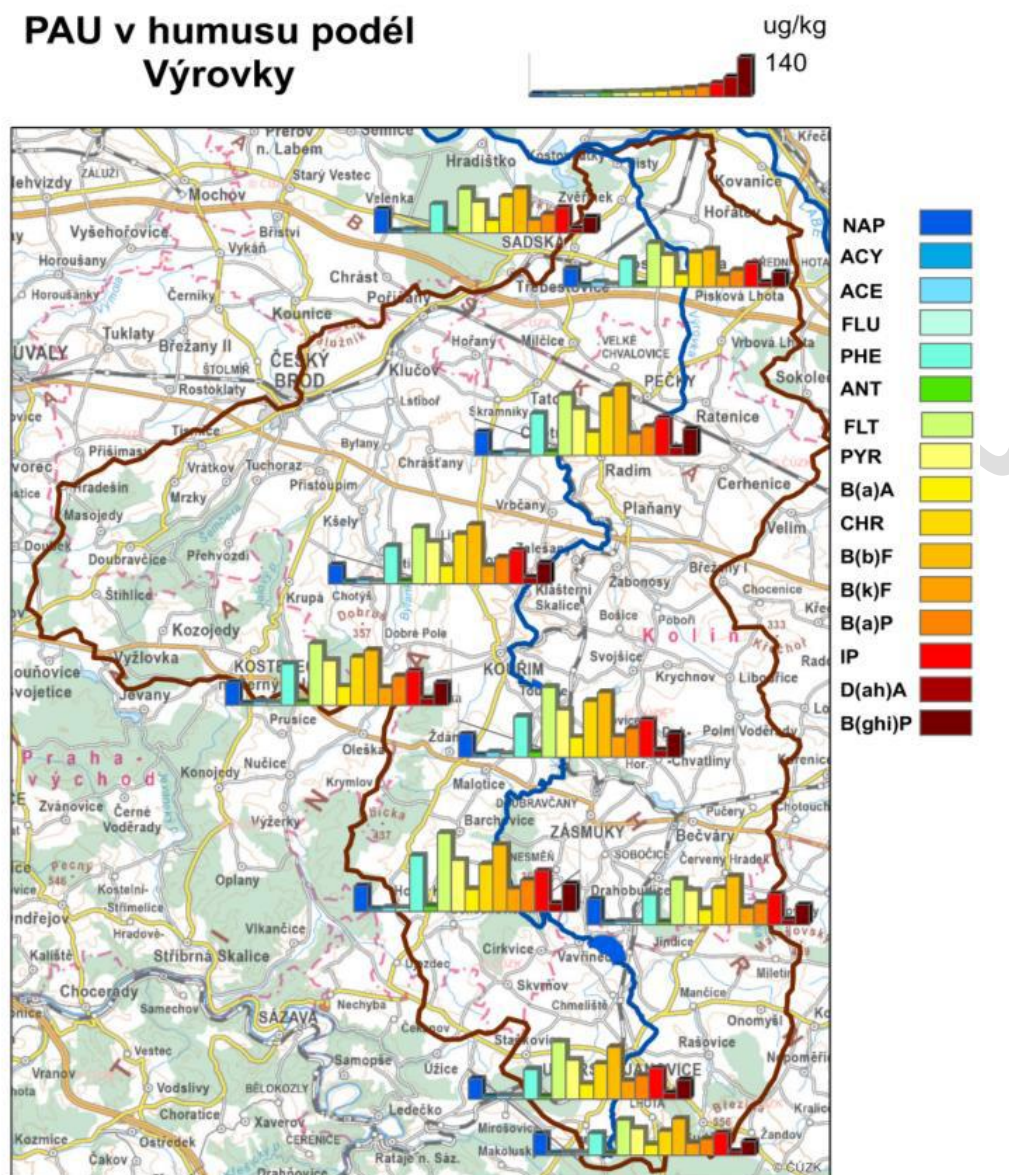
4 v jižní polovině povodí (*obr. 1.*). Velký počet případů vysokých koncentrací jednotlivých PAU byl zjištěn i u mechu z lokality 7 s indikovanými vyššími spady těžkých kovů (TK). Naopak nejnižší sumy PAU byly naměřeny v mechu na vzájemně vzdálených lokalitách 5 a 9. V roce 2022 byly zjištěny nejvyšší sumy PAU u vzorků mechu z lokalit 4 a 2 z jižní části povodí Výrovky a nejnižší sumy pro lokality 10 a 6 v severní a střední části povodí. Sumy PAU v mechu v roce 2022, který byl v ročním průměru o 2 °C teplejší proti roku 2021, byly sumy PAU o 60 % vyšší než v roce 2021, největší nárůst byl zjištěn pro NAP. S růstem teploty se ovšem sorpce PAU na pevné sorbenty snižuje a důvodem zvýšení obsahu PAU v roce 2022 byla zřejmě zvýšená úroveň depozice PAU ze znečištěnějšího ovzduší, např. vlivem většího výparu a sublimace PAU z hlavních zdrojů v okolí. Na rozdíl od TK, střední část povodí s výjimkou lokality 7 obsahuje méně sum PAU než jižní a severní okraj povodí, pravděpodobně v důsledku vlivu emisí z hustší silniční sítě. Hlavními zdroji PAU v povodí jsou spalování organických paliv v lokálních a blízkých domácích a firemních topeništích, výfukové plyny z automobilové dopravy a speciální provozy, jako např. výroba a recyklace asfaltových směsí (Běchovice, Kolín, Poříčany, Kutná Hora). Můžeme uvažovat i dálkový transport PAU ze vzdálenějších velkoplošných zdrojů, jako je např. pražská nebo pardubická aglomerace. V létě v roce 2022 bylo celé území několik dní ovlivněno dýmem z požáru lesa v Českosaském Švýcarsku.

V povodí Výrovky se PAU z lokálních a vzdálených zdrojů promíchávají, a proto můžeme předpokládat poměrně velké časové a plošné změny v okamžitých úrovních depozic PAU.

Obsahy PAU v povodí Výrovky v mechu byly v roce 2021 o 42 % nižší a v roce 2022 o 13 % vyšší než v mechu z lesnaté oblasti Šumavy v roce 2018. Výsledky ukazují na poměrně vysoké pozadíové hodnoty PAU i na Šumavě.

Dlouhodobě akumulované sumy PAU v humusu byly 1,5–15× vyšší než v mechu. Obsah PAU ovlivňuje obsah humusu (uhlíku) v odebraném vzorku. Bohužel v povodí Výrovky, zvláště ve střední části, jsou mladší jehličnaté lesy a teplé a poměrně suché klima vede k pomalému růstu smrku a tvorbě slabé vrstvy humusu se zvýšeným podílem minerální frakce půdy. Takové podmínky ztěžují reprodukovatelný odběr vzorku humusu v jednotlivých letech. Na severním a jižním okraji povodí Výrovky je humusová vrstva v borových a smrkových lesích mocnější. Ve vzorcích humusu byly zjištěny nejvyšší obsahy CHR, FLT, PYR a FEN, naopak nejmenší podíly na sumě PAU vykazovaly ACN, ANT a ACY. Nejvyšší obsahy PAU v humusu z roku 2021 byly naměřeny ve vzorcích z lokalit 3 a 7, nejmenší z lokalit 9 a 10 ze severní části povodí. V roce 2022 nejvyšší obsahy PAU vykazovaly vzorky z lokalit 3 a 8, nejnižší z lokalit na opačných koncích povodí 2 a 10. Vysoká variabilita výsledků je způsobena velkými rozdíly v kvalitě lesního humusu v povodí Výrovky a pravděpodobně i dlouhodobou lokální variabilitou spadů PAU vlivem většího množství lokálních zdrojů PAU a nedosažení homogennější (pozadíové) koncentrace PAU v ovzduší.

Na *obr. 11* je graficky dokumentována distribuce PAU v lesním nadložním humusu v povodí Výrovky v roce 2021.



Obr. 11. Rozložení obsahů PAU v lesním humusu v povodí Výrovky v roce 2021

Fig. 11. Distribution of PAHs contents in forest humus in the Výrovka catchment in 2021

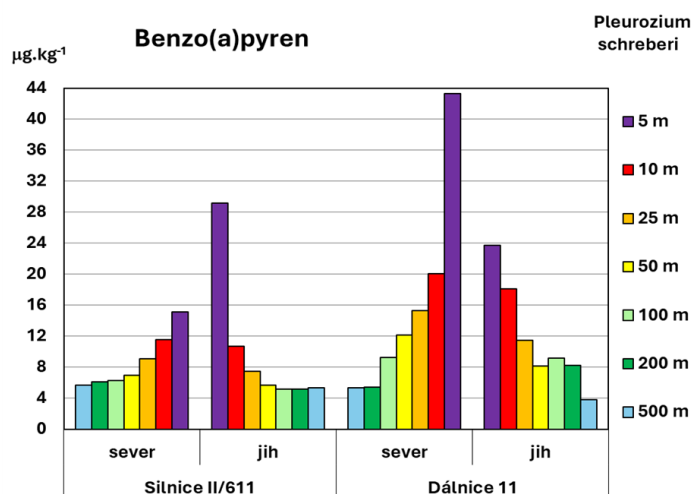
Lesní humus v povodí Výrovky obsahoval v letech 2021 a 2022 nižší sumu PAU než referenční lesní humus v lese na Šumavě. Důvodem je méně vyvinutá vrstva humusu v povodí Výrovky s vyšším obsahem minerálního podílu lesní půdy (22–30 %) s menší adsorpční kapacitou poutat PAU než minerální podíl v humusu (6–17 %) ze Šumavy. V lesích povodí Výrovky jsou PAU kvůli špatně vyvinuté vrstvě humusu adsorbovány v poměrně silné povrchové vrstvě lesní půdy, zatímco v lesích na Šumavě jsou PAU vázány na humusové horizonty a do spodní minerální půdy nepronikají, pokud vrstva humusu není porušena činností zvířat nebo lesního hospodaření.

Kontaminace PAU v okolí pozemních komunikací

V bezprostředním okolí silnice II/611 byly zjištěny v mechu relativně nejvyšší obsahy NAP, FLT, FEN a BBF, nejnižší ACN, ACY a ANT. U dálnice D11 byly v mechu podobně nejvyšší obsahy NAP, BBF, FLT a FEN a nejnižší ACN, ACY a ANT.

Sumy PAU v mechu u silnice II/611 klesají oboustranně zhruba do vzdálenosti 100 m a podobně u D11 sumy PAU klesají do vzdálenosti zhruba 200 m, ne dále. Uvedené distance jsou zřejmě hlavní depoziční zóny u sledovaných segmentů komunikací. Podobně jako v případě těžkých kovů, pevná bariéra v podobě půdního valu nebo vysokého náspu na jižním okraji II/611 a severním okraji D11 významně zpomaluje šíření aerosolů PAU do okolí komunikací a zvyšuje úroveň aktuálních spadů PAU u komunikací. Popsaná situace je názorně dokumentována na *obr. 12.* pro případ BAP. Sucharová a Holá [13] zjistily u dálnice D1 u Divišova v roce 2010 statisticky významně vyšší obsahy PAU v mechu do 50 m od dálnice. Zároveň zjistily velmi rychlé zvýšení obsahů PAU v mechu na referenčním místě vlivem pálení lesních zbytků po těžbě dřeva i ve velké vzdálenosti od odběru vzorku mechu [13].

Přestože rozpustnost PAU je ve vodě nízká, je potřeba počítat se splachy PAU vázané na prachové částice a úniky olejů do vodotečí z drenážních systémů odvodňujících vozovky a jejich okolí, a to až do vzdálenosti desítek, popřípadě stovek metrů.



Obr. 12. Pokles obsahu BAP v mechu se vzdáleností od silnice II/611 a dálnice D11 u Sadské v létě roku 2023

Fig. 12. Decrease in BAP content in moss with distance from road II/611 and motorway D11 near Sadská in the summer of 2023

Relativně nejvyšší podíly na sumě PAU u silnice II/611 byly zjištěny pro BBF, FLT, CHR a PYR, nejmenší pro ACN, ACY, ANT a BAA. Sumy PAU v humusu oboustranně od silnice klesají do vzdálenosti 50 m. Následuje kolísání obsahu PAU v humusu ve větší vzdálenosti v důsledku těžby a hospodaření v lese na severní straně „U Kocánka“, konec jižního transektu je pak zřejmě ovlivněn spady od dálnice D1. V okolí D11 do vzdálenosti 25 m byly zjištěny malé sumy PAU v důsledku odstranění původní vrstvy humusu a dosud nevyvinuté vrstvy nového humusu. Suma PAU závisí na typu humusu a obsahu organického uhlíku [14]. Severně od D11 sumy PAU klesají do vzdálenosti asi 200 m, na jižní straně je pokles sum PAU porušen zvýšením sumy PAU ve 100 m a 500 m jižně od dálnice.

Nepravidelnost průběhu sumy PAU je způsobena kolísáním obsahu uhlíku ve vzorcích (závislost není statisticky významná, pravděpodobně kvůli malému počtu vzorků), těžbou a lesním hospodařením narušujícím humusový horizont a dále potenciálním vlivem činností ve střelnici a průmyslové zóně,

včetně výroby asfaltových směsí, na jižním okraji lesa u Poříčan. U D11 hlavní podíl na sumě PAU v humusu mají NAP, PYR, FLT a FEN, nejmenší ACN, ACY, DBA a ANT. I výše uvedené výsledky naznačují, že v lesní půdě zvýšené, dlouhodobě akumulované sumy PAU dosahují do vzdálenosti desítek až nejméně 100 m od okrajů vozovek frekventovaných pozemních komunikací. Ze zón kontaminace PAU od komunikací mohou nejsnáze drenážními systémy vstupovat do vodotečí vázané na nízkomolekulární frakce humusu nebo na pevné humusové a půdní částice transportovatelné vodou.

URČENÍ (ODHAD) PŮVODU PAU

Určení původu PAU představuje klíčový krok při hodnocení environmentální zátěže a při návrhu účinných opatření ke snížení jejich emisí. Zdroje PAU lze obecně rozdělit do dvou hlavních kategorií: pyrogenní (produkty nedokonalého spalování organických materiálů a fosilních paliv) a petrogenní (spojené s úniky ropných produktů a jejich zpracováním). Odhad původu PAU v životním prostředí se nejčastěji opírá o kombinaci chemických poměrů jednotlivých sloučenin PAU, o znalosti lokálních zdrojů a analýzu prostorových a časových trendů koncentrací.

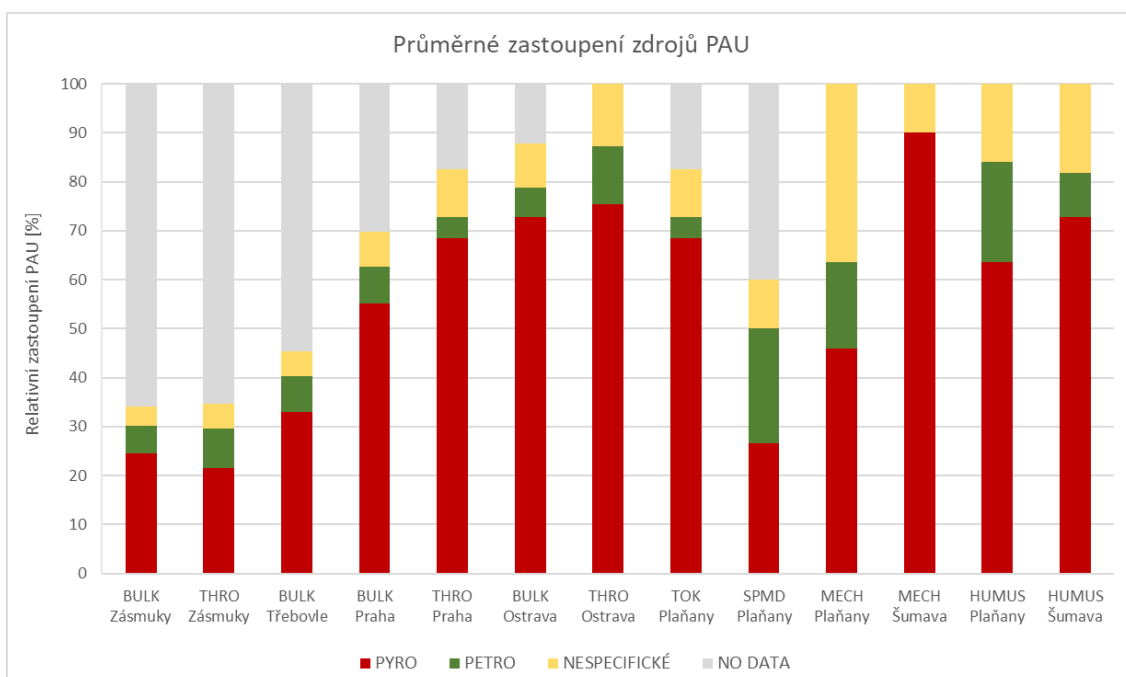
Pro rozlišení zdrojů PAU se využívají tzv. diagnostické poměry mezi koncentracemi definovaných sloučenin. Princip metody vychází z předpokladu, že v závislosti na konkrétním procesu vzniku PAU a jeho teplotních podmínkách jsou generovány odlišné uhlovodíky. Typickým příkladem je poměr fluoranthen/pyren (FLT/PYR), jehož hodnota vyšší než 1 indikuje pyrogenní původ, zatímco poměr nižší než 1 poukazuje na petrogenní původ. Dalšími využívanými ukazateli jsou např. poměry $ANT/(ANT + FEN)$, $BAA/(BAA + CHR)$ nebo $INP/(INP + BGP)$, jež společně umožňují přesnější klasifikaci zdrojů [15–21].

Obr. 13 zobrazuje průměrné zastoupení PAU ve vybraných maticích odebraných v povodí Výrovky, v Praze a Ostravě. Výpočet vychází z celkem devíti vybraných diagnostických poměrů PAU. Kategorie určující původ jsou: PYRO, PETRO, NESPECIFICKÉ (poměry vypočteny, nicméně neukazují jednoznačně na typ zdroje znečištění) a NO DATA (koncentrace pro výpočet poměrů byly pod mezí stanovitelnosti nebo nedostupné).

V případě významně nebo enormně znečištěných urbanizovaných lokalit bylo možné nejlépe specifikovat původ znečištění PAU (Praha, Ostrava). Byl potvrzen převládající pyrogenní původ PAU, a to i v Praze ve vzdálenosti cca 25 m od páteřní komunikace ulice Podbabská. Naopak v případě lokalit Zásmyky a Třebovle bylo množství hodnot u vybraných PAU pod mezí stanovitelnosti (MS) a metodu diagnostických poměrů bylo možné použít jen pro některé z nich. V takovém případě byl pro odhad původu použit poměr mezi sumou nízkomolekulárních a vysokomolekulárních PAU, jejichž koncentrace byly nad mezí stanovitelnosti ($\Sigma LMW / \Sigma HMW$). Pokud je tento poměr menší než 1, lze usuzovat na pyrogenní původ, v opačném případě na petrogenní původ [21]. Na *obr. 14* je zřejmý rozdíl původu PAU v celkové mokré depozici (bulk) na lokalitě Třebovle, přičemž měsíce netopné sezony jsou seřazeny v levé části grafu a měsíce topné sezony v pravé části grafu. Petrogenní a pyrogenní původ PAU v letních měsících byl téměř vyrovnaný, v chladném období roku převládal pyrogenní původ. V letních měsících byly koncentrace PAU nižší a častěji pod MS, proto bylo možné pro odhad jejich původu použít menší počet vzájemných poměrů jednotlivých PAU. Např. na rozdíl od zimních měsíců byly za období květen až červen 2022 nad MS pouze LMW uhlovodíky, které jsou především petrogenního původu. V grafu na *obr. 15* je zastoupení zdrojů vyjádřeno procentuálně.

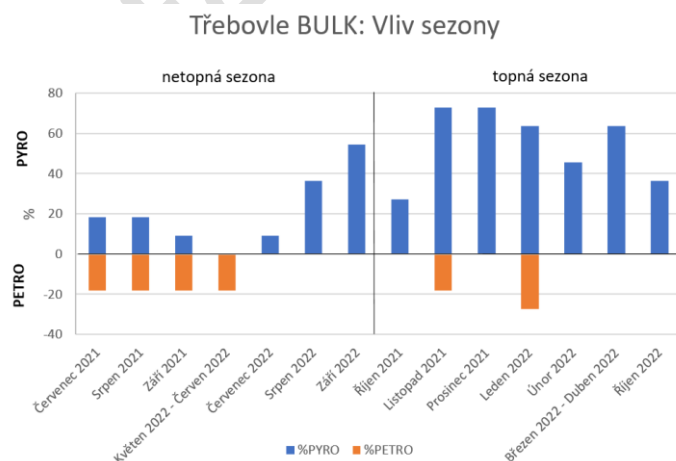
Porovnání stejné matrice na výrazně více zatížené lokalitě v Ostravě shrnuje *obr. 16*. Na rozdíl od Třebovle je zde menší vliv sezony v případě pyrogenních PAU a naopak petrogenní PAU byly přítomny pouze v topné sezoně a v září 2023, které bylo teplotně podnormální. Rozdíly souvisejí s větším průmyslovým zatížením, velikostí aglomerace a pravděpodobně i s častější manipulací s palivy.

Výsledky získané na základě diagnostických poměrů by měly být interpretovány s opatrností, protože jejich hodnoty se mohou působením environmentálních procesů měnit. Je možné aplikovat korekční faktory, jež zohledňují vliv fyzikálně-chemických vlastností PAU a změny způsobené transportem mezi fázemi a degradací [21]. I s použitím korekčních faktorů jsou však výsledky pouze odhadem.



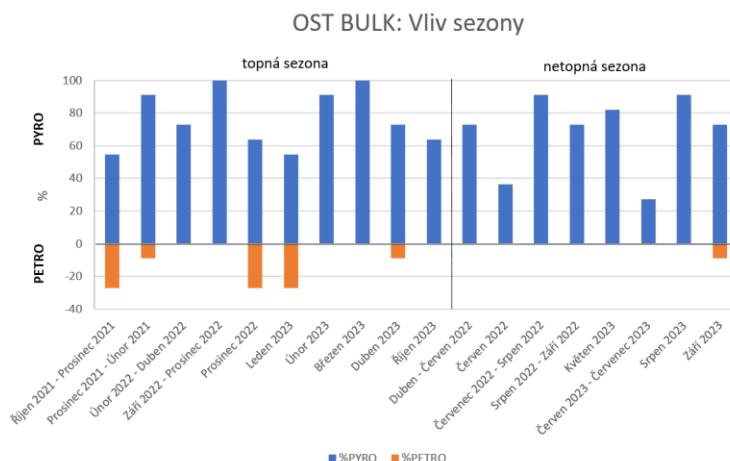
Obr. 13. Průměrné zastoupení zdrojů PAU ve vybraných matricích

Fig. 13. Average contribution of PAHs sources in selected matrices



Obr. 14. Původ PAU v mokré atmosférické depozici (bulk) na lokalitě Třebovle

Fig. 14. Origin of PAHs in wet atmospheric deposition (bulk) at the Třebovle site



Obr. 15. Původ PAU v mokré atmosférické depozici (bulk) na lokalitě Ostrava

Fig. 15. Origin of PAHs in wet atmospheric deposition (bulk) at the Ostrava site

DISKUZE

Výzkum v pilotním povodí Výrovky a v urbanizovaných oblastech (Ostrava, Praha), zaměřený na analýzu PAU v různých typech matric, poskytl bližší pohled na dynamiku jejich koncentrací v rámci celého kalendářního roku, chování v prostředí a na faktory, které jejich koncentraci ovlivňují.

Atmosférická depozice představuje dominantní cestu vstupu PAU do navazujících složek životního prostředí. Zátěž prostředí vyjádřená spadem na jednotku plochy a rok byla v povodí Výrovky na obou lokalitách Zásmuky a Třebovle srovnatelná ($\Sigma 15\text{PAU}$ 30,548, resp. 31,958 $\text{g.km}^{-2}.\text{rok}^{-1}$), ačkoli se svým charakterem navzájem lišily (les a zemědělské hospodaření). V Praze v blízkosti páteřní komunikace (areál VÚV TGM podél ulice Podbabská) byl spad 2,5x vyšší než na lokalitách v povodí Výrovky. Byla potvrzena enormní zátěž PAU v městské zástavbě Ostravy, městské části Přívoz (243,5 $\text{g.km}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) v blízkosti koksochemického provozu, který byl od lokality sledování vzdálen cca 800 m severně, přičemž v oblasti převládá západní, jihozápadní a severozápadní proudění větru. Ostrava-Přívoz je tak zatížena spadem PAU více než sedminásobně ve srovnání s venkovskými lokalitami Zásmuky a Třebovle. V případě karcinogenního benzo(a)pyrenu byla pražská lokalita spadem zatížena více než 4x (3,341 $\text{g.km}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) oproti lokalitám v povodí Výrovky, ostravská lokalita více než 17x (14,391 $\text{g.km}^{-2}.\text{rok}^{-1}$). Podíl spadu benzo(a)pyrenu na celkovém spadu $\Sigma 15\text{PAU}$ na lokalitách Výrovky činil 2,6 %, v pražské lokalitě 4,5 % a v Ostravě-Přívoze 5,9 %.

Koncentrace PAU byla vyšší v podkorunových srážkách (throughfall) ve srovnání s mokrou depozicí na volné ploše (bulk). To naznačuje, že vegetace – zejména listy a větve stromů – poskytuje povrch pro adsorpci PAU z atmosféry, což bylo potvrzeno na lokalitách Zásmuky a Ostrava-Přívoz, kde podkorunová depozice vykazovala výrazně vyšší koncentrace PAU než celková mokrá depozice. Nicméně v některých případech může být koncentrace PAU vyšší v celkové (bulk) depozici, což může být způsobeno specifickými meteorologickými podmínkami nebo emisními událostmi během odběrové kampaně (potvrzeno na lokalitě Praha-Podbaba v letním období).

Vypočtené bilanční toky PAU mokrou depozicí a povrchovou vodou v povodí Výrovky potvrdily, že větší část spadu těchto látek zůstává v prostředí a do povrchových vod se dostává jen z části erozí, v menší míře pak přímým spadem na vodní plochu. Celkový spad $\Sigma 15\text{PAU}$ na plochu povodí Výrovky po profilu Plaňany byl vypočten na 8,075 až 8,448 kg.rok^{-1} , odnos PAU v profilu Výrovka-Plaňany byl výrazně nižší, činil 1,089 kg.rok^{-1} . Při srážkoodtokových událostech sice dochází k vzestupu

koncentrace PAU v počátečním zvyšování průtoku a při jeho kulminaci, což bylo potvrzeno analýzou a bilancí PAU v plaveninách, tento přírůstek však není tak významný, jak jsme předpokládali. Činil 6,2 g za období 2021 až 2023 a 1,13 g během prvních tří hodin nejvýznamnější přívalové srážky v roce 2022 (38 mm/3 hod. a 50 mm/24 hod.).

Prostorová distribuce obsahu PAU v mechu a humusu dále poukazuje na význam dopravních koridorů a lokálních topenišť. Zvýšené obsahy PAU v okolí komunikací (II/611 a D11) potvrzují, že emise z automobilové dopravy tvoří významný díl příspěvku PAU do životního prostředí, především prostřednictvím prachových částic kontaminovaných neúplným spalováním paliv a otěrem pneumatik.

Pozorované rozdíly mezi jednotlivými roky a sezonami dokumentují nejen vliv lokálních zdrojů, ale i možné zapojení dálkového transportu a epizodických událostí. V roce 2022 byl např. zaznamenán nárůst obsahu PAU v mechu, který lze částečně vysvětlit vlivem kouřové vlečky z požáru v Českosaském Švýcarsku. Tyto skutečnosti podtrhují, že i v relativně málo zatížených oblastech může docházet k výrazným nárůstům koncentrací PAU vlivem regionálních nebo přeshraničních přenosů.

ZÁVĚR

Analýza diagnostických poměrů, sezonní dynamiky a prostorového rozložení ukazuje, že dominantním zdrojem PAU v hodnocených lokalitách jsou pyrogenní procesy, zejména spalování fosilních paliv v lokálních topeništích a průmyslových zdrojích, s významným příspěvkem automobilové dopravy. Petrogenní zdroje hrají pouze doplňkovou úlohu, přesto jejich vliv nelze zcela vyloučit, především v bezprostřední blízkosti komunikací nebo průmyslových areálů. Výsledky potvrzují potřebu kombinovaného přístupu k hodnocení původu PAU, zahrnujícího nejen chemické ukazatele, ale i analýzu emisních scénářů a vlivů dálkového přenosu.

PAU náleží ke všudypřítomným látkám a zvláště v urbanizovaných oblastech představují významné riziko nejen pro vodní prostředí, ale i pro lidské zdraví. V současnosti projednávaná novela směrnice 2008/105/ES navrhuje významné zpřísnění normy environmentální kvality (roční průměr) pro fluoranthen a zavádí přepočty vybraných PAU na ekvivalent rizika benzo(a)pyrenu. Po schválení a transpozici směrnice do národních právních předpisů bude potřeba zavést nové postupy hodnocení chemického stavu útvarů povrchových vod.

Provedený výzkum potvrdil, že atmosférická depozice je významným zdrojem PAU v prostředí, a to zejména v průmyslových oblastech a v blízkosti intenzivní dopravy. Ani v zemědělské krajině však není její vliv bezvýznamný. Zároveň se potvrzuje, že zemský povrch a jeho vlastnosti mají zásadní vliv na zadržení PAU a ochranu vodotečí. Jako přiměřené opatření k dosažení dobrého stavu vod z hlediska PAU se tak kromě žádoucího zvýšení kvality ovzduší nabízí ochrana před erozí a úprava hospodaření se srážkovými vodami.

Nadále však zůstává potřeba podrobnějšího výzkumu a sledování látek PAU v jednotlivých matricích životního prostředí, v atmosférické depozici, větrné erozi, srážkoodtokových epizodách, včetně hodnocení opatření, jež vedou ke snižování jejich emisí.

Poděkování

Tento výzkum byl podpořen grantem Technologické agentury ČR č. SS0203027 „Vodní systémy a vodní hospodářství v ČR v podmínkách změny klimatu (Centrum Voda)“.

Literatura

- [1] 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, s. 23 429–23 441. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05464-9>
- [2] ABDEL-SHAIFY, H., MANSOUR, M. S. M. A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source, Environmental Impact, Effect on Human Health and Remediation. *Egyptian Journal and Petroleum*. 2016, 25(1), s. 107–123. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- [3] SÝKORA, F., MIČANÍK, T., SEMERÁDOVÁ, S., SUCHARA, I., VERLÍKOVÁ, N., SUCHAROVÁ, J. Atmospheric Deposition as Possible Source of Surface Water Pollution (Results of the Project, Part. 2 – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons). *Water Management Technical and Economical Information Journal*. 2023, 65(4), s. 18–30. ISSN 0322-8916. Dostupné z: <https://www.vtei.cz/en/2023/08/atmospheric-deposition-as-a-possible-source-of-surface-water-pollution-results-of-the-project-part-2-polycyclic-aromatic-hydrocarbons/>
- [4] 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>
- [5] ZHANG, X., JI, H., YAN, L., LIU, J., WANG, S., ZHANG, Z., TAN, C., LI, H., HU, Y. Occurrence and Ecological Risk of PAHs in Urban Road Runoff in Beijing. *Water Science & Technology*. 2024, 89(4), s. 945–961. Dostupné z: <https://doi.org/10.2166/wst.2024.035>
- [6] SKUPINSKA, K., MISIEWICZ, I., KASPRZYCKA-GUTTMAN, T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Physicochemical Properties, Environmental Appearance and Impact on Living Organisms. *Acta Poloniae Pharmaceutica*. 2004. 61(3), s. 233–240. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15481250/>
- [7] RENGARAJAN, T., RAJENDRAN, P., NANDAKUMAR, N., LOKESHKUMAR, B., RAJENNDHAN, P., NISHIGAKI, I. Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Special Focus on Cancer. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*. 2015, 5(3), s. 182–189. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S2221-1691\(15\)30003-4](https://doi.org/10.1016/S2221-1691(15)30003-4)
- [8] *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.*
- [9] *Nářízení 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, ve znění pozdějších předpisů.*
- [10] 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>
- [11] *Evidenční list hlášeného profilu č. 60.* Praha: Český hydrometeorologický ústav. Dostupné z: <https://hydro.chmi.cz/hppsevlst/download?seq=307024>

- [12] HOLOUBEK, I. *Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí*. Praha: Český ekologický ústav, Odbor environmentálních rizik a monitoringu MŽP ČR, 1996, s. 136. ISBN 800-85087-44-8.
- [13] SUCHAROVÁ, J., HOLÁ, M. PAH and PCB Determination of the Concentration Gradient in Moss *Pleurozium Schreberi* Near a Highway, and Seasonal Variability at the Background Reference Site. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2014, 94(7), s. 712–727. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/03067319.2014.900675>
- [14] LASOTA, J., BŁOŃSKA, E. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Content in Contaminated Forest Soils with Different Humus Types. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2018, 229, 204. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3857-3>
- [15] SULEJ, A. M., POLKOWSKA, Z., NAMIEŚNIK, J. Contamination of Runoff Water at Gdańsk Airport (Poland) by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs). *Sensors*. 2011, 11(12), s. 11 901–11 920. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/s111211901>
- [16] YUNKER, M. B., MACDONALD, R. W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R. H., GOYETTE, D., SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River Basin: A Critical Appraisal of PAH Ratios as Indicators of PAH Source and Composition. *Organic Geochemistry*. 2002, 33(4), s. 489–515. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5)
- [17] UDOFIA, U. A., AMEH, CH., MILLER, E., EKPENYONG, M. S. Investigating the Origin and Tissue Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seafood and Health Risk in Niger Delta, Nigeria. *Environmental Science: Processes & Impacts*. 2021, 23, s. 1 803–1 814. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D1EM00249J>
- [18] STOGIANNIDIS, E., REMI, L. Source Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Using Their Molecular Indices: An Overview of Possibilities. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 2015, 234, s. 49–133. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-319-10638-0_2
- [19] ELEREN, C. S., TASDEMİR, Y. Usage of Needle and Branches in the Applications of Bioindicator, Source Apportionment and Risk Assessment of PAHs. *Atmosphere*. 2022, 13(11), 1938. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/atmos13111938>
- [20] ZHANG, W., ZHANG, S., WAN, C., YUE, D., YE, Y., WANG, X. Source Diagnostics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Road Runoff, Dust, Rain and Canopy Throughfall. *Environmental Pollution*. 2008, 153(3), s. 594–601. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.09.004>
- [21] TOBISZEWSKI, M., NAMIEŚNIK, J. PAH Diagnostic Ratios for the Identification of Pollution Emission Sources. *Environmental Pollution*. 2012, 162, s. 110–119. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>

Autoři

Ing. František Sýkora¹

frantisek.sykora@vuv.cz

ORCID: 0000-0003-1003-0935

Mgr. Silvie Semerádová¹

silvie.semeradova@vuv.cz

ORCID: 0000-0002-6633-9424

Mgr. Vít Kodeš, Ph.D.²

vit.kodes@chmi.cz

ORCID: 0000-0003-9637-6237

doc. RNDr. Ivan Suchara, CSc.³

ivan.suchara@vuk.gov.cz

ORCID: 0000-0003-2027-4503

Ing. Julie Sucharová, Ph.D.

julie.sucharova@vuk.gov.cz

ORCID: 0000-0002-1370-6681

Ing. Nikola Verlíková¹

nikola.verlikova@vuv.cz

ORCID: 0000-0003-4323-3579

Ing. Tomáš Mičaník, Ph.D.¹

tomas.micanik@vuv.cz

ORCID: 0000-0002-5867-0985

Ing. Hedvika Roztočilová^{2,4}

hedvika.roztocilova@chmi.cz

ORCID: 0000-0002-8198-4894

¹ Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, Praha (Česká republika)

² Český hydrometeorologický ústav, Praha (Česká republika)

³ Výzkumný ústav pro krajinu, Průhonice (Česká republika)

⁴ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (Česká republika)

Příspěvek prošel recenzním řízením.

DOI: 10.46555/VTEI.2025.11.004

ATMOSPHERIC DEPOSITION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE PILOT CATCHMENT AREA OF VÝROVKA AND URBAN AREAS OF PRAGUE AND OSTRAVA

SEMERÁDOVÁ, S.¹; SÝKORA, F.¹; KODEŠ, V.²; SUCHARA, I.³; VERLÍKOVÁ, N.¹; MIČANÍK, T.¹; ROZTOČILOVÁ, H.²

¹T. G. Masaryk Water Research Institute, Prague (Czech Republic)

²Czech Hydrometeorological Institute, Prague (Czech Republic)

³Research Institute for Landscape, Prague (Czech Republic)

⁴University of Chemistry and Technology, Prague (Czech Republic)

Keywords: Atmospheric deposition – polycyclic aromatic hydrocarbons – pollution – fingerprinting

Atmospheric deposition is the most significant source of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) emissions. This is because combustion processes are the predominant source of these emissions. Through deposition, PAHs reach the Earth's surface and are washed into surface waters. Although the state and the private sector have implemented a number of measures in recent decades to reduce emissions, not only from large sources of pollution but also from households (local heating sources), these substances continue to have a significant impact on the aquatic environment. Selected PAHs are included in the list of priority substances due to their proven adverse effects on aquatic organisms and human health, and strict environmental quality standards have been set for them in surface water and biota matrices. This is the reason why most surface water bodies do not achieve good chemical status according to the Water Framework Directive 2000/60/EC. Research in the Výrovka river basin (tributary of the Elbe river) comprehensively addressed PAHs pollution in relevant water environment matrices and in Schreber's moss (*Pleurozium schreberi*), which is a suitable indicator of air pollution. At the same time, PAH emissions in wet deposition in selected urban locations were monitored for comparison. The ratio of individual PAHs to each other was used to assess the degree of petrogenic and pyrogenic origin in the individual matrices monitored, known as fingerprinting.