

# ALKYLFENOLY, JEJICH DERIVÁTY A BISFENOL A V POVRCHOVÝCH VODÁCH A VE VODÁCH NA ODTOCÍCH Z ČISTÍREN ODPADNÍCH VOD

Alkylfenoly s osmi- a devítiuhlíkovým alkylovým řetězcem a jejich deriváty patří k chemickým látkám, které nacházejí velmi široké uplatnění v průmyslu i domácnostech. Převážná část produkce alkylfenolů je používána k výrobě velmi účinných neiontových tenzidů – alkylfenolethoxylátů. Již v osmdesátých letech minulého století byl však prokázán negativní dopad těchto láttek na vodní ekosystémy v důsledku jejich toxicity a zejména estrogenních účinků. V současné době jsou oktylfenoly i nonylfenoly zařazeny do skupiny prioritních látek (Příloha X Rámcové směrnice 60/2000/ES) a ve vodním prostředí pro ně byly stanoveny příslušné normy environmentální kvality. Vedle samotných alkylfenolů se do povrchových vod dostávají i jejich deriváty, pro které v ČR a v řadě dalších zemí EU doposud příslušné normy kvality nebyly stanoveny. Ekologický dopad těchto derivátů (zejména jednoduchých ethoxylátů a karboxylátů) je přitom srovnatelný s dopadem samotných alkylfenolů.

Rovněž bisfenol A nachází velmi široké uplatnění v řadě chemických výrobků, zejména v plastických hmotách. Pro jeho výskyt ve vodním prostředí také dosud nejsou normy kvality stanoveny, je však podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES uveden na seznamu láttek podléhajících prezumu jako možná prioritní látka.

Cílem sledování bylo prokázat přítomnost alkylfenolů, jejich jednoduchých derivátů a bisfenolu A v povrchových vodách říčních toků ČR a porovnat příslušné nálezy s koncentracemi z výpustí komunálních čistíren odpadních vod.

4-terc-oktylfenol (OP) a 4-nonylfenol (NP) patří k chemickým látkám, které nacházejí velmi široké uplatnění v řadě průmyslových odvětví. Menší část produkce se využívá při výrobě fenolových pryskyřic nebo jako stabilizátory plastů, většina vyrobených alkylfenolů je však zpracovávána dále katalytickou adicí ethylenoxidu na alkylfenolethoxyláty (ApnEO), které se osvědčily jako velmi účinné neiontové tenzidy. Výsledné chemické vlastnosti produktů značně závisí na počtu přítomných ethoxyskupin a rozvětvení alkylového řetězce. V čisticích prostředcích převažují alkylfenoly s počtem ethoxyskupin < 10 a rozvětvenými alkyly. Používají se zejména v následujících průmyslových oblastech: v textilním a kožedělném průmyslu, jako součást emulzí při opracovávání kovů, příslada do mazacích prostředků a barev, při výrobě epoxidových pryskyřic, při aplikaci biocidů, v čisticích prostředcích, ve fotoprůmyslu, při výrobě papíru a v řadě dalších aplikací. Bisfenol A (BP-A) (4,4'-dihydroxy-2,2-difenylpropan) patří z hlediska chemického složení k poněkud odlišným látkám, avšak byly u něj prokázány velmi podobné estrogenní účinky jako u alkylfenolů a jejich derivátů. Bisfenol A se používá při výrobě polykarbonátů a epoxidových pryskyřic, jako antioxidant při výrobě plastů a hydraulických kapalin, k výrobě hasicích látek, termopapírů, zubních plomb a v mnoha dalších aplikacích. Ekologický dopad alkylfenolových látek a bisfenolu A v hydrosféře spočívá vedle toxicity zejména v jejich estrogenní aktivitě, jejímž důsledkem mohou být degenerativní změny v reprodukci vyšších vodních organismů. Alkylfenoly a jejich jednoduché deriváty patří k relativně stabilním, mikrobiálně obtížně odbouratelným látkám, které se snadno kumulují v pevných matricích (sedimenty, kaly, tukové tkáně). V právním řádu ES jsou NP a OP zařazeny do skupiny prioritních látek (Příloha X Rámcové směrnice 60/2000/ES) a v roce 2002 byly v rámci výzkumné studie publikovány údaje o stanovení jejich ekologického rizika. Na základě této studie byly v povrchových vodách stanoveny nejvyšší přípustné koncentrace pro NP  $0,33 \mu\text{g.l}^{-1}$  a OP  $0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Tyto hodnoty byly převzaty do českých právních předpisů a zohledněny v imisních standardech pro znečištění povrchových vod v nařízení vlády č. 61/2003 Sb. a v novele tohoto nařízení č. 229/2007 Sb.

V prosinci 2008 vstoupila v platnost směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky. Pro nonylfenol je zde pro vnitrozemské povrchové vody uvedena roční průměrná hodnota normy environmentální kvality (RP-NEK)  $0,3 \mu\text{g.l}^{-1}$  a nejvyšší přípustná koncentrace (NPK-NEK)  $2,0 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Pro oktylfenol je uváděna pouze koncentrační hodnota.

Pro deriváty alkylfenolů v povrchových vodách nebyly v ČR ani v rámci ES zatím stanoveny žádné normy environmentální kvality, ale například v Holandsku jsou již v platnosti normy kvality pro jednoduché ethoxyláty a karboxyláty 4-oktyl- a 4-nonylfenolu (RIVM Report, 2003). V tabulce 1 jsou pro informaci uvedeny nejvyšší přípustné koncentrace výše zmíněných alkylfenolů a jejich derivátů pro vodu, říční sedimenty a zemědělské půdy.

**Tabulka 1.** Nejvyšší přípustné koncentrace pro vybrané alkylfenoly, jejich ethoxyláty a karboxyláty ve vodě, říčních sedimentech a zemědělských půdách (podle holandského RIVM reportu 2003)

Název látky *	Voda ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Sediment ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	Půdy ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )
OP	4-oktylfenol	0,01	–
NP	4-nonylfenol	0,33	0,105
OPE <sub>1+2</sub> C	4-oktylfenolkarboxylát (1+2)	5	0,40
OPEO <sub>1+2</sub>	4-oktylfenolethoxylát (1+2)	7,3	3,6
OPEO <sub>3-8</sub>	4-oktylfenolethoxylát (3-8)	1,8	0,45
OPEO <sub>&gt;8</sub>	4-oktylfenolethoxylát (> 8)	2,1	0,23
NPE <sub>1+2</sub> C	4-nonylfenolkarboxylát (1+2)	1	0,15
NPEO <sub>1+2</sub>	4-nonylfenolethoxylát (1+2)	0,12	0,15
NPEO <sub>3-8</sub>	4-nonylfenolethoxylát (3-8)	14	4,5
NPEO <sub>&gt;8</sub>	4-nonylfenolethoxylát (> 8)	10	2,9

(čísla v závorce za názvem jednotlivých chemických látok a číselné indexy za zkratkami těchto názvů udávají počet ethoxyskupin v příslušné molekule)

#### Sledované látky

4-nonylfenol – technická směs izomerů (NP), 4-nonylfenolmonoethoxylát (NP1EO), 4-nonylfenoldiethoxylát (NP2EO), 4-nonylfenoxyoctová kyselina (NP1EC), 4-terc-oktylfenol (OP) a bisfenol A (BP-A).

#### Analytické metody

Stanovení jednotlivých analytů bylo provedeno plynovou chromatografií s hmotnostní

detekcí. Přímo (bez derivatizace) byly stanoveny 4-terc-oktylfenol a 4-nonylfenol (podle normy ISO/FDIS 18857-1), pro stanovení ethoxylátů, kyseliny 4-nonylfenoxyoctové a bisfenolu A byla aplikována derivatizační metoda podle Benanou et al., 2004. Jako derivatizační činidlo byla použita směs trimethylchlorsilánu (TMCS), hexamethyldisilazanu (HMDS) a pyridinu (1 : 3 : 9).

Meze stanovitelnosti: 4-terc-oktylfenol  $2 \text{ ng.l}^{-1}$ , 4-nonylfenol  $20 \text{ ng.l}^{-1}$ , bisfenol A  $3 \text{ ng.l}^{-1}$ , 4-nonylfenolmonoethoxylát  $30 \text{ ng.l}^{-1}$ , 4-nonylfenoldiethoxylát  $40 \text{ ng.l}^{-1}$  a 4-nonylfenoxyoctová kyselina  $30 \text{ ng.l}^{-1}$ .

#### Sledované lokality

Povrchové vody byly sledovány v povodí Labe, Vltavy, Ohře, Bíliny a Jizerý, vyčištěné odpadní vody byly odebrány na odtocích z komunálních čistíren odpadních vod v povodí La-

be. Surová odpadní voda byla odebrána pouze na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze.

#### Výsledky

Na obr. 1 jsou graficky znázorněny koncentrační nálezy sledovaných nonylfenolových látok v povrchových vodách vybraných vodních toků na území ČR. Je z něj patrné, že na celkovém obsahu nonylfenolových látok se

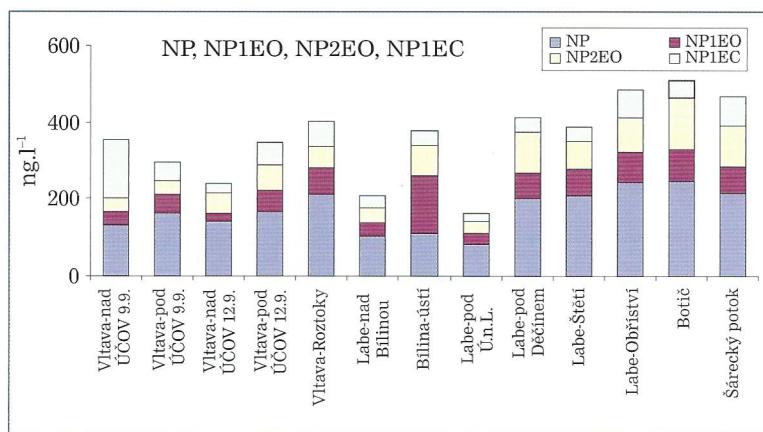
kromě samotných nonylfenolů podílejí přibližně z poloviny i jejich deriváty. Ačkoli koncentrační nálezy samotných nonylfenolů vesměs splňují imisní standardy pro povrchové vody podle nařízení vlády č. 61/2003 Sb., v platném znění, i NEK směrnice 2008/105/ES, překračují ve většině případů sumární koncentrace jednoduchých ethoxylátů (NP1EO + NP2EO) nejvyšší přípustné koncentrace holandského RIVM reportu ( $120 \text{ ng.l}^{-1}$ ).

**Obr. 1.** NP, NP1EO, NP2EO a NP1EC v povrchových vodách vodních toků ČR (odběry v roce 2008)

Koncentrační nálezy OP byly na všech námi sledovaných lokalitách relativně vyrovnané s tím, že v žádném případě nebyl překročen imisní standard  $10 \text{ ng.l}^{-1}$  podle nařízení vlády č. 61/2003 Sb., v platném znění, a norma environmentální kvality  $0,1 \text{ ng.l}^{-1}$  směrnice 2008/105/ES. Rovněž koncentrační nálezy BP-A se pohybovaly na všech sledovaných lokalitách na nízké úrovni, mírně zvýšené hodnoty byly zjištěny pouze ve vodách řeky Bíliny v Ústí nad Labem a potoka Botiče v Praze.

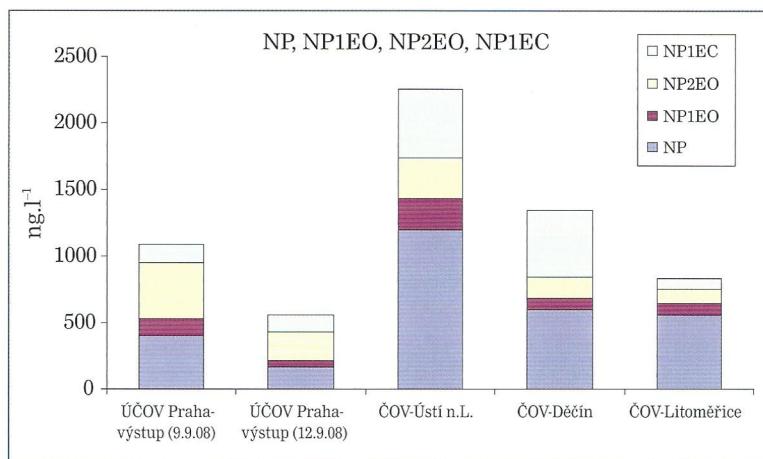
**Obr. 2.** NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC ve vyčištěné odpadní vodě komunálních čistíren odpadních vod (odběry v roce 2008)

Vedle povrchových vod byly paralelně sledovány i vyčištěné odpadní vody z vybraných komunálních čistíren odpadních vod. Na obr. 2 jsou zobrazeny koncentrační nálezy jednotlivých nonylfenolových látek na čistírnách odpadních vod v Praze, Ústí nad Labem, Děčíně a Litoměřicích. Z obrázku je patrné, že na celkové zátěži nonylfenolovými látkami se značnou měrou podílejí i jejich deriváty, obdobně jako u vod povrchových, nálezy



na jednotlivých lokalitách se přitom značně lišily. Naproti tomu koncentrační nálezy OP a BP-A byly na výstupech z čistíren odpadních vod na nízké úrovni – srovnatelné s nálezy v samotných recipientech.

V tabulce 2 jsou shrnutý výsledky analýz vybraných nonylfenolových látek, OP a BP-A z odběrů provedených v letech 2007–2008 (povrchové vody, vyčištěné odpadní vody z komunálních čistíren odpadních vod a surové odpadní vody z ÚČOV Praha).



**Tabulka 2.** Výsledky analýz NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC, OP a BP-A v povrchových vodách a vodách odpadních z let 2007–2008 (vše v ng.l<sup>-1</sup>)

	Surové odpadní vody			Vyčištěné odpadní vody			Povrchové vody		
	min.	max.	průměr	min.	max.	průměr	min.	max.	průměr
<b>NP</b>	2 740	2 770	2 757	87	1 220	407	< 20	255	158
<b>NP1EO</b>	547	893	720	< 30	237	62	< 30	152	51
<b>NP2EO</b>	2 161	2 819	2 490	113	421	208	< 40	206	103
<b>NP1EC</b>	1 724	2 680	2 200	76	523	272	< 30	75	54
<b>OP</b>	37	39	38	5	160	24	< 2	13	7
<b>BP-A</b>	670	978	824	14	51	28	< 3	52	21

Jak je z tabulky patrné, pohybovaly se nálezy NP, NP1EO a NP2EO, NP1EC ve sledovaných povrchových vodách v širokém koncentračním rozmezí, řádově v desítkách až stovkách ng.l<sup>-1</sup>, výskyt NP a NP2EO přitom převažoval nad ostatními sledovanými látkami. Nálezy OP v povrchových vodách se pohybovaly poblíž meze stanovitelnosti použité analytické metody (2 ng.l<sup>-1</sup>), nálezy BP-A pak převážně na koncentrační úrovni desítek ng.l<sup>-1</sup>. V porovnání s koncentracemi stanovenými v povrchových vodách v zahraničí jsou námi zjištěné nálezy převážně na nižší úrovni, v dobré shodě jsou pak v porovnání s výsledky průzkumu na Labi a některých dalších řekách na území SRN. Rovněž ve vodách na odtocích z ČOV byly námi zjištěné koncentrace alkylfenolových látok a BP-A v porovnání se zahraničními údaji převážně na nižší úrovni.

## Závěr

Na základě dosavadních výsledků sledování vybraných látok s estrogenním účinkem (alkylfenoly, jejich deriváty a bisfenol A) lze konstatovat, že zatížení vodních toků těmito látkami na území ČR je značně rovnoměrné, bez významnějších koncentračních výkyvů. K větším koncentračním výkyvům však dochází ve vodách na vstupu a výstupu komunálních čistíren odpadních vod. V povrchových vodách byly nejvyšší koncentrační ná-

lezy prokázány u NP a NP2EO, ve vyčištěných odpadních vodách pak u NP, NP2EO a NP1EC. U všech analyzovaných vzorků povrchové vody ležely koncentrační nálezy NP pod nejvyšší přípustnou hodnotou imisního zatížení povrchových vod 330 ng.l<sup>-1</sup> (NV č. 61/2003 Sb., v platném znění), popřípadě 300 ng.l<sup>-1</sup> podle směrnice 2008/105/ES. Naproti tomu sumární koncentrace jednoduchých ethoxylátů 4-nonylfenolu překračovaly ve většině případů imisní standard 120 ng.l<sup>-1</sup> (NP1EO + NP2EO) používaný v Holandsku pro povrchové vody (RIVM report, 2003). U NP1EC nebyl v žádném námi analyzovaném vzorku povrchové vody překročen holandský imisní standard pro povrchové vody 1000 ng.l<sup>-1</sup>, stanovený na základě výše uvedeného reportu.

V případě 4-terc-oktylfenolu se většina nálezů v povrchových vodách pohybovala pod nejvyšší přípustnou koncentrací 10 ng.l<sup>-1</sup> (NV č. 61/2003 Sb., v platném znění), všechny nálezy splňovaly normu enviromentální kvality 0,1 ng.l<sup>-1</sup> podle směrnice 2008/105/ES.

U bisfenolu A se koncentrační nálezy pohybovaly jak v povrchových vodách, tak ve vodách na výstupu z čistíren odpadních vod na nízké a velmi podobné úrovni. Tato skutečnost svědčí zřejmě i o dalších zdrojích kontaminace vodních toků, než pouze z výpustí komunálních čistíren odpadních vod.

---

## Kontakt:

RNDr. Petr Lochovský, Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v.v.i.,  
Podbabská 30, 160 00 Praha 6, tel.: 220 197 266, e-mail: petr\_lochovsky@vuv.cz,