

Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních
zdrojů
Katedra Agroenvironmentální chemie a výživy rostlin

Persistentní organické látky v půdě, možnosti jejich degradace
Bakalářská práce

Vedoucí práce: prof. ing. Pavel Tlustoš CSc.
Autor práce: Marie Motlová
2010

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma
Perzistentní organické látky v půdě, možnosti jejich odstraňování vypracovala samostatně a
použila jen pramenů, které cituji a uvádím v příložené bibliografii.

V Praze dne: 13.4.2010

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu práce panu prof. ing. Tlustošovi CSc. za cenné rady a připomínky a za vstřícný přístup po dobu vedení práce.

Shrnutí

Cílem této práce je zpracování dvou skupin perzistentních organických polutantů, polycyklických aromatických uhlovodíků, polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů, z hlediska jejich vzniku, fyzikálně-chemických vlastností, distribuce v prostředí, toxicity a možností jejich odstraňování z životního prostředí. Oblasti vzniku těchto polutantů jsou hlavně průmysl a doprava. Mechanismy vzniku těchto sloučenin jsou založeny na nedokonalém spalování organické hmoty za nedostatku kyslíku. U Polycyklických aromatických uhlovodíků je to hlavně spalování fosilních paliv. U Polychlorovaných dibenzo dioxinů a dibenzofuranů je důležitá přítomnost chloru a jejich vznik je spojován i s výrobou herbicidů a pesticidů. Z fyzikálně-chemických vlastností těchto polutantů je pro pochopení mechanismů toxicity a distribuce těchto sloučenin v životním prostředí, významná jejich nízká rozpustnost, sorpční schopnosti, biologická dostupnost, schopnosti akumulace a bioakumulace. Perzistentní organické polutanty se vyskytují ve všech složkách životního prostředí a jejich transport dále závisí na konkrétních podmínkách daného prostředí. V atmosféře je to teplota vzduchu, vlhkost vzduchu, koncentrace částic, na které se mohou polutanty sorbovat a množství srážek. Ve vodě se tyto látky vzhledem ke své nízké rozpustnosti sorbují na částice a sedimentují, nebo vstupují do vodních organismů. V půdě jsou tyto polutanty většinou vázány na půdní částice, v závislosti na typu půdy. Dále jsou v této práci rozebrány možnosti odstraňování těchto perzistentních organických sloučenin z kontaminovaných půd, se zaměřením na bioremediační metody. Biologická degradace těchto sloučenin je možná s využitím mikroorganismů, nebo s využitím rostlin. Rostliny lze využít také pro fytodekontaminaci, jejímž principem je akumulace těchto látek v rostlinných tkáních. Tato práce je souhrnem výzkumů a především případových studií v oblasti polycyklických aromatických uhlovodíků a dioxinů.

Klíčová slova: Polycyklické aromatické uhlovodíky, dioxiny, bioakumulace, toxicita, bioremediace, fyto-remediace

Persistent organic compounds in soil, possibilities of their degradation

Summary

The aim of this work is the processing of two groups of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans, in terms of their origin, physicochemical properties, distribution in the environment, toxicity and feasibility of their removal from the environment. Spheres of origins of these pollutants are mainly industrial and transportation. Mechanisms of origination of these compounds are based on the incomplete combustion of organic matter in the absence of oxygen. In case of the polycyclic aromatic hydrocarbons it is mainly burning fossil fuels. In case of the Polychlorinated dibenzo dioxins and dibenzofurans important it is the presence of chlorine and their formation is associated with the production of herbicides and pesticides. Out of the physico-chemical properties of these pollutants are to be understood mechanisms of toxicity and distribution of these compounds within environment important are their low solubility, sorption capacity, bioavailability, accumulation and bioaccumulation capacity. Persistent organic pollutants are to be found in all environmental compartments and their further transportation depends on the particular circumstances of the environment. Which in the case of atmosphere are air temperature, humidity, concentration of particles, which can adsorb pollutants and rainfall. In water, these substances due to their low solubility are sorbed in particles and settle, or enter into aquatic organisms. In soil, these pollutants are mostly bound to soil particles, depending on soil type. Furthermore, in this paper there are analyzed the possibilities of disposal of persistent organic compounds from contaminated soils, with a focus on bioremediation methods. Biodegradation of these compounds is possible using micro-organisms, or using plants. Plants can also be used for fytodekontaminacion, which principle consist in the accumulation of these substances in plant tissues. This paper is a summary of research and case studies, especially in the field of polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons, dioxins, bioaccumulation, toxicity, bioremediation, phytoremediation

Obsah

Shrnutí	
Summary	
1. Úvod	
1.1. Výběr tématu práce.....	1
1.2. Cíle této práce.....	1
1.3. Vymezení oblasti analýzy.....	1
1.4. Vzájemná podobnost a odlišnost jednotlivých skupin.....	2
2. Původ perzistentních organických polutantů v prostředí.....	3
2.1. Původ polycyklických aromatických uhlovodíků v prostředí.....	3-6
2.2. Původ dioxinů v prostředí.....	6-7
3. Fyzikálně – chemické vlastnosti.....	8
3.1. Fyzikálně-chemické vlastnosti polycyklických aromatických uhlovodíků.....	8-10
3.2. Fyzikálně-chemické vlastnosti dioxinů.....	11-13
4. Distribuce v prostředí.....	13
4.1. Distribuce polycyklických aromatických uhlovodíků V prostředí.....	13-14
4.2. Distribuce dioxinů v prostředí.....	14-15
5. Toxicita a vliv na živé organismy.....	15
5.1. Toxicita polycyklických aromatických uhlovodíků a jejich vliv na živé organismy.....	15-17
5.2. Toxicita dioxinů a jejich vliv na živé organismy.....	18-20
6. Možnosti odstraňování perzistentních organických látek.....	21-22
6.1. Možnosti odstraňování polycyklických aromatických uhlovodíků.....	22
6.1.1. Biodegradace mikroorganismy.....	23-26
6.1.2. Fytoremediace.....	26-28
6.2. Možnosti odstraňování dioxinů.....	29-30

7. Závěr.....	31
8. Seznam použité literatury.....	32-36

1. Úvod

1.1. Výběr tématu práce

Téma organických perzistentních látek vznikajících převážně při průmyslové výrobě jako vedlejší produkt civilizace považuji za velmi aktuální zejména z důvodů jejich rozšíření, schopnosti kumulace, zdravotního rizika, celkové zátěže životního prostředí a jejich obtížné degradability. Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou zajímavou skupinou perzistentních organických polutantů vzhledem k široké škále využití fosilních paliv, která tyto látky obsahují, nebo vznikají při jejich zpracování. Polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany jsou významné svojí toxicitou. Možnosti odstraňování těchto skupin polutantů jsou předmětem mnoha výzkumů. Vývoj metod dekontaminace půd je důležitý z hlediska ekologického i společenského.

1.2. Cíle této práce

Zpracování literárního přehledu v oblasti výzkumu perzistentních organických polutantů, se zaměřením na polycyklické aromatické uhlovodíky a dioxiny, od příčin a mechanismů jejich vzniku až po možnosti jejich odstraňování z kontaminovaných půd.

1.3. Vymezení oblasti analýzy

Perzistentní organické polutanty (POPs) zahrnují 5 skupin látek: pesticidy, průmyslové chemikálie, polychlorované dibenzo-p-dioxiny a polychlorované dibenzofurany, insekticidy, polyaromatické uhlovodíky a polychlorované bifenyly.

V této práci budou oblastí zájmu polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF). Všechny látky ze skupiny POPs mají toxické vlastnosti, schopnost bioakumulace, dochází u nich k dálkovému přenosu v ovzduší, v životním prostředí přetrvávají dlouhou dobu a je u nich pravděpodobný výrazný škodlivý vliv na lidské zdraví. Perzistencí budeme v této práci chápat schopnost látky přetrvávat v prostředí díky odolnosti vůči chemické, fotochemické, termické i biochemické degradaci (Holoubek a kol., 2001).

Zátěžovost bude posuzována z hlediska toxicity, mutagenity, karcinogenity, perzistence, akumulace a problematiky odstraňování těchto látek. Toxicitu budeme chápat jako stupeň, od kterého je daná látka schopna poškodit exponovaný organismus. Čím menší množství látky je schopno způsobit poškození, tím je látka toxičtější. Mutagenita je schopnost látky způsobit

změnu v dědičném materiálu organismu. Karcinogenita je pak schopnost látky vyvolat rakovinu. Akumulací rozumíme proces koncentrace a ukládání. Z hlediska možností odstraňování těchto látek z prostředí jsem si zvolila jako hlavní oblast zájmu metody bioremediace a fytoremediace.

1.4. Vzájemná podobnost a odlišnost jednotlivých skupin

V této kapitole se pokusím nastínit, jak spolu dané skupiny látek souvisí. Jako kriteria jsem si zvolila příčiny jejich vzniku, možnosti jejich odstraňování, toxicitu, vliv na zdraví člověka a transport v prostředí.

- PAU a PCDD/F, polychlorované dibenzodioxiny a polychlorované dibenzofurany se do prostředí uvolňují především z oblasti průmyslu a dopravy, při výrobě plastických hmot, nátěrových a izolačních hmot atd.
- PAU ani PCDD/F nejsou vyráběny cíleně (na rozdíl od ostatních POPs).
- U obou dvou skupin je jednou z možností transportu v prostředí shodná adsorpce na malé prachové částice a následný transport vzduchem zakončený mokrou či suchou depozicí.
- V půdě mají schopnost vázat se na půdní částice a akumulovat v sedimentech.
- Rozpustnost ve vodě je u obou skupin nízká nebo téměř žádná.
- Obě skupiny vykazují schopnost kumulovat se v živých organismech. Toxicitu nelze srovnávat z hlediska výsledných efektů, ale spíše z hlediska obecnějšího tj. celková zátěž a nebezpečnost. Oba tyto faktory závisí na úrovni kontaminace daného organismu.

Podle dosavadních výzkumů nemají z těchto dvou skupin na lidské zdraví příliš velký vliv dioxiny (Fillet et al., 1994). Ty jsou však jinak výrazně toxické pro celou řadu organismů. Z hlediska bioremediace bylo dosaženo relativně dobrých laboratorních výsledků u obou skupin. Na degradaci PAU a dioxinů lze využívat stejných druhů mikroorganismů (*Phanerochaete chrysosporium*, *pseudomonas sp.*).

2. Původ perzistentních organických polutantů v prostředí

2.1. Původ polycyklických aromatických uhlovodíků v prostředí

Mezi významné zdroje těchto polutantů, vzhledem k jejich výskytu v ropě a uhlí, patří nedokonalé spalovací procesy, především v průmyslu a v dopravě. Vznikají tedy zejména při spalování fosilních paliv za nedostatku kyslíku. V uhlí byly zjištěny řádově desítky až stovky mg sumy PAU na kilogram uhlí. Koksárenský dehet pak obsahuje jednotky až desítky g/kg dehtu. Obsah v surové naftě je přibližně 1mg/kg benzo(a)pyrenu a dalších PAU. Obsah PAU v naftovém asfaltu dosahuje až 2g/kg. Obsah PAU v olejích se pohybuje v desetínách až jednotkách procent s výjimkou kreosotu (zbytek po tepelném zpracování uhlí), který obsahuje desítky až stovky gramů v 1kg (Kužílek, 1994).

PAU mohou být tvořeny z vyšších alkanů přítomných v palivech a rostlinných materiálech při jejich pyrolýze, kdy se tvoří volné radikály a následně aromatické struktury. Při pyrosyntéze vznikají PAU z nasycených uhlovodíků s nízkou molekulární hmotností (metan, etan) při teplotách vyšších než 500°C za nedostatku kyslíku. Za těchto podmínek jsou zrušeny vazby uhlík-vodík a uhlík-uhlík. Volné radikály projdou dehydrogenací a následně tvoří aromatické struktury odolné tepelné degradaci. Nenasycené sloučeniny pak mají tendence k adičním reakcím podporujícím tvorbu PAU. Tendence k formování PAU struktur pyrosyntézou se pohybuje sestupně v pořadí: aromáty - cykloolefiny - olefiny - parafiny (Manahan, 2005). Polycyklické aromatické uhlovodíky přítomné v oleji získaném pyrolýzou břidlic z Jordánska v atmosféře dusíku s teplotou 520 °C zkoumal Nazzal (2007). Na základě analýzy za pomoci kapilární plynové chromatografie bylo v získaných olejích zjištěno významné množství PAU, zejména naftalenu, fenantrenu, fluorenu, chrysenu a pyrenu (Nazzal, 2007).

Významná je přítomnost PAU v černouhelném dehtu, který je důležitou průmyslovou surovinou. Vzniká pyrolytickým rozkladem černého uhlí při jeho vysokoteplotní karbonizaci. Destilačním zpracováním černouhelného dehtu jsou získávány meziprodukty, které se dále používají na výrobu organických barviv, léčiv, plastických hmot či pesticidů. Právě v černouhelném dehtu mají PAU a jejich deriváty zastoupení až z 94 %. Vznik PAU je přitom nepřímý úměrný teplotě spalování a přístupu vzduchu. Za nižších teplot a při nedostatku kyslíku vzniká více PAU, nežli při vysokých teplotách za přístupu vzduchu (Malachová, 1993). Při pyrolýze jsou organické molekuly rozštěpeny na volné radikály obsahující jeden, dva či více uhlíkových atomů. Prekursorem může být za vhodných pyrolytických podmínek

téměř jakákoli organická látka. PAU jsou do prostředí uvolňovány v kapalně či tuhé formě (Komínková, 2008).

Produkcí PAU při výrobě sazí, využívaných k výrobě celé řady produktů (tiskařské inkousty, barvy, laky, pojiva pro výrobu pneumatik), se zabýval Tsai et al. (2001). V této práci byla studována výroba sazí při teplotě spalování 1780 °C a 1950 °C. Nejdříve byly stanoveny koncentrace PAU ve vstupních surovinách ropy. Předmětem studia byly tyto polycyklické aromatické uhlovodíky: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, cyklopenta(c,d)pyren, benzo(a)antracen, chrysen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, bezno(e)pyren, bezno(a)pyren, perylen, indeno(1,2,3,-cd)pyren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(b)chrycen, benzo(ghi)perylene a koronen. Průměrná koncentrace PAU dosahovala 141 mg /l. Obsahy PAU pro uhlíkové saze vyrobené při 1780 °C byly velmi podobné, v rozmezí 99,0 až 119,0 µg /g, průměr 109 µg /g. Oproti tomu při výrobě sazí při 1950 °C se koncentrace značně lišily a pohybovaly se od 30,2 µg /g do 125 µg /g, průměr 66,9 µg /g. Výsledky naznačují závislost produkce PAU na reakční době, kdy u nejvyšší naměřené hodnoty byla reakční doba pro výrobu sazí o 40% kratší než u ostatních skupin. Dále výsledky ukazují, že průměrné koncentrace celkových PAU jsou jednoznačně vyšší za nižších teplot. To však platí jen pro PAU střední molekulové hmotnosti (3 - 4 aromatická jádra). U PAU s nízkou molekulovou hmotností (2-3 aromatická jádra) byla situace opačná. U PAU s vysokou molekulovou hmotností (5-7 aromatických jader) se pak naměřené hodnoty u rozdílných teplot téměř nelišily. PAU střední molekulové hmotnosti přitom tvořily 60% celkové sumy těchto látek. Denní množství emisí PAU sledované továrny bylo 2,18 kg/den což je v závěru ve srovnání se spalovnou komunálního odpadu (8.75 kg / den) relativně málo (Tsai et al., 2001)

Vznik PAU z pyrolýzy složek biomasy studovali McGrath et al. (2001). Jednalo se o celulózu, pektin a chlorogenovou kyselinu. Pyrolýza byla prováděna za atmosférického tlaku za inertních podmínek. Reaktor tvořila křemenná trubice se dvěma zónami. Substrát byl pyrolyzován v první zóně na 300 °C a 600 °C a následně při teplotách mezi 700 a 850 °C ve druhé zóně. Doba zdržení ve druhé zóně se pohybovala mezi 90 a 1400 ms. Následně byl vyhodnocován účinek teploty a účinek doby zdržení na produkci PAU. Ve složení převažovaly 2-3 jádrové aromatické látky – acenaftylen, fenantren, antracen, fluoranten a pyren. Bezno(a)pyren byl pozorován pouze za působení vysokých teplot po dlouhou dobu. Výnosy PAU se většinou zvyšovaly se vzrůstající teplotou a dobou zdržení. Nejhojnější

látkou vzniklou z pektinu a celulózy byl fenantren, zatímco u chlorogenové kyseliny byl nejčastější antracen. Z hlediska výnosů PAU jich vzniklo nejvíce z chlorogenové kyseliny, pak z celulózy a nejméně z pektinu (McGrath et al., 2001).

V registru agentury Spojených Států pro toxické látky a nemoci (ATSDR¹) bylo v roce 1995 stanoveno 17 prioritních PAU na základě jejich toxikologických profilů. Existují u nich podezření, že jsou pro zdraví škodlivější než ostatní PAU a je u nich i vyšší šance expozice vzhledem k jejich koncentracím. Mezi tyto látky patří: acenaftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, benzo(a)anthracen, chrysen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(a)pyren, benzo(e)pyren, dibenz(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene a indeno(1,2,3-c,d)pyren.

Během posledních desetiletí se emise PAU v Evropě snížily o 50 %. Například v roce 1990 byl součet emisí v Evropě 2.4 kilotun/rok a v roce 2003 1.3 kilotun/rok. V průběhu posledních několika let se také měnily podíly jednotlivých odvětví lidské činnosti na emisích PAU (Ravindra et al., 2007).

Vznik PAU v dopravě se liší podle typu motoru a druhu paliva. Druhy dopravy (silniční osobní, nákladní, městská hromadná, železniční, vodní, letecká) jsou rozděleny celkem do 23 kategorií podle výbavy katalyzátory a používaného paliva. Pro zpracovávání emisní inventury se používají spotřeby jednotlivých pohonných hmot a emisní faktory² (Adamec, 2007).

Tab. 1. Emisní faktory PAU u vybraných druhů vozidel (Adamec, 2007).

Druh vozidla	PAU celkem ($\mu\text{g.km}^{-1}$)
Motocykly	131.64
Standardní benzínová vozidla	260.29
Benzínová vozidla splňující EURO standardy	143.84
Osobní dieselová vozidla	1277.44
Osobní vozidla na LPG	49.46
Benzínová lehká nákladní vozidla	378.11
Naftová lehká nákladní vozidla	1601.16
Naftová těžká nákladní vozidla	241.86

¹ The United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry

² hmotnostní množství na jednotku energie (g.MJ^{-1}), délka přepravy (g.km^{-1}), výkon motoru (g.kWh^{-1}), nebo hmotnost spotřebovaného paliva (g.kg^{-1}).

Ze spalovacích zdrojů pocházejí zejména nealkylované PAU. Alkylované homology pocházejí z látek ropného původu. Stupeň jejich alkylace je závislý na teplotě jejich vzniku a u spalovacích procesů tento stupeň klesá s rostoucí teplotou. Spalovací motory produkují vysoký poměr fluoanthenu k benzo(a)pyrenu. Při spalování tuhé organické hmoty je tomu naopak. Ve výfukových plynech benzínových motorů mají největší zastoupení fluoranten, chrysen, pyren a koronen. Bylo zjištěno, že celková produkce PAU u benzínových motorů je omezena katalyzátorem z 80 - 90%. U dieselových i benzínových motorů je dalším zdrojem PAU jejich přítomnost přímo v palivu. Podle direktivy Evropské Unie 98/70/EC může být obsah PAU v palivu maximálně 11%. PAU jsou v dopravě produkovány i jinými způsoby než je spalování. Například zdrojem benzo(k)fluorantenu jsou použité motorové oleje. Dodatečnými zdroji pak mohou být v otěrech pneumatik, otěrem asfaltového povrchu vozovky a popřípadě brzdového obložení (Adamec, 2007).

Mezi další původce PAU patří některé nátěrové, popřípadě izolační hmoty. Polycyklické aromatické uhlovodíky však vznikají také přírodními způsoby, například při lesních požárech, při určitých geochemických procesech a jsou i produktem metabolismu některých bakterií (Kužílek, 1994).

2.2. Původ dioxinů v prostředí

Dioxiny jsou do prostředí emitovány z různých tepelných procesů ve stopových množstvích. Před instalací technologií snižování jejich emisí byly velkým zdrojem spalovny tuhého komunálního odpadu. Byly však pozorovány i při spalování dřeva nebo průmyslového odpadu a v uhelných pecích (Everaert, 2002).

Ke vzniku dioxinů může dojít několika způsoby:

- Polykondenzací prekurzorů (polychlorobenzeny, polychlorofenoly, polychlorované bifenyly) při teplotách mezi 300 a 600 °C. Produkované dioxiny se pohybují v řádech pg/(g min) (Everaert, 2002).

- De novo syntézou, která vyžaduje přítomnost uhlíku v pevné fázi. Nezbytná je i přítomnost O₂ a podmínkou je teplota v rozmezí 200-400°C. Rychlost formace dioxinů je 0.017 - 0.128 μg / (g min) což je podstatně více než u předchozí reakce. (Everaert, 2002).

- Ullmannova reakce (1904) je procesem syntézy diarylových sloučenin, které vzniknou

spojením halogenových aromatických derivátů indukovaným mědí v alkalickém prostředí. Následuje Ullmannova kondenzace, která probíhá za vysokých teplot na pevném, polárním nebo kapalném mediu a je opět katalyzována kovem, zejména mědí. Za těchto podmínek mohou dioxiny vznikat přímo z pentachlorofenolu. (Fillet et al. 1994)

- Smilesovo přeskupení je nukleofilní substituce vedoucí k migraci aromatického systému z jednoho heteroatomu do druhého (Fillet et al. 1994.)

Výsledky výzkumů naznačují, že dominantním mechanismem při tvorbě dioxinů je de novo syntéza. Tvorba dioxinů při spalovacích procesech je značně závislá na teplotě. Při 230°C dosahují koncentrace dioxinů konstantních hodnot. Při teplotách pod 200°C se efekt de novo syntézy snižuje (Everaert, 2002).

Dioxiny se do životního prostředí dostávají převážně či výhradně antropogenní činností. Jsou produkovány ve stopovém množství jako součást průmyslově vyrobených látek – například při výrobě herbicidů a pesticidů. Mezi nejznámější plošná rozšíření patří havárie v továrně v Sevesu (1976). Jednalo se o výrobu 2,4,5 – T herbicidu, při jehož výrobě je produkován vysoce toxický 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, který je zároveň součástí tohoto herbicidu. Následkem havárie došlo ke kontaminaci 2000 hektarů půdy TCDD v koncentracích od 0,750 do 5000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$. Havárie způsobila úhyn zvířete v oblasti a zdravotní problémy u lidské populace. Dalším příkladem je použití defoliantů³ 2,4,5-T a 2,4 –D ve Vietnamu což rovněž způsobilo zdravotní problémy jak u vojáků, tak u civilního obyvatelstva (Komínková, 2008).

Rovněž byla prokázána tvorba dioxinů v souvislosti s průmyslovým zpracováním kovů, kde kovy katalyzují jejich tvorbu. Plyn a popel proudící z topenišť obsahují nespálený uhlík, těžké kovy a organické toxiny. K tvorbě dioxinů tedy dochází během spalovacích procesů, nebo při komínovém odvodu spalin dvěma způsoby – v plynné fázi mohou být tvořeny reakcí mezi aromáty obsahujícími chlor (chlorofenol, chlorbenzen) a v poléťavém popelu nebo heterogenními reakcemi chlorovaných organických prekurzorů a katalyzátorů. Jedná se například o slévárny oceli, tavbu mědi, rafinaci niklu či produkci hořčíku. Mezi další potenciální katalyzátory tvorby dioxinů patří železo, zinek, draslík a sodík. Rovněž měděné elektrické vedení, izolované PVC, je vhodným příjemcem dioxinových sloučenin, které se uvolňují při hoření. Obecně platí, že pro tvorbu dioxinů musí být splněny následující

³ druh herbicidu, který u rostliny způsobuje odpadávání listů. <http://cs.wikipedia.org/>

podmínky: musí být přítomen výchozí organický materiál, dále zdroj chloru, a při procesech s relativně nízkou teplotou i kovový katalyzátor (Kobylecki, 2001).

3. Fyzikálně-chemické vlastnosti

3.1. Fyzikálně-chemické vlastnosti polycyklických aromatických uhlovodíků

PAU se skládají ze dvou a více aromatických jader sdílejících dva a více uhlíkových atomů. Jednotlivé druhy mají svá typická prostorová uspořádání benzenových jader. Ty se následně liší jak reaktivitou samotných uhlíkových poloh, tak přítomností reaktivních funkčních skupin (Malachová, 1993). V této skupině se nachází okolo 130 sloučenin. Ve většině se v prostředí vyskytují v podobě směsí několika chemických látek. Dělí se podle počtu aromatických jader na nízkomolekulární (maximálně tři aromatická jádra) a vysokomolekulární (více než tři benzenová jádra) (Komínková, 2008).

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou za standardních podmínek tuhé a většinou bezbarvé, bílé nebo žluté látky. Mají relativně vysoké body tání a varu v závislosti na počtu benzenových jader a na struktuře molekuly (viz tab. 2). Ve vodě jsou rozpustné velmi málo nebo téměř vůbec, v závislosti na obsahu solí a organických látek v roztoku. Rozpustnost některých PAU se může zvýšit v odpadních vodách, které obsahují vyšší množství tenzidů. V mořské vodě je jejich rozpustnost díky přítomnosti anorganických solí nižší. Pro rozpustnost PAU ve vodě je významná také teplota vody. Se vzrůstem teploty stoupá i rozpustnost. Významná je jejich rozpustnost v organických rozpouštědlech. Mezi další vlastnosti PAU patří jejich schopnost adsorpce na pevné částice nebo sorbenty. PAU se tak šíří životním prostředím na polétavých pevných částicích (Kužílek, 1994).

Adsorpce PAU na částice závisí na molekulové hmotnosti těchto látek, dále pak na teplotě, vlhkosti a výskytu srážek. Sloučeniny s pěti aromatickými jádry mají relativně vysokou teplotu kondenzace a podléhají rychlé depozici blízko ke zdroji. PAU s nižší molekulární hmotností (2-3 kruhy) jsou hojně v plynné fázi. Čtyrjaderné PAU lze nalézt v obou fázích v závislosti na faktorech životního prostředí jako je teplota nebo vlhkost. Jejich koncentrace v plynné fázi narůstá se snižující se teplotou a klesá s rostoucí vlhkostí. Adsorpce PAU závisí také na množství částic v ovzduší, na jejich velikosti a povaze. PAU přidružené na polétavých částicích se z atmosféry dostávají přes gravitační usazování těchto částic a vyplachováním či srážením vodní párou. Adsorpce na částice jako jsou zase nebo popílek poskytuje těmto

látkám částečnou ochranu před fotooxidací (Maliszewska-Kordybach, 1999). PAU pravděpodobně preferují adsorpci na částice s relativně vysokým obsahem uhlíku a vykazují vysokou afinitu na grafitové saze. Většina adsorbovaných PAU je tedy spojena s uhlíkovými částicemi (Nielsen, 1983).

V půdě a v sedimentech PAU reagují rozdílně se dvěma formami uhlíku rozpouštěním v pružné formě uhlíku a přidružením-se k povrchu skelného uhlíku. První reakce adsorpce je rychlejší. Dále jsou tyto látky asociativní s intersticiálními fázemi vody díky obsahu huminových látek v ní rozpuštěných (Wolkering et al., 2003) Čím více je sloučenina hydrofobní, tím pravděpodobněji bude asociovat s nepolární složkou. Obsah lipidů a organického uhlíku má tedy důležitou roli v chování PAU v sedimentech, ve vodě i ve tkáních. Rozdělovací koeficient vody a etanolu (K_{ow}) je dobrým ukazatelem k předurčení chování a dostupnosti jednotlivých PAU v životním prostředí. (Meador, 2003). V tabulce 2. je vidět závislost molekulové hmotnosti PAU na počtu benzenových jader. Se vzrůstajícím počtem jader se snižuje i jejich mobilita a rozpustnost (Komínková, 2008). Adsorpce na pevných nebo aerosolových částicích je nepřímo úměrná parciálnímu tlaku par. Ten se snižuje s rostoucí molekulovou hmotností. Používán je také koeficient sorpce na organické hmotě (K_{oc}), nebo rozdělovací koeficient (K_{ow}) mezi vodou a oktánem (Kužílek, 1994).

Tab. 2. Vlastnosti vybraných PAU (Kužílek 1994, Komínková 2008).

Sloučenina	Počet kruhů	Molekulová hmotnost	Bod tání (°C)	Bod varu (°C)	Parciální tlak páry (mm Hg)	Rozpustnost ⁴ µg/l (25-27°C v destilované vodě)	Koeficient sorpce na org. hmotě (25°C)	barva
Antracen C ₁₄ H ₁₀	3	178,24	216,6	351	1,95.10 ⁻⁴	75, 30, 44	2,96-5,76	bezbarvý
Fenantren C ₁₄ H ₁₀	3	178,24	101,0	340	6,80.10 ⁻⁴	1600, 1070	3,90-4,60	bezbarvý
Fluoranten C ₁₆ H ₁₀	3	202,26	110,0	217		245, 265, 236	4,00-6,38	bílý
Pyren C ₁₆ H ₁₀	4	202,26	149,0	392	6,85.10 ⁻⁷	165, 132, 171		žlutý
Benzo(a)pyren C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	179,0	179	5,49.10 ⁻⁹	0,5, 4, 3,8	4,00-8,30	žlutý

Nezanedbatelnou fyzikální vlastností PAU je rozmanitost jejich spekter jak v ultrafialové, tak ve viditelné oblasti. V analýze PAU je možno efektivně využít toho, že jejich jednotlivé sloučeniny mají svá charakteristická UV/VIS spektra. PAU mají rovněž schopnost

⁴ Údaje se liší u různých autorů

fluorescence díky množství π -elektronů. U některých byla objevena i fosforescence. Mezi významné chemické vlastnosti PAU patří schopnost tvořit deriváty v závislosti na přítomnosti určitých látek při spalování. Za přítomnosti oxidů dusíku při spalování tak vzniknou nitroderiváty, v přítomnosti oxidu siřičitého sulfoderiváty, při chloraci vody pak chloroderiváty. Existují předpoklady, že některé deriváty mají silnější karcinogenní účinky než samostatné PAU (Kužílek, 1994). Vzhledem k vysoké lipofilitě těchto sloučenin je významná jejich akumulace v živých organismech, hlavně ve tkáních obsahujících tuk. To jsou například játra, ledviny, slezina a vaječníky (Komínková, 2008).

PAU se akumulují ve všech druzích mořských organismů. Různé druhy vykazují různé stupně příjmu těchto látek. Proces příjmu těchto látek je pasivní a je řízen difuzí. Dochází k němu přes žábry, nebo vstřebáváním povrchem těla. Pro lépe rozpustné PAU ($\log K_{ow} \leq 5,5$) je hlavní cestou vstupu do vodního organismu filtrování vody dýcháním. Více hydrofobní sloučeniny ($\log K_{ow} > 5,5$) jsou přijímány skrze potraviny nebo sedimenty (Meador, 2003). Biokoncentrační faktor vyjadřuje schopnost koncentrace látek v živých organismech. Bioakumulační faktor pak vyjadřuje poměr koncentrace v živém organismu k okolnímu prostředí (Dimitrov, 2002).

Tab. 3. Hodnoty rozdělovacích koeficientů (K_{ow}) a bioakumulační faktory vybraných PAU u druhu *Daphnia pulex* při vystavení koncentracím 0,3-1000 $\mu\text{g/l}$ (Komínková, 2008).

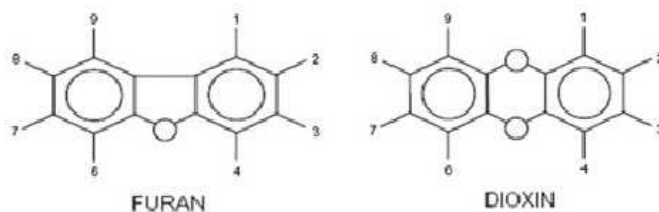
Sloučenina	Molekulová hmotnost	Počet benzenových jader	Rozdělovací koeficient (K_{ow})	Bioakumulační faktor
Naftalen	128	2	2 000	131
Fenantren	178	3	28 200	325
Antracen	178	3	28 200	917
9-metylantracen	192	3	132 000	4 583
Pyren	202	4	79 400	2 702
Benzo(a)antracen	228	4	398 000	10 109
Perylen	252	5	1 150 000	7 191

3.2. Fyzikálně-chemické vlastnosti dioxinů

Dioxiny jsou skupinou látek odvozených od dibenzo-p-dioxinu. Mají vysokou teplotní odolnost. Rozklad začíná až při teplotách $>700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vyznačují se také nízkou rozpustností v polárních i nepolárních rozpouštědlech a jsou extrémně lipofilní. (Komínková, 2008). Rozdělovací koeficient oktanol/voda ($\log K_{ow}$) je u těchto sloučenin velmi vysoký (>6). Jsou to tricyklické aromatické sloučeniny s obsahem až osmi atomů kyslíku. V širším pojetí této skupiny se mezi dioxiny počítají i polychlorované dibenzofurany. Je známo 75 možných kongenerů polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů (PCDD) a 135 kongenerů polychlorovaných dibenzo-p-furanů (PCDF). Vznikají při vysokých teplotách (několik set $^{\circ}\text{C}$) a jsou vysoce teplotně stabilní. Tyto látky mají velmi nízký tlak páry, který brání jejich disperzi v atmosféře. Vyjímkou je jen adsorpce na prašných částicích, díky které jsou velmi perzistentní v zemi. Molekuly dioxinů jsou navíc velmi odolné i vůči působení biotických a abiotických faktorů. Mezi předchůdce dioxinů patří například 2,4,5-trichlorophenol jako základní látka pro herbicid 2,4,5-T a pentachlorophenol používaný na ochranu dřeva jako insekticid a fungicid (Fillet et al., 1994).

Obr. 1. Struktura dibenzodioxinů a dibenzofuranů

(http://www.ene.gov.on.ca/cons/pdf_images/681e01_1.gif).



Tab. 4. Vlastnosti vybraných polychlorovaných dibenzo-p-furanů (Wang et al., 2002).

PCDF ^a	$-\log P^b$ (Pa)	$-\log S^c$ (mol/l)	$\log K_{ow}^d$	$\log K_{pw}^e$	$\log K_{pw}^f$ (l/kg)
28	1.84	5.64	5.44	5.1	5.04
2378	3.79	6.87	6.1	7.86	n ^g
23478	4.71	7.47	6.5	8.05	5.14
123478	5.25	8.67	7	8.83	n
1234678	5.85	9.4	7.4	9.97	4.46
12346789	6.15	9.28	8	10.49	3.9

a. Pozice chlorovaných atomů; b. Tlak páry; c. Rozpustnost ve vodě; d. Rozdělovací koeficient oktanol/voda; e. Rozdělovací koeficient sediment-voda; f. Rozdělovací koeficient lipid-voda (biokoncentrační faktor); g. Nežjištěno

Vzhledem k jejich vysoké lipofilitě se tyto sloučeniny akumulují v lipidech organismů. Jako bioindikátor znečištění se často využívají ryby a ptáci, kteří se rybami živí. Vysoké hodnoty jsou zpravidla nalézány v rybí svalovině a v játrech, ale i v kachních vejcích. V porovnání s obsahem dioxinů ve vepřovém sádlu jsou tyto koncentrace v rybách a ptactvu živícím se rybami podstatně vyšší. To může být způsobeno tím, že koncentrace ve dioxinů vepřovém sádle skrze potravní řetězec nesouvisí s kontaminací sedimentů. Zatímco studie pro biologickou dostupnost PCDD/F pro kapry naznačují souvislosti koncentrací v rybách a sedimentech. Rovněž u rostlin (pelyněk, orobínce) ukázaly silnou akumulaci kořeny z kontaminovaných sedimentů, zatímco u vodního kaštanu (*Trapa natans*), který plave na hladině, je akumulace velmi nízká. Jako dobré bioindikátory úrovně kontaminace sedimentu mohou posloužit i bentoničtí bezobratlí živočichové jako jsou sladkovodní mlži (*Acuticosta chinensis*), nebo krevety (*Macrobrachium sp.*) (Wu et al., 2001).

Tab. 5. Naměřené hodnoty PCDD/F v oblasti jezer Ya-Er, Čína, hloubka vody 2-3 m, pH vody 7,5 – 7,9. Vzorky odebrány v září roku 1997 (Wu et al., 2001).

Vzorek	Suma TCDD ¹	2,3,7,8 TCDD ²	Suma TCDF ³	Suma PCDD/F ⁴
Sediment (ng/kg)	600	0,96	5506	13845
Voda (pg/l)	1,00	0,05	6,97	22,5
Kořen pelyňku (ng/kg)	5,32	0,10	466	1811
List pelyňku (ng/kg)	10,2	3,52	29,1	90,7
Stonek pelyňku (ng/kg)	3,14	1,32	2,61	108
Kořen orobince (ng/kg)	151	n	678	3307
Kreveta ⁵ (ng/kg)	4,10	0,26	67,0	127
Hlemýžď ⁶ (ng/kg)	3,60	0,19	138	329
Sval kapra (ng/kg lipidu) ⁷	30,3	10,5	188	2600
Játra kapra ⁷ (ng/kg lipidu)	65,0	29,6	461	2084
Sval tolstolobika ⁸ (ng/kg lipidu)	13,9	5,37	311	1135
Kachní vejce ⁹ (ng/kg lipidu)	4,39	1,86	693	1847
Ptačí vejce - ptáci živící se rybami (ng/kg lipidu)	26,0	12,3	26,1	1258
Vepřové maso (ng/kg lipidu)	0,40	0,17	0,92	12,7

1. Suma tetrachlorodibenzodioxinů, 2. 2,3,7,8- tetrachlorodibenzodioxin (toxikologicky významný, viz. kap. toxicita dioxinů), 3. Suma tetrachlorodibenzofuranů, 4. Suma dioxinů a furanů celkem, 5. *Macrobrachium sp.*, 6. *Bellamya aeruginosa*, 7. *Cyprinus carpio linnaeus*, 8. *Aristichthys nobilis*, 9. *Anas platyrhynchos*, n = nezjištěno.

Osud a mobilita perzistentních organických polutantů v půdě je dán hlavně jejich rozdělením mezi rozpuštěnou a nerozpuštěnou organickou hmotu. Čím je látka hydrofobnější, tím více se bude vázat na pevné částice. Dioxiny jsou tedy v půdě vázány převážně na nerozpuštěném organickém materiálu (Frankki et al., 2007).

4. Distribuce v prostředí

4.1. Distribuce polycyklických aromatických uhlovodíků v prostředí

Pohyb PAU závisí na složce prostředí. V atmosféře se velice rychle sorbují na prachové částice a následně se distribuují dál při suché nebo mokré depozici. Při mokré depozici se dostávají do půdy a vody odkud se opět snadno vypařují do atmosféry. Vlivem slunečního záření se však jejich koncentrace během několika dnů až týdnů snižuje. Díky jejich sorpci na pevné částice se však mohou ukládat v podobě sedimentů (Komínková, 2008).

Distribuce PAU v atmosféře v plynné nebo částicové fázi závisí na jejich molekulové hmotnosti, na teplotě a vlhkosti vzduchu a na množství srážek. Vliv má i tlak par těchto sloučenin, jejich koncentrace a složení jemných částic v atmosféře. PAU s nižší molekulovou hmotností se vyskytují více v plynné fázi a mohou se šířit celosvětově, přičemž vykazují preferenční akumulaci v polárních oblastech. PAU přítomné v atmosféře v plynné fázi se v závislosti na jejich rozpustnosti ve vodě a tlaku par rozpustí do mraků a dešťových kapek. PAU vázané na částice jsou z atmosféry odstraněny srážkami. K suché depozici dochází, pokud jsou PAU adsorbovány na větší částice suspendované ve vzduchu. Suchá depozice převládá v případě více hydrofobních PAU. V atmosférických srážkách bylo zjištěno, že 70% benzo(a)pyrenu je adsorbováno na aerosolové částice o velikosti $< 0,3 \mu\text{m}$. Naftalen, který je ve vodě rozpustnější, byl ve srážkách přítomen převážně v rozpuštěné formě. Byly pozorovány i rozdílné koncentrace PAU v atmosféře při různých ročních obdobích. Relativně vyšší koncentrace se vyskytují v zimním období, což může být způsobeno inverzí, menším promícháním vzdušných vrstev, sníženou intenzitou chemických reakcí a zvýšenou sorpcí na částice v důsledku nižší teploty. V zimním období se také zvyšují emise z vytápění (Ravindra et al. 2008).

Tab. 6. Fáze distribuce prioritních PAU podle ATSDR⁵ (Agentura Spojených Států pro registraci toxických látek a nemocí) (Ravindra et al. 2008).

PAU	Částicová/plynná fáze distribuce
Acenaften	Plynná fáze
Acenaftylen	Plynná fáze
Antracen	Částicová plynná fáze
Fenantren	Částicová plynná fáze
Pyren	Částicová plynná fáze
Benz(a)antracen	Částicová fáze
Chrysen	Částicová fáze
Benzo(b)fluoranten	Částicová fáze
Benzo(k)fluoranten	Částicová fáze
Benzo(a)pyren	Částicová fáze
Benzo(e)pyren	Částicová fáze
Fluoranten	Částicová plynná fáze
Fluoren	Plynná fáze
Dibenz(a,h)antracen	Částicová fáze
Benzo(ghi)perylen	Částicová fáze
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	Částicová fáze

Mezi největší příčiny kontaminace vody polycyklickými aromatickými uhlovodíky patří úniky ropných látek. Jejich koncentrace se postupně zvyšuje zejména v sedimentech a ve vodních obratlovcích. Většina PAU však zůstane blízko zdroje a se vzdáleností od zdroje koncentrace logaritmicky klesá. K rozkladu pak dochází působením mikroorganismů žijících v půdě a vodě v horizontu týdnů až měsíců. V půdě se PAU vyskytují převážně navázané na částice půdy. Některé z těchto látek jsou pak schopny dostat se pohybem v půdě až k podzemní vodě (Komínková, 2008).

4.2. Distribuce dioxinů v prostředí

V životním prostředí se vyskytuje velké množství potenciálních prekurzorů dioxinů v rozptýlené formě. Jedná se zejména o chlorované fenoly a jejich deriváty. Jejich rozšíření zasahuje všechny sféry prostředí. To je dáno hlavně jejich širokým využitím v oblastech

⁵ The United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry

průmyslu a zemědělství (Vlková a kol. 2005). Samotné PCDD/F se podobně jako PAU sorbují ve většině na velmi malé prachové částice s aerodynamickým průměrem $<0,32 \mu\text{m}$ (Knaupp a kol. 2000). Díky tomu jsou tyto látky velice účinně transportovány do vodních a suchozemských ekosystémů. Migrace PCDD/F prostřednictvím půdy je pomalá v důsledku pevné adsorpce na půdní částice. K migraci může dojít zvětráváním půd a sedimentů. Značná perzistence těchto látek podporuje jejich koloběh v životním prostředí. Půda a sedimenty pak slouží jako druhotné zdroje těchto sloučenin. Úroveň kontaminace závisí na lokalitě, tedy na výskytu bodových zdrojů znečištění. Rozpustnost PCDD/F ve vodě je velmi nízká a proto mají tyto látky ve vodě tendenci se adsorbovat nebo být adsorbovány na podobně hydrofobní materiály. Většinou se usazují v sedimentech a ve vodních organismech, přičemž korelace úrovně kontaminace a vzdálenosti od zdroje se ve vodním prostředí u jednotlivých PCDD/F liší (Zook a kol. 1994).

5. Toxicita a vliv na živé organismy

5.1. Toxicita PAU a jejich vliv na živé organismy

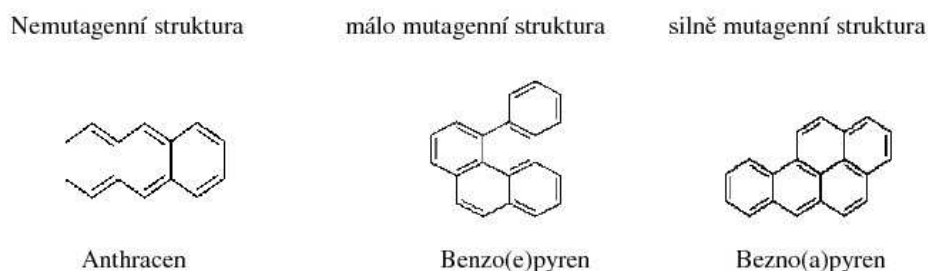
Větší či menší mutagenní a karcinogenní účinky byly prokázány u více než padesáti PAU. Vzhledem k jejich sorpci na částice prachu o velikosti 0,5 až $5 \mu\text{m}$ se do lidského organismu nejpravděpodobněji dostanou skrz plíce. Mohou se však dostat do těla i přes kůži, například při kontaktu s dehtovými materiály. Další možností je pak cesta přes zažívací trakt (Malachová, 1993)

PAU způsobují v organismech zvýšení počtu poruch chromozomů, reprodukční problémy a poruchy vývoje zárodků, stimulaci nebo inhibici růstu a buněčného dělení (bakterie). Mohou také ovlivnit imunitní systém. Obecně vykazují větší karcinogenní potenciál látky s vyšší molekulovou hmotností, tedy hlavně čtyř, pěti a šesti cyklické PAU. Dále bylo zjištěno, že zakřivené struktury molekul jsou mnohem karcinogennější než lineární a vysoce kondenzované PAU. Tyto látky však nejsou karcinogenní samy o sobě a stupeň jejich karcinogenity závisí na metabolitu produkovaném cytochromem P-450 (Komínková, 2008).

Na testech s využitím bakterií a savčích buněk se ukázalo, že většina PAU patří k nepřímým mutagenům a výsledné mutageny z nich vznikají až při metabolické aktivitě v savčích buňkách. Tato vlastnost byla prokázána také u některých jejich derivátů. Výzkumy dále

ukázaly, že rozdíly v mutagenitě a karcinogenně jednotlivých PAU jsou v přímé souvislosti se strukturou jejich molekuly. Pro mutagenní PAU je typická struktura molekul, kdy benzenová jádra tvoří tzv. „záliv“. Naproti této „zálivové“ části se nachází oblast s vysokou hustotou π elektronů označovaná jako K-oblast. Ta je velmi reaktivní s DNA (Malachová, 1993).

Obr. 2. Příklady mutagenních a nemutagenních struktur PAU (Malachová, 1993)



U vodních obratlovců koncentrace PAU vzrůstá v tukových tkáních, což způsobuje vysoká rozpustnost PAU v lipidech. Ve vodních organismech se tyto látky akumulují z vody, sedimentů i potravy. PAU jsou pro vodní organismy toxické v rozmezí koncentrací 0,2-10 ppm. V nedávné době bylo prokázáno, že akutní toxicitu vykazují i vysokomolekulární PAU a to i přes jejich velice nízkou rozpustnost. Je to způsobeno fytotoxicitou indukovanou přítomností UV záření nebo jiného druhu sluneční radiace. Organismy, které přežily test toxicity s PAU látkami, uhynuly poté, co byly vystaveny slunečnímu záření. Tak bylo prokázáno, že toxicita PAU i za hranicí rozpustnosti ve vodě může být v přítomnosti UV záření až stonásobně vyšší než v jeho nepřítomnosti.

Proto je přítomnost vysokomolekulárních PAU ve vodě problémem i přes nízké hodnoty rozpustnosti či úplnou nerozpustnost (Komínková, 2008).

Tab. 7. Toxicita PAU pro různé druhy vodních organismů (Brumellen et al. 1998).

Pokračování na str. 17.

PAU	Taxonomická skupina	Druh	Parametr ^a	Hodnota $\mu\text{g/l}$
Naftalen	Zelené řasy (<i>chlorophyta</i>)	<i>Chlorella vulgaris</i>	EC50	33000
	Měkkýši	<i>Physa gyrina</i>	LC50	5000
	Hmyz	<i>Chironomus attenuatus</i>	LC50	13000
	Korýši	<i>Daphnia magna</i>	LC50	8799
	Ryby	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC líhnutí	450
	Obojživelníci	<i>Xenopus laevis</i>	LC50	2100
Anthracen	Zelené řasy (<i>chlorophyta</i>)	<i>Selenastrum capricornotum</i>	NOEC růst	3,6
	Krytosemenné rostliny	<i>Lemna gibba</i>	NOEC	300

PAU	Taxonomická skupina	Druh	Parametr ^a	Hodnota µg/l
Antracen	Hmyz	<i>Aedis aegypti</i>	LC50	64
	Korýši	<i>Daphnia magna</i>	NOEC růst	2,4
	Ryby	<i>Lepomis macrochirus</i>	LC50	3,9
Fenantren	Zelené řasy (<i>chlorophyta</i>)	<i>Anabaena flos-aquae</i>	NOEC	600
	Krytosemenné rostliny	<i>Lemna gibba</i>	NOEC růst	600
	Korýši	<i>Daphnia magna</i>	NOEC reprodukce	57
	Ryby	<i>Brachydanio rerio</i>	NOEC růst	42
Fluoranten	Sinice	<i>Anabaena flos-aquae</i>	NOEC	50
	Zelené řasy (<i>chlorophyta</i>)	<i>Selenastrum capricornotum</i>	EC50	54000
	Krytosemenné rostliny	<i>Lemna gibba</i>	NOEC růst	200
	Hmyz	<i>Aedis aegypti</i>	LC50	12
	Korýši	<i>Daphnia magna</i>	EC50	100
	Ryby	<i>Brachydanio rerio</i>	NOEC mortalita	69
Benzo(a)antracen	Korýši	<i>Daphnia pulex</i>	LC50	10
Chrysen	Korýši	<i>Daphnia magna</i>	NOEC mortalita	>1,4
Benzo(k)fluoranten	Ryby	<i>Brachydanio rerio</i>	NOEC mortalita	0,48
Benzo(a)pyren	Ryby	<i>Brachydanio rerio</i>	NOEC	6,3
	Zelené řasy (<i>chlorophyta</i>)	<i>Selenastrum capricornotum</i>	NOEC růst	10
	Korýši	<i>Daphnia pulex</i>	LC50	5,0
Benzo(ghi)perylen	Ryby	<i>Pinephales promelas</i>	LC20	0,15
Mořské organismy				
Naftalen	Bakterie	<i>Photobacterium phosphoreum</i>	EC50	2792
	Ruduchy	<i>Champia parvula</i>	NOEC	<350
	Měkkýši	<i>Callinectes sapidus</i>	LC50	2337a
	Korýši	<i>Cancer magister</i>	NOEC larvální vývoj	21

a.Parametry - LC50 je parametr vyjadřující letální koncentraci pro 50% organismů (50% organismů zemřelo v důsledku dané koncentrace toxické látky). Parametr EC50 vyjadřuje 50% účinnou koncentraci (u 50% organismů dochází k redukcí růstu v důsledku dané koncentrace toxické látky). NOEC je parametr nezpůsobujícího efektu (nejvyšší koncentrace/dávka v sérii zkušebních koncentrací toxické látky nezpůsobující žádný významný nepříznivý účinek ve srovnání s kontrolou – skupinou, která nebyla vystavena toxické látce)

Dopad kontaminace PAU na růst rostlin byl zdokumentován ve studii Bin Ma et al. (2009), kde se prokázalo, že růst kořenů a výhonků byl omezen v čerstvě znečištěných půdách. PAU projevíly značný negativní efekt na růst kořenů v půdách znečištěných smíšenými PAU, zatímco malý negativní dopad na růst kořenů a výhonků byl zjištěn u půd znečištěných jedním PAU. Dále bylo zjištěno, že růst výhonků byl značně ovlivněn stárnutím PAU a jejich individuální koncentrací, zatímco růst kořenů byl ovlivněn obdobím růstu (dny po výsadbě) a koncentracemi smíšených a jednotlivých PAU.

5.2. Toxicita dioxinů a jejich vliv na živé organismy

Ze všech kongenerů PCDD/F je nejvíce prozkoumána toxicita 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxinu (TCDD). Tento kongener působí na živé organismy na molekulární bázi a nepůsobí přímo, nýbrž přes specifickou bílkovinu (Ah receptor). Dioxin se dostane do buňky pasivní difuzí, naváže se na Ah receptor a transportuje se s ním do DNA. Následuje exprese specifických genů a translace jejich proteinových produktů (Landers et al. 1991). Tak dochází k expresi genetické informace, která kóduje syntézu enzymů cytochromu P-450 (Fille et al. 1994). Zvýšením hladiny cytochromu P-450 se zvyšuje rychlost oxidace mastných kyselin a tím se narušuje integrita buněčných membrán (Landers et al. 1991).

Velmi dobře zdokumentovaný je toxický vliv TCDD na celou řadu organismů. Při laboratorních testech byla shledána opožděná mortalita 2-8 týdnů po expozici přičemž zvýšení dávky nevedlo k výraznému snížení doby. Toxicita této sloučeniny také nezávisí na způsobu jejího podání. Mezi další látky s vysokou toxicitou pak patří například tetrabromdibenzodioxin či hexachlorodibenzodioxin. Významný je jejich vliv na imunitní a enzymatický systém. Stejně tak byla prokázána jejich mutagenita a karcinogenita u laboratorních zvířat. Z tabulky jsou zřetelné výrazné rozdíly v toxicitě jednotlivých sloučenin (Komínková, 2008).

Tab. 8. Letální koncentrace dioxinů ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) pro krysy (Komínková, 2008).

Sloučenina	LD50
DD (dibenzodioxin)	>1000
2,3 – DCDD (2,3 – dichlorodibenzodioxin)	>1000
2,3,7 –TCDD (2,3,7,- trichlorodibenzodioxin)	>1000
2,3,7 –TBrDD (2,3,7 – tribromdobenzodioxin)	>1000
1,2,3,4 – TCDD (1,2,3,4 – tetrachlorodibenzodioxin)	>1000
TBrDD (tetrabromdibenzodioxin)	≤ 1
TCDD (2,3,7,8 – tetrachlorodibenzodioxin)	0,04

Tab. 9. Minimální aktivační dávky TCDD a různé projevy toxicity u laboratorních zvířat (Fillet et al., 1994).

Oblast toxicity	Prahová dávka (první reakce) v ng/kg živé váhy/den
Dermální toxicita	1 (opice)
Karcinogeneze	10 (krysa)
Imunitní systém	6 (morče)
Chronická toxicita	1 (játra - krysa)
Reprodukce	0,7 (opice)

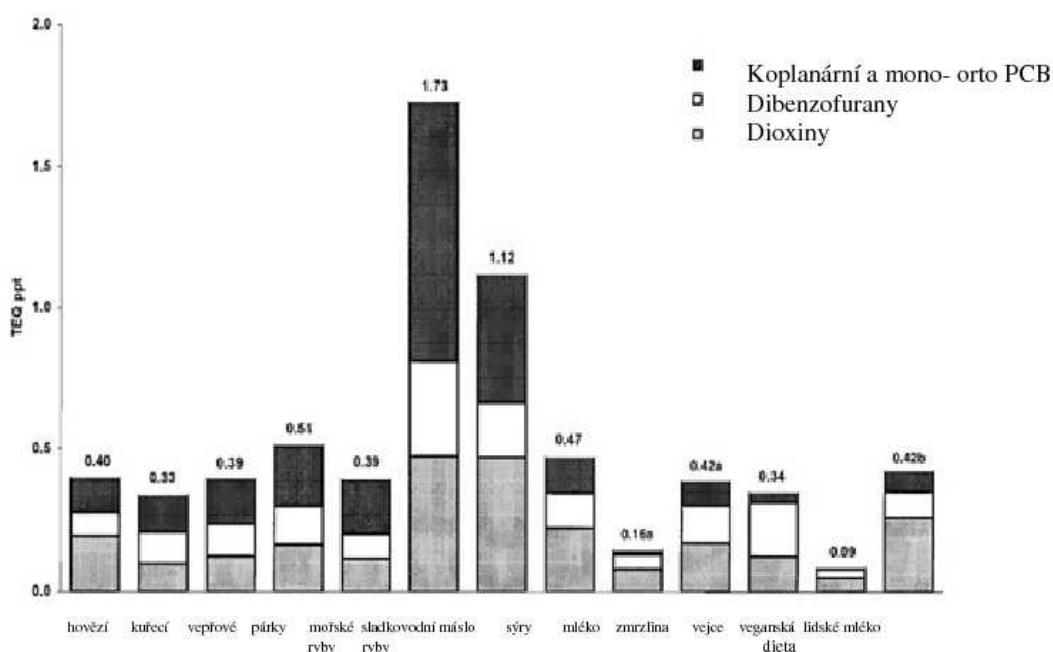
Všudypřítomnost dioxinů v našem prostředí je známa od roku 1970. V průběhu osmdesátých let nám pokroky v oblasti analýzy umožnily kvantifikovat každý z kongenerů samostatně. Zkušenosti z posledních let ukázaly, že toxikologicky významné jsou hlavně sloučeniny obsahující čtyři a více atomů chloru, přičemž musí být obsazeny alespoň pozice 2,3,7 a 8. Podle mezinárodní vědecké komunity splňuje tato kritéria 17 kongenerů dioxinů a furanů. Pro systematické hodnocení rizika byl ustanoven toxický ekvivalent (TEQ). Toxický ekvivalent získáme přiřazením koeficientu toxicity ke každému kongeneru. Srovnáváním aktivity látek s 2,3,7,8 – dioxinem (který je důkladně prozkoumán a je považován za vysoce toxický), za pomoci různých testů na zvířatech, získáme koeficient toxicity (TEF). TEQ směsi kongenerů pak tvoří součet jednotlivých kongenerů, násobený jejich koeficientem toxicity:

$$\text{TEQ} = \text{celkem (kongener}_n \times \text{TEF}_n)$$

Tento přístup má za cíl odhadnout celkovou způsobenou škodu z jakéhokoli zdroje emisí. Různé směsi látek tak mohou být porovnávány (Fillet et al. 1994). V oblasti jejich karcinogeneze u lidí nemáme dostačující informace. Rovněž v oblasti reprodukce, dle údajů shromážděných v Sevesu, neexistují žádné důkazy ohledně embryotoxicity. A to i navzdory pozitivním testům u laboratorních opic. Pozorované účinky na imunitní systém pak nenaznačují citlivost člověka vůči tomuto působení. U lidí byla pozorována zejména kožní léze – tzv. chlorakné. Jednalo se o akutní intoxikaci při chronické expozici TCDD následkem

havárie v Sevesu. Chlorakné je stav při kterém se na kůži objeví komedony a mazové cysty slámově žluté barvy se silným zápachem chloru. Tento stav obvykle vzniká několik týdnů až měsíců po expozici a trvá několik let. Bylo hlášeno i několik případů porfyrie postihující kůži a nehty a také několik případů hirsutismu u chemiků vystavených čistým dioxinům. Odhad příjmu dioxinů v potravinách pro Evropu je 2pg/den/kg tělesné hmotnosti vyjádřené jako TEQ. Nejvíce dioxinů obsahuje mléko a mléčné výrobky, maso, vejce a ryby. WHO (World Health Organization) stanovila „limit přijatelného rizika“ na 10pg/kg/den (Fillet et al. 1994).

Graf 1. Dioxiny v potravinách v USA (1995)



(Shecter et al., May 2001, Journal of Toxicology and Environmental Health, část A, 63: 1-18)

6. Možnosti odstraňování perzistentních organických látek

Je známo mnoho fyzikálně – chemických postupů a metod remediace kontaminovaných půd. Dva základní přístupy jsou tzv. *in situ* (na místě) a *ex situ* (kontaminovanou půdu přepravujeme k dekontaminaci jinde). Výhodou *ex situ* metod je rychlé odstranění kontaminace avšak jsou s ní spojeny problémy nekontrolovaného úniku par kontaminantů do ovzduší. Metody *ex situ* také bývají podstatně dražší než je ošetřování půdy na místě. Mezi fyzikálně-chemické metody remediace kontaminovaných půd patří (Riser-Roberts, 1998):

- Termální desorpce, založená na zvýšení tlaku par organických kontaminantů a jejich převodu z pevné do plynné fáze. Toho se dosahuje zahříváním zeminy v inertní atmosféře
 - Chemické ošetření postřikem peroxidem vodíku
 - Chemická extrakce, založená na loužení acetonem, metanolem nebo etanolem
 - Superkritická fluidní oxidace, založená na oxidaci organických sloučenin v superkritické vodě
 - Zvýšení rychlosti odpařování organických polutantů pomocí uzavřené mechanické aerace, pneumatických dopravních systémů a nízkoteplotního stripování
 - Extrakce párou
 - Solidifikace a stabilizace s využitím uhelných sazí, aktivního uhlí a dalších materiálů.
 - Zapouzdření reaktivním křemičitanem za vytvoření nerozpustné křemičité buňky
- Superkritická fluidní extrakce – použití superkritického CO₂

Ve většině fyzikálně-chemických metod remediace se však jedná o ekonomicky náročné postupy. Jednou z alternativních možností je biologická dekontaminace. Z tohoto hlediska jsou zajímavé mikroorganismy odbourávající organické polutanty za aerobních i anaerobních podmínek. (Kučerová, 1999).

Byla prokázána schopnost některých mikroorganismů metabolizovat PAU na CO₂ a vodu. Problémem však může být nízká rychlost rozkladu. Příčinami mohou být malá rozpustnost těchto látek a nedostatek živin. Bakterie se schopností degradovat PAU jsou: *Pseudomonas*, *Aeromonas*, (Zhang et al., 2004). Dále *Corynebacterium Beijerinckia*, *Flavobacterium*,

Corynebacterium Nocardia, Paracoccus, Sphingomonas, Mycobacterium, Stenotrophomonas Burkholderia.

Z Houbových rodů pak: *Cunninghamella, Phanerochaete, Chrysosporium, Penicillium Candida, Pleorotus, Trametes, Aspergillus, Bjerkandera*, a další (Cerniliga, 1997).

Předmětem výzkumů jsou i různé druhy rostlin použitelné pro fytořemediaci kontaminovaných půd. Obecně jde o proces použití rostlin k akumulaci, přesunu nebo odstraňování polutantů. Tento postup nalézá nejlepší uplatnění při plošném povrchovém znečištění. Lze jej použít například při řemediaci skládek odpadu chemického průmyslu, likvidaci petrochemických zbytků nebo v místech se zbytky pesticidů. Fytořemediace se dále dělí na:

- a) fytoředekontaminaci
- b) fytoředegradaci
- c) fytořestabilizaci

Při fytoředekontaminaci rostliny akumulují kontaminanty ve svých tkáních a následně jsou sklizeny a zpracovány buď uložením, nebo termálně či chemicky. Fytořestabilizace je postup směřující k zajištění a přípravě znečištěné oblasti k ředekontaminaci, případně při regulaci průtoku kontaminované podzemní vody. K tomu je možno využít rychle rostoucích dřevin, protože jejich kořenový systém odsává velké množství vody (například hybridní topoly). Při fytoředegradaci jsou kontaminanty rostlinami přeměněny a zabudovány přímo do jejich struktur. Kontaminanty musí být při využití těchto metod rostlině dobře přístupné a absorpci v rozhraní mezi kořenovým systémem a půdou. Tato dostupnost závisí na několika faktorech – typu půdy, stáří kontaminantů a lipofilitě sloučenin. Čím starší je znečištění, tím menší je dostupnost kontaminantů pro rostliny díky jejich hlubšímu průniku do půdních částic. Rostliny se podlejí na ředekontaminaci prostředím těmito mechanismy – adsorpcí povrchem listů z atmosféry, přímou absorpcí kořeny a následným zabudováním do vlastní tkáně ve formě netoxických metabolitů, uvolňováním enzymů podporujících mikrobiální aktivitu a schopností symbiózy s houbami čeledi *Mycorrhizae*, které mají schopnost metabolizovat organické polutanty (Kučerová, 1999).

6.1. Možnosti odstraňování polycyklických aromatických uhlovodíků

6.1.1. Biodegradace mikroorganismy

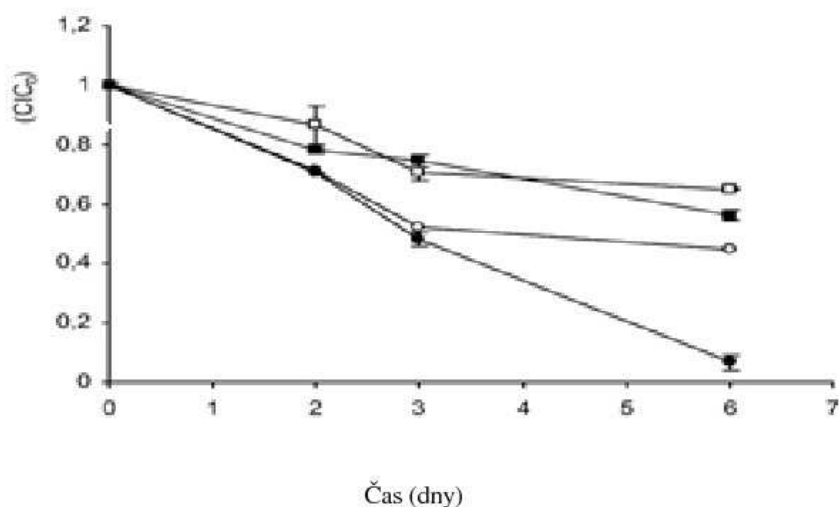
Bakterie degradující PAU mají schopnost zvýšit biologickou dostupnost těchto sloučenin vylučováním biosurfaktantů. To jsou povrchově aktivní molekuly schopné zvýšit rozpustnost PAU. Předmětem studia Jacquese et. al. (2005) byla degradace na 16let starých petrochemických „landfarming“ s využitím bakteriálního kmene *pseudomonas*. Výsledky výzkumu jsou shrnuty v následující tabulce.

Tab. 10. Degradace antracenu, fenantrenu a pyrenu mikrobiologickou kulturou po 30 ti dnech v minerálním mediu s obsahem 250mg l⁻¹ těchto PAU, s orbitálním třepáním při 30 °C. Hodnoty jsou průměrem ze tří opakování se standardní odchylkou (Jacques et al. 2005).

PAU	Degradace (%)	Rychlost rozkladu (mg.l ⁻¹ den ⁻¹)
Antracen	47.90± 4.65	3.77±0.35
Fenantren	66.90±3.22	5.29±0.29
Pyren	21.75±3.10	1.75±0.23

V souvislosti s biodegradací naftalenu v mořské vodě byla zkoumána bakterie *Pseudomonas stutzeri*. Tato bakterie dokáže využít naftalen jako zdroj uhlíku a energie. Podmínky tohoto procesu zkoumal Feijoo-Siota et al. (2008) Bylo prokázáno, že tato biodegradace je silně ovlivněna dostupností dusíku a fosforu a rovněž byla zjištěna závislost na teplotě vody (viz. graf 2.).

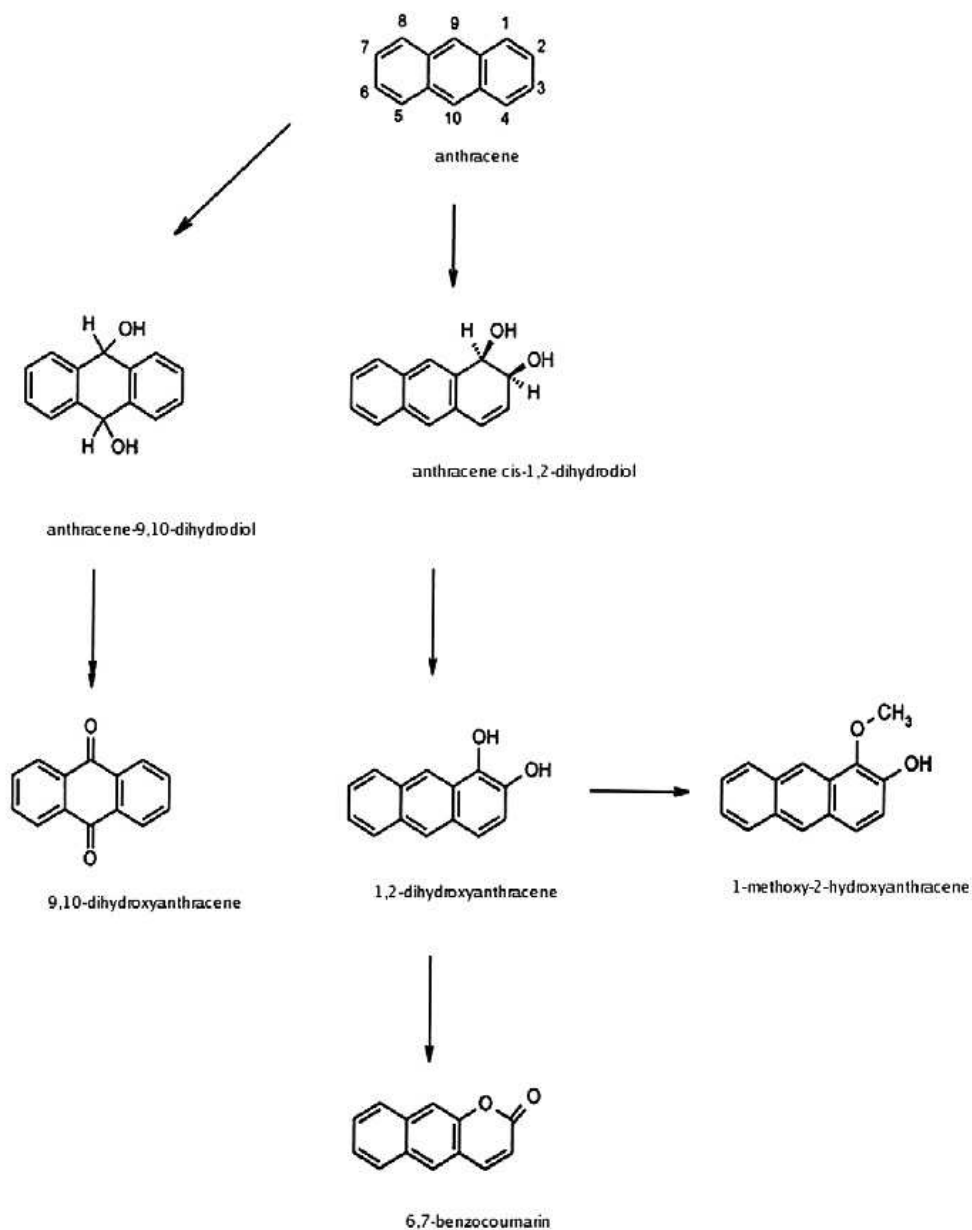
Graf. 2. Biodegradace naftalenu volnými buňkami v mořské vodě (Feijoo-Siota et al. 2008)



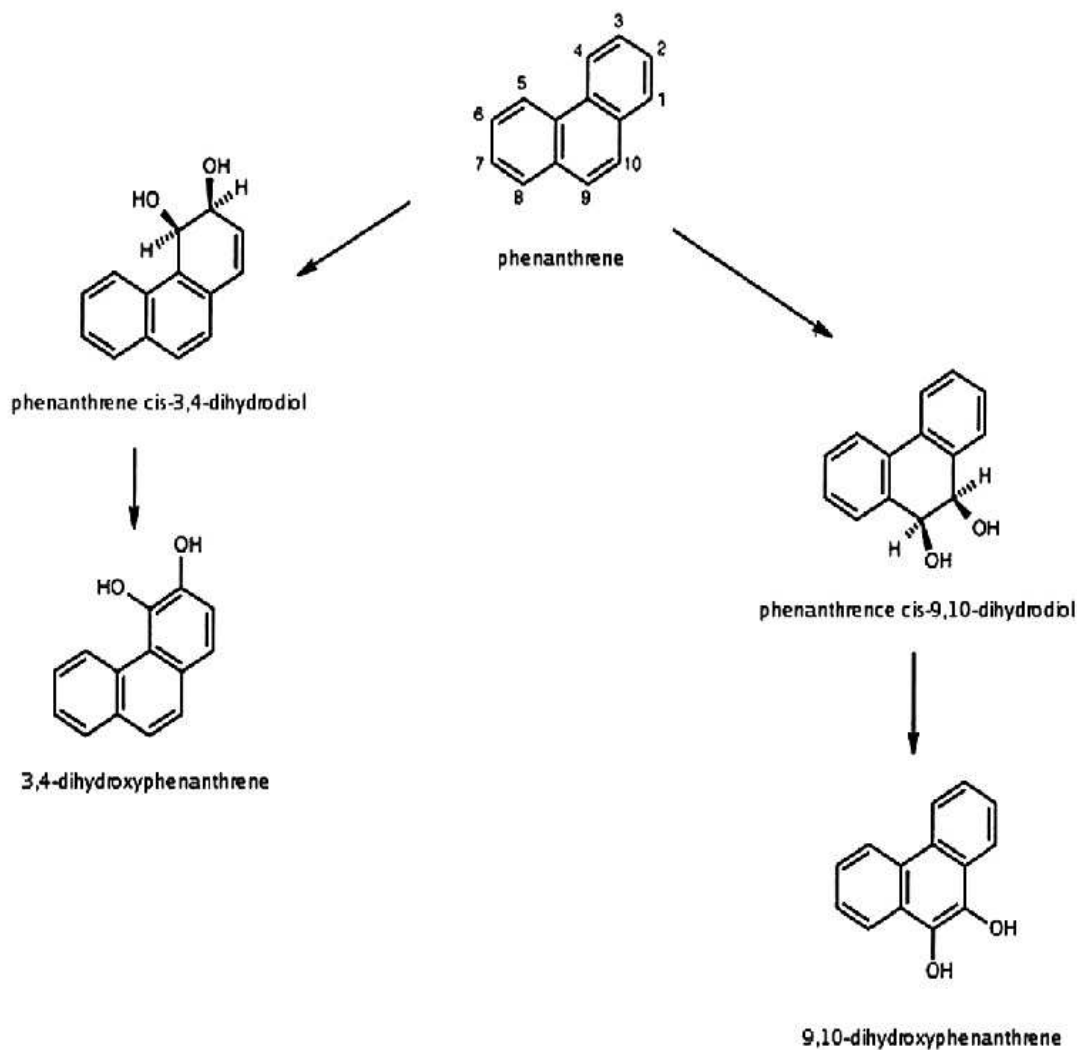
Podmínky – teplota 30°C s počáteční koncentrací naftalenu 25 Mm s živinami (-●-) a bez živin (-■-); a při teplotě 16°C s počáteční koncentrací 10 Mm s živinami (-○-) a bez živin (-□-). (C/C_0) = biologická rozložitelnost – poměr zbytkové a počáteční koncentrace.

Kmenem *Pseudomonas* v souvislosti s degradací anthracenu a fenanthrenu se zabývá i další autor Pathak et al. (2008). Mikroorganismy v tomto experimentu po 14 ti dnech inkubace degradovaly 90 % a 93% antracenu a fenanthrenu v uzavřené nádobě. Výsledky tedy ukázaly rozsáhlou metabolizaci těchto látek kmenem *Pseudomonas*. Reakce jsou znárodněny na obr. 3 a 4.

Obr. 3. Degradace antracenu. Pseudomonas oxiduje antracen na antracen cis -1, 2 - dihydrodiol a ten je dehydrogenován na 1-methoxy-2-hydroxy antracen. Enzymatickým štěpením dochází k tvorbě 9,10-antrachinonu (Pathak et al. 2008). Podmínky reakce^a



Obr. 4. Degradace fenantrenu přes 3,4-dihydrodiol. Ten byl následně dehydrogenován na 3,4-dihydroxy fenanthren. Získání fenantrenu trans-9,10 dihydrodiol indikuje působení monooxygenáz bakterií na jádra fenantrenu a výsledným produktem je fenantren 9,10-epoxid (Pathak et al. 2008). Podmínky reakce^a



^a Podmínky - Minimální solné médium obsahovalo 1,0 g K_2HPO_4 , 1,0 g KH_2PO_4 , 1,0 g NH_4NO_3 , 0,02 g $CaCl_2$, 0,05 g $FeCl_3$, a 0,2 g $MgSO_4$ v 1 litru destilované vody. pH bylo 7,0. Bylo přidáno 15 ml fenantrenu a antracenu v N,N - dimethylformamidu. Inkubace probíhala 14 dní při 37°C.

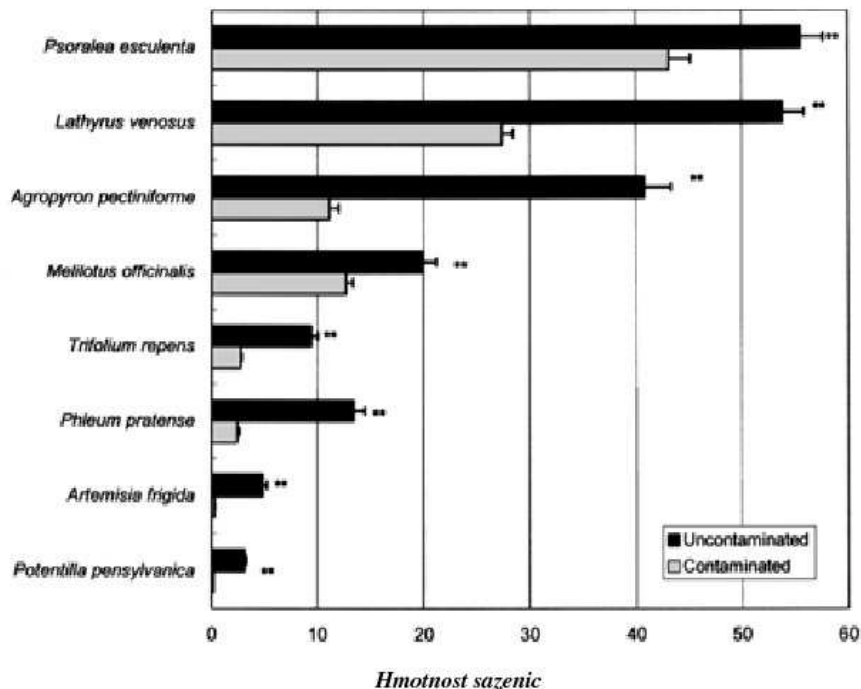
6.1.2. Fytoremediace

O významu činnosti rhizosféry a vlivu rostlin na rozptyl PAU v této oblasti pojednává studie Bin Ma et al., (2010). Ve výsledcích byly prokázány znatelné rozdíly mezi půdami kontaminovanými čerstvě a půdami znečišťovanými dlouhodobě, kde u čerstvě znečištěných

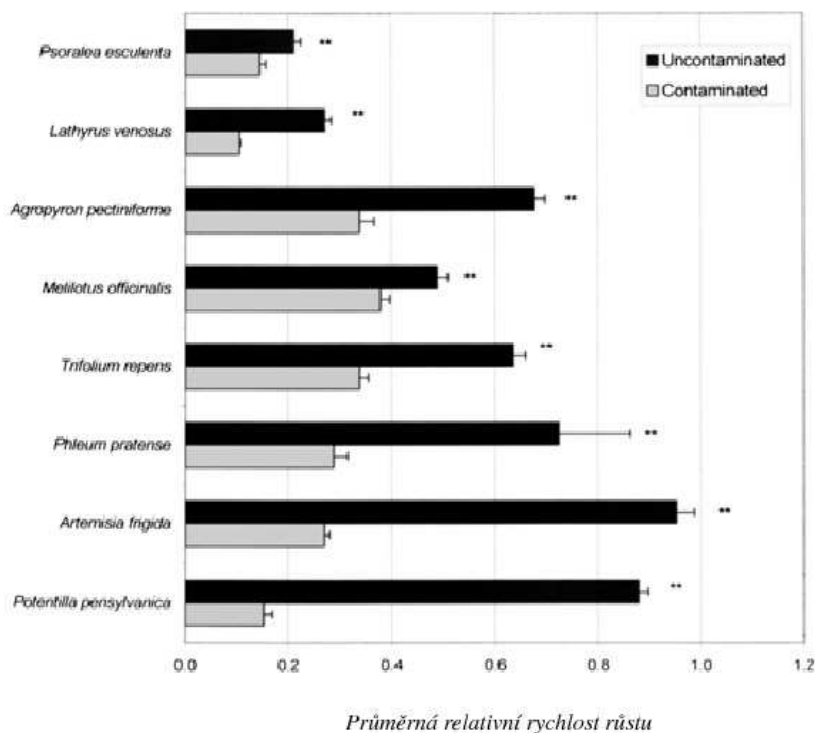
půd byl dopad rozptylu PAU rostlinami větší. Rozdíly ve výsledcích půd znečištěných jednotlivými či smíšenými PAU jsou neznatelné. Oproti tomu při zkoumání dopadu rostlin na mikrobiální populace schopné rozkladu PAU byly objeveny velké rozdíly v počtech těchto mikrobů mezi půdami kontaminovanými jedním a smíšenými PAU, nikoliv však mezi půdami kontaminovanými čerstvě a znečištěvanými dlouhodobě (Bin Ma et. al. 2010).

Důležitým faktorem pro fytořemediaci je výběr rostlin podle jejich schopností přežít a růstu na kontaminovaných půdách. Studie Robson et al. (2004) pojednává o toleranci vůči PAU vzhledem k velikosti semen rostlin a nárůstu biomasy. Podporuje tak hypotézu o korelaci velikosti semen a tolerance vůči kontaminovaným půdám, přičemž rostliny s velkými semeny a zároveň s nízkou relativní rychlostí růstu jsou tolerantnější. Je rovněž pravděpodobné, že důležitým faktorem je schopnost rostlin získávat na kontaminovaných půdách živiny.

Graf 3. průměrná hmotnost sazenic (mg) 28 dnů po zasetí u různých druhů rostlin na kontaminované (contaminated) a nekontaminované (uncontaminated) půdě. Rostliny jsou řazeny od největší (*P. esculenta*) do nejmenší (*P. pensylvanica*) hmotnosti osiva (Robson et al. 2004).



Graf 4. Průměrná relativní rychlost růstu rostlin (týden⁻¹) 28 dnů po výsevu v nekontaminované (uncontaminated) a kontaminované (contaminated) půdě. Rostliny jsou řazeny od největší (*P. esculenta*) do nejmenší (*P. pensylvanica*) hmotnosti osiva (Robson et al. 2004).



Možnost degradace PAU pomocí topolů také vychází z předpokladu, že účinnost fyto Remediacce je závislá na dostupnosti živin a dostupnosti kontaminantů pro rostliny. Práce se zaměřuje dynamiku jemné rhizosféry. Topoly jsou vhodné k remediaci zejména pro hloubku svých kořenů a rychlý růst. Dále pak z důvodu podpory mikroorganismů degradujících uhlovodíky v rhizosféře. U hybridních topolů bylo dokonce prokázáno, že kontaminace stimuluje růst kořenné hmoty (Gunderson et al. 2008).

6.2. Možnosti odstraňování dioxinů

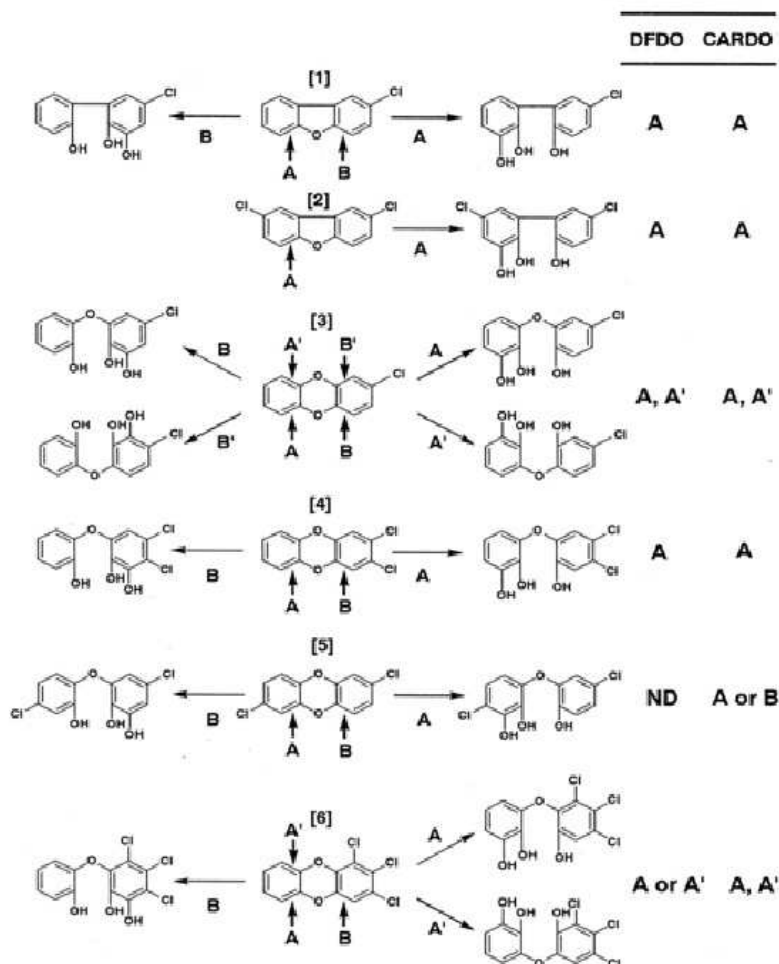
Proces degradace dioxinů vyžaduje podmínky spalování při vysoké teplotě (800°C) za přítomnosti kyslíku po delší dobu (přes 2 sekundy). PCDD/F také podléhají fotodegradaci, pokud jsou vystaveny UV záření v roztoku rostlinného oleje (Fillet et al. 1994). Takovéto ošetřování kontaminovaných půd a sedimentů však není technicky proveditelné. Z tohoto důvodu jsou hledány použitelné biologické alternativy. Úspěšné testování mikroorganismů v laboratořích ale nemusí být zárukou účinného využití v polních podmínkách (Wittich 1998).

Existuje řada výzkumů v oblasti biodegradace dioxinů pomocí mikroorganismů. První zpráva o degradaci vysoce chlorovaných PCDD/F pomocí plísni *Phanerochaete sordida* a *P. chrysosporium* byla zpracována v Japonsku (Takada et al. 1996). Tyto mikroorganismy prokázaly dobrou schopnost degradace směsí 2,3,7,8 substituovaných tetra až oktachlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů. Houbové kultury byly inkubovány 7 dní při teplotě 30°C na nízkodusíkatém médiu a poté byla přidána směs 500 pg PCDD/F. Následovala inkubace dalších 7 dní. Pro urychlení metabolizace byl přidán 1ml 10% roztoku glukózy v nultý a sedmý den. Degradace dioxinů se pohybovala od 40 do 75% u obou druhů mikroorganismů. *P. chrysosporium* byla již dříve zkoumána (Bumpus, 1988) jako rozkladač polycyklických aromatických uhlovodíků.

Mezi další studované mikroorganismy v této oblasti patří houba *Cordyceps sinensis*. V této studii (Nakamiya et al. 2005) byla zkoumána cesta degradace dibenzo-p-dioxinu, 2,3,7-trichlorodibenzo-p-dioxinu a oktachlorovaných dibenzodioxinů na katecholáty a deriváty cis,cis mukonátu. V tomto výzkumu byl po 4 dnech kultivace při 30°C byl pozorován 50% pokles koncentrace dioxinů.

V rámci výzkumu bioremediace byly zkoumány i kmeny bakterií *Terrabacter sp.* a *Pseudomonas sp.* Navržený mechanismus degradace pomocí enzymů dioxygenáz těchto bakterií carbazol 1,9 a-dioxygenasy (CARDO) a dibenzofuran 4,4 a-dioxygenasy (DFDO) (Habe et al., 2001). je znázorněn na obr. 5. – str. 30.

Obr. 5. Degradace dioxinů bakteriemi *Terrabacter sp.* a *Pseudomonas sp.* Vznikají trihydroxybifenyly (THB) a trihydroxybifenylyety (THDE). Reakce probíhaly při teplotě 30°C v uzavřených skleněných trubicích s křemíkovými čepicemi a s obsahem 5ml buněčné suspenze a 10mg/ml substrátu na třepačce po dobu 18 hodin (Habe et al., 2001).



[1] 1, 2-CDF, 5'-chloro-2,2',3-THB (reakce A) a 5-chloro-2,2',3-THB (reakce B); [2] 2,8-DCDF, 5,5'-dichloro-2,2',3-THB (reakce A); [3] 2-CDD, 5'-chloro-2,2',3-THDE (reakce A), 4'-chloro-2,2',3-THDE (reakce A'), 5-chloro-2,2',3-THDE (reakce B), a 4-chloro-2,2',3-THDE (reakce B'); [4] 2,3-DCDD, 4',5'-dichloro-2,2',3-THDE (reakce A) a 4,5-dichloro-2,2',3-THDE (reakce B); [5] 2,7-DCDD, 4,5'-dichloro-2,2',3-THDE (reakce A) a 4',5-dichloro-2,2',3-THDE (reakce B); [6] 1,2,3-TCDD, 4',5',6'-trichloro-2,2',3-THDE (reakce A), 3',4',5'-trichloro-2,2',3-THDE (reakce A'), a 4,5,6-trichloro-2,2',3-THDE (reakce B).
ND = nezjištěno.

7. Závěr

- Obě studované skupiny polutantů mají podobné okolnosti vzniku. PAU vznikají při nedokonalém spalování fosilních paliv za nedostatku kyslíku při teplotách vyšších než 500 °C a při pyrolytickém zpracovávání biomasy a obecně při spalování organických materiálů. Zdrojem PCDD/F je výroba pesticidů a herbicidů. Dále vznikají při spalování dřeva, průmyslových odpadů a při dalších spalovacích procesech za přítomnosti organického materiálu a chloru.
- Mezi jejich fyzikálně-chemické vlastnosti patří hlavně relativně vysoké teploty tání a varu, vysoká teplotní stabilita, nízká rozpustnost či nerozpustnost ve vodě, lipofilita, adsorpční schopnosti a odolnost vůči degradaci, perzistence a kumulace v živých organismech skrze potravní řetězec i skrze tělní pokrýv.
- Transport PAU a PCDD/F zasahující všechny složky životního prostředí. V atmosféře se sorbují na pevné částice podle své na molekulové hmotnosti, tlaku par a koncentrace jednotlivých sloučenin. Lehčí částice zůstanou v plynné fázi a urazí tak delší vzdálenosti. Důležitými faktory jsou i vlhkost vzduchu, teplota a množství srážek. Atmosférou jsou tyto polutanty účinně transportovány do půdy i vody, kde se vzhledem ke své špatné rozpustnosti ukládají v sedimentech, nebo v živých organismech. V půdě zůstávají navázané na půdních částicích v závislosti na typu a struktuře půdy. Nastává i zpětný výpar do atmosféry, nebo zpětná kontaminace zvětráváním sedimentů.
- Toxicita obou studovaných skupin se liší v jednotlivých koncentracích jednotlivých látek. Obě tyto skupiny mohou být mutageny a karcinogeny pro celou řadu organismů. Nezanedbatelný je i jejich vliv na imunitní systém.
- Problematika odstraňování perzistentních látek z půdy je velmi složitá. Obtížně řešitelná je kontaminace rozsáhlejších území a sedimentů. Bodové a místní kontaminace jsou řešitelným problémem s využitím bioremediačních a fytoremediačních metod. Problémem však může být dlouhé trvání těchto procesů. U skupiny perzistentních organických polutantů existuje v této oblasti řada výzkumů, ale také řada otevřených otázek ohledně možností jejich uplatnění v praxi. S požadavky na vzrůstající životní úroveň lidstva přicházejí i nároky na čistší životní prostředí, proto výzkum v této oblasti je a bude perspektivní.

8. Seznam použité literatury

1. Adamec, V. Persistentní organické polutanty z dopravy - stav a vývoj. Centrum dopravního výzkumu, v.v.i., [online], 2007 [cit. 2010-03-18]. Dostupné z <http://www.cdv.cz/>
2. Bizecki Robson, D., James Germida, J., Farrell, R. E., Knight, J. D. 2004. Hydrocarbon Tolerance Correlates with Seed Mass and Relative Growth Rate. *Bioremediation Journal*, 8 (3-4), 185-199
3. Brumellen, T. C., Hattum, B., Commentuijn, T., Kalf, D. F. 1998 Bioavailability and ecotoxicity of PAHs, in Nielson, H. (ed), *PAHs and Related Compounds Biology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Berlin, p. 203-265
4. Cerniliga, C. E. 1997. Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 19, 324-333
5. Dimitrova, S. D., Dimitrova, N. C., Walker, J. D., Veith, G. D., Mekenyan, O. G. 2002. Predicting bioconcentration factors of highly hydrophobic chemicals. Effects of molecular size, *Pure Appl. Chem.*, 74, 1823–1830
6. Everaert, K., Baeyens, J., 2002. The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes, *Chemosphere*, 46(3), 439-448
7. Feijoo-Siota, L., Rosa-Dos-Santos F., Miguel T., Villa T. G. 2008. Biodegradation of Naphthalene by *Pseudomonas stutzeri* in Marine Environments: Testing Cells Entrapment in Calcium Alginate for Use in Water Detoxification. *Bioremediation Journal*, 12(4), 185–192
8. Fillet, P., Cantacuzene J. 1994. Dioxin and its analogues. Académie des science – CADAS, Joint report n 4, Lavoisier, Paris, p. 109

9. Frankki, S., Persson, Y., Shchukarev, A., Tysklind, M., Skyllberg, U. 2007. Partitioning of chloroaromatic compounds between the aqueous phase and dissolved and particulate soil organic matter at chlorophenol contaminated sites, *Environmental pollution*, 148 (1), 182 - 190

10. Gunderson J. J., Knight J. D., Van Rees K. C. J. 2008. Relating Hybrid Poplar Fine Root Production, Soil Nutrients, and Hydrocarbon Contamination. *Bioremediation Journal*, 12(3), 156–167

11. Habe, H., Chung, J., Lee, J., Kasuga, K., Takako, Y., Nojiri, H., Omor, T. 2001. Degradation of Chlorinated Dibenzofurans and Dibenzo-*p*-Dioxins by Two Types of Bacteria Having Angular Dioxygenases with Different Features. *FEMS Microbiology Letters*, 67, 3610-3617

12. Holoubek, I., Kočan, A., Holoubková, I., Kohoutek, J. Persistentní organické polutanty. [online]. TOCOEN REPORT No. 200, červen 2001, [cit. 2010-03-15] Dostupné z <http://www.recetox.muni.cz/>

13. Jacques, R. J. S., Santos, E. C., Bento, F. M., Peralba, M. C.R., Selbach, P. A., Sá, E. L.S., Camargo, F. A.O. 2005. Anthracene biodegradation by *Pseudomonas* sp. isolated from a petrochemical sludge landfarming site. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56, 143-150

14. Kaupp, H., McLachlan, S. M., 2000. Distribution of polychlorinated dibenzo-P-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles. *Atmospheric environment*, 34, 73-83

15. Kobylecki, R., Ohira, K., Ito, I., Fujiwara, N., Horio, M., 2001. Dioxin and Fly Ash Free Incineration by Ash Pelletization and Reburning, *Environmental Science and Technology*, 35, 4313-4319

16. Komínková, D. 2008. Ekotoxikologie. 1. vyd., ČVUT, Praha, s. 156
17. Kučerová, P., Macková, M., Macek, T. 1999. Perspektivy fytořemediace při odstraňování organických polutantů a xenobiotik z životního prostředí. Chem. listy, 93, 19-26
18. Kužílek, V. 1994. Polycyklické aromatické uhlovodíky v hydrosféře. Výzkum pro praxi, sešit 25., VÚM TGM, Praha, s. 55
19. Landers, J. P., Bunce, N. J. 1991 The Ah receptor and the mechanism of dioxin toxicity, Biochem. 276 (2), 273–287
20. Ma, B., He, Y., Chen, H., Xu, J., Rengel, Z. 2010. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the rhizosphere: Synthesis through meta-analysis, Environmental Pollution, 158, 855-861
21. Malachová, K. 1993. Mutagenita a karcinogenita kontaminant životního prostředí. Spisy prací přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity. 1. vyd., sv. 82., OFTIS, Ostrava, s. 108
22. Manahan, S. E. 2005 Environmental chemistry. 8th ed., CRC Press LLC, Florida, p. 517
23. McGrath, T., Sharma, R., Mohammad, H. 2001. An experimental investigation into the formation of polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH) from pyrolysis of biomass materials, Fuel, 80 (12), 1787- 1797
24. Meador, J. P. 2003. Bioaccumulation of PAHs in marine invertebrates, in Douben, P. E. T. (ed), PAHs, an ecotoxicological perspective, John Wiley & Sons Inc, West Sussex, p. 147-173

25. Nakamiya, K., Hashimoto, S., Hiroyasu I., Edmonds, J. S., Yasuhara, A., Masatoshi, M. 2005. Degradation of dioxins by cyclic ether degrading fungus, *Cordyceps sinensis*. *FEMS Microbiology Letters*, 248, 17–22

26. Nazzal, J. M., 2007. The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in oil obtained at pyrolysis of Jordan oil shale, *Oil Shale*, 24(3), 465-475

27. Nielsen, T., Ramdahl, T., Bjørseth, A. 1983. Research Article The fate of airborne polycyclic organic matter. *Environ. Health. Perspect.*, 47, 103–114

28. Pathak, H., Pankaj J. K., Jaroli D. P., Lowry, M. Technical Note: 2008. Degradation of Phenanthrene and Anthracene by *Pseudomonas* Strain, Isolated From Coastal Area. *Bioremediation Journal* 12(1), 111–116

29. Ravindra, K., Sokhia, R., Van Grieken, R., 2007. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric environment*, 42 (13), 2895-2921

30. Riser-Roberts, E. 1998. Remediation of petroleum contaminated soils: biological, physical, and chemical processes. CRC Press LLC, Florida, p. 503

31. Takada, S., Nakamura, M., Matsueda, T., Kondo, R., Kokki, S., 1996. Degradation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans by the White Rot Fungus *Phanerochaete sordida* YK-624, *Applied and environmental mikrobiology*, 62, 4323–4328

32. Tsai, P., Shieh, H., Hsieh L., Lee W. 2001. The fate of PAHs in the carbon black manufacturing process, *Atmospheric Environment*, 35 (20), 3495-3501

33. Vlková, L., Církva, V. 2005. Chlorované fenoly a způsoby jejich degradace. *Chem. listy*, 99, 125-130

34. Wang, Y. H., Wong, P. K. 2002. Correlation relationships between physico-chemical properties and gas chromatographic retention index of polychlorinated-dibenzofurans, *Chemosphere*, 50 (4), 499-505
35. Wittich, R. M. 1998. Degradation of dioxin-like compounds by microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 49, 489-499
36. Wolkerling, F., Breure, A. M. 2003. Biodegradation and general aspects of bioavailability, in Douben, P. E. T. (ed), *PAHs, an ecotoxicological perspective*, John Wiley & Sons Inc, West Sussex, p. 81-119
37. Wu, W. Z., Schramm K. W., Kettrup, A. 2001. Bioaccumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the foodweb of Ya-Er Lake area, China, *Water research*, 35 (5), 1141 – 1148
38. Zhang, H., Kallimanis, A., Koukkou, A. I., Drainas, C. 2004. Isolation and characterization of novel bacteria degrading polycyclic aromatic hydrocarbons from polluted Greek soils. *Applied Microbiology and Biotechnology* 65, 244-131
39. Zook, D. R., Rappe, Ch. 1994. Environmental sources, distribution and fate of polychlorinated dibenzodioxins, dibenzofurans, and related organochlorines, in Schecter, A., (ed.), *Dioxins and health*, Plenum Press, New York, p. 79-98