

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Fakulta agrobiologie,
potravinových a přírodních zdrojů**

**Monitorování perzistentních organických polutantů
a syntetických parfémových látek v kalech z čistíren
odpadních vod**

Bakalářská práce

**Machuta Jiří
Ochrana krajiny a využívání přírodních zdrojů**

Ing. Zdeněk Košnář, Ph.D.

© 2024 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci Monitorování perzistentních organických polutantů a syntetických látek v kalech z čistíren odpadních vod jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 26.04.2024

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval Ing. Zděnkovi Košnárovi, Ph.D. za odborný a vstřícný přístup při vedení mé bakalářské práce, dále bych rád poděkoval celé mé rodině za podporu během mého studia.

Monitorování perzistentních organických polutantů a syntetických parfémových látek v kalech z čistíren a odpadních vod

Souhrn

Perzistentní organické polutanty (POPs) a syntetické parfémové látky (SPL) jsou středem zájmu mnoha studií zejména pro své negativní vlastnosti. Tyto látky jsou velmi obtížně rozložitelné, toxické, karcinogenní a schopné se transportovat v životním prostředí na velké vzdálenosti. Jedná se o látky, které jsou dnes ve svém užívání velmi omezovány nebo dokonce již zakázány. Dnes jsou tyto látky monitorovány zejména v odpadních vodách a čistírenských kalech.

Teoretická část práce pojednává o základním rozdělení POPs látek na polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), polychlorované bifenylly (PCB), organochlorované pesticidy (OCP) a syntetické parfémové látky (SPL) látky. Následně popisuje jejich základní fyzikální parametry a chemickou strukturu. Práce dále uvádí průmyslové využití těchto látek a popisuje jejich toxické účinky na člověka, prostředí a jiné organismy. V teoretické části je dále popsán základní princip fungování čistíren odpadních vod, vznik kalu, jeho složení a následné využití. V závěru teoretické části je představena legislativa uplatnění čistírenského kalu na zemědělské půdě a porovnání s okolními státy, USA a Čínou.

V experimentální části bylo odebráno deset vzorků čistírenských kalů ve dvou opakováních, u kterých bylo následně stanovena, koncentrace potenciálně nebezpečných látek ze skupin PAU, PCB, OCP a SPL. Analýza zkoumaných látek probíhala na plynovém chromatografu s hmotnostní detekcí. U dvou z deseti vzorků byla naměřena koncentrace překračující maximální přípustné množství PAU látek. Tento kal by tedy nemohl být následně využit pro aplikaci na zemědělskou půdu a muselo by dojít k jejich úpravě, popřípadě uložení na skládku nebezpečného odpadu.

Klíčová slova: POPs, SPL, čistírenský kal, plynová chromatografie, polutanty

Monitoring of persistent organic pollutants and synthetic perfumes in sewage sludge

Summary

Persistent organic pollutants (POPs) and synthetic fragrances (SPLs) are the focus of many studies, mainly due to their negative properties. These substances are very difficult to degrade, toxic, carcinogenic and able to be transported long distances in the environment. They are substances that are now highly restricted or even banned in their use. Today, these substances are monitored mainly in waste water and sewage sludge.

The theoretical part of the thesis deals with the basic classification of POPs substances into polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorinated pesticides (OCPs) and synthetic fragrances (SFs) of personal care products. Subsequently, it describes their basic physical parameters and chemical structure. The thesis also presents the industrial use of these substances and describes their toxic effects on humans, the environment and other organisms. In the theoretical part, the basic principles of wastewater treatment plants, the formation of sludge, its composition and subsequent use are described. At the end of the theoretical part, the legislation on the application of sewage sludge on agricultural land is presented and compared with neighbouring countries, the USA and China.

In the experimental part, ten samples of sewage sludge were taken in two replicates, for which the concentration of potentially hazardous substances from the groups of PAHs, PCBs, OCPs and SFs was subsequently determined. In two of the ten samples, concentrations exceeding the maximum permissible levels of PAHs were measured. Therefore, this sludge could not be subsequently used for application to agricultural land and would have to be treated or disposed of in a hazardous waste landfill.

Keywords: POPs, SPL, sewage sludge, gas chromatography, pollutants

Obsah

1 Úvod.....	1
2 Cíl práce	2
3 Perzistentní organické polutanty (POPs) a jejich charakteristika	3
3.1 Základní přehled POPs.....	3
3.2 Vlastnosti, toxicita a využití	4
4 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU).....	4
4.1 Vlastnosti PAU látek	4
4.2 Toxicita, výskyt a využití PAU látek	7
5 Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a polychlorované dibenzofurany (PCDD/F). 7	
5.1 Vlastnosti PCDD/F látek.....	7
5.2 Toxicita, výskyt a využití PCDD/F látek	8
6 Organochlorové pesticidy (OCP).....	8
6.1 Využití a výskyt OCP látek	8
6.2 Toxické účinky OCP látek.....	9
7 Polychlorované bifenoly (PCB).....	9
7.1 Vlastnosti, toxicita, použití a výskyt PCB	9
7.2 Toxicita, výskyt a využití PCB látek.....	10
8 Syntetické parfémové látky (SPL)	10
8.1 Přehled a vlastnosti SPL látek	11
8.1.1 Nitrované syntetické sloučeniny	11
8.1.2 Polycyklické musk sloučeniny.....	13
8.1.3 Makrocyklické musk sloučeniny	14
8.1.4 Lineární musk sloučeniny	15
8.2 Toxicita a využití SPL látek	15
9 Čistírenské odpadní kaly	16
9.1.1 Vznik a rozdělení čistírenských kalů	16
9.1.2 Koncentrace organických látek v čistírenských kalech.....	17
9.1.3 Komparace legislativního rámce mezních hodnot koncentrací organických sloučenin v České republice a Evropské unii pro aplikaci kalů na zemědělskou půdu 19	
9.1.4 Koncentrace nebezpečných látek v čistírenských kalech v USA.....	21
9.1.5 Koncentrace nebezpečných látek v čistírenských kalech v Číně.....	22
10 Metodika	23

10.1	Popis vzorkovaných čistíren odpadních vod a charakterizace čistírenských kalů	23
10.2	Popis materiálu a chemikálií pro extrakci a stanovení POPs v kalech.....	24
10.3	Popis extrakce a analytické stanovení POPs pomocí GC/MS/MS.....	24
11	Výsledky.....	26
12	Diskuse	40
13	Závěr	42
14	Literatura.....	43

1 Úvod

Vzhledem k neustálému růstu počtu obyvatel a s tím souvisejícímu nárůstu množství odpadů vzrůstá také množství kalů z čistíren odpadních vod. Čistírenské kaly vznikají jako odpadní materiál při čištění odpadních vod. Kal je považován za suspenzi látek organického i anorganického původu. Čistírenské kaly nejčastěji obsahují sloučeniny bohaté na živiny, zejména fosfor a dusík, ale také zbytky hnojiv ze zemědělské činnosti. Může také obsahovat organické zbytky a znečišťující látky, jako jsou mikroplasty, zbytky hnojiv, polychlorované bifenyly, polycyklické aromatické uhlovodíky, patogenní mikroorganismy, zbytky různých léčiv a těžké kovy. Čistírenský kal lze rozdělit na primární kal, který je produktem volného usazování látek v usazovacích nádržích, sekundární kal (aktivovaný kal), který je produktem biochemického aktivačního procesu, a fermentovaný kal vznikající anaerobní fermentací (Buer et al. 2007).

Některé z látek obsažených v čistírenských kalech mohou být nebezpečné pro organismy, člověka a pro životní prostředí. Jedná se především o látky spojené s průmyslovou a zemědělskou výrobou. Nejčastěji se jedná o nejrůznější druhy organochlorových pesticidů (OCP), polychlorovaných bifenyly (PCB), polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) a syntetických parfémových látek (SPL). Jedním z nejčastěji se vyskytujících insekticidů je organochlorový insekticid 1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan, známý spíše pod zkratkou DDT. Dále se jedná o různé látky vzniklé při spalování fosilních paliv, látky používané v kosmetickém průmyslu a jiné. Tyto látky se vyznačují značnou stabilitou a schopností přenášet se na velké vzdálenosti. Zároveň jsou tyto látky převážně uměle vyrobené, a proto jsou v přírodě jen obtížně rozložitelné.

Z tohoto důvodu je potřeba sledovat množství těchto látek, a to zejména v odpadech, ať se jedná o komunální odpad nebo odpadní vodu. Bohužel, ne každá země na světě má tak správně nastavenou legislativu, jako například Česká republika a to zákonem č. 541/2020 Sb. (Zákon o odpadech) a zákonem č. 254/2001 Sb. (Zákon o vodách), kde jsou specifikovány podmínky nakládání s odpady a odpadní vodou. Tyto podmínky jsou základními pravidly pro zpětné využívání kalu v zemědělství (§ 68 odst. 2 zákona č. 541/2020 Sb). Po splnění těchto podmínek je možné čistírenský kal aplikovat na zemědělskou půdu. Nově však z vědeckého hlediska je potřeba kontrolovat i nové organické polutanty jako jsou například parfémové látky. Pro využití kalu bude potřeba kontrolovat množství parfémových látek, jejich toxicitu a osud v půdě.

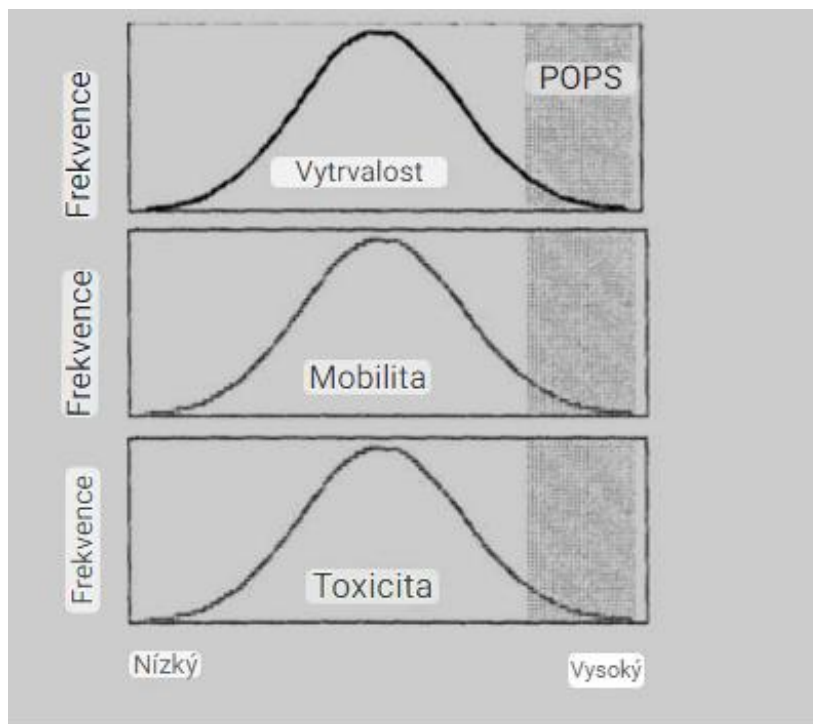
Z tohoto důvodu se budu v této práci zabývat vybranými perzistentními organickými polutanty (POPs) a parfémovými látkami, jejich vlastnostmi, dopadem na okolní prostředí a organismy a jejich monitoringem. Některé tyto látky mají negativní dopad i na člověka a mohou způsobovat nejrůznější druhy onemocnění. V experimentální části jsme stanovovali koncentraci vybraných skupin látek v čistírenských kalech, a to pomocí plynového chromatografu s hmotnostní detekcí (Eriksson et al. 2008).

2 Cíl práce

- 1) Cílem bude zpracovat literární rešerši se zaměřením na popis zatížení čistírenských kalů perzistentními organickými polutanty (POPs) a syntetickými parfémovými látkami (SPL).
- 2) Cílem bude popsat rizika plynoucí z využívání kalů kontaminovanými POPs a SPL na životní prostředí.
- 3) Cílem experimentální části práce je stanovení obsahu vybraných POPs a SPL v kalech a porovnání s výsledky obsahů v kalech ve světě v již dříve publikovaných prací.

3 Perzistentní organické polutanty (POPs) a jejich charakteristika

Perzistentní organické polutanty (dále jen „POPs“) jsou uměle vyrobené organické látky vznikající i volně v životním prostředí, které se vyznačují specifickými vlastnostmi. Nejvýznamnějšími vlastnostmi jsou: dlouhý čas rozkladu a malá reaktivnost, akumulace v živých organismech a prostředí a schopnost transportu na dlouhé vzdálenosti. Díky těmto vlastnostem se řada těchto látek dostává skrze potravní řetězec i k člověku.



Obrázek 1. Ilustrace poukazující na potřebnou kombinaci vlastností látek, aby mohly být zařazené do perzistentních organických polutantů dle (Ritter et al. 1996).

POPs a jejich vlastnosti byly konkrétněji definovány na evropské konferenci v Arhasu v Dánsku, v červnu roku 1998 a na Stockholmské konferenci o perzistentních organických polutantech v květnu roku 2001 (Holoubek 2001). V dnešní době se téma POPs stává stále více diskutované a sledované. Množství emisí POPs roste, a to je dáno jejich široce zastoupenými zdroji. Obecně lze říct, že mezi hlavní zdroje emisí patří: spalování odpadů, výroba železných a neželezných kovů, výroba tepla a elektřiny, výroba minerálních produktů, doprava, neřízené spalování odpadů a výroba chemikálií a spotřebního zboží (Mwangi et al. 2015).

3.1 Základní přehled POPs

POPs lze rozdělit do tří různých skupin. Na základě Stockholmské úmluvy spojené s programem OSN, konaným v roce 2001, bylo schváleno 92 republikovými státy snížení, případně úplné vymýcení, 12 významných POPs látek. Tyto látky jsou také definovány jako starší POPs (Kosek 2019). Navzdory současnému poznání mnoha jiných kontaminantů je dnes pozornost soustředována především na těchto 12 látek nebo skupin látek považovaných za rizikové (Aldrin, Chlordan, DDT, Dieldrin, polychlorovaný dibenzodioxin, polychlorovaný benzofuran, Endrin, hexachlorbenzen, heptachlor, Mirex,

Toxafen). Obecně lze říci, že všechny tyto látky jsou vysoce chlorované sloučeniny s relativní molekulovou hmotností 200–500 (Miniero a Lamiceli 2008). Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) jsou látky tvořené pouze uhlíkem a vodíkem dohromady vytvářející dvě a více benzenových jader (cyklů). Látky v čistém stavu bývají bílé nebo nažloutlé barvy a krystalické struktury. PAU je široká skupina čítající více než sto různých látek. Tyto látky se cíleně nevyrábí až na pár existujících výjimek. Některé jsou součástí průmyslové výroby a lze je najít například v asfaltu nebo naftě (Aikpokpodion a Paul 2013).

Mezi 16 nejvýznamnějších látek dle USEPA (Agentura Spojených států pro ochranu životního prostředí) patří: naftalen (NA), acenaftylen (ACY), acenaften (AC), fluoren (FL), fenantren (PHE), antracen (AN), fluoranten (FA), pyren (PY), benz(a)antracen (BaA), chrysen (CHR), benz(b)fluoranten (BbF), benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(a)pyren (BaP), ideno(1,2,3-cd) pyren (IP), dibenzo(a,h)antracen (DBahA), benzo(g,h,i)perylene (BghiP) (USEPA 1993).

3.2 Vlastnosti, toxicita a využití

Jak již bylo výše zmíněno mezi vlastnosti POPs lze zařadit perzistenci v prostředí (poločas rozpadu v atmosféře větší než dva dny, v půdě a ovzduší je poločas rozpadu v rozpětí dvou až šesti měsíců), bioakumulaci (pro hodnotu bioakumulace se nejčastěji využívá rozdělovací koeficient n-oktanol/voda log Kow), environmentální toxicitu, karcinogenitu, těkavost (tenze par <1000 Pa) a s ní související snadný rozptyl na velké vzdálenosti (Nguyen, 2020). Síla toxicity je velmi rozdílná, u některých látek je nejvýše přípustná koncentrace (LD₅₀) v pouhém rozmezí desítek pg/kg. Tato hodnota je však značně variabilní a odlišuje se převážně na molekulární struktuře a komplexnosti dané látky.

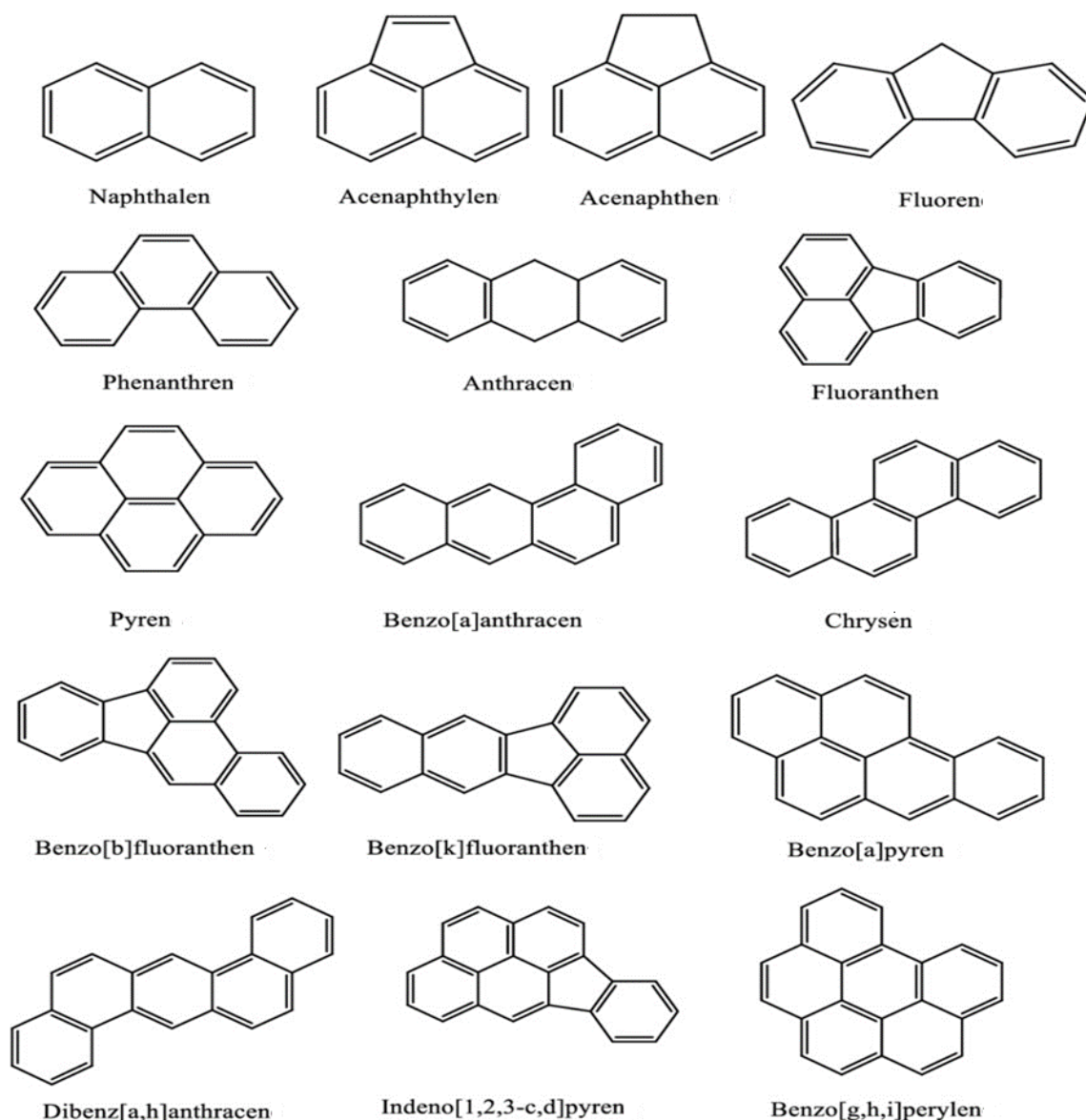
Nejvíce toxické látky ze skupiny POPs jsou PCDDs (zkráceně dioxiny) a PCDFs (zkráceně furany). Tolerovaný denní příjem doporučený WHO (Světová zdravotnická organizace) pro tyto látky je 1–4 pg TEQ/kg tělesné hmotnosti/den. Evropská unie poté stanovila tento limit na maximálně 4 pg WHO-TEQ/kg pro PCDDs a PCDFs pro ryby a rybí produkty na základě jejich celkové hmotnosti (WHO). Z toho vyplývá, že tyto látky jsou schopné negativně ovlivňovat své prostředí, organismy, a i člověka již v minimálních koncentracích. V prostředí se tyto látky vyskytují zejména díky člověku, který svojí činností tyto látky produkuje.

Některé tyto látky jsou využívány v průmyslu jako chladicí média, v zemědělství se používají ve formě pesticidů. Dalšími zdroji výskytu jsou nejrůznější odvětví průmyslu, kde se tyto látky využívají. Průmyslová výroba ve spojení se zemědělstvím je také jedna z největších producentů těchto látek. Ty jsou zde nejčastěji emitovány do prostředí v podobě spalin nebo jsou rozpuštěny v odpadní vodě (ECHA 2023).

4 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

4.1 Vlastnosti PAU látek

PAU neboli polycyklické aromatické uhlovodíky jsou velmi bohatou a rozmanitou skupinou s rozmanitými vlastnostmi. Za standardních podmínek (20 °C a 101,325 kPa) lze látky nalézt v pevném stavu. Nejčastěji lze tyto látky nalézt ve žluté a bílé barvě, někdy však mohou být tyto látky i bezbarvé. PAU látky jsou silně lipofilní a snadno se tedy koncentrují v tukových tkáních a pletivech. Nejstabilnější jsou v klastrovém uspořádání (jedno benzenové jádro je obklopeno dalšími třemi), lineární a angulární postavení molekul je méně stabilní (Obr. 2).



Obrázek 2. Typy uspořádání benzenových jader převzato (Alkhateeb 2015).

Fyzikální a chemické vlastnosti PAU (tabulka 1 a 2) se mění s rostoucí molekulovou hmotností. S jejím nárůstem se značně zvyšuje bod varu, tání, a naopak klesá tenze par a rozpustnost (Holoubek 2009).

Tyto látky se nejčastěji nachází v plynném skupenství. Velké množství těchto látek je totiž rozptýleno ve vzduchu, volně nebo sorbováno na částice. Na částicích jsou sorbovány převážně více jaderné polycyklické uhlovodíky, například: pyren a dibenzo(a,h)anthracen (Magalhães, 2022).

Tabulka 1. Přehled fyzikálně-chemických vlastností PAU při 25 °C dle Mackay et al. 2006; Doležalová 2012).

Sloučenina	Vzorec	Molekulová hmotnost [g/mol]	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]
Naftalen	C ₈ H ₁₀	128,2	80,5	218
Acenaften	C ₁₂ H ₁₀	154,2	96,2	277,5
Acenaftylen	C ₁₂ H ₈	150,2	92	265-275
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	166,2	116	295
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	178,2	101	339
Antracen	C ₁₄ H ₁₀	178,2	216	340
Pyren	C ₁₆ H ₁₀	202,3	156	360
Fluoranten	C ₁₆ H ₁₀	202,3	111	375
Chrysen	C ₁₈ H ₁₂	228,3	255	448
Benzo(a)antracen	C ₁₈ H ₁₂	228,3	160	435
Benzo(a)pyren	C ₂₀ H ₁₂	252,3	175	495
Benzo(b)fluoranten	C ₂₀ H ₁₂	252,3	168	481
Benzo(k)fluoranten	C ₂₀ H ₁₂	252,3	217	481
Benzo(g,h,i) perylen	C ₂₁ H ₁₆	268,4	277	-
Dibenzo(a,h) antracen	C ₂₂ H ₁₄	278,4	267	524
Ideno(123cd)pyren	C ₂₂ H ₁₂	276,3	164	536

Tabulka 2

Přehled fyzikálně-chemických vlastností 16 základních PAU při 25 °C (Mackay et al., 2006; Doležalová 2012).

Sloučenina	Tenze par		Rozpustnost ve vodě	Log K _{ow}	Henryho konstanta [Pa.m ³ /mol]
	P _s [Pa]	P _L (kapalina) [Pa]	S [g/m ³]		
Naftalen	10,4	36,81	31	3,37	43,01
Acenaften	3,0 x 10 ⁻¹	1,52	3,8	3,92	12,17
Acenaftylen	9,0 x 10 ⁻¹	4,14	16,1	4,00	8,40
Fluoren	9,0 x 10 ⁻²	7,15 x 10 ⁻¹	1,9	4,18	7,87
Fenantren	2,0 x 10 ⁻²	1,13 x 10 ⁻¹	1,1	4,57	3,24
Antracen	1,0 x 10 ⁻³	7,78 x 10 ⁻²	4,5 x 10 ⁻²	4,54	3,96
Pyren	6,0 x 10 ⁻⁴	1,19 x 10 ⁻²	1,3 x 10 ⁻¹	5,18	0,92
Fluoranten	1,2 x 10 ⁻³	8,72 x 10 ⁻³	2,6 x 10 ⁻¹	5,22	1,04
Chrysen	5,7 x 10 ⁻⁷	1,07 x 10 ⁻⁴	1,7 x 10 ⁻¹	5,86	0,07
Benzo(a)antracen	2,8 x 10 ⁻⁵	6,06 x 10 ⁻⁴	1,1 x 10 ⁻²	5,91	5,8 x 10 ⁻¹
Benzo(a)pyren	7,0 x 10 ⁻⁷	2,13 x 10 ⁻⁵	3,8 x 10 ⁻³	6,04	4,6 x 10 ⁻²
Benzo(b)fluoranten	-	-	1,5 x 10 ⁻³	5,80	-
Benzo(k)fluoranten	5,2 x 10 ⁻⁸	4,12 x 10 ⁻⁶	8,0 x 10 ⁻⁴	6,00	1,6 x 10 ⁻²
Benzo (g,h,i) perylen	-	2,25 x 10 ⁻⁵	2,6 x 10 ⁻⁴	6,50	7,5 x 10 ⁻²
Dibenzo (a,h) antracen	3,7 x 10 ⁻¹⁰	9,16 x 10 ⁻⁸	6,0 x 10 ⁻⁴	6,75	-
Ideno(123cd)pyren	-	6,9 x 10 ⁻⁴	1,9 x 10 ⁻⁴	6,50	3,48 x 10 ⁻⁷

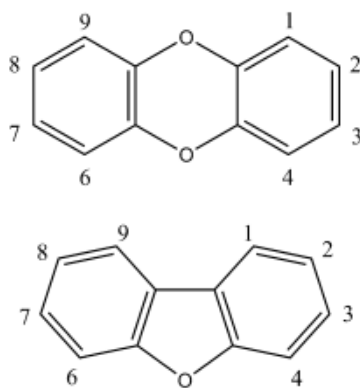
4.2 Toxicita, výskyt a využití PAU látek

PAU látky jsou velmi často podrobně zkoumány, a to zejména kvůli své toxicitě. Připisují se jim vlastnosti jako karcinogenita a mutagenita. Toxicita se odvíjí nejen od druhu látky, ale také od doby expozice a koncentrace. Nejsilnější toxicita je připisována látkám s 2 a 3 benzenovými jádry. Aktuálně nebyla dokázána žádná akutní toxicita a karcinogenita u člověka. Je však znám negativní vliv na živočišné tkáně. U látek s kratšími řetězci jsou příznaky mírnější. Jedná se především o podráždění tkání a vznik nezhoubných nádorů. I přes veškeré negativní vlastnosti, našly některé z látek i komerční využití. Při výrobě fluorescentní barvy se používají některé látky (pyren, fluoranten) jako základní složka její výroby. Větší zastoupení těchto látek však lze najít například v uhlí, ropě, mazacích olejích, olejích pro tiskárny, koksu, produktech z minerálních olejů a bitumenů, výrobě železa a oceli a výrobě hliníku (WHO 2003).

5 Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a polychlorované dibenzofurany (PCDD/F)

5.1 Vlastnosti PCDD/F látek

Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF) jsou sloučeniny složené ze tří aromatických jader (tricyklické) a z 1–8 atomů chlóru navázanými v molekulách (viz Obr. 3). PCDD/F mají planární strukturu (celá molekula leží v jedné rovině) a začínou variabilitu poloh substitučních izomerů (tzv. kongenerů). U PCDD (75) a u PCDF (135). PCDD/F látky jsou aktuálně uměle připravovány pouze pro vědecké účely. Přičemž jejich syntéza je finančně a časově náročná. Z velkého počtu kongenerů je pozornost směřována především na tetra až okta chlorované kongenery, s chlorací 2,3,7,8 (Flodström, Ahlberg 1989).



Obrázek 3. Struktura PCDD (horní část) a struktura PCDF (spodní část) a jejich číslování řetězců (Åmand et al. 2012).

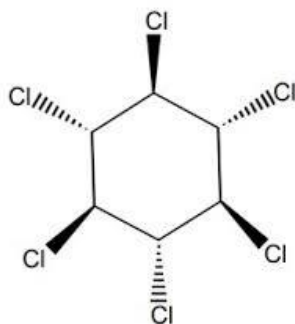
5.2 Toxicita, výskyt a využití PCDD/F látek

Většina PCDD a PCDF látek je předmětem zkoumání již několik desítek let. To je dáno jejich silnou toxicitou. Dlouhodobá expozice PCDD a PCDF látek poškozuje imunitní a neurologický systém a mohou nastat také změny v endokrinním systému. Zejména v oblasti štítné žlázy a reprodukčních procesů. Bylo také prokázáno snížení IQ, snížení soustředění a změny v chování. U dětí tyto změny vedou často k nadměrné hyperaktivitě. Otrava těmito látkami se projevuje jako tzv. „chlorakné“. Příkladem tohoto onemocnění jsou případy dětí ze severního Vietnamu a Itálie. Do povědomí lidí se tyto látky dostaly také ve spojitosti s Ukrajinským prezidentem Viktorem Juščenkem, jenž se těmito látkami otrávil (Petrlík 2010). Kvůli tomuto případu jsou pod bedlivou kontrolou správních orgánů (Reis 2001). PCDD/F jsou emitovány nejčastěji jako druhotný produkt při spalování nebo při některých chemických reakcích s chloridovými látkami (Stanmore 2004). Téměř veškerá průmyslová výroba je spojena s emisemi PCDD a PCDF látek, avšak díky využívání moderních zařízení s vysokou účinností filtrace jsou největšími znečišťovateli soukromé osoby. Ty při pálení tuhého paliva nevyužívají filtry a skrze komíny se látky dostávají do prostředí. Většina těchto látek vzniká v nedostatečně udržovaném komínu, kde se s klesající teplotou tyto látky mohou vytvářet v rámci nedokonalého spalování.

6 Organochlorové pesticidy (OCP)

6.1 Využití a výskyt OCP látek

OCP neboli organochlorové pesticidy byly zejména široce využívány pro hygienické a zemědělské účely v různých odvětvích, včetně domácnosti, zahradnictví, zemědělství a akvakultury. Zařadit mezi ně můžeme fungicidy, herbicidy, rodenticidy a insekticidy (Merwe et al. 2018; Wang et al. 2018). Používání těchto látek bylo Stockholmskou úmluvou zakázáno. Proto se v zemědělství objevily nové látky, které OCP pesticidy nahradily. Dnes tyto látky značně napomáhají v boji se škůdci a tím přispívají i k zvýšení úrody (FAO 2022). Důsledky nadměrného používání OCP lze pozorovat i dnes, jelikož se při používání velká část těchto látek dostala do půdy, na povrch rostlin nebo byla transportována větrem a vodou do okolí (Schechtman et al. 2020). Nadměra využívání OCP má však také negativní vliv na lidské zdraví a zdraví jiných organismů. Mnoho OCP je značně toxických v prostředí, to je dáno jejich chemickou strukturou a fyzikálními vlastnostmi (obr. 4).



Obrázek 4. Strukturní vzorec beta hexachlorcyclohexan, (Ashizawa, 2005).

6.2 Toxické účinky OCP látek

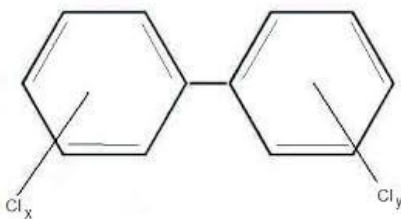
Toxické účinky OCP lze pozorovat i u člověka, jedná se především o neurologické problémy, metabolické poruchy a změny chování. U obratlovců docházelo také k mutacím u některých genů. Nejčastější kontakt člověka a OCP je skrze potravní řetězec. Ovšem je potřeba iniciační dávky pro vyvolání příznaků vypsanych výše. Velmi časté jsou metabolické poruchy, nejrůznější druhy karcinomů a neplodnost (Beketov et al. 2013). V dnešní době se již pomalu ustupuje od používání takto nebezpečných látek. Mnoho z moderních pesticidů je daleko účinnější a stačí i menší množství. Úkolem Evropské unie je mít kontrolu nad množstvím použitých látek a nad jejich skladováním. Do popředí se dostávají látky, které jsou méně toxické a nejsou tolik zatěžující pro životní prostředí (Sarkar 2021). Tento trend je dle mého názoru z velké části zapříčiněn ekologickým zemědělstvím, které je na vzestupu zejména v silně rozvinutých státech s vyspělou ekonomikou a zpracovaným dotačním systémem.

7 Polychlorované bifenyly (PCB)

Polychlorované bifenyly (dále jen PCB) jsou látky spadající do skupiny syntetických organických látek. Tyto látky se začaly využívat již ve 30. letech minulého století a během následujících 40. let jejich spotřeba rostla. I dnes je možné setkat se s těmito látkami, a to především v nebezpečném odpadu a ve staré enviromentální zátěži. Tyto látky vznikají jako nechtěný vedlejší produkt při spalování olovnatého benzínu a spalování starého odpadu. Z důvodu vysokého nebezpečí těchto látek byla celá skupina PCB zařazena v roce 2013 na seznam lidských karcinogenů (IARC, 2016).

7.1 Vlastnosti, toxicita, použití a výskyt PCB

Polychlorované bifenyly jsou dnes jedny z nejčastěji studovaných organických látek znečišťující životní prostředí. Jedná se o vysoce stabilní látky, které ve své struktuře obsahují velký počet atomů chloru. Jejich obecný vzorec lze napsat $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ (viz obr. 5).



Obrázek 5.

Schéma chemické struktury PCB dle IRZ (2019).

Ze struktury výše vyplývá značná variabilita pozic, na které se atom chloru může navázat. Teoreticky tak může existovat až 209 různých druhů PCB látek. Pozice atomu je číslována od 1 do 6 na jednom jádře a na druhém 1' až 6', přičemž substituce na pozici 2,2',6 a 6' je ortho-pozice, obsazenost na pozici 3,3', 5,5' je pozice meta a pozice 4 a 4' je nazývána pozice para (Ballschmitter a Zell 1980).

Svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi se jedná o látky nerozpustné ve vodě a páry těchto látek jsou těžší než vzduch. Rozpustnost ve vodě a rozdělovací koeficient log Kow

je dále vypsány v tabulce 3. Polychlorované bifenyly jsou vysoce lipofilní látky s různou rozpustností v tucích, olejích a organických rozpouštědlech. Dále se jedná o těkavé látky, které se snadno transportují na velké vzdálenosti. Nejčastější způsob přenosu těchto látek je skrze atmosféru (Idowu, Megson et al. 2023).

Tabulka 3. Přehled chemických vlastností PCB látek (Ritter et.al 1996).

Skupina kongenerů	Molekulová hmotnost	Tenze par Pa	Ropustnost ve vodě (mg/m ³)	Log Kow
Monochlorbifenyl	188,7	0,9-2,5	1,21-5,5	4,3-4,6
Dichlorbifenyl	223,1	0,008-0,60	0,06-2,0	4,9-5,3
Trichlorbifeny	257,5	0,003-0,22	0,015-0,4	5,5-5,9
Tetrachlorbifenyl	292	0,002	0,0043-0,010	5,6-6,5
Pentachlorbifenyl	326,4	0,0023-0,051	0,004-0,02	6,2-6,5
Hexachlorbifeyl	360,9	0,0007-0,012	0,0004-0,0007	6,7-7,3
Heptachlorbifenyl	395,3	0,00025	0,000045-0,00	6,7-7
Oktachlorbifenyl	429,8	0,0006	0,0002-0,0003	7,1
Nonachlorbifenyl	464,2	-	0,00018-0,0012	7,2-8,16
Dekachlorbifenyl	498,7	0,00003	0,000001-0,00	8,26

7.2 Toxicita, výskyt a využití PCB látek

Toxicita PCB látek je úzce spjata se stupněm chlorace. Se zvyšujícím se množstvím chloru v molekule roste toxicita dané látky. Nejvíce toxické jsou látky s obsazeností chloru v pozici meta a para, tyto látky jsou koplanární a lze je zařadit mezi látky dioxinového typu. Tento typ PCB látek má silný negativní účinek na metabolismus thyroidních hormonů. Naopak PCB s postavením chloru v ortho poloze jsou nekoplanární. Tento typ látek je silně neurotoxický (Hackenberg 2003). Další možné dělení PCB látek je dle druhu účinku na enzymatický systém, na který působí. Vyšší dávky PCB mohou v těle způsobovat akutní toxicitu a blokování nejrůznějších metabolických drah a zapříčínovat hromadění jejich produktů (nejčastěji v játrech). Tento efekt lze často pozorovat u kojenců, kteří přicházejí do kontaktu s PCB skrze mateřské mléko (Battershill 1994).

Akutní toxicita se může projevit ztmavnutím kožních pigmentů, změnou barvy nehtů a rtů. U dětských pacientů se velmi často vyskytují silné průjemy, ztráta paměti a poruchy vývoje. U dospělých jedinců zaznamenáváme neplodnost a zduření uzlin (EFSA 2018).

V dnešní době je výroba PCB látek zakázána, ovšem stále je možné se s nimi setkat. Látky se vyskytují v dosluhujících strojích. Byly zde využívány jako teplo vodivá média. Pro svoji vhodnou elektrickou vodivost byly látky využívány v transformátorech. Ovšem nejčastěji se s těmito látkami setkáváme v podobě nátěrových barev, již byly součástí. Tyto barvy se používaly převážně k vnitřnímu nátěru obilných sil, kde fungovaly jako neprostupná vrstva pro houby a plísně. Své využití si také našly při výrobě rtěnek nebo hasicích přístrojů (Arnika, 2020).

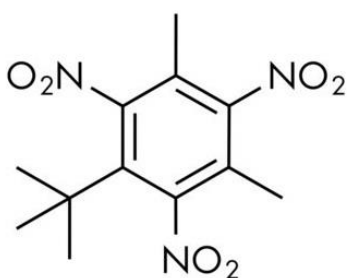
8 Syntetické parfémové látky (SPL)

Syntetické parfémové látky (dále jen SPL) neboli vonné látky jsou často používanou náhradou přírodních vonných látek. Lze je nalézt jako složku nejrůznějších spotřebních výrobků, včetně čisticích prostředků, kosmetiky a parfémů. Od roku 1888, kdy Albert Baur

syntetizoval první nitro pižmo, spotřeba těchto látek neustále narůstá. V dnešní době existuje celá řada různých druhů těchto látek, které se využívají v široké škále zboží (Heberer et al. 2002). SPL jsou aktuálně středem zájmu mnoha studií, a to hlavně pro své vlastnosti. Tyto látky jsou velmi špatně rozložitelné, dobře se akumulují ve vodě, v půdě a v potravním řetězci. Mnoho těchto látek je na seznamu nebezpečných látek, a to zejména pro podezření z toxicity. Tyto látky jsou tedy nejen škodlivé pro životní prostředí, ale i pro člověka a jiné živočišné druhy (Cavalheiro et al. 2013; Zeng et al. 2005).

8.1 Přehled a vlastnosti SPL látek

Do skupiny syntetických vonných látek lze zahrnout veškeré uměle vyrobené vonné látky. Jedná se o organické sloučeniny se značnou variabilitou. Ve svých strukturách tyto látky mohou obsahovat: alkoholy a fenoly, halogenderiváty, aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny a jejich deriváty, thioly, ethery, dusíkaté deriváty, heterocyklické sloučeniny, fenoly a sulfidy (Berster & Kai 2009; Tylichová 2011; Komárková 2015). Nejvýznamnějšími polycyklickými sloučeninami pižma jsou pthantolid (AHDI), galaxolid (HHCB) a tonalid (AHTN). Uvedené látky jsou chirální a racemické a jejich syntézou vznikají enantiomery, i když pouze některé z nich nejsou dostatečně účinné pro průmyslové využití. Některé sloučeniny z řady polycyklických pižmových sloučenin mají ve své struktuře více než jedno centrum chiralit (2018). Obsah těchto látek ve struktuře je také příčinou velké molekulové hmotnosti 200–300. Významnou skupinou z těchto látek jsou převážně pižma „musk“. Obecně musk sloučeniny („mošusy“) lze rozdělit do čtyř skupin: nitrované, polycyklické, makrocyklické a lineární. Přičemž nitrované sloučeniny se vyznačují vysokou toxicitou již při malých koncentracích. Nitro musk sloučeniny způsobují akutní toxicitu, a to především ve vodních ekosystémech, ve kterých zabraňují larválnímu a embryonálnímu vývoji. Mezi další nebezpečné vlastnosti SPL látek patří karcinogenita a neurotoxita. Některé studie zmiňují také estrogenicitu jak v *in vivo* oplození, tak zároveň *in vitro*. SPL látky se do vodního systému dostávají s odpadním kalym. Následně se tyto látky v recipientu snadno uvolňují a akumulují (Lee, et al. 2022).



Obrázek 6. Bauerovo pižmo — xylenové (převzato Shutterstock 2023).

8.1.1 Nitrované syntetické sloučeniny

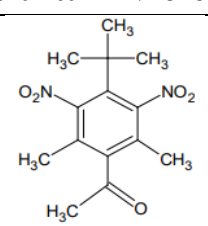
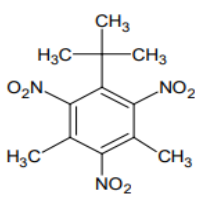
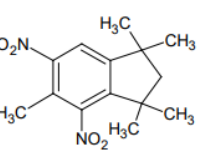
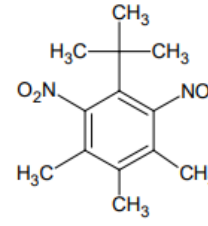
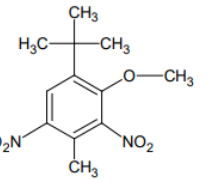
Nitrované syntetické sloučeniny (nitromusk sloučeniny) obsahují molekuly dinitro a trinitro substituovaných benzenových derivátů s methoxy, keto nebo alkylovou skupinou (Rowe et al. 2009). Díky vysokému log Kow 4.3–5.8 jsou tyto látky silně lipofilní a vysoce sorbční (Yang & Metcalfe 2006). Nejznámější zástupci nitromusk skupiny jsou: musk xylen, musk keton, musk moskene, musk tibeten a musk ambrette. Nitrované syntetické látky jsou dnes hojně využívány především při výrobě mýdel a detergentů (Yang et al. 2006).

Musk moskene a musk tibetene byly z důvodu nepříznivých účinků strukturně podobných sloučenin zakázány používat ve vonných přípravcích. Pižmový ambret byl vyřazen

z používání, protože jeho konzumace byla spojena se slabostí zadních končetin u potkanů a pozorovanými neuropatologickými změnami v mozku, míše a periferních nervech. Ketonové pižmo a pižmo xylenové se nadále používají jako přísady do pracích prostředků, změkčovačů tkanin, čisticích prostředků pro domácnost a dalších vonných nekosmetických výrobků, přičemž nejrozšířenější je pižmo xylenové. V roce 2008 byl pižmový xylen na základě nařízení o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek (REACH) klasifikován jako látka vzbuzující mimořádné obavy s označením velmi perzistentní a vysoce bioakumulativní. Nitro pižmo se však stále vyrábí v Číně a Indii a používá se v nekosmetických směsích ve Spojených státech, jejichž složení nebylo změněno. Vzhledem k perzistenci v životním prostředí a pokračujícímu používání nitro pižma, i ve snížené míře, existují obavy z účinků dlouhodobé expozice (Taylor, Weisskopf, et al. 2014).

Tabulka 4.

Přehled vybraných nitromusk sloučenin (upraveno a převzato dle Bester 2009; Tylichová 2011).

Triviální název	CAS	Strukturní vzorec
Musk keton	81-14-1	
Musk xylen	81-15-2	
Musk mosken	116-66-5	
Musk tibeten	145-39-1	
Musk ambrette	83-66-9	

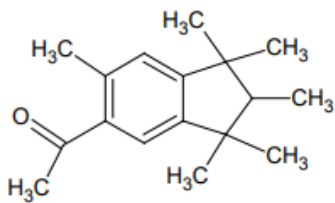
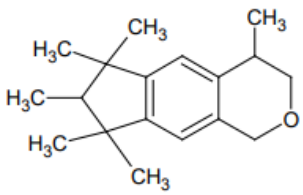
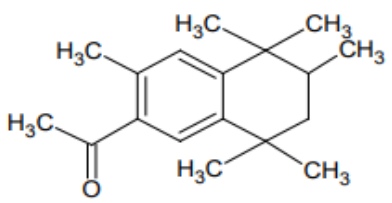
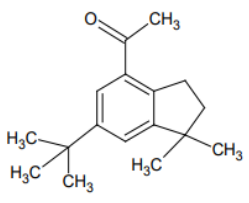
8.1.2 Polycyklické musk sloučeniny

Polycyklické musk sloučeniny jsou v dnešní době jedni z nejvíce používaných musk sloučenin, lze je najít v nejrůznějších výrobcích pro každodenní použití. Jedná se především o nejrůznější parfémy, tělová mléka, mýdla, šampony, zubní pasty, prací prostředky, osvěžovače ovzduší, změkčovače tkanin, antiperspiranty a jiné. Přesto, že se v těchto výrobcích vyskytují v malém množství (méně než 2 %) jejich vliv na kvalitu vypouštěné odpadní vody by mohl být devastující, a to zejména díky vysokému celosvětovému používání produktů s jejich obsahem (Tumová, et al. 2019).

Nejvýznamnějšími polycyklickými sloučeninami pižma jsou phantolid (AHDI), galaxolid (HHCB) a tonalid (AHTN). Uvedené látky jsou chirální a racemické a jejich syntézou vznikají enantiomery, i když pouze některé z nich nejsou dostatečně účinné pro průmyslové využití. Některé sloučeniny z řady polycyklických pižmových sloučenin mají ve své struktuře více než jedno centrum chiralit. Jedná se například o HHCB. HHCB může tedy vyvážet čtyři stereoisomery, ale pouze dva z nich dokáže rozeznat lidský čich (Rowe et al. 2009; Tylichová 2011).

Tabulka 5.

Přehled vybraných polycyklických musk sloučenin (převzato a upraveno dle Bester 2009; Tylichová 2011).

Triviální název	CAS	Strukturní vzorec
Phantolid (AHDI)	15323-35-0	
Galaxolid (HHCB)	1222-05-5	
Tonalid (AHTN)	1506-02-1	
Celestolid (ADBI)	13171-00-1	

8.1.3 Makrocyclic musk compounds

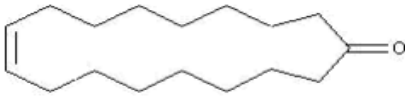
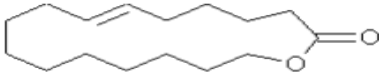
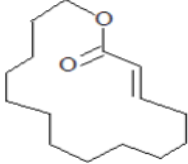
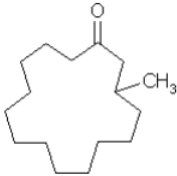
Makrocyclic musk compounds are used as a fragrant ingredient in body care and in other products. They are released into wastewater as a common byproduct of their use. The use of these compounds dates back to ancient times. At that time, these compounds were obtained from the excretions of musk deer. In modern times, however, these compounds are not used, due to limited availability, the high cost of strict regulations/bans and the need to protect animals, which must often be sacrificed to get them on the market.

The synthesis of macrocyclic musk compounds was previously expensive due to expensive and low-yielding reaction conditions, but progress in synthetic chemistry in the last three decades has made these chemical compounds available for use in perfumery. From a chemical point of view, they are most often compounds with a chain length of 13-17 carbon atoms, supplemented with a carbonyl group. They can also contain a methyl group or a non-conjugated alkene ring as substituents. These compounds from the group of macrocyclic musk compounds are characterized by a high log Kow coefficient (>4.8), a high boiling point (>250 °C) and a high molecular weight.

Important representatives are: Civetone, Muscone, Ambrettolide, Habanolide. These compounds are widely used, and this is especially due to their strong aroma and easier solubility in the environment. In the analysis of these compounds, it is often difficult to identify the sample. Macroyclic musk compounds are characterized by their molecular weight spectrum, which is very similar to that of fatty acids and their derivatives. Their separation is therefore quite difficult (Bester, 2009).

Table 6.

Overview of selected macrocyclic musk compounds (modified and taken from Bester 2009; Tylichová 2011).

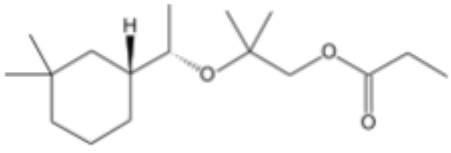
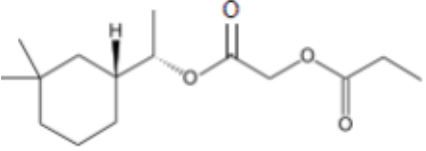
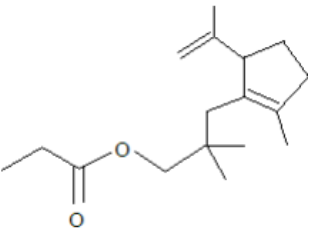
Trivial name	CAS	Structural formula
Civetone	542-46-1	
Ambrettolide	7779-50-2	
Habanolide	34902-57-3	
Muscone	541-91-3	

8.1.4 Lineární musk sloučeniny

Lineární musk sloučeniny jsou známy také jako alicyklické musk sloučeniny, jsou nejmladší skupinou SPL látek. První kontakt s touto skupinou látek se traduje k roku 1975. V tomto roce Hoffman and Frauberg objevili první látku z této skupiny, jednalo se derivát trisubstituovaného cyklopentenu, vůně této látky byla svěží s vůní podobné jahodovému pižmu. Za jejím vznikem stál zájem o vonnou látku, která by nebyla natolik toxická pro prostředí a organismy, jako je například nitromusk skupina nebo polycyklické musk sloučeniny. Přibližně o patnáct let později objevili Giersch a Schulte-Eltehelvetolid ovocnou vůni připomínající vůni hrušek. V roce 2000 Wililiamson of Firmenich zjistil, že nahrazením OCMe₂e (oktadecyl-dimethyl-ether) (u Helvetolidu) za esterovou část může docílit méně ovocné vůně, aniž by se ztratil nádech pižmové vůně. Tato látka dostala název Romandolid. Dnes jsou lineární musk látky široce využívány pro své příhodné vlastnosti v parfémtech. Tyto látky jsou silně aromatické a značně prodlužují dobu vůně (Marcus Eh 2004).

Tabulka 7.

Přehled lineárních musk sloučenin (upraveno a převzato Bester 2009; Tylichová 2011).

Triviální název	CAS	Strukturní vzorec
Helvetolid	141773-73-1	
Romandolid	236391-76-7	
Cyklomusk	84012-64-6	

8.2 Toxicita a využití SPL látek

Díky své obtížné biodegradaci a velmi dobré akumulaci jsou tyto látky dnes téměř všude přítomné. Tyto látky najdeme v půdě, vodě, v organismech a v malé míře i v atmosféře. Jelikož jsou tyto látky velmi špatně odbouratelné, nelze je tedy dobře odstranit z odpadní vody a skrze odpadní vodu se nejnádhěji transportují do dalších složek životního prostředí. Díky dobré rozpustnosti v tucích dochází k vysoké bioakumulaci především u sladkovodních ryb (Kevekordes et al. 1996; Zhou et al. 2009).

Vlastnosti SPL jim umožňují procházet snadno pokožkou a akumulovat se v hlubších vrstvách kůže. U člověka je toto jeden z hlavních kontaktů s těmito látkami. Další možné vstupy jsou převážně nosní sliznicí a pozřením ústy. Při nejrůznějších výzkumech na hlodavcích bylo zjištěno, že nejvíce toxické jsou nitromusk sloučeniny. Ty způsobovaly v tělech hlodavců narušení endokrinní soustavy. Následně se pak u subjektů vyskytly problémy s plodností a růstem. Mnoho z SPL látek je podezříváno z karcinogenních, neurotoxických a mutagenních účinků (Rimkus et al. 1995; Bitsch et al. 2002).

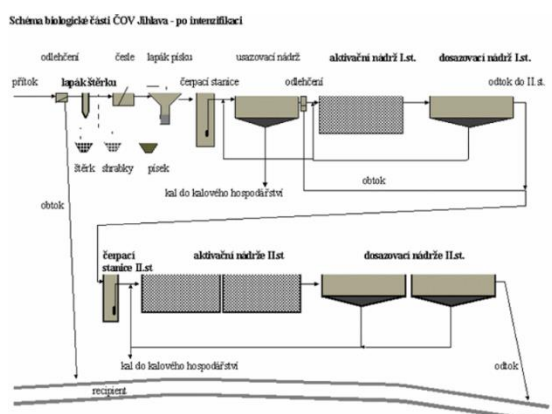
Především díky svým vlastnostem si tyto látky našly takto široké zastoupení napříč nejrůznějšími odvětvími. Hlavním využitím těchto látek ovšem zůstává výroba parfémů a kolínské, toaletních vod, kosmetických výrobků, mýdel, čisticích prostředků, detergentů a pracích prášků (Červený, 1999).

9 Čistírenské odpadní kaly

Čistírenské odpadní kaly jsou všechny kaly, které ČOV vyprodukuje během procesu čištění odpadní vody. Kal je definován jako suspenze organických a anorganických materiálů, které byly kdysi přítomny v odpadní vodě. Charakteristika jednotlivých kalů závisí především na použití v čisticích procesech a konečném zpracování čistírenských kalů. Obecně lze složení čistírenských kalů definovat jako směs organických látek, mikro a makro živin, neesenciálních stopových prvků, organických mikropolutantů a bohatou směs nejrůznějších mikroorganismů (Kulling 2001). Zejména díky vysokému množství živin, které jsou tak nezbytné pro správný růst a vývoj rostlin, jsou kaly vnímány jako cenný zemědělský zdroj (Hanč et al., 2024).

9.1.1 Vznik a rozdělení čistírenských kalů

Kal v čistírně odpadních vod vzniká hned v několika fázích čištění. Kal lze tedy rozdělit na primární a sekundární (aktivovaný). Kal, který se ukládá v hlavních usazovacích nádržích se označuje jako primární kal. Tento kal má často granulový charakter a je tvořen suspendovanými částicemi, které nebyly zadrženy lapáky písku nebo česlemi. Množství sušiny v primárním kalu se pohybuje od 2,5 do 50 g/l a má vyšší koncentraci koloidních částic, které mu pomáhají vázat vodu a vzdorovat vysychání. Naopak aktivovaný kal vzniká v biologickém čištění a je bohatý na biomasu. Tento kal má naopak více vločkovitou strukturu. Sekundární kal se odděluje od vody v dosazovacích nádržích. Ve výsledku vzniká jednotný kal zahuštěním a sloučením primárního a sekundárního kalu. Tento kal je nadále určen k dalšímu zpracování a je nazýván surový kal (Podolka, 2018).



Obrázek 7 Schéma čistírny odpadních vod (Švehla et al. 2007).

9.1.2 Koncentrace organických látek v čistírenských kalech

Během procesu čištění odpadních vod dochází k akumulaci nežádoucích látek ve vznikajícím kalu. Jedná se o zejména organické, anorganické látky a patogenní mikroorganismy. Největší problém jsou organické látky, které se snadno akumulují, jsou perzistentní a mohou představovat vážnou hrozbu pro životní prostředí. Analýza kalů je nedílnou součástí pro další zpracování kalů a pro jejich následné využití (Goberna et al., 2018; Dai et al., 2007; Stevens et al., 2003). Pro následné využití čistírenského kalu například v zemědělství je potřeba sledovat zejména tyto skupiny látek: PAU, PCB a OCP. Tyto látky se nacházejí v kalech běžně, ale jejich vlastnosti a vysoké koncentrace zabraňují aplikaci kalů na pole. Koncentrace těchto látek jsou rozdílné v různých zemích (Bright a Healey, 2003; Harrison et al., 2006).

Tabulka 8. Příklad výskytu 16 PAU látek v čistírenský kalech vyprodukovaných a monitorovaných v jihovýchodním Polsku ($\mu\text{g}/\text{kg}$) (Baran a Olezszuk, 2003).

PAU	Min	Max	Průměr	Odchylka
Naftalen	0,0	0,0	0,0	0,0
Acenaftylen	0,0	7105,1	2132,4	1811,1
Acenaften	0,0	2946,5	886,6	1158,6
Fluoren	0,0	974,2	199,6	353,1
Fenanthren	68,7	1149,2	526,7	361,2
Antracen	17,9	425,5	165,9	123,4
Fluoranten	398,2	5399,9	1937,8	1401,1
Pyren	0,0	5050,5	1096,3	1439,4
Benzo[a] antracen	84,8	2579,3	918,5	655,7
Chrysen	0,0	1869,1	577,3	488,5
Benzo[b]fluoranten	21,5	7572,5	1857,3	2020,7
Beno[k]fluoranten	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzo[a]pyren	134,7	1786,0	610,7	495,9
Dibenzo[ah]Aantracen	0,0	458,9	72,3	149,8
Benzo[ghi]perylen	0,0	835,1	262,6	256,5
Ideno(1,2,3-cd) pyren	88,2	1395,6	368,8	375,0
Suma 16 PAU	2039,9	36034,1	11612,9	8720,4

Tabulka 9. Příklad výskytu vybraných PCB látek v čistírenském kalu vyprodukovaném v Beijingu v Číně (µg/kg sušiny) (Guo, Zhang, et al.2008).

PCB kongener	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
PCB-77	106	84,2	106	199	136	138	166	161
PCB-81	6,5	5,2	10,3	8,7	8,1	11,7	13,6	13,6
PCB-105	290	200	399	512	279	309	334	334
PCB-114	26,6	18,5	33,8	46,8	27,3	27,6	37,3	36,2
PCB-118	614	412	841	1046	585	657	690	699
PCB-123	52,8	41,8	76,5	97,1	52,3	54,6	72,1	73,0
PCB-126	3,6	3,3	3,6	7,1	4,5	3,6	7,6	7,2
PCB-156	60,4	44,7	105	106	63,3	63,2	80,4	79,2
PCB-157	14,2	11,1	24,4	26,2	15,4	14,3	19,1	19,6
PCB-167	20,4	15,8	36,3	39,6	23,4	22,1	32,0	31,1
PCB-169	0,8	0,7	0,8	1,5	1,1	0,8	2,5	2,4
PCB-189	3,4	3,3	5,2	6,1	3,9	2,9	13,4	12,6
Suma DL-PCBs	1199	841	1641	2096	1199	1305	1468	1469
WHO-TEQ	0,53	0,45	0,59	1,00	0,62	0,54	0,98	0,94

Vysvětlivky: DL-PCBs= polychlorované bifenyly s dioxinovým efektem

WHO-TEQ= Faktor toxické ekvivalence podle Světové zdravotnické organizace

Tabulka 10. Příklad výskytu OCP látek v čistírenském kalu z Konyi v Turecku ($\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny) (Aydin et al. 2022)

Sloučeniny	rozsah (min-max)	Průměr	Medián
Aldrin	nd-0,22	0,04	0,00
α -HCH	0,12-0,86	0,48	0,46
β -HCH	0,17-3,04	1,07	0,92
γ -HCH	0,36-2,88	1,61	1,58
δ -HCH	0,13-6,93	2,44	2,18
Chlordan I	nd-0,01	0,00	0,00
Chlordan II	nd-0,04	0,02	0,01

Nd = pod mezí detekce

9.1.3 Komparace legislativního rámce mezních hodnot koncentrací organických sloučenin v České republice a Evropské unii pro aplikaci kalů na zemědělskou půdu

V České republice se aplikace kalů na zemědělské půdě řídí platnou vyhláškou 445/2022 Sb., která je změnou vyhlášky 273/2021 Sb. Vyhláška specifikuje mikrobiologické požadavky, nejvyšší přípustné obsahy těžkých kovů a nejvyšší přípustné koncentrace vybraných nebezpečných látek. Rovněž popisuje postup při odběru vzorků pro analýzu zemin a čistírenských kalů. (Hejlová 2006). Pro aplikaci kalů na zemědělskou půdu je prováděn monitoring půdy a monitoring rostlin. Odběr půdy je prováděn dle metodiky AZZP (Pracovní postupy pro agrochemické zkoušení zemědělských půd v České republice). U rostlin se provádí odběr před sklizní nebo při sklizni. Odběr rostlin je realizován zejména u hlavních zemědělských komodit například: brambory, obiloviny, kuřice, píce, olejniny a luštěniny. (Ministerstvo životního prostředí, 2021; Prášková, Reininger 2019; Prášková, Němec 2018).

Tabulka 11. Mezní hodnoty koncentrací rizikových látek v kalech pro jejich použití na zemědělské půdě (Vyhláška č.273/2021 Sb.).

Riziková látka	Mezní (maximální) hodnoty koncentrací v kalech (mg/kg sušiny)
As	30
Cd	5
Cr	200
Cu	500
Hg	4
Ni	100
Pb	200
Zn	2500
AOX ¹⁾	500
PCB (suma 7 kongenerů - 28+52+101+118+138+153+180	0,6
PAU (suma antracenu, benzo(a) antracenu, benzo(b) fluoranthenu, benzo(k) fluoranthenu, benzo(a) pyrenu, benzo(ghi) perylenu, fenantrenu, fluoranthenu, chrysenu, indeno(1,2,3-cd)pyrenu, naftalenu a pyrenu)	10

Obecná vyhláška platná pro Evropskou unii je však o poznání benevolentnější. Tato vyhláška (86/278/EEC z 12. června 1986), která byla v roce 2008 novelizovaná se zabývá pouze koncentracemi těžkých kovů. Ve směrnici nejsou stanoveny limity pro organické a mikrobiální znečištění. Samotné povolené koncentrace těžkých kovů při aplikaci kalu na zemědělskou půdu jsou vyšší než v České republice (Směrnice rady, 1987/277/EEC).

Tabulka 12. Mezní koncentrace rizikových prvků v kalech pro aplikaci na zemědělskou půdu (mg/kg sušiny) (Směrnice 86/278/EEC).

Ukazatele	Mezní hodnoty
Cd	20-40
Cu	1000-1750
Ni	300-400
Pb	750-1200
Zn	2500-4000
Hg	16-25
Cr	–

9.1.4 Koncentrace nebezpečných látek v čistírenských kalech v USA

Ve Spojených státech jsou emise organických látek regulovány agenturou ochrany prostředí (EPA), která vydává dokumenty obsahující seznam a limity nebezpečných látek vypouštěných do ovzduší, vody a půdy. Dále EPA také řeší otázku čistírenských kalů a jejich aplikaci na zemědělskou půdu. Pro aplikaci kalů na zemědělskou půdu vznikala řada legislativních dokumentů. Nejzásadnější je však dokument z roku 1993, který udává maximální povolené koncentrace nebezpečných látek v čistírenských kalech a limity pro čistírenské kaly (viz. tabulka 13.), (Ellen, Harrison 2006).

Tabulka 13.

Mezní hodnoty koncentrací rizikových látek v kalech pro jejich použití na zemědělské půdě (Federální zákon č. 40 část 503, 1993)

Polutant	Koncentrace v mg/kg
Arzén	75
Cadmium	85
Měď	4300
Olovo	840
Rtuť	57
Molybden	75
Nikl	420
Selen	100
Zinek	7500
PCB	49

V minulosti byly tyto limity ve spojených státech značně překračovány. Jednalo se mnohdy i o násobky koncentrací. Tyto hodnoty byly zjištěny například v průzkumu Národního výzkumného koncilu, který při zkoumání koncentrací látek v půdě po aplikaci kalu zjistil alarmující hodnoty překročení limitů například pro hexachlorbenzen. Pro tuto látku byl stanoven maximální přípustný limit 0,1 mg/kg, avšak v roce 2002 byla naměřena hodnota 100 mg/kg u čtyřech zkoumaných vzorků (National Research Council 2002). V dnešní době je monitoring limitů nebezpečných látek v čistírenských kalech ve Spojených státech pod přísnou kontrolou agentury na ochranu prostředí. (Ellen, Harrison 2006).

9.1.5 Koncentrace nebezpečných látek v čistírenských kalech v Číně

Čínská vláda vydala první předpis v roce 1984, Kontrolní normy pro znečišťující látky v kalech pro zemědělského použití (GB 4284-2018)¹⁵ (viz tabulka 14). Výroba a množství syntetických organických chemikálií rostou, což vyvolává obavy z organických sloučenin v kalech. Tyto obavy pramení z možnosti náhodné expozice četným sloučeninám, která se dříve při hodnocení rizik nezohledňovala. Posouzení možného poškození lidského zdraví a životního prostředí vyžaduje pochopení množství a struktury organických sloučenin v kalech. Čína však dosud neprovedla celostátní hodnocení kontaminantů obsažených v kalech. Čína je jedna z nejlidnatějších zemí na světě a v důsledku rychlého hospodářského rozvoje se výrazně zvýšil odtok vyčištěných odpadních vod. V roce 1990 bylo vyprodukováno 35,4 miliardy tun odpadních vod, z toho 10,5 miliardy tun odpadních vod z domácností a 24,9 miliardy tun průmyslových odpadních vod. Nicméně celkové množství vyprodukovaných odpadních vod v roce 2013 činilo 69,5 tuny (Meng, Verkatesan, et al. 2016). V dnešní době je množství vyčištěné vody daleko vyšší, a to zejména díky rozmachu průmyslu. Místní čistírny jsou již na hraně kapacity a jejich rekonstrukce je velmi obtížná. Čínská vláda si dala tedy za úkol navyšování kapacity stávajících čistíren a výstavbu nových. V Číně od roku 2006 probíhá program na výstavbu zařízení na čištění odpadních vod a zefektivnění využívání kalů na zemědělské půdě, jelikož je v Číně stále nedostatek energie, je aplikování kalů na zemědělskou půdu efektivní a ekonomicky příznivé řešení (Liu., Jordan 2021).

Tabulka 14. Limitní koncentrace vybraných nebezpečných látek v mg/kg v Číně (GB 4284-2018)

Kadmium	20
Rtuť a její sloučeniny	15
Olovo	1000
Chrom	1000
Arsen	75
Bor	150
Minerální oleje	3000
Benzo(a)pyren	3
Měď	500
Zinek	1000
Nikl	200

10 Metodika

10.1 Popis vzorkovaných čistíren odpadních vod a charakterizace čistírenských kalů

Ke zpracování této práce byly použity vzorky kalů odebraných z ČOV v ČR v rámci řešeného projektu Bezpečné využití kalů z ČOV na zemědělské půdě pomocí technologie torefakce (QK1710379) poskytovaného Ministerstvem zemědělství ČR. Tento projekt byl mimo jiné zaměřen na monitorování složení čistírenských kalů. Za účelem monitorování obsahu PAU, PCB a OCP v kalech byly odebrány a následně analyzovány odvodněné anaerobně stabilizované čistírenské kaly (n = 10) za mezofilních podmínek. Podrobný popis ČOV a vzorkování je uveden v publikaci Košnář et al. (2024) a Chane et al. (2024).

Ve stručnosti homogenizovaný kal byl složen z několika nezávislých odběrů konkrétního kalu po jeho odvodnění. Původ a přesná lokace ČOV nemůže být uvedeny (množné číslo nebo jednotné? „nemůže být uvedena“ nebo „nemohou být uvedeny“) z důvodu zachování anonymity. Stručný popis čistíren je v tabulce. Před další analýzou byly vzorky nejprve vysušeny pomocí lyofilizátoru, poté rozemlety na jemný prášek pomocí analytického mlýnku a uloženy do mrazničky. V tabulce jsou uvedeny základní fyzikálně-chemické vlastnosti hodnocených vzorků kalů.

Tabulka 15. Vybrané technologické parametry vzorkovaných čistíren odpadních vod.

ČOV šíslo	Kapacita ČOV (PE)	Zatížení ČOV (%)	Stabilizace Kalu -	Doba Zdržení kalu v ČOV (dny)	BSK (%)	CHSK (%)
2	>500000	42	AN-M	35	98,4	92
4	375000	35	AN-M	30	95	95
5	192000	100	AN-M	26,5	90	75
6	169000	55	AN-M	31,5	98,9	93,3
7	125000	76	AN-M	20	98,7	98
8	110000	100	AN-M	35	98,1	94,3
9	99000	84	AN-M	30	99,5	98,4
10	95000	81	AN-M	14	97,6	96,5
11	80000	68	AN-M	16,8	97	94
13	61000	64	AN-M	23	99,3	97,5

PE= populační ekvivalent, AN-M=anaerobní mezofilní stabilizace, BSK= biologická spotřeba kyslíku, CHSK= chemická spotřeba kyslíku.

Obrázek. Ilustrační fotografie odebraného anaerobně stabilizovaného kalu (Foto, Košnář, 2024).



10.2 Popis materiálu a chemikálií pro extrakci a stanovení POPs v kalech

Analytické standardy POPs zakoupené od Neochema: PAH Mix 16, PCB Mix 7, Pesticides Mix 10 a hexachlorbenzen, každý v koncentraci 100 $\mu\text{g/ml}$ v cyklohexanu. Následující látky byly zakoupeny od společnosti Restek. Směs látek B/N obsahující surogáty a dále vnitřní standardy obsahující naftalen-d8, acenaften-d8, fenantren-d10, chrysen-d12, perylen-d12 (PAH Mix deuterované), alfa hexachlorcyklohexan-d6 (alfa HCH-d6), 2,3,4,5, 6-pentachlorbifenyl-d5 (PCB-d5) a 1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)etan-d8 (DDT-d8), každý v koncentraci 100 $\mu\text{g/ml}$ v cyklohexanu, a surogát p-terfenyl-d14 v koncentraci 1000 $\mu\text{g/ml}$ v dichlormethanu. Jako chemická rozpouštědla byly použity: dichlormethan a n-hexan (analytická kvalita od Chromservis). K přečištění extraktu byly použity SPE kolonky (Strata SI-1, Phenomenex, USA).

10.3 Popis extrakce a analytické stanovení POPs pomocí GC/MS/MS

Podrobný popis je uveden v publikaci Košnář et al. (2024) (Chane A., Košnář Z. 2024). Ve stručnosti, analyty PAU, PCB a OCP byly extrahovány 20 ml acetonu/n-hexanu (1:1, v/v) z 1,00 g vzorků kalů s přidavkem surogátu ke zjištění výtěžnosti pomocí ultrazvukové techniky při teplotě 40 °C. Získané extrakty byly téměř úplně zahuštěny a poté byly purifikovány pomocí SPE kolonek obsahující silikagelovou náplň dle přiloženého návodu. Eluát byl odpařen téměř do sucha a doplněn přesně na 1 ml pomocí čistého n-hexanu s přidavky vnitřního standardu pro následné analytické stanovení. Analýza POPs na přístroji GC-MS/MS s trojitým kvadrupólem 7000D (Agilent Technologies, USA) ve spojení s PAL RTC (Švýcarsko) bylo analyzováno 16 PAH, 7 PCB a 11 OCP. Testované sloučeniny byly separovány pomocí 30 m dlouhé chromatografické kapilární kolony s rozměry 30 m a tloušťkou vrstvy 0,25 μm (Restek-*XLB*). Objem 2 μl extraktu vzorku byl vstříknut do inletu. Podrobnější podmínky, MS/MS přechody, kolizní energie a vnitřní standardy použité pro kvantifikaci příslušných sloučenin jsou uvedeny a jsou popsány v předchozí studii Košnář a kol. 2024. Osm koncentrací každých analytů bylo použito pro sestavení kalibrační křivky v n-hexanu v rozmezí od 0,5 ng/ml až 1000 ng/ml. Mezní hodnoty detekce PAH, PCB a OCP odpovídalo 1 až 2 $\mu\text{g/kg}$ sušiny. Průměrná výtěžnosti testovaných z čistírenských kalů byly 90 \pm 10 % pro 16 PAU, 88 \pm 5 % pro 7 PAU a 2 \pm 5 % pro 7 PAU. PCB a 83 \pm 6 % 11 OCP. Průměrná výtěžnost surogátu p-terfenyl-d14 při extrakci z kalů byla 94 % a výsledky byly upraveny dle patřičné účinnosti extrakce.

Obr. Plynový chromatograf s hmotnostní detekcí Agilent 7000D MS / 7890N GC (2018) použitý ke stanovení POPs v kalech (Foto: Košnář, 2024).



11 Výsledky

Tabulka 16. Základní parametry naměřené u vybraných vzorků čistírenských kalů

Číslo vzorku	Sušina	pH	EC	N	C	H	S	O
	%	-	mS/cm	%	%	%	%	%
kal 2a	20,15	6,84	2260	4,52	30,51	4,96	1,20	18,63
kal 2b	20,22	6,87	2210	4,57	29,61	4,75	1,28	18,79
kal 4a	24,11	6,98	2370	4,98	31,08	5,05	1,12	21,61
kal 4b	23,91	6,83	2220	4,99	30,61	5,00	1,17	20,23
kal 5a	27,41	6,98	1617	4,14	27,50	4,42	0,93	16,07
kal 5b	27,36	6,95	1619	4,00	25,87	4,31	0,90	19,92
kal 6a	23,07	6,88	1976	3,45	27,29	4,48	0,93	18,96
kal 6b	23,17	6,83	1947	3,46	26,99	4,36	0,99	21,19
kal 7a	21,06	7,06	2080	4,35	31,71	4,86	1,26	20,19
kal 7b	21,10	7,06	2180	4,36	32,18	4,83	1,24	19,16
kal 8a	26,86	6,85	2710	4,38	36,85	5,38	1,45	18,62
kal 8b	26,98	6,86	2660	4,44	37,48	5,50	1,47	18,61
kal 9a	26,76	7,08	2390	3,22	25,55	4,33	1,06	18,67
kal 9b	26,77	7,08	2500	3,24	24,89	4,24	1,07	18,52
kal 10a	17,05	6,80	4690	5,87	35,97	5,61	1,15	23,11
kal 10b	16,45	6,70	4490	5,78	36,41	5,65	1,17	22,41
kal 11a	27,06	7,10	2280	3,87	26,58	4,43	1,27	18,86
kal 11b	27,05	7,10	2390	3,82	26,02	4,36	1,29	20,70
kal 13a	26,32	7,31	2690	4,14	26,52	4,31	1,34	18,50
kal 13b	26,29	7,31	2700	4,21	27,29	4,37	1,54	19,88

Vysvětlivky: EC = elektrická vodivost. Jednotlivé parametry byly určeny metodami popsányými v publikaci Košnář et al. (2024).

Tabulka 17. Základní parametry naměřené u vybraných vzorků čistírenských kalů

Číslo vzorku	TOM	Popeloviny	H/C	O/C	C/N
	%	%	-	-	-
kal 2a	59,81	40,19	1,94	0,46	7,88
kal 2b	59,00	41,00	1,91	0,48	7,56
kal 4a	63,83	36,17	1,94	0,52	7,28
kal 4b	62,00	38,00	1,95	0,50	7,15
kal 5a	53,06	46,94	1,92	0,44	7,74
kal 5b	55,00	45,00	1,98	0,58	7,55
kal 6a	55,10	44,90	1,96	0,52	9,23
kal 6b	56,99	43,01	1,93	0,59	9,09
kal 7a	62,37	37,63	1,82	0,48	8,51
kal 7b	61,76	38,24	1,79	0,45	8,61
kal 8a	66,67	33,33	1,74	0,38	9,81
kal 8b	67,50	32,50	1,75	0,37	9,84
kal 9a	52,83	47,17	2,02	0,55	9,26
kal 9b	51,96	48,04	2,03	0,56	8,95
kal 10a	71,70	28,30	1,86	0,48	7,15
kal 10b	71,43	28,57	1,85	0,46	7,35
kal 11a	55,00	45,00	1,98	0,53	8,01
kal 11b	56,19	43,81	2,00	0,60	7,94
kal 13a	54,81	45,19	1,94	0,52	7,47
kal 13b	57,29	42,71	1,91	0,55	7,55

Vysvětlivky: TOM = celková organická hmota. Jednotlivé parametry byly určeny metodami popsanými v publikaci Košnář et al. (2024).

Tabulka 18. Statistické parametry stanovené z tabulky 16.

Statistická hodnota	Sušina	pH	EC	N	C	H	S	O
-	%	-	mS/cm	%	%	%	%	%
průměr	23,96	6,97	2498,95	4,29	29,85	4,76	1,19	19,63
medián	26,29	6,98	2370,00	4,21	27,50	4,48	1,17	19,16
minimum	16,45	6,70	1617,00	3,22	24,89	4,24	0,90	16,07
maximum	27,41	7,31	4690,00	5,87	37,48	5,65	1,54	23,11

Tabulka 19. Statistické parametry stanovené z tabulky 17.

Statistická hodnota	TOM	Popeloviny	H/C	O/C	C/N
-	%	%	-	-	-
průměr	59,71	40,29	1,91	0,50	8,20
medián	57,29	42,71	1,93	0,52	7,94
minimum	51,96	28,30	1,74	0,37	7,15
maximum	71,70	48,04	2,03	0,60	9,84

Tabulky 20a. Koncentrace PAU sloučenin ve zkoumaných kalech

Číslo vzorku	Naftalen	Acenaftylen	Acenaften	Fluoren	Fenanthren	Antracen
	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.
Kal 2a	48,2	48,2	48,2	48,2	48,2	48,2
Kal 2b	49,7	20,1	51,3	82,3	475,5	77,9
Kal 4a	33,8	14,3	20,2	34,6	251,1	41,6
Kal 4b	34,2	13,8	30,2	46,1	262,5	50,9
Kal 5a	24,1	12,7	16,5	25,9	202,5	35,9
Kal 5b	23,9	12,0	16,2	24,9	199,5	35,9
Kal 6a	22,4	8,6	14,9	21,3	175,6	21,9
Kal 6b	21,8	9,9	15,5	22,2	139,8	23,7
Kal 7a	22,3	11,5	20,8	32,3	250,3	36,0
kal7b	24,4	11,0	19,6	30,2	240,3	35,3
Kal 8a	174,5	18,8	48,1	126,1	313,7	103,3
Kal 8b	170,5	26,2	47,1	124,0	370,9	86,1
kal9a	37,8	33,3	30,8	37,9	349,8	69,6
kal9b	39,1	24,8	30,1	46,1	374,9	64,9
Kal 10a	24,1	11,1	15,9	20,1	121,6	20,4
Kal 10b	23,6	10,6	15,0	19,0	110,8	15,8
Kal 11a	28,3	12,6	20,0	31,6	200,2	31,5
Kal 11b	29,5	12,4	21,0	29,0	212,6	33,5
Kal 13a	225,5	69,8	264,1	189,0	778,7	132,7
Kal 13b	223,6	61,4	251,0	183,0	725,5	128,5
průměr	64,07	20,78	49,83	58,69	290,20	54,68
medián	31,65	12,70	20,90	33,45	245,30	38,80
minimum	21,80	8,60	14,90	19,00	48,20	15,80
maximum	225,50	69,80	264,10	189,00	778,70	132,70

Tabulka 20b. Koncentrace PAU sloučenin ve zkoumaných kalech (pokračování)

Číslo vzorku	Fluoranthen	Pyren	Benzo[a]anthracen	Chrysen	Benzo[b]fluoranthen	Benzo[k]fluoranthen
	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.
kal 2a	730,1	458,1	383,8	369,7	624,6	344,7
kal 2b	748,3	448,9	362,4	338,2	614,8	330,5
kal 4a	550,9	381,6	213,5	223,8	395,8	242,2
kal 4b	636,2	383,7	184,0	194,1	149,6	192,7
kal 5a	717,9	518,7	357,0	347,5	760,8	389,5
kal 5b	729,5	506,7	350,0	311,4	662,9	245,0
kal 6a	320,2	225,2	165,6	169,9	371,6	197,5
kal 6b	326,3	211,8	157,6	164,4	347,5	216,7
kal 7a	332,5	233,9	138,9	142,0	226,8	99,5
kal 7b	320,6	205,4	132,1	137,6	199,1	68,3
kal 8a	272,2	560,0	119,7	144,5	222,7	79,2
kal 8b	388,2	613,5	162,8	190,5	267,5	99,8
kal 9a	807,7	564,3	428,4	396,8	771,9	358,6
kal 9b	715,8	495,6	332,1	312,9	648,8	294,3
kal 10a	195,1	158,6	97,8	88,9	180,0	89,9
kal 10b	189,3	159,0	93,8	86,1	157,2	90,4
kal 11a	389,7	243,2	190,9	181,6	332,2	162,3
kal 11b	406,1	240,4	196,2	178,2	312,6	168,4
kal 13a	1471,9	828,8	900,9	778,6	1837,1	924,4
kal 13b	1402,6	786,0	862,8	732,1	1871,4	617,5
průměr	582,555	411,17	291,515	274,44	547,745	260,57
medián	478,5	416,3	193,55	192,3	359,55	207,1
minimum	189,3	158,6	93,8	86,1	149,6	68,3
maximum	1471,9	828,8	900,9	778,6	1871,4	924,4

Tabulka 20c. Koncentrace PAU sloučenin ve zkoumaných kalech (pokračování)

Číslo vzorku	Benzo[a]pyren	Dibenzo[a,h]anthracen	Benzo[g,h,i]perylene	Indeno[1,2,3-cd]pyren
	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.
kal 2a	321,5	139,9	341,4	336,9
kal 2b	326,2	142,2	341,4	340,4
kal 4a	181,7	85,1	235,6	204,4
kal 4b	217,1	86,0	235,4	222,0
kal 5a	368,8	161,8	460,7	452,8
kal 5b	350,1	170,4	452,4	446,1
kal 6a	169,9	94,8	269,5	240,9
kal 6b	165,5	83,7	223,3	208,9
kal 7a	107,8	40,6	154,5	113,9
kal 7b	102,7	44,4	139,8	110,5
kal 8a	105,2	205,7	203,5	104,1
kal 8b	136,2	216,3	228,3	133,2
kal 9a	407,2	164,9	389,3	405,2
kal 9b	291,7	131,4	334,7	291,9
kal 10a	94,5	40,7	104,6	96,8
kal 10b	89,8	43,2	102,7	99,1
kal 11a	161,3	64,1	184,1	174,4
kal 11b	165,9	78,0	202,0	193,5
kal 13a	885,4	301,5	734,1	75,6
kal 13b	827,5	248,9	694,2	660,9
průměr	273,8	127,2	301,6	245,6
medián	175,8	113,1	235,5	206,7
minimum	89,8	40,6	102,7	75,6
maximum	885,4	301,5	734,1	660,9

Tabulka 21. Koncentrace PCB látek ve zkoumaných kalech

Číslo vzorku	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180
	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.
kal 2a	<0,5	7,5	<0,5	0,9	23,0	21,1	10,6
kal 2b	<0,5	6,5	1,1	0,9	22,3	19,6	10,5
kal 4a	<0,5	7,8	<0,5	<0,5	19,4	18,2	5,5
kal 4b	<0,5	6,8	<0,5	0,2	17,5	16,0	5,5
kal 5a	0,6	7,4	1,2	1,0	21,5	19,0	7,8
kal 5b	0,8	7,2	3,5	1,4	25,3	22,9	15,4
kal 6a	2,2	7,1	2,7	0,8	21,3	18,7	7,9
kal 6b	<0,5	5,7	0,3	0,5	16,6	15,1	6,6
kal 7a	<0,5	8,4	1,1	0,6	13,9	23,7	10,6
kal 7b	<0,5	6,8	1,7	0,5	11,6	18,6	7,8
kal 8a	5,1	11,8	16,3	6,8	35,8	40,0	28,7
kal 8b	4,4	12,5	15,3	6,9	35,6	43,1	30,5
kal 9a	2,1	8,6	1,6	0,7	25,0	22,4	11,4
kal 9b	<0,5	12,3	<0,5	<0,5	30,0	28,7	8,7
kal 10a	<0,5	7,8	<0,5	<0,5	21,8	19,4	6,6
kal 10b	<0,5	7,2	<0,5	<0,5	21,8	19,6	9,1
kal 11a	1,5	7,8	4,1	0,9	28,6	24,7	16,3
kal 11b	1,0	6,9	4,1	1,1	25,4	22,2	13,1
kal 13a	191,1	57,2	32,3	23,9	37,2	34,7	34,0
kal 13b	196,1	57,5	32,3	23,0	38,0	35,8	34,2
průměr	40,5	13,1	8,4	4,4	24,6	24,2	14,1
medián	2,2	7,7	3,1	0,9	22,7	21,7	10,6
minimum	0,6	5,7	0,3	0,2	11,6	15,1	5,5
maximum	196,1	57,5	32,3	23,9	38	43,1	34,2

Tabulka 22a. Koncentrace OCPs látek ve zkoumaných kalech

Číslo vzorku	beta lindan	gamma lindan	alpha lindan	delta lindan	2,4'-DDE
	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.
kal 2a	48,2	48,2	48,2	<1	0,6
kal 2b	<1	<1	<0,5	<1	0,7
kal 4a	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 4b	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 5a	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 5b	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 6a	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 6b	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 7a	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 7b	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 8a	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 8b	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 9a	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 9b	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 10a	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 10b	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 11a	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 11b	<1	<1	<0,5	<1	<0,5
kal 13a	<1	11,7	<0,5	<1	11,9
kal 13b	<1	12,3	0,8	<1	10,5
průměr	2,9	4,0	2,7	0,5	5,9

medián	0,5	0,5	0,25	0,5	5,6
minimum	0,5	0,5	0,25	0,5	0,6
maximum	48,2	48,2	48,2	0,5	11,9

Tabulka 22b. Koncentrace OCPs látek ve zkoumaných kalech (pokračování)

Číslo vzorku	4,4'-DDE	4,4'-DDD	4,4'-DDT	2,4'-DDD	2,4'-DDT
	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.
kal 2a	17,8	6,3	9,5	1,1	<0,5
kal 2b	18,4	5,9	8,7	1,7	<0,5
kal 4a	16,3	2,7	10,8	1,3	3,7
kal 4b	12,3	3,0	10,4	1,2	2,2
kal 5a	28,1	3,5	10,0	0,7	<0,5
kal 5b	28,4	5,1	9,3	0,8	<0,5
kal 6a	24,9	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
kal 6b	18,1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
kal 7a	20,0	10,4	11,9	3,1	3,4
kal 7b	19,6	11,1	9,3	3,2	4,2
kal 8a	16,8	3,7	9,6	3,3	<0,5
kal 8b	17,4	4,4	10,8	2,3	<0,5
kal 9a	17,3	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
kal 9b	15,9	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
kal 10a	14,3	5,3	13,3	1,3	2,8
kal 10b	14,3	5,1	12,5	1,0	2,9
kal 11a	22,0	10,8	11,0	4,4	2,8
kal 11b	21,0	10,2	9,7	4,7	1,9
kal 13a	31,2	25,6	20,0	19,3	<0,5
kal 13b	29,3	23,9	19,4	16,4	<0,5
průměr	20,2	6,9	9,4	3,3	1,5
medián	18,3	5,1	9,9	1,3	0,3
minimum	12,3	0,3	0,3	0,3	0,3
maximum	31,2	25,6	20,0	19,3	4,2

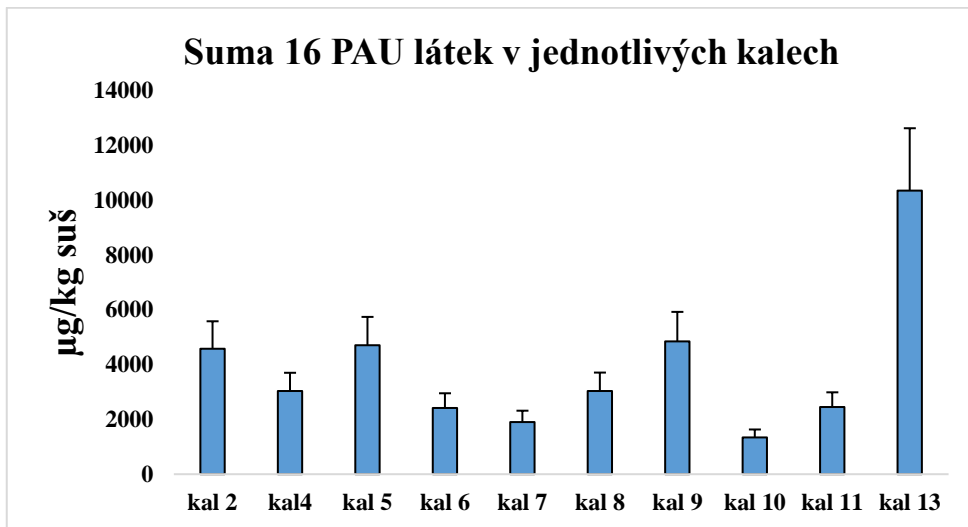
Tabulka 23a. Koncentrace SPL látek ve zkoumaných kalech

Číslo vzorku	Cashmeran	Celastolid	Phantolid	Traseolid	Musk ambrette	Galaxolid
	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.
kal 2a	<1	16,8	9,6	20,7	<1	6172
kal 2b	<1	15,7	9,0	20,7	<1	5974
kal 4a	<1	14,9	11,3	17,5	<1	5215
kal 4b	<1	14,9	10,6	17,6	<1	5317
kal 5a	<1	9,3	4,8	9,4	<1	2916
kal 5b	<1	9,6	5,6	8,8	<1	2904
kal 6a	<1	13,3	8,1	22,6	<1	4829
kal 6b	<1	13,2	7,3	21,6	<1	4759
kal 7a	<1	15,4	5,9	17,6	<1	2988
kal 7b	<1	15,3	7,1	18,6	<1	2989
kal 8a	<1	12,9	25,8	18,0	3,2	4312
kal 8b	<1	14,3	26,4	18,7	6,7	4331
kal 9a	<1	14,6	11,7	26,1	2,8	4603
kal 9b	<1	15,5	12,7	26,4	2,8	4585
kal 10a	<1	8,5	12,1	19,0	<1	3509
kal 10b	<1	9,2	12,8	20,5	<1	3558
kal 11a	<1	13,5	<1	14,3	<1	4083
kal11b	<1	15,1	<1	14,1	<1	4059
kal 13a	<1	10,4	2,9	352,6	<1	4508
kal 13b	<1	10,2	2,4	337,6	<1	4340
Průměr	0,5	13,1	9,4	51,1	1,2	4297,6
Medián	0,5	13,9	8,6	18,9	0,5	4335,5
Minimum	0,5	8,5	0,5	8,8	0,5	2904,0
Maximum	0,5	16,8	26,4	352,6	6,7	6172,0

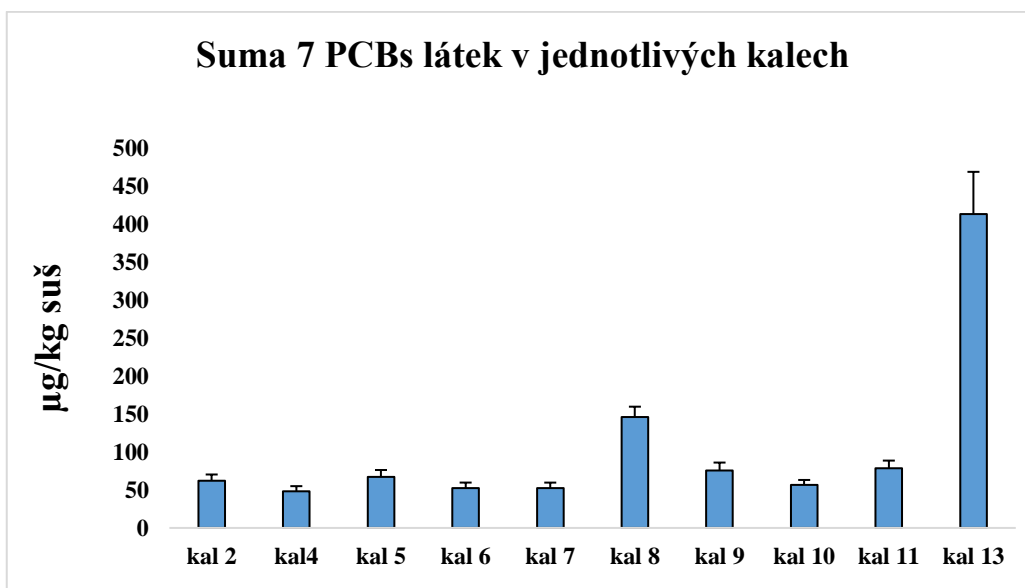
Tabulka 23b. Koncentrace SPL látek ve zkoumaných kalech (pokračování)

Číslo vzorku	Tonalid	Musk xylen	Musk mosken	Musk tibeten	Musk keton
	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.	µg/kg suš.
kal 2a	1664	<1	<1	<1	<1
kal 2b	1612	<1	<1	<1	<1
kal 4a	1511	<1	<1	<1	<1
kal 4b	1520	<1	<1	<1	<1
kal 5a	814	<1	<1	<1	<1
kal 5b	827	<1	<1	<1	<1
kal 6a	1578	<1	<1	<1	<1
kal 6b	1559	<1	<1	<1	<1
kal 7a	1227	<1	<1	<1	<1
kal 7b	1237	<1	<1	<1	<1
kal 8a	1484	7,9	8,4	<1	16,5
kal 8b	1477	9,2	12,1	<1	14,5
kal 9a	1178	<1	<1	<1	<1
kal 9b	1172	<1	<1	<1	<1
kal 10a	1223	4,5	<1	<1	<1
kal 10b	1249	4,2	<1	<1	<1
kal 11a	980	0,0	<1	<1	<1
kal 11b	952	0,0	<1	<1	<1
kal 13a	1445	4,9	<1	<1	<1
kal 13b	1405	6,5	<1	<1	<1
průměr	1305,7	2,2	1,5	0,5	2,0
medián	1327	0,5	0,5	0,5	0,5
minimum	814	0	0,5	0,5	0,5
maximum	1664	9,2	12,1	0,5	16,5

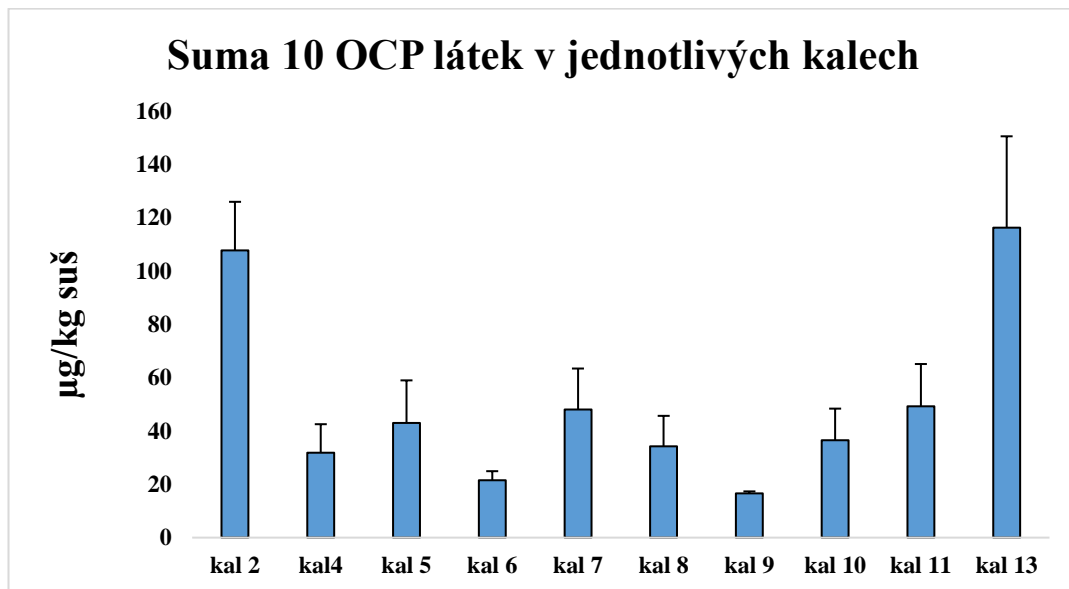
Graf 1. Suma 16 polycyklických aromatických uhlovodíků ve zkoumaných kalech



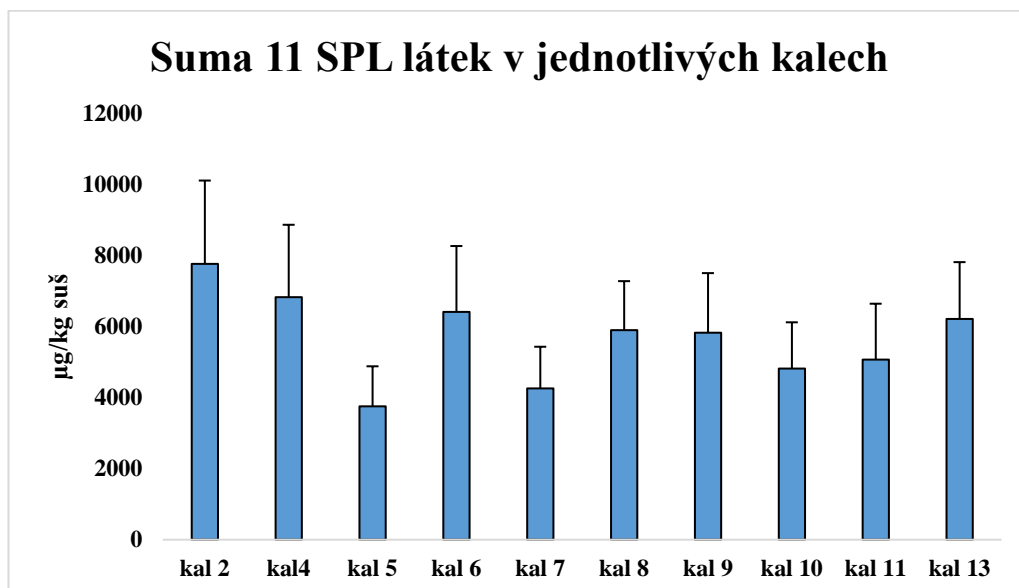
Graf 2. Suma 7 polychlorovaných bifenylnů ve vybraných kalech



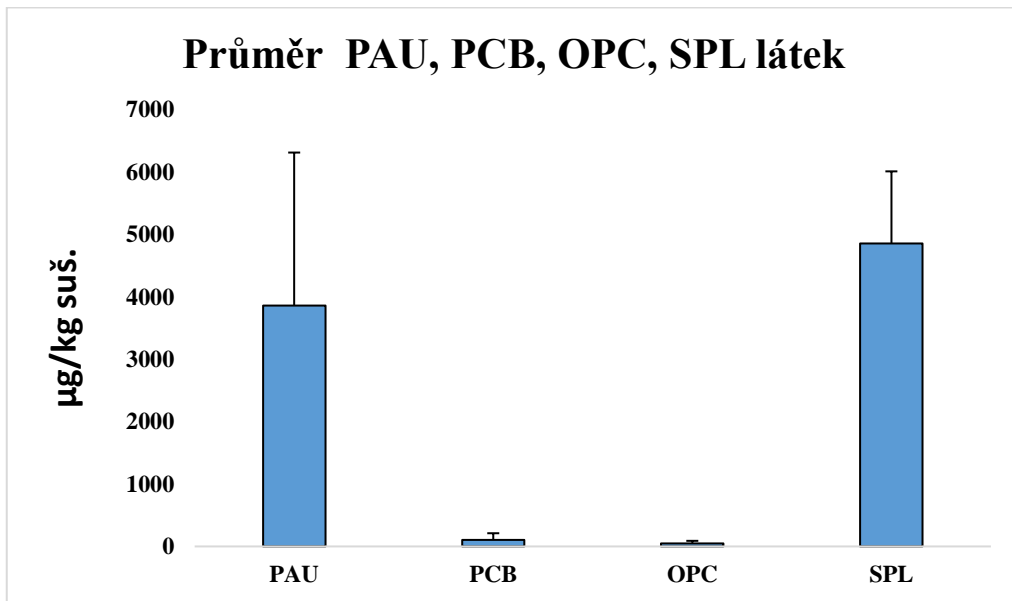
Graf 3. Suma 10 organochlorových látek ve vybraných čistírenských kalech



Graf 4. Suma 11 syntetických parfémových látek ve vybraných kalech



Graf 5. Průměr PAU, PCB, OCP A SPL



12 Diskuse

Tématem diskuse jsou: odebrané vzorky čistírenského kalu, které byly podrobeny podrobné analýze obsahu vybraných organických polutantů. Cílem bylo stanovit koncentraci vybraných rizikových látek ze skupiny POPs a SPL. Toto měření probíhalo za účelem následného využívání čistírenského kalu na zemědělské půdě. V případě maximální povolené koncentrace PAU látek by dva vzorky (jeden provoz) nesplnily dané legislativní limity. Jednalo by se o vzorky čistírny označené číslem 13. Maximální povolené koncentrace u PAU látek je stanovena na 10 mg/kg sušiny. Oba tyto vzorky tuto hodnotu mírně přesahují (graf 1.). Suma námi naměřených hodnot PAU látek u odebraných kalů z ČOV se pohybuje v rozmezí 1310–10404 $\mu\text{g/kg}$ suš. (viz. graf 1). Zároveň jsou však tyto hodnoty stále výrazně menší než například ve studii, kterou zpracoval Stevens et al. v roce 2003. (Stevens et al. 2003). Ve studii Stevens et al. (2003) dospěli autoři k vyšším naměřeným hodnotám. To může být dáno jiným zastoupením organických látek v kalech, jiným poměrem C/N a nakonec i prostředím ze kterého byl vzorek odebrán. Pokud bychom porovnávali námi naměřené výsledky s okolními státy, došli bychom k velmi podobnému výsledku naměřených koncentrací. Například ve studii provedené Suciú et al. (2015), kteří prováděli monitoring čistírenských kalů napříč několika státy EU. Ve své studii došli k výsledkům, že průměr sum PAU látek v čistírenských kalech určených k aplikaci na zemědělskou půdu se pohyboval v rozmezí 1–2 mg/kg sušiny. Z naměřených výsledků vyplývá, že kaly v našem experimentu nejsou zatíženy vysokými obsahy PAU a celkové obsahy PAU v kalech napříč ČR jsou velmi podobné. Extrémní hodnoty nad 10 mg/kg sušiny mohou indikovat oblast s těžkým průmyslem, kde tyto látky mohou vznikat v důsledku antropogenní činnosti a jejich konečným recipientem jsou kaly z odpadních vod. Kaly s vysokým obsahem PAU před dalším možným využitím by bylo nutné snížit, a to například kompostováním, vermikompostováním nebo například pyrolýzou. V opačném případě by bylo nutné s daným kalem nakládat jako s nebezpečným odpadem.

Dle naměřených hodnot by všech 20 zkoumaných vzorků (včetně opakování) vyhovělo vyhlášce (č. 273/2021 Sb.) v části koncentrace PCB látek. Hodnota koncentrace PCB látek pro aplikování kalu na zemědělskou půdu je stanovena na 0,6 mg/kg sušiny. Nejvyšší naměřená hodnota souhrnu sedmi PCB látek byla u vzorku kalu číslo 13. Naměřená hodnota u těchto vzorků odpovídá hodnotě 0,411 a 0,417 mg/kg sušiny (graf 2.). Nutno dodat, že hodnota vyhovuje legislativním předpisům, avšak oproti ostatním vzorkům je násobně vyšší.

Množství PCB látek se v našem experimentálním sledování pohybovalo v rozmezí 44,8 – 417,1 $\mu\text{g/kg}$ sušiny (graf 2.). Zajímavost výsledku je dána zejména tím, že kal s nejmenší naměřenou hodnotou a kal s nejvyšší naměřenou hodnotou si jsou ve svých základních parametrech (viz tabulka 17. a 18) velmi podobné, ale rozdíl množství PCB je mezi těmito kaly zhruba desetinásobný. V porovnání s experimentální prací provedené kolektivem Lazzari et al. (1998) jsou námi naměřené hodnoty v podstatě srovnatelné až nižší. Lazzari et al. (1998) naměřili v čistírenských kalech množství PCB v rozmezí 61–260 $\mu\text{g/kg}$ sušiny. Při porovnání s touto studií lze dojít k závěru, že PCB látky jsou značně spojené spíše s výskytem průmyslu v dané oblasti. Jelikož námi nejnižší naměřená hodnota u kalu číslo 6 44,8 $\mu\text{g/kg}$ je přibližně o třetinu nižší než nejnižší naměřená hodnota ve studii provedené Lazzari et al. (1998). Z toho vyplývá, že jelikož PCB byly látky výhradně vyráběny člověkem, tak vysoký obsah PCB vypovídá, že kaly byly pravděpodobně z území, kde se v minulosti tyto látky hojně využívaly v průmyslu. Z výsledků je patrná vysoká schopnost persistence těchto látek v prostředí, zvláště když jejich výroba a použití je několik desítek let v podstatě zakázána.

Z analýzy OCP látek byly hodnoty koncentrací v kalech také značně rozdílné. Nejvyšší koncentrace byla naměřena u kalu číslo 2 (graf 3). Takto vysoké množství OCP látek může být dáno množstvím orných ploch dané lokality, kde v minulosti byly tyto látky využívány jako pesticidy v zemědělství. V tomto kalu byly z hlediska výše koncentrace nejvíce zastoupeny

spíše residua izomery DDT a jejich metabolity. Sloučeniny jako beta lindan, gamma lindan a aplha linden byly v kalech převážně pod mezí detekce. Nejvíce zastoupený metabolit DDT byl 4,4'-DDE, který byl obsažen ve všech analyzovaných vzorcích, avšak jeho hodnoty nepřekračovaly 32 µg/kg sušiny (tabulka 22a).

Jako poslední část pokusu na ověření výskytu organických polutantů v kalech bylo stanoveno množství SPL látek v kalech (tabulka 23a23 a, 23b). Nejvyšší koncentrace byla zjištěna u látky galaxolidu. Tato látka se ve všech vzorcích vyskytovala ve vysokých koncentracích. Nejnížší zjištěné koncentrace galaxolidu byly u vzorku 5 (2904 µg/kg sušiny). Naopak nejvyšší naměřené množství této látky bylo naměřeno u vzorku 2 (6172 µg/kg sušiny). (tabulka 2a.) Suma 11 SPL látek se pohybovala v rozmezí 3753,6 – 7883 µg/kg sušiny (graf 4.). Výsledky naměřených hodnot SPL látek v kalu jsou porovnatelné s naměřenými hodnotami ve studii provedené Zeng et al. (2005). V této studii bylo stanoveno množství SPL látek v čistírenských kalech v Číně. Například naměřené koncentrace galaxolidu byly v rozmezí 0,08–703,7 mg/kg sušiny. Zároveň tato práce potvrzuje předpoklad, že výskyt SPL látek v čistírenských kalech je dána na základě velikosti (kapacity) a zatížení čistíren odpadních vod. Lze tedy předpokládat, že lidé z větších měst budou více používat látky osobní potřeby, tudíž v čistírenských kalech bude pravděpodobně zachyceno větší množství jejich reziduí Tuto teorii potvrzuje i výzkum dle Heberer (2002). V této studii bylo zkoumáno množství SPL látek v kalech odebraných v Německu. Heberer (2002) ve své práci dospěl k výsledkům obsahu SPL látek v rozmezí 0,003–11 mg/kg sušiny.

Do budoucna by bylo vhodné provést další monitoring, který by zahrnoval větší počet vzorků čistírenských kalů z ČR v závislosti na velikosti ČOV, území a technologii vzniku a úpravy čistírenského kalu, jelikož problematika POPs a SPL látek v kalech bude v budoucnosti nabývat stále na vážnosti. Domnívám se, že během několika let se řada čistírenských zařízení začne touto problematikou intenzivně zabývat více než doposud, například jak tyto látky degradovat již během procesu čištění, zejména pak nové polutanty typu látek osobní potřeby. Většina studií totiž naznačují, že tyto látky nejsou v procesu čištění degradovány, ale sorbují se pouze na organickou hmotu, ze které se pak formuje odpadní čistírenský kal. V případě řešení této otázky eliminace POPs a SPL v procesu čištění však bude potřeba řadu z těchto zařízení například rekonstruovat a modernizovat o potřebné zařízení či vybavení (filtry, membrány atd.). Ve větší spolupráci s ČOV by mohl monitoring sehrát významnou roli a přínos o poznání akumulace POPs v kalech v závislosti na parametrech ČOV a jejich aktuálních technologiích.

13 Závěr

S neustálým růstem lidské populace roste i množství vyprodukovaných odpadních látek například čistírenských kalů. V těchto odpadech jsou obsaženy nejrůznější nebezpečné látky jako například POPs a SPL látky. Většina dnešních čistíren nedokáže tyto látky efektivně odstranit, a tak velké množství těchto nebezpečných látek je vypouštěno do recipientu. Vypouštění těchto látek je vysoká zátěž pro životní prostředí a je potřeba hledat a zdokonalovat způsoby monitoringu těchto látek a hledání jejich efektivní odstraňování.

V této práci jsem se zabýval zejména monitoringem POPs a SPL látek v čistírenských kalech. V rešeršní části práce jsem popsal nebezpečné vlastnosti těchto látek jako jsou například toxicita pro životní prostředí, karcinogenita, mutagenita, vysoká doba rozkladu a schopnost transportu na velké vzdálenosti. Tyto vlastnosti dělají z těchto látek jedny z nejvíce nebezpečných látek pro lidskou společnost. Díky vysokému využívání těchto látek v dřívější době lze dnes nalézt tyto látky téměř ve všech složkách životního prostředí. Z toho důvodu jsem se zaměřil v práci na monitoring těchto látek v odpadních čistírenských kalech, kde množství těchto látek je základním markerem vhodnosti dalšího využívání čistírenského kalu například pro aplikaci na zemědělskou půdu.

Další cíl této bakalářské práce byl stanoven na monitoring nejvýznamnějších látek ze skupiny POPs a SPL. Výzkum probíhal na vybraném vzorku deseti kalů (dvě opakování) odebraných z čistíren napříč Českou republikou. Stanovení zkoumaných látek probíhalo na plynovém chromatografu s hmotnostní detekcí. Dle výsledků lze konstatovat, že perzistentní organické polutanty a syntetické parfémové látky jsou v kalech v širokých koncentracích. V každém ze zkoumaného vzorku bylo nalezeno určité množství těchto látek. Množství těchto látek však bylo značně proměnlivé. Lze se domnívat, že množství specifických látek je odrazem lokality, ze které byly vzorky odebrány. Nejvyšší naměřená množství byla u skupiny PAU látek. U této skupiny látek je také legislativa nejvíce benevolentní, i přesto u dvou vzorku byla naměřená množství PAU látek nad maximálním limitem stanoveným zákonem. Domnívám se, že vysoké množství těchto látek v kalu jsou dána zejména výskytem těžkého průmyslu a automobilové dopravy v lokalitě zkoumané ČOV. Zajímavé bylo zjištění obsahu PCB látek. Naměřené množství těchto látek bylo v jednotlivých vzorcích velmi malé, přesto detekovatelné. Jelikož používání těchto látek je již delší dobu zakázáno, je naměření jejich obsahu v čistírenském kalu potvrzením vlastnosti perzistence v prostředí.

Závěrem lze konstatovat, že tato práce prokázala výskyt a akumulaci v odpadních kalech z ČOV. Jedná se především o jejich schopnost transportu na velké vzdálenosti a rezistenci vůči rozkladným činitelům a jejich následnou akumulaci v odpadních kalech z ČOV. Budoucí výzkum by měl směřovat ke zjištění akumulace v kalech v závislosti na jednotlivých parametrech ČOV ve vztahu s průmyslovým zatížením daného území.

14 Literatura

1. Aikpokpodion P-E., Oduwole O-O., a Ademola S-M. 2013. Evaluation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Cocoa Beans obtained from Selected Cocoa Producing States in Nigeria. *Journal of Scientific Research and Reports*, 2: 612–625. <https://doi.org/10.9734/JSRR/2013/5428>
2. Alkhateeb F. 2015. Novel Strategies for Rapid Analytical Preparation of Solid Samples. [PhD. Thesis]. Univerzita Calgary. Fakulta Chemie. Alberta, Calgary.
3. Åmand L-E., Öhlin J., Bohwalli E., et al. 2012. Primary Formation of PCDD/F in a Circulating Fluidized Bed Boiler Co-Firing Waste with a "Clean" Biomass - Impacts of Fuel Quality. In: ResearchGate [online]. [cit. 2024-01-30]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/274831767_Primary_Formation_of_PCDDF_in_a_Circulating_Fluidized_Bed_Boiler_Co-Firing_Waste_with_a_Clean_Biomass_-_Impacts_of_Fuel_Quality
4. AUSTRÁLIE, 2022. Exaltone and related macrocyclic musks. ročník 2022. [cit. 2024-03-21].
5. Aydin S., Ulvi A., Beduk F., et al. 2022. Pharmaceutical residues in digested sewage sludge: Occurrence, seasonal variation and risk assessment for soil. *Science of The Total Environment* [online]. 2022(817) [cit. 2024-02-15]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152864>
6. Ballschmiter K. a Zell M., 1980. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* [online]. 1980 (302), 20-31 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF00469758>
7. Baran S. a Oleszcuk P. 2003. The Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sewage Sludge in Relation to the Amount and Origin of Purified Sewage, 2003. Lublin, Poland. Výzkumná práce. Institute of Soil Science and Environmental Management, University of Agriculture,
8. Battershill Jon. M. 1994. Review of the Safety Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) with Particular Reference to Reproductive Toxicity. *Human & Experimental Toxicology* [online]. 1994(13), 581-597 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1177/0960327194013009>
9. Beketov M., Kefford B-J., Schäfer R-B., et al. 2013. Pesticides reduce regional biodiversity of stream invertebrates, 2013. *BIOLOGICAL SCIENCES* [online]. 2013(110), 11039-11043 [cit. 2024-01-29]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1073/pnas.1305618110>
10. Bester Kai, 2009. Analysis of musk fragrances in environmental samples. *Journal of Chromatography A* [online]. 2009(3), 470-480 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.08.093>
11. Bitsch N., Dudas C., Faling K., et al. 2002. Estrogenic Activity of Musk Fragrances Detected by the E-Screen Assay Using Human MCF-7 Cells [online]. 2002(3), 257-264 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00244-002-1192-5>
12. Bright D-A., Healey N. 2003. Contaminant risks from biosolids land application: Contemporary organic contaminant levels in digested sewage sludge from five

- treatment plants in Greater Vancouver, British Columbia, 2003. *Environmental Pollution* [online]. **2003** (126), 39-40 [cit. 2024-01-30]. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00148-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00148-9)
13. Buer Charles S., Gloria K. Muday a Michael A. Djordjevic, 2007. Flavonoids Are Differentially Taken Up and Transported Long Distances in Arabidopsis. *Plant Physiology* [online]. 2007(2), 478–490 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1104/pp.107.101824>
 14. Cavalheiro J., A. Prieto a M. Monperus, et al. 2013. Determination of polycyclic and nitro musks in environmental water samples by means of microextraction by packed sorbents coupled to large volume injection-gas chromatography–mass spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2013(773), 68-75 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.02.036>
 15. Červený Libor, 1999. SYNTETICKÉ VONNÉ A CHUŤOVÉ LÁTKY. *Chemické listy* [online]. 1999(93), 412-420 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_07_412-420.pdf
 16. ČÍNSKÁ LIDOVÁ REPUBLIKA, 2018. Control standards for pollutants in sludges from agricultural use: GB 4284-2018
 17. Dai J., Xu M., Chen J., et al. 2007. PCDD/F, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China, 2007. *Chemosphere* [online]. **2007**(66), 353-361 [cit. 2024-01-30]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.072>
 18. Dawid Rowie. *Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances*, 2004. 1. Velká Británie: John Wiley and Sons. ISBN 1405114509.
 19. Doležalová Markéta, 2012. Zdravotní rizika environmentální zátěže polycyklickými aromatickými uhlovodíky, 2012. Brno. Bakalářská práce. Fakulta vojenského leadershipu. Univerzita Obrany. [cit. 2024-04-09].
 20. Eriksson Eva, Jens E. Schmidt a Nina Christensen, et al. 2008. Potential priority pollutants in sewage sludge. *Desalination* [online]. 2008(226), 371-388 [cit. 2023-07-30]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.03.019>
 21. Evropská chemická agentura, 2004. Seznam látek, na které se vztahuje nařízení o perzistentních organických znečišťujících látkách [online]. 2023 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/list-of-substances-subject-to-pops-regulation> (dostupné leden 2024).
 22. FAURE, M., 2023. *Elgar Encyclopedia of Environmental Law*. 1. Cheltenham, UK: Esuš.ard Elgar Publishing, 354–363. ISBN 9781786436986.
 23. Fillippi B., Petrusa A., Braidot E., et al. 2016. Flavonoid facilitated/passive transport: Characterization of quercetin microsomal uptake by a DPBA-dependent assay. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* [online]. 2016, 64 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2016.04.162>
 24. Flodström S., Ahlborg U.G. 1989. Tumour promoting effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) — Effects of exposure duration, administration schedule and type of diet, 1989. *Chemosphere* [online]. **1989**(19), 779–783 [cit. 2024-02-24]. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(89\)90408-6](https://doi.org/10.1016/0045-6535(89)90408-6)

25. Food and Agriculture Organization of the United Nations & World Health Organization. (2023). Report 2022: pesticide residues in food: Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. Food and Agriculture Organization of the United Nations. [online].2023.[cit. 2023-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.4060/cc4115en>
26. Frangne N., Eggman T., Koblischke C. et al. 2002. Flavone Glucoside Uptake into Barley Mesophyll and Arabidopsis Cell Culture Vacuoles. Energization Occurs by H⁺-Antiport and ATP-Binding Cassette-Type Mechanisms, 2002. Plant Physiology [online]. 2002(128), 726–733 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1104/pp.010590>
27. Gaberna M., Simón P., Hernández T., et al. 2018. Prokaryotic communities and potential pathogens in sewage sludge: Response to wastewater origin, loading rate and treatment technology, 2018. Science of The Total Environment [online]. **2018**(615), 360-368 [cit. 2024-01-30]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.240>
28. Gehard G. a Wolf M. 1995. Nitro musk fragrances in biota from freshwater and marine environment, 1995. Chemosphere [online]. 1995(30), 641 - 651 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)00430-3](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)00430-3)
29. Guidelines for drinking-water quality. Vol.2, Health criteria and other supporting information [online], 2018. 2. Geneva: World Health Organization [cit. 2024-01-29]. ISBN 92-4-154480-5. Dostupné z: <https://www.who.int/publications/i/item/9241544805>
30. Guo L., Zhang B., Xiao K., et al. 2009. Levels and distributions of polychlorinated biphenyls in sewage sludge of urban wastewater treatment plants, 2009. Journal of Environmental Sciences [online]. **2009**(21), 468-473 [cit. 2024-01-30]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62293-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62293-7)
31. Hackenberg R., Schütz A., Ballschmiter K. 2003. High-resolution gas chromatography retention data as basis for the estimation of KOW values using PCB congeners as secondary standards, 2003. Environ. Sci. Technol. [online]. 2003(37), 2274-2279 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es0201294>
32. Haidona Z., Xia H., Mijun G., et al. 2009. Distribution and elimination of polycyclic musks in three sewage treatment plants of Beijing, China, 2009. Journal of Environmental Sciences [online]. 2009(21), 561-567 [cit. 2024-01-29]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62308-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62308-6)
33. Hanč A., Dume B., Hřebečková T., et al. 2024. The fate of pharmaceuticals and personal care products during composting of sewage sludge, 2024. Sustainable Chemistry and Pharmacy [online]. **2024**(38), 101498 [cit. 2024-03-11]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101498](https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101498)
34. Harrison E-Z., Oakes S-R., Hysell M., et al. 2006. Organic chemicals in sewage sludges, 2006. Science of The Total Environment [online]. **2006**(367), 481-497 [cit. 2024-01-30]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.04.002](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.04.002)
35. Health Organization, 1995, 65: 66. str 2 a77. [cit. 2023-3-12]. Dostupné z : <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=122e2e087dc1756618f55ef89c503e4eefdada87>
36. Heberer T. 2002. Occurrence, Fate, and Assessment of Polycyclic Musk Residues in the Aquatic Environment of Urban Areas — A Review, 2002. Acta hydrochimica et hydrobiologica [online]. 2002(30), 227-243 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/aheh.200390005>

37. Hejlová R., 2006.Hodnocení Toxického a genetického potenciálu kalů z čistíren odpadních vod.2006.Brno. Diplomová práce. Masarykova univerzita. Přírodovědecká fakulta. str. 13-15. [cit. 2024-04-9].
38. Holoubek I., Dušek L., Šáňka M., et al. 2009.Soil burdens of persistent organic pollutants – Their levels, fate and risk. Part I. Variation of concentration ranges according to different soil uses and locations, 2009. Environmental Pollution [online]. 2009(157), 3207-3217 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.05.031>
39. Holoubek I., Holoubková I. a Kohoutek J. 200. Persistentní organické polutanty, 2001. EDICE PLANETA 2001 [online]. 9(2), 1-12 [cit. 2024-01-28]. ISSN 1213–3396. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/web/edice.nsf/A0750BCC7925B390C1256FAF0048ADF9/\\$file/chlatky1.pdf](https://www.mzp.cz/web/edice.nsf/A0750BCC7925B390C1256FAF0048ADF9/$file/chlatky1.pdf)
40. Idowu I-G., Megson D., Tiktak G., et al.2023. Polychlorinated biphenyl (PCB) half-lives in humans: A systematic review, 2023. Chemosphere [online]. **2023**(345), 140359 [cit. 2024-03-14]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140359>
41. International Agency for Research on Cancer.2016. Polchlorinated Biphenyls and Polybrominated Biphenyls.107 vydání. Lyon. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: ISBN 978-9283213260
42. J.K. Mwangi, W.J. Lee, Y.C. Chang, et al.2017. Impact of high soot-loaded and regenerated diesel particulate filters on the emissions of persistent organic pollutants from a diesel engine fueled with waste cooking oil-based biodiesel, 2017. Applied Energy [online]. (191), 35-43 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.01.046>
43. Jeandet P.,Hébrard C.,Deville MA. et al.2014.Deciphering the Role of Phytoalexins in Plant-Microorganism Interactions and Human Health, 2014. Molecules [online]. 19(11), 18033–18056 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules191118033>
44. Jørgensen Sven Erik and Brian D Fath. 2008. Encyclopedia of Ecology. 1st ed. Amsterdam: Elsevier. Str .2672-2682.ISBN 978-0-08-045405-4
45. Keverskorde S.,Grahl K., Zaulig A. et al.1996. Nitro musk compounds genotoxic activity, 1996. Environ. Sci. & Pollut [online]. 1996(3), 189–192 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF02986953>
46. Klošek Klaudia, Krystyna Koziol a Aneta LUuczkiwicz,et al. 2019. Environmental characteristics of a tundra river system in Svalbard. Part 2: Chemical stress factors [online]. 2019(653), 1585-1596 [cit. 2023-08-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.012>
47. Knutsen Helle Katrine, Jan Alexander a Lars Barregard, et al. 2018. Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food. EFSA Journal [online]. 2018, 2018(16), 29-100 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5333>
48. Komárková Petra, 2015.Posouzení kontaminace biotických a abiotických složek vodního ekosystému lineárními musk sloučeninami,2015.Brno.Disertační práce. Veterinární farmaceutická univerzita. [cit. 2024-04-09].
49. Kosek K., Koziol K., Luczkiwicz K. 2019.Environmental characteristics of a tundra river system in Svalbard. Part 2: Chemical stress, 2019. Science of The Total Environment [online]. 2019(653), 1585 - 1596 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.012>

50. Kosek K., Luczkiewicz A., Koziol K., et al. 2019. Environmental characteristics of a tundra river system in Svalbard. Part 1: Bacterial abundance, community structure and nutrient levels, 2019. *Science of The Total Environment* [online]. 2019(653), 1571-1584 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.378>
51. Kulling D., Stadelmann F. a Herter U. 2001. Sewage sludge – fertilizer or waste. UKWIR Conference. Brussels. 2001. str. 9-11. [cit. 2024-01-30].
52. Lazzari L., Sperti L., Salizzato M., et al. 1999. Gas chromatographic determination of organic micropollutants in samples of sewage sludge and compost: behaviour of PCB and PAH during composting, 1999. *Chemosphere* [online]. (38), 1925-1935 [cit. 2024-04-14]. ISSN 0045-6535.
53. Lee W., Shin J., Lee M., et al. 2022. Elimination efficiency of synthetic musks during the treatment of drinking water with ozonation and UV-based advanced oxidation processes, 2022. *Science of The Total Environment* [online]. **2022**(844), 156915 [cit. 2024-03-19]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156915](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156915)
54. Liu W., Jordan C-M., Cherubini F., et al. 2021. Environmental impacts assessment of wastewater treatment and sludge disposal systems under two sewage discharge standards: A case study in Kunshan, China, 2021. *Journal of Cleaner Production* [online]. (287), 125046 [cit. 2024 03 11]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125046](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125046)
55. Mackay D., Shiu W-Y., Lee S-C. 2006. *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. 2.* Boca Raton: CRC Press. ISBN 9780429150074.
56. Mackay, D., Shiu, W.-Y., Shiu, W.-Y., & Lee, S.C. 2006. *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals (druhé vydání) 2006.* 597. ISBN 9781280654053.
57. Magalhães K-M., Carreira R-S., Filho J-S-R., et al. 2022. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fishery resources affected by the 2019 oil spill in Brazil: Short-term environmental health and seafood safety. *Mar Pollut Bull* [online]. 2022(175), 113334 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113334>
58. Marcus Eh .2004. New Alicyclic Musks: The Fourth Generation of Musk Odorants, 2004. *CHEMISTRY & BIODIVERSITY* [online]. **2004**(1), 1975-1978 [cit. 2024-03-21]. Dostupné z: [doi:10.1002/cbdv.200490151](https://doi.org/10.1002/cbdv.200490151)
59. Meng X-Z., Verkatesan A-K., Ni Y-L., et al. 2016. Organic Contaminants in Chinese Sewage Sludge: A Meta-Analysis of the Literature of the Past 30 Years, 2016. *Environmental Science & Technology* [online]. **2016**(50), 5423-6116 [cit. 2024-03-19]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05583](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05583)
60. Merwe J-P., Neale P-A., Melvin S-D. 2018. In vitro bioassays reveal that additives are significant contributors to the toxicity of commercial household pesticides, 2018. *Aquatic Toxicology* [online]. 2018(199), 263-268 [cit. 2024-01-29]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2018.03.033](https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2018.03.033)
61. Miniero R., Lamiceli A-L., Fath D. *Encyclopedia of Ecology*, Academic, vydání 2008:2672-2682, ISBN 9780080454054.
62. Ministerstvo životního prostředí, 2019, Polychlorované bifenyly (PCB). 1-7. in. *Polychlorované_bifenyly_Karta_latky_11012019.* 20

63. Ministerstvo životního prostředí. 2021. Vyhláška ze dne 23. července 2021. Vyhláška o podrobnostech nakládání s odpady. In sbírka zákonů České republiky, 2021, částka 199. Česká republika.
64. Mwangi J-K., Lee W-J., Chang Y-C., et al. 2015. An overview: Energy saving and pollution reduction by using green fuel blends in diesel engines, 2015. Applied Energy [online]. 2015(159), 214-236 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.084>
65. Mwangi, JK., Lee W.J., Chang YC., et al. 2015. An overview: Energy saving and pollution reduction by using green fuel blends in diesel engines. Applied Energy. 159: 214–236. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2015.08.084>
66. National Research Council. 2002. Biosolids Applied to Land: Advancing Standards and Practices [online], 2002. Washington, DC: The National Academies Press [cit. 2024-02-24]. ISBN 978-0-309-08486-4. Dostupné z: doi:10.17226/10426
67. Nguyen V-H., Smith S-M., Wantala K., et al. 2020. Photocatalytic remediation of persistent organic pollutants (POPs): A review, 2020. Arabian Journal of Chemistry [online]. 2020(13), 8309-8337 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.04.028>
68. Pawlak-Sprada S, Stobiecki M, Deckert J. 2011. Activation of phenylpropanoid pathway in legume plants exposed to heavy metals. Part I. Effects of cadmium and lead on phenylalanine ammonia-lyase gene expression, enzyme activity and lignin content, 2011. Acta Biochim Pol [online]. 2011(58), 211-216 [cit. 2024-01-28].
69. Petrlík J., Válek P., Arnika. [Online]. Dostupné z <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/polychlorovane-bifenyly-pcb>. [cit. 2023-12-3].
70. Petrlík, J. a Válek P., 2010. Dioxiny (PCDD/PCDF). Arnika [online]. 2022 [cit. 2023-09-22]. Dostupné z: <https://www.arnika.org/dioxiny-pcdd-pcdf>
71. Podolka J. 2018. Čistírny odpadních vod: zpracování kalu [online], 2018. Praha [cit. 2024-01-30]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/73879/F2-BP-2018-Podolka-Jan-Bakalarska-prace-JP-final.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze.
72. Prášková L., Němec P. 2018. SLEDOVÁNÍ KVALITY ZEMĚDĚLSKÝCH PŮD NA POZEMCÍCH PO APLIKACI KALŮ, 2018. In: ÚKZÚZ [online]. [cit. 2024-01-31]. Dostupné z: <https://eagri.cz/public/portal/-q455755---tzzkW9Ae/pudy-po-kalech-1996-2017?linka=a306661>
73. Prášková L., Reiningger D. 2019. SLEDOVÁNÍ KVALITY ZEMĚDĚLSKÝCH PLODIN NA POZEMCÍCH PO APLIKACI KALŮ, 2019. In: ÚKZÚZ [online]. [cit. 2024-01-31]. Dostupné z: <https://eagri.cz/public/portal/-q455665---Ag6iSe1T/sledovani-kvality-zemedelskych-plodin?linka=a306587>
74. Rada Evropské unie. 1986. Úřední věstník L 18. Směrnice o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství. 1986. Brusel. [2024-01-30]
75. Ritter, L., Solomon, K., Forget, J., 1995 A review of selected persistent organic pollutants. International Programme on Chemical Safety (IPCS). PCS/95.39. Geneva: World
76. Schechtman H., Valle D., Souza M., 2020 From resistance to persistence: Insights of a mathematical model on the indiscriminate use of insecticide, 2020. Plos Neglected

- Tropical Disease [online]. 2020(2) [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1371/journal.pntd.0008862>
77. SPOJENÉ STÁTY AMERICKÉ, 1993. STANDARDS FOR THE USE OR DISPOSAL OF SEWAGE SLUDGE. In: 40 Federal Regulations [online]. částka 503 [cit. 2024-02-24]. Dostupné z: <https://www.ecfr.gov/current/title-40/part-503>
 78. STANMORE, B. R. The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and flame*, 2004, 136.3: 398-427.
 79. Stevens J-L., Northcott G-L., Stern G-A., et al. 2003. PAHs, PCBs, PCNs, Organochlorine Pesticides, Synthetic Musks, and Polychlorinated n-Alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications, 2003. *Environ. Sci. Technol.* [online]. **2003**(37), 462–467 [cit. 2024-01-30]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es020161y>
 80. StudioMolekuul. 2023. Musk xylene, 2023. In: Shutterstock [online]. [cit. 2024-01-31]. Dostupné z: <https://www.shutterstock.com/cs/image-vector/musk-xylene-molecule-highly-persistent-bioaccumulative-2058059327>
 81. Suciú N-A., Lamastra L., Trevisian M. 2015. PAHs content of sewage sludge in Europe and its use as soil fertilizer, 2015. *Waste Management* [online]. (41), 119-127 [cit. 2024-04-14]. Dostupné z: [doi:doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.018](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.018)
 82. Swagata S., Juliana D-B-G., Keeley J., et al. 2021. The use of pesticides in developing countries and their impact on health and the right to food [online]. 1. Brussels: European Union [cit. 2024-01-30]. ISBN 978928467673644.
 83. Šusta M. 2009. REACH: PRVNÍCH 7 NEBEZPEČNÝCH CHEMIKÁLIÍ ČEKÁ RESTRIKCE [online]. [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://suta.blog.respekt.cz/reach-prvnich-7-nebezpecnych-chemikalii-ceka-restricke/>
 84. Švehla P., Tlustoš P., Balík J. 2007. *Odpadní vody*. Vyd. 2., přeprac. V Praze: Česká zemědělská univerzita, katedra agrochemie a výživy rostlin. ISBN 978-80-213-1716-1.
 85. Taylor K-M., Weisskopf M. Shine J. 2014. Human exposure to nitro musks and the evaluation of their potential toxicity: an overview. *Environmental Health* [online]. **2014**(13), 2-4 [cit. 2024-03-21]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1186/1476-069X-13-14](https://doi.org/10.1186/1476-069X-13-14)
 86. Thomas Heberer. 2002. Occurrence, Fate, and Assessment of Polycyclic Musk Residues in the Aquatic Environment of Urban Areas — A Review, 2002. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* [online]. **2002**(30), 227 - 243 [cit. 2024-04-14]. Dostupné z: [doi:10.1002/aheh.200390005](https://doi.org/10.1002/aheh.200390005)
 87. Tumová J., Šauer P., Golovko O. et al. 2019. Effect of polycyclic musk compounds on aquatic organisms: A critical literature review supplemented by own data, 2019. *Science of The Total Environment* [online]. **2019**(651), 2235-2246 [cit. 2024 03 14]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.028](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.028)
 88. Tylichová P. 2011. SYNTETICKÉ VONNÉ LÁTKY V ODPADNÍCH VODÁCH [MSc. Thesis]. Vysoké učení technické v Brně. Brno
 89. U.S. EPA. 1993. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Health and Environmental Assessment, Washington, DC. 1993. [cit 2023-09-15].

90. Villeegas M., Sommarin M., Brodelius P-E. 2000. Effects of sodium orthovanadate on benzophenanthridine alkaloid formation and distribution in cell suspension cultures of *Eschscholtzia californica*, 2000. *Plant Physiology and Biochemistry* [online]. 2000(38), 233-241 [cit. 2024-01-29]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0981-9428\(00\)00736-1](https://doi.org/10.1016/S0981-9428(00)00736-1)
91. Wang S., Salamova A., Hites R-A. et al. 2018. Spatial and Seasonal Distributions of Current Use Pesticides (CUPs) in the Atmospheric Particulate Phase in the Great Lakes Region, 2018. *Environ. Sci. Technol* [online]. 2018(52), 6177–6186 [cit. 2024-01-29]. Dostupné z: <https://F>
92. Williamms M., Melanie B., Cassialns G., et al. 1989. Toxicological profile for hexachlorocyclohexane (HCH): draft for public comment 2023: 19-189. Dostupné z <https://www.cdc.gov/TSP/index.aspx>
93. Xu W., Wang X., & Cai Z. 2013. Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review. *Analytica Chimica Acta*. 790: 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2013.04.026>
94. Yang J-J. a Metcalfe C-D. 2006. Fate of synthetic musks in a domestic wastewater treatment plant and in an agricultural field amended with biosolids, 2006. *Science of The Total Environment* [online]. 2006(363), 149-165 [cit. 2024-01-29]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.06.022>
95. Ye Y., Ding Y. Jiang Q., et al. F. 2016. The role of receptor-like protein kinases (RLKs) in abiotic stress response in plants, 2016. *Plant Cell Rep* [online]. 2016(36), 235–242 [cit. 2024-01-29]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00299-016-2084-x>
96. Zeng, X., Sheng, G., Xiong, Y., et al. 2005 Determination of polycyclic musks in sewage sludge from Guangdong, China using GC–EI-MS, 2005. *Chemosphere* [online]. 2005(60), 817-823 [cit. 2024-01-29]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.026>

