

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

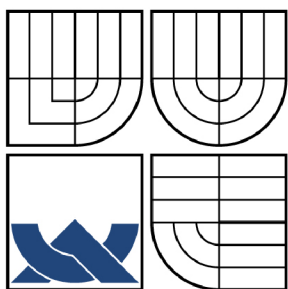
ZHODNOCENÍ OBSAHU PCB A PBDE V ROSTLINNÝCH
BIOINDIKÁTORECH

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

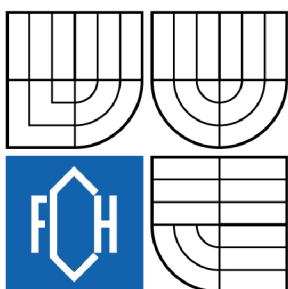
Bc. ILONA HLAVÁČKOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

ZHODNOCENÍ OBSAHU PCB A PBDE V ROSTLINNÝCH BIOINDIKÁTORECH

EVALUATION OF CONTENT OF PCBs AND PBDES IN PLANT BIOINDICATORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

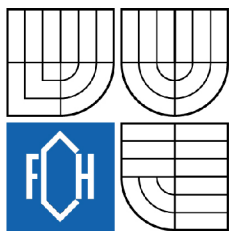
Bc. ILONA HLAVÁČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0278/2008** Akademický rok: **2008/2009**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Bc. Ilona Hlaváčková**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)
Vedoucí diplomové práce: **prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.**
Konzultanti diplomové práce:

Název diplomové práce:

Zhodnocení obsahu PCB a PBDE v rostlinných bioindikátorech

Zadání diplomové práce:

- vypracování rešerše
- výběr sledovaných analytů
- optimalizace metody
- využití optimalizované metody pro reálné matrice

Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Ilona Hlaváčková
Student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.10.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

K hodnocení úrovně znečištění životního prostředí jsou často využívány bioindikátory rostlinného nebo živočišného původu. Mezi bioindikátory rostlinného původu patří jehličí a mech. Ve vzorcích mechu a jehličí, které byly odebrány v různých lokalitách ČR, byla zjišťována xenobiotika typu polychlorovaných bifenyly a polybromovaných difenyletherů. Vybrané analyty byly z matrice extrahovány hexanem a extrakt byl čištěn přes směsnou kolonu tvořenou florisilem a silikagelem. Pro vlastní stanovení vybraných analytů byla zvolena metoda GC/ECD. Získané výsledky umožnily porovnání úrovně kontaminace v jednotlivých lokalitách.

ABSTRACT

In the assessment of the environment pollution level, bio indicators of vegetable or animal origin are often used. Bio indicators include also needles and moss. The samples of moss and needles taken in different locations in the Czech Republic were examined to find out the presence of xenobiotics of polychlorine biphenyls and polybromide diphenylethers types. Selected analytes have been extracted from the matrix by hexan. Extracts have been refined using column chromatography on mixed florisil/silicagel sorbent. To analysis of selected compounds, GC/ECD method has been chosen. Based on our results a comparison of the contamination level in individual locations was enabled.

KLÍČOVÁ SLOVA

rostlinné bioindikátory, PCB, PBDE, plynová chromatografie s detektorem elektronového záchytu

KEYWORDS

plant bioindicators, PCBs, PBDEs, gas chromatography with electron capture detector

HLAVÁČKOVÁ, I. *Zhodnocení obsahu PCB a PBDE v rostlinných bioindikátorech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 96 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

podpis studenta

.....

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně za poskytnutí přístrojů pro měření diplomové práce.

Zvláště pak Prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za její ochotu a pomoc při zpracování této práce.

Ráda bych také poděkovala Ing. Ludmile Mravcové za pomoc při zpracování experimentů, důkladnou přípravu veškerého chemického nádobí a chemikálií a také za odborné rady a konzultace.

Velký dík patří i rodině, za podporu a pochopení při studiu na Fakultě chemické VUT v Brně.

OBSAH:

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1 CHARAKTERISTIKA JEHLIČÍ.....	8
2.1.1. Borovice lesní (<i>Pinus silvestris</i>).....	8
2.1.2. Smrk ztepilý (<i>Picea abies</i>).....	9
2.1.3. Jedle bělokorá (<i>Abies alba</i>).....	10
2.1.4. Ploník ztenčený (<i>Polytrichum attenuatum</i>).....	11
2.1.5. Kostrbatec větevnatý (<i>Rhytidiadelphus subpinnatus</i>).....	12
2.2 PERSISTENTNÍ ORGANICKÉ POLUTANTY (POPs).....	13
2.2.1. Chemismus POPs.....	13
2.2.2. Toxické účinky POPs.....	13
2.2.3. Osud POPs v prostředí.....	13
2.3 Polychlorované bifenyly (PCB).....	15
2.3.1. PCB – historie výroby, použití a současnost.....	15
2.3.2. Dopady PCB na životní prostředí, vliv na člověka.....	15
2.4. Polybromované difenylethery (PBDE).....	18
2.4.1. Fyzikálně – chemické vlastnosti PBDE.....	19
2.4.2. Toxicita a zdravotní rizika spojená s PBDE.....	19
2.4.3. Adsorpce, metabolismus a exkrece PBDE.....	19
2.5. Separční metody.....	21
2.5.1. Extrakce.....	22
2.5.1.1. Extrakce tuhé fáze kapalinou.....	22
2.5.1.2. Extrakce ultrazvukem.....	22
2.5.1.3. Zrychlená extrakce kapalinou za zvýšeného tlaku – ASE, PLE, PSE, PFE.....	23
2.6. Chromatografie.....	26
2.6.1. Kolonová (sloupcová) chromatografie LSC.....	27
2.6.2. Plynová chromatografie.....	29
2.6.2.1. Detektor elektronového záchyty (ECD).....	31
2.6.2.2. Pracovní technika plynové chromatografie.....	33
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	35
3.1. POUŽITÝ MATERIÁL.....	35
3.2. PŘÍSTROJE, PRACOVNÍ POMŮCKY, CHEMIKÁLIE, ROZTOKY.....	42
3.2.1. Přístroje.....	42
3.2.2. Pracovní pomůcky.....	42
3.2.3. Chemikálie a roztoky.....	42
3.3. PRACOVNÍ POSTUP.....	43
3.3.1. Zpracování rostlinného materiálu.....	43
3.3.2. Pilotní studie 1 - Tlaková extrakce rozpouštědlem (PSE).....	43
3.3.3. Pilotní studie 2 – Extrakce ultrazvukem.....	44
3.3.4. Pilotní studie 3 – Extrakce ultrazvukem s použitím tří různých extrakčních činidel.....	44
3.3.5. Pilotní studie 4 – Reálný a Modelový vzorek (chytání frakcí – zjištění.....	46
průchodnosti PCB).....	46
3.3.5.1. Reálný vzorek.....	46
3.3.5.2. Modelový vzorek.....	46
3.3.6. Vlastní měření reálných vzorků podle zjištěného modelu.....	46
3.3.6.1. Technické údaje:.....	47
3.3.6.2. Nastavení přístroje:.....	47

4. VÝSLEDKY A DISKUZE	48
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	80
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	84
8. SEZNAM PŘÍLOH.....	85
9. PŘÍLOHY.....	86

1. ÚVOD

Při hodnocení úrovně znečištění životního prostředí jsou využívány často bioindikátory rostlinného nebo živočišného původu. Mezi bioindikátory rostlinného původu patří jehličí a mech

Bioindikátor je nutno posuzovat jako živý organismus nebo společenstvo organismů, z jejichž výskytu, kondice nebo chování je možno usuzovat na přítomnost určitého kontaminantu v životním prostředí; rovněž indikují stav a změnu prostředí způsobenou určitým znečištěním. Bioindikátory lze rozdělit na:

1. **hlídky (sentinely)** – citlivé organismy, které do prostředí zavádíme úmyslně, aby ukazovaly jeho okamžité změny
2. **detektory** – organismy, které se vyskytují přirozeně a reagují na změny prostředí
3. **exploátory (vykořisťovatelé)** – organismy, jejichž přítomnost signalizuje narušení a znečištění prostředí
4. **akumulátory (hromadiči)** – organismy, které přijímají a hromadí chemické látky [1]

Mechy se objevily na Zemi mezi nejprimitivnějšími suchozemskými rostlinami poprvé před více než 350 miliony let, tj. dávno před obdobím, kdy žili dinosauři. Jsou členy skupiny rostlin nazývaných bryofyty, kam také patří známé játrovky a hlevíky.

Mechy vypadají jako jemné a křehké organismy, ale ve skutečnosti jsou odolné a otužilé. Najdeme je všude, od pobřeží arktických moří přes tropy až k Antarktidě. Některé přežívají úspěšně v pouštích a na skalách, kam praží slunce, jiné žijí v rašeliništích a v potocích. Většinu mechů se však nejlépe daří ve vlhkých, zastíněných místech, v oblastech mírného klimatu. V lesích tvoří často husté polštářovité plochy, které dokonale překrývají hnijící kmeny a povrch půdy [2].

Jehličnany jsou dřevnaté stromy a keře, které žijí po mnoho let. Výjimkou není délka života přetrvávající po dobu celého století, nebo dokonce několika století. Nejstarším ze všech žijících stromů je borovice osinatá.

Šišky jehličnanů se druh od druhu od sebe liší, stejně jako se od sebe odlišují jehlice jehličnanů, které je tvoří. Tenké listy borovice se jehlicím podobají nejvíce. Krátké, tuhé listy většiny smrků jsou převážně také jehlicovité. Zatímco jehlice borovice rostou skoro vždy po dvou až po pěti, listy smrku a většiny ostatních jehličnanů rostou jednotlivě, maximálně po dvou. Méně se jehlicím podobají širší listy jedlí, které jsou na dvou stranách zploštělé. Povrch jehlic je tvrdší a chráněný voskem, což snižuje ztráty vody [2].

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 CHARAKTERISTIKA JEHLIČÍ

2.1.1. Borovice lesní (*Pinus silvestris*)

Borovice lesní je vždy zelený, až 40 m vysoký jehličnatý strom, dožívající se věku až 350 let. Borka je brázditá, v horní části kmene červenooranžová, v dolní části šedavá. Jehlice jsou převážně po dvou, tuhé a špičaté, dlouhé cca 8 cm a široké 2 mm; opadávají po 2 až 3 letech. Samčí šištice jsou shlukovány na konci mladých letorostů, jsou vejcovité, 4 až 8 mm dlouhé, světle žluté; samičí šištice jsou na stromě po 1 až 2, vzpřímené, 5 až 6 mm dlouhé, růžové, tmavě červené nebo fialové. Šišky jsou na krátkých stopkách a na podzim se stáčí směrem dolů. Zprvu jsou zelené, po dobu zralosti dřevnatější; semena dozrávají na jaře 3. roku, kdy se šiška otevírá a po vysemenění vcelku opadá. Tento cyklus se opakuje každých 3 až 5 let. Strom začíná kvést ve stáří 15 až 70 let, a to podle stanoviště (nejdříve kvetou samostatně rostoucí stromy).

Stanoviště:

Světlé lesy, skály, písčiny, okraje rašelinišť, stanoviště světlé nebo jen slabě přistíněné, vyskytující se na půdách písčitých, kamenitých, chudých, vápnatých i rašelinných.

Rozšíření:

V ČR je borovice rozšířena po celém území, vyjma poloh cca nad 1000 m n.m.; velmi často je pěstována v kulturních lesích a v parcích. Z celkového pohledu lze říci, že roste na severní polokouli, na severu až po polární kruh, na jihu asi po 45° severní šířky [3].



Obrázek č.1: *Jehlice borovice*



Obrázek č.2: *Borovice lesní*

2.1.2. Smrk ztepilý (*Picea abies*)

Smrk ztepilý je neopadavý, až 50 m vysoký jehličnatý strom. Borka je červenohnědá až šedohnědá, odlupující se v tenkých šupinách. Jehlice jsou jednotlivé, přisedlé na drobných "polštářcích", 1 až 2,5 cm dlouhé, 4hranné a na konci zašpičatělé, které opadávají ve věku 5 až 7 let. Květy jsou jednopohlavní; samčí jsou uspořádány ve válcovitých, 2 až 2,5 cm velkých a stopkatých šištících, zprvu červených, později žlutavých, samičí tvoří přisedlé, až 6 cm dlouhé, červené nebo zelené šištice. Šišky jsou převislé, válcovité, až 16 cm dlouhé, dozrávající na podzim prvního roku, které opadávají vcelku.

Stanoviště:

Přírodním stanovištěm smrku ztepilého jsou zejména horské lesy, rašeliniště, rokliny apod. Vzhledem k jeho velmi častému pěstování v tzv. smrkových monokulturách je v současnosti rozšířen téměř masově po celém území ČR. Dává přednost svěžím až vlhkým hlinitým půdám, není náročný na živiny ani teplotu; jako mělce kořenující strom však špatně snáší sucho. Je citlivý na znečištěné ovzduší, zejména na přítomnost oxidu siřičitého.

Rozšíření:

Původně byl pěstován téměř v celé Evropě, nejvíce v její severní a severovýchodní části, dále ve střední a jižní Evropě, a to původně jen ostrůvkovitě, zejména v horských oblastech, později takřka celé severní polokouli [4].



Obrázek č.3: *Smrk ztepilý*



Obrázek č.4: *Jehlice smrku*

2.1.3. Jedle bělokorá (*Abies alba*)

Jedle bělokorá je jehličnatý strom, 40-60m vysoký, má hladkou, bělavě šedou borku; starší jedinci mají kmen hnědošedý, koruna stromu je tupě zakončená. Listy jsou jehlicovité, ploché, naspodu mají dva bělavé proužky. Květy jsou jednopohlavní, samčí jsou žlutavé a umístěné v paždí jehlic, samičí naopak na na konci větvíček a jsou zelené. Kvete v dubnu až květnu. Šišky jsou válcovité a vzpřímené, nejprve zelené, později se barva mění na zelenohnědou až nafialovělou. Rozpadají se (většinou) na stromě, semeno je opatřeno křídlem a dozrává koncem září.

Rozšíření:

Celá Evropa, v naší republice se vyskytují v nadmořské výšce 300 až 1200m nad mořem.

Stanoviště:

Na stanoviště jsou jedle náročnější, než bychom od jehličnanů očekávali. Vyžadují hlubší, živné a přiměřeně vlhké půdy. Optimální pro jejich růst je mírně kyselá půda s dostatečnou zásobou humusu [5,6].



Obrázek č.5: Jehlice jedle bělokoré



Obrázek č.6: Jedle bělokorá



Obrázek č.7: Jehlice jedle bělokoré

2.1.4. Ploník ztenčený (*Polytrichum attenuatum*)

Ploník ztenčený je v našich lesích hodně zastoupený druh. Někdy se omylem zaměňuje za ploník obecný. Lodyžka je cca 10 cm vysoká, kratší než u *Polytrichum commune*, přímá, jednoduchá, v dolní části plstnatá. Lístky bývají za sucha odstálé, až vzpřímené, za vlhka odehnuté zpět, šídlovité, dlouhé a ploché, až k samé bázi ostře pilovité. Žebro je tlusté, na hřbetě ostře vyniklé, ke špičce zubatě vybíhavé. Štět je 4 – 8 cm vysoký, v dolní části červený a nahoře žlutý. Tobolka je přímá, podlouhlá, tupě čtyřhranná, světle žlutozelená. Čepička kryje celou tobolku a je červenohnědá.

Ploník ztenčený je nejčastější zástupce rodu *Polytrichum* v našich lesích, ve kterých tvoří rozsáhlé souvislé porosty. Je to stinný až polostinný druh, který je typickým mechem pro nesmíšené jehličnaté porosty a je ukazatelem středních až lepších stanovišť. Setkáváme se s ním velmi často na humózních, hlinitých až jílovitých půdách. Snáší dobře i půdy slehlé, zabahněné a hrabané. V listnatých porostech, zvláště bukových, a na těžkých půdách charakterizuje rozklad humusu a počátek tvoření humusu surového. Dává přednost prostředně vlhkým stanovištím se ztrouchnivělým humusem. Silné vrstvy surového humusu nesnáší, a proto se nevyskytuje ve společnosti *Vaccinium myrtillus*. Dobře roste v porostních mezerách, kde tvoří husté, kypré koberce. Na pasekách neroste, protože nesnáší přímé oslunění. Tvoří-li souvislé polštáře, zabraňuje přirozenému zmlazení (7).



Obrázek č.8, 9: *Ploník ztenčený*



Obrázek č.10, 11: *Ploník ztenčený*

2.1.5. Kostrbatec větevnatý (*Rhytidiadelphus subpinnatus*)

Rostliny jsou statné a tvoří zelené až žlutozelené, případně nahnědlé koberce. Lodyhy jsou až 12 cm dlouhé, červenohnědé, spíše poléhavé. Špičky lodyh nejsou vzpřímené; lodyhy i s listy jsou až 4 mm silné, téměř pravidelně zpeřené, na příčném řezu oválné, s úzkým středním svazkem. Sklerodermis se skládá ze 2 – 3 vrstev buněk. Větve jsou až 2 cm dlouhé. Lodyžní listy nejsou hustě natěsnané (takže lodyha je mezi listy přímo vidět), silně kostrbatě odstálé, hladké, na bázi trojboké až srdčité, náhle zúžené do kanálkovité dlouhé špičky; čepel je na okraji plochá, zubatá, žebro je dvojitě a dosahuje 1/3 – 1/5 délky listu. Větvní listy jsou podobné lodyžním, jsou však užší [8].



Obrázek č.12, 13: *Kostrbatec větevnatý*

2.2 PERSISTENTNÍ ORGANICKÉ POLUTANTY (POPs)

Persistentní organické polutanty jsou látky, které setrvávají v životním prostředí, jsou schopné dálkového transportu a bioakumulace v rostlinných a živočišných tkáních. Vykazují toxické vlastnosti a mají pravděpodobně škodlivý vliv na lidské zdraví a také škodlivé účinky na životní prostředí. Bioakumulace (hromadění v živých organismech) je proces, během kterého živé organismy mohou zachytávat a koncentrovat (kumulovat) chemické látky buď přímo z okolního prostředí, ve kterém žijí, nebo nepřímo z jejich potravy.

Persistence POPs umožňuje jejich koloběh v životním prostředí a kumulaci v půdách, sedimentech a živých organismech. Vyskytují se jako chemická individua nebo jako směs chemických látek, které tvoří specifickou skupinu tak, že mají podobné vlastnosti a dostávají se do životního prostředí společně, nebo tvoří směs, která je dostupná jako určitý technický produkt.

POPs uvolněné do prostředí mohou být transportovány vzduchem nebo vodou do oblastí, které jsou často velmi vzdálené od místa jejich vzniku. POPs se kumulují v živých organismech, včetně lidí, a to v koncentracích, které mohou poškodit výrazně ohrozit jejich zdraví [42].

2.2.1. Chemismus POPs

POPs jsou definovány jako organické sloučeniny, které jsou vysoce resistantní k degradaci probíhající biologickým, fotolytickým nebo chemickým způsobem. POPs jsou často halogenované sloučeniny, zejména chlorované. Vazba uhlík-chlor je velmi stabilní vůči hydrolýze; stabilita roste s počtem substituovaných chlorů, případně funkčních skupin, a stejným způsobem roste jejich resistance k biologické a fotolytické degradaci. Chlor vázaný na aromatický kruh (benzenové jádro) je odolnější vůči hydrolýze než chlor substituovaný na alifatickou strukturu. POPs mají velmi nízkou rozpustnost ve vodě a vysokou rozpustnost v tucích. V důsledku toho mají tendenci snadno přecházet přes fosfolipidové struktury biologických membrán a akumulovat se v tukových tkáních [42].

2.2.2. Toxické účinky POPs

Při sledování účinku POPs na lidský organismus se zjistily souvislosti mezi expozicí POPs a rakovinovým onemocněním, onemocněním kůže, nervovými a psychickými poruchami, změnami imunitního systému, poruchami reprodukce atd. Velmi nepříznivě se tyto látky projevují v lidských tkáních. POPs se mohou akumulovat v těle matky a ovlivňovat tak vývoj plodu.

Vysoké dávky dibenzo-p-dioxinů, dibenzofuranů a PCBs vedou ke vzniku znetvořujících, těžko léčitelných vyrážek, tzv. chlorakné [42,43].

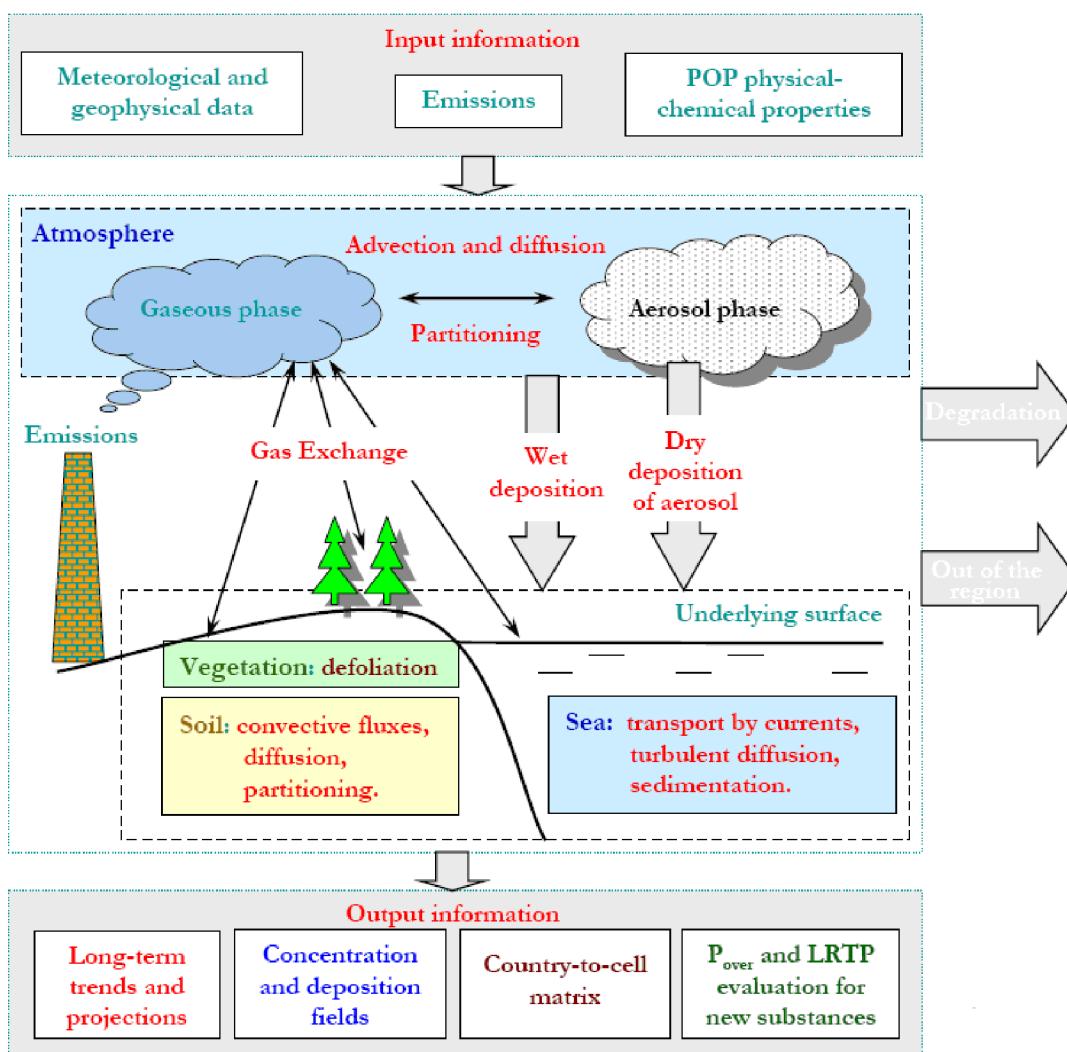
2.2.3. Osud POPs v prostředí

POPs, jak vyplývá z jejich definice, jsou značně stabilní ve všech složkách prostředí. Do ovzduší se dostávají z řady průmyslových zdrojů jako jsou elektrárny, teplárny, spalovny, ale také z domácích topenišť, dopravy, používání zemědělských postřiků, vypařováním z vodních ploch, půdy či skládek odpadů [42].

V ovzduší mohou být POPs přítomny v podobě par nebo jsou vázány na povrch tuhých prachových částic (částice půdy, vodního sedimentu, popílku). Z ovzduší se dostávají na zemský povrch buď usazováním polévatého prachu (suchou depozicí) nebo deštěm, který pohlcuje látky přítomné v plynné fázi a strhává tuhé částice (mokrá depozice) [42].

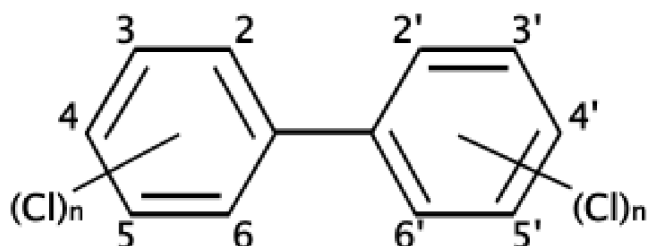
Rozpustnost většiny POPs ve vodě je minimální. Platí pravidlo, čím nižší je rozpustnost organického chemického individua ve vodě, tím větší je jeho schopnost se akumulovat v tukových tkáních a tím větší je jeho potenciál toxického působení. Velmi dobře se však zachytávají na tuhých částicích (prachu, popílku, půdě, sedimentech). Dobře jsou rozpustné i v organických kapalinách (olejích, tucích) [42].

Rostliny jsou schopné ve významné míře koncentrovat POPs, nacházející se v půdách. Přenos do nadzemních částí kořenovou soustavou u většiny druhů není proto významný. Nadzemní části rostlin (listy, plody) však mohou být znečištěné půdou, depozicí z ovzduší, případně postřikovými přípravky obsahujícími POPs. Protože plody a listy rostlin mají povrchovou voskovou vrstvu, POPs z ovzduší se v ní rozpouštějí a nadzemní části rostlin naopak mohou tyto látky akumulovat (olejnaté plodiny, jehličí, mechy) [42].



Obrázek č.14: Model distribuce POPs [10]

2.3 Polychlorované bifenyly (PCB)



Polychlorované bifenyly (PCB) jsou substituční deriváty bifenyly. Vznikají substitucí 1 až 10 atomů chloru na bifenylové jádro a mohou tak vytvořit až 209 sloučenin. PCB vykazují nízkou tenzi par, vysokou dielektrickou konstantu, nízkou rozpustnost ve vodě, mají velký elektrický odpor a značnou hustotu. Jsou snadno rozpustné v organických rozpouštědlech, olejích a tucích. PCB jsou látky silně hydrofobní [9].

2.3.1. PCB – historie výroby, použití a současnost

PCB byly poprvé syntetizovány v roce 1881 a komerčně se začaly vyrábět v roce 1929. V bývalém Československu byly vyráběny v letech 1959 – 1984 ve společnosti Chemko Strážské (dnešní Slovensko v oblasti Zemplínské Šíravy). Dosavadní světová produkce PCB se odhaduje na 1,5 milionu tun. PCB se však nikdy nevyráběly jako samostatné kongenery. Základní technická směs vždy obsahovala množství dalších chlorovaných bifenyly a příměsi takových látek, jako jsou polychlorované naftaleny. Sériová výroba byla založena na chloraci bifenyly a následné separaci a čištění požadovaných frakcí. PCB se používaly jako součásti tiskařských tuží, barev a pesticidů a stále se používají jako plastifikátory, dielektrika, hydraulické kapaliny, média na výměnu tepla a látky zabraňující hoření. Hlavní použití PCB v ČR je v uzavřených systémech jako chladicí kapaliny v transformátorech, dielektrické kapaliny v malých a velkých kondenzátorech, ohnivzdorné a teplotně odolné antikorozi hydraulické kapaliny v důlních zařízeních [9].

2.3.2. Dopady PCB na životní prostředí, vliv na člověka

V současné době je známá řada úniků z těchto uzavřených systémů do prostředí, především vlivem netěsností. Problém také představují malé kondenzátory, které nejsou snadno separovatelné a využitelné a navíc jsou považovány za nebezpečné odpady. Z velké části byly a jsou tyto úniky sanovány a počet kontaminovaných míst se tak neustále snižuje.

Do lidského organismu se PCB dostávají potravou, pitnou vodou, inhalací a kontaktem s pokožkou. Kvůli svým lipofilním vlastnostem se kumulují v lidském těle. Toxicita některých kongenerů je značně vysoká i pro zvířata a její projevy jsou závislé na druhu zvířete. Biologické a toxické účinky PCB ovlivní především její struktura. Pro lidský organismus je významnější chronický efekt. Akutní efekt spočívá hlavně ve vyřazení jaterního oxidačního systému, což vede k hromadění toxických meziproductů [9].

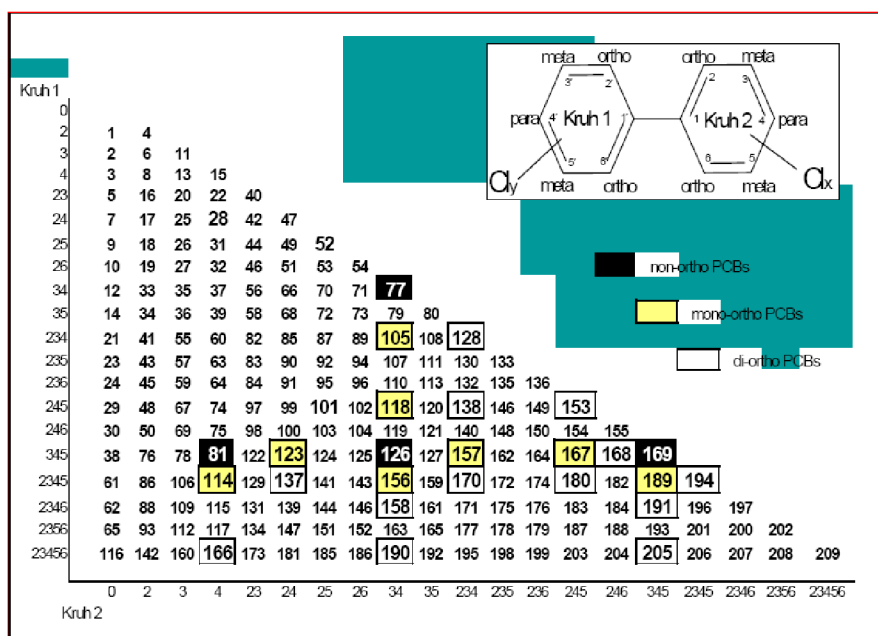
PCB homologické skupiny

Homologické skupiny	No. of Cl substituenty	Počet isomerů
Monochlorbifenily	1	3
Dichlorbifenily	2	12
Trichlorbifenily	3	24
Tetrachlorbifenily	4	42
Pentachlorbifenily	5	46
Hexachlorbifenily	6	42
Heptachlorbifenily	7	24
Oktachlorbifenily	8	12
Nonachlorbifenily	9	3
Dekachlorbifenyl	10	1

209

Obrázek č.15: PCB Homologické skupiny

Nejvýznamnější kongenery PCBs



Obrázek č.16: Nejvýznamnější kongenery PCBs

Tabulka č.I: *Názvosloví, počet izomerů a obsah chloru v izomerních skupinách PCB [46]*

<i>Strukturální vzorec</i>	Název (-chlorbifenylyl)	Počet izomerů	Číslování dle IUPAC	% Cl	Počet izomerů identifikovaných v komerčních směsích
C ₁₂ H ₉ Cl	mono	3	1-3	18,79	3
C ₁₂ H ₈ Cl ₂	di	12	4-15	31,77	12
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	tri	24	16-39	41,3	23
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	tetra	42	40-81	48,65	41
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	penta	46	82-127	54,3	39
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	hexa	42	128-169	58,93	31
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	hepta	24	170-193	62,77	18
C ₁₂ H ₂ Cl ₈	okta	12	194-205	65,98	11
C ₁₂ HCl ₉	nona	3	206-208	68,73	3
C ₁₂ Cl ₁₀	deka	1	209	71,1	1

Tabulka č.II: *Některé fyzikálně-chemické vlastnosti indikátorových kongenerů PCB [46]*

Kongener PCB Systematický název	CAS index	M [g.mol ⁻¹]	bod varu [°C]	rozp. ve vodě [mg.l ⁻¹] (25 °C)	log K_{ow}	H[*] (25 °C)
PCB 28 <u>2,4,4'-trichlorbifenylyl</u>	7012-37-5	257,2	340	0,067-0,266	5,8	31,6
PCB 52 <u>2,2',5,5'-tetrachlorbifenylyl</u>	35693-99-3	292,0	360	0,006-0,074	6,1	47,6
PCB 101 <u>2,2',4,5,5'-pentachlorbifenylyl</u>	37680-73-2	326,4	380	0,0042-0,031	6,4	35,5
PCB 118 <u>2,3',4,4',5-pentachlorbifenylyl</u>	31508-00-6	326,4	380	0,002 ^a	6,4	40,5
PCB 138 <u>2,2',3,4,4',5'-hexachlorbifenylyl</u>	35065-28-2	360,9	400	0,0009-0,01	7,0	48,6
PCB 153 <u>2,2',4,4',5,5'-hexachlorbifenylyl</u>	35065-27-1	360,9	400	0,001	6,9	42,9
PCB 180 <u>2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorbifenylyl</u>	35065-29-1	395,3	400 ^a	0,00063 ^a	7,4	-

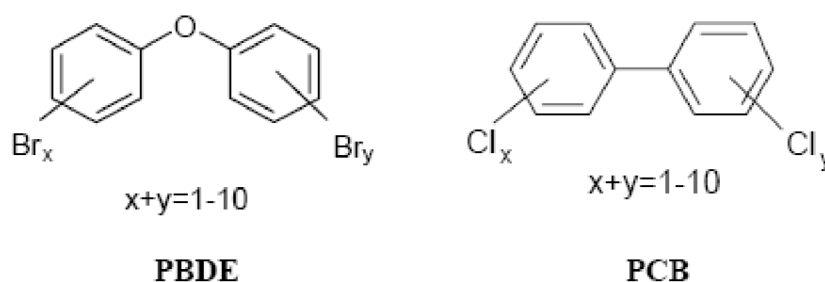
^{*}) [Pa.m³.mol⁻¹], ^a odhad

2.4. Polybromované difenylethery (PBDE)

PBDE jsou chemické látky aromatického charakteru strukturně podobné polychlorovaným bifenyly (PCB). Číslování jednotlivých kongenerů PBDE, jejichž celkový počet činí 209, je podle IUPAC nomenklatury analogické s číslováním používaným pro PCB.

Nutno však uvést, že ne všechny kongenery jsou komerčně používány. V průmyslové výrobě jsou uplatňovány především čtyři komerční směsi PBDE: DekabDE, OktaBDE, PentaBDE a TetraBDE [11,12].

DekaBDE je tvořen cca 97% BDE 209 a 3% nona BDE. OktaBDE obsahuje hlavně hepta a okta kongenery, ale v menší míře také hexa, nona a dekaBDE. PentaBDE je směsí převážně penta a tetra kongenerů. TetraBDE, který není používán příliš dlouho, obsahuje tetra, penta, hexa a část neidentifikovaných PBDE a je znám hlavně pod komerční zkratkou Broukal 70-5 DE [13].



Rozvoj v produkci PBDE nastal v 70. letech minulého století. Běžně se začaly používat a dodnes se používají při výrobě mnoha produktů elektronického průmyslu (televizory, počítače), v dopravních prostředcích (sedadla, bezpečnostní pásy u aut nebo letadel) a rovněž v řadě textilních výrobků. PentaBDE našly široké uplatnění zejména v textilním průmyslu a při výrobě polyuretanových pěn, zatímco například DekabDE je často součástí syntetických plastů, kterými jsou kupříkladu polyestery používané pro přípravu desek s plošnými spoji [11,12,14].

Stejně jako ostatní organohalogenové aromatické sloučeniny (PCB, DDT aj.), jsou také polybromované difenylethery značně lipofilní a perzistentní. Jejich vysoká odolnost vůči kyselinám, zásadám, teplu, světlu, redukčním i oxidačním reakcím představuje značné riziko v případě, pokud se tyto látky dostanou do životního prostředí, neboť zde mohou perzistovat velmi dlouhou dobu. Navíc při nadměrném zahřívání a spalování PBDE mohou z těchto látek vznikat velmi toxické látky, jako jsou například polybromované dibenzofurany (PBDF) a polybromované dibenzodioxiny (PBDD) [14,15].

Zatímco používání řady chlorovaných sloučenin (PCB, DDT) bylo v mnoha zemích zakázáno nebo výrazně omezeno, což vedlo k výraznému poklesu obsahu těchto škodlivin v životním prostředí, obdobná opatření byla v případě PBDE zcela ignorována (kromě zákazu produkce HexaBDE v Evropě). Naopak produkce těchto látek se neustále zvyšuje, například produkce dekaBDE činila v roce 2000 55 000 tun, zatímco v roce 1991 činila spotřeba všech bromovaných retardátorů hoření pouze 36 000 tun [16].

PBDE jsou průmyslově syntetizovány hlavně z difenyletheru a bromu za přítomnosti katalyzátorů, přičemž vzniká směs různých izomerů. Z dalších možností syntézy PBDE stojí za zmínku i využití reakce fenolátu a brombenzenu, nebo reakce difenyljodoniové soli s bromfenolátem [17].

V poslední době byly vyvinuty nové syntetické postupy, přičemž mezi nejvýznamnější patří možnost výroby kongenerů 153 a 154 z prekurzoru 2,5 dibromo-4-fluoronitrobenzenu nebo syntéza kongeneru 81 modifikovanou Sinakiho reakcí [18].

2.4.1. Fyzikálně – chemické vlastnosti PBDE

Komerčně používané PBDE jsou poměrně stabilní sloučeniny s bodem varu mezi 310 až 425 °C. Tlak par PBDE významně závisí především na obsahu bromu; výšebromované kongenery mají nižší tlak par.

PBDE, které jsou důležitými složkami směsí používaných jako retardátory hoření, mají bod tání v rozsahu 80 °C (BDE 47) až 300 °C (BDE 209), přičemž řada kongenerů je za normálních podmínek v kapalném skupenství. Důležitou vlastností těchto perzistentních kontaminantů je rozdělovací koeficient oktanol/voda ($\log K_{OW}$). Čím vyšší je tato hodnota, tím více je sloučenina hydrofobní. Hodnoty $\log K_{OW}$ PBDE se pohybují v rozmezí 4 – 10 a proto lze konstatovat, že se jedná o látky vysoce hydrofobní [19].

2.4.2. Toxicita a zdravotní rizika spojená s PBDE

Toxické vlastnosti jednotlivých PBDE jsou samozřejmě významným aspektem, který je předmětem vědeckého výzkumu, neboť se jedná o látky, které patří mezi významné environmentální kontaminanty. V současné době bohužel stále není dostupné komplexní toxikologické hodnocení polybromovaných difenyletherů. Přestože již byla provedena řada toxikologických studií s komerčními směsmi PBDE, stále jsou k dispozici pouze omezená data, pokud se jedná o toxicitu individuálních kongenerů. Dá se ovšem předpokládat, že vzhledem ke strukturální podobnosti PBDE, zejména vůči PCB, PCDD a PCDF, mohou tyto látky působit stejnými mechanismy jako specifikovaná xenobiotika na bázi chlorovaných sloučenin [19].

2.4.3. Adsorpce, metabolismus a exkrece PBDE

Několik studií provedených s kongenerem 209 na laboratorních myších prokázalo, že tato látka je poměrně rychle vylučována z organismu, a to zejména výkaly (cca 99 %). Pouze 1 % bylo vyloučeno kůží nebo močí. Tato skutečnost naznačuje prakticky nulovou absorpci BDE 209 v trávicím traktu [20].

U skupiny níže bromovaných kongenerů byly získané poznatky poněkud odlišné, protože u některých testovaných tetraBDE nebo pentaBDE byly prokázány vyšší koncentrace v játrech a v ledvinách, což indikuje pravděpodobnou bioakumulaci těchto kongenerů v tělesných orgánech [21].

Kongener	Chemický název	Struktura
28	2,4,4' – tribrom difenyl ether	
47	2,2',4,4' – tetrabrom difenyl ether	
99	2,2',4,4',5 – pentabrom difenyl ether	
100	2,2',4,4',5 – pentabrom difenyl ether	
153	2,2',3,4,4',5' – hexabrom difenyl ether	
154	2,2',4,4',5,6' – hexabrom difenyl ether	
209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' – dekabrom difenyl ether	

Obrázek č.17: Nejčastější kongenery PBDE

2.5. Separační metody

Separace je operace, při které se vzorek dělí alespoň na dva podíly odlišného složení. V řešení analytických problémů při práci s odebraným vzorkem je nejdůležitější právě separace a na jejím úspěšném zvládnutí závisí správnost a přesnost celé analýzy.

Separační metody můžeme charakterizovat z několika hledisek:

- Selektivita metody – vyjadřuje schopnost separovat látky na základě jejich jedné nebo více specifických vlastností
- Rozsah použitelnosti – charakterizuje, jaké typy vzorků mohou být určitou metodou separovány
- Frakcionační kapacita – udává maximální počet složek, které mohou být separovány v jediné operaci

Podle procesu separace dělíme separační metody na:

- ◆ *Metody založené na rovnovážné distribuci složek mezi dvě fáze*
- ◆ *Membránové separace* – ultrafiltrace, reverzní osmóza, dialýza, apod.
- ◆ *Separace polem* – elektroforéza, izotachoforéza, hmotnostní spektrometrie, apod.

Nejpoužívanějšími separačními metodami využívajícími separace na základě fázových rovnováh jsou extrakce a chromatografie, které jsou dále specifikovány podle jednotlivých fází, mezi kterými dochází k separaci [24].

Tabulka č.III: *Příklady metod založených na rovnovážné distribuci složek mezi dvě fáze*

Fáze	plyn - kapalina	plyn – pevná látka	kapalina - kapalina	kapalina – pevná látka
Metoda	destilace	sublimace	extrakce	extrakce pevnou fází
	plynová chromatografie (GLC)	plynová chromatografie (GSC)	kapalinová chromatografie (LLC)	kapalinová chromatografie (LSC)

2.5.1. Extrakce

Extrakční metody patří k nejužívanějším v chemické analýze a slouží i k izolaci látek. Používají se v analytické chemii na oddělení a zakoncentrování, nebo k vyčištění požadované složky nebo požadovaných složek od nežádoucích příměsí. Při izolaci látek jde především o oddělení jednotlivých složek původního materiálu od sebe a k odstranění balastních látek z extraktu.

Pro extrakci rozlišujeme dva základní postupy extrakce látek:

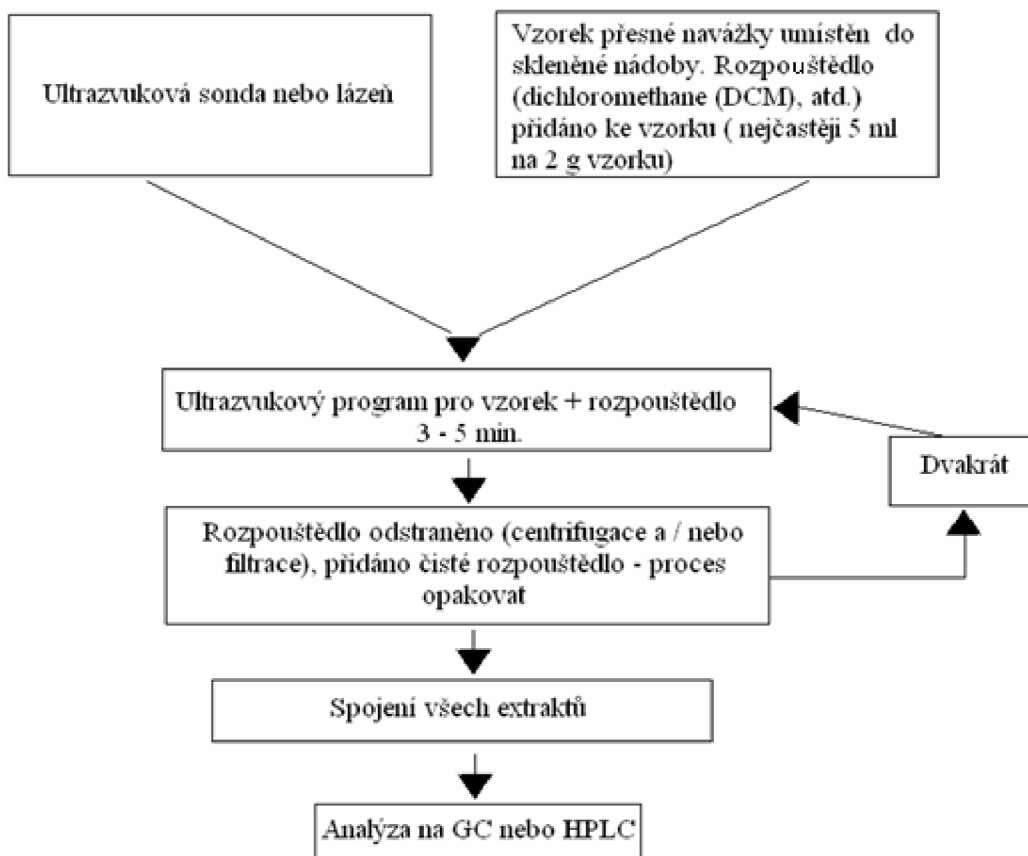
- ◆ z *tuhé fáze* (extrakce tuhé fáze kapalinou)
- ◆ z *roztoku* (extrakce z kapaliny do kapaliny) [25,26,27].

2.5.1.1. Extrakce tuhé fáze kapalinou

Tento typ extrakce je používán k uvolňování látek z pevných materiálů, a proto je závislý na vlastnostech rozpouštědla a zároveň na rozpustnosti látek obsažených v pevné fázi, tj. na ochotě látky prostupovat z pevné fáze do kapaliny. Rozpustnost látek lze ovlivnit výběrem rozpouštědla a teplotou, při které bude extrakce probíhat. Rychlost přechodu složky analyzovaného vzorku z pevné fáze do kapaliny můžeme zvýšit rozdrobněním tuhé fáze, čímž zvýšíme i pórovitost, zlepšíme přístup rozpouštědla k jednotlivým částicím a pozitivně ovlivníme směr difúze [25,27]. V praxi se k extrakci látek z tuhé fáze používá Soxhletův extraktor, což je přístroj skládající se z varné baňky, extrakční nádoby a chladiče. Pórovitý (zrnitý) materiál se umístí do papírové patrony, odkud je vymýván kontinuálně procházejícím rozpouštědlem. Samotný extrakční proces se může opakovat a může probíhat několik hodin až dnů [27].

2.5.1.2. Extrakce ultrazvukem

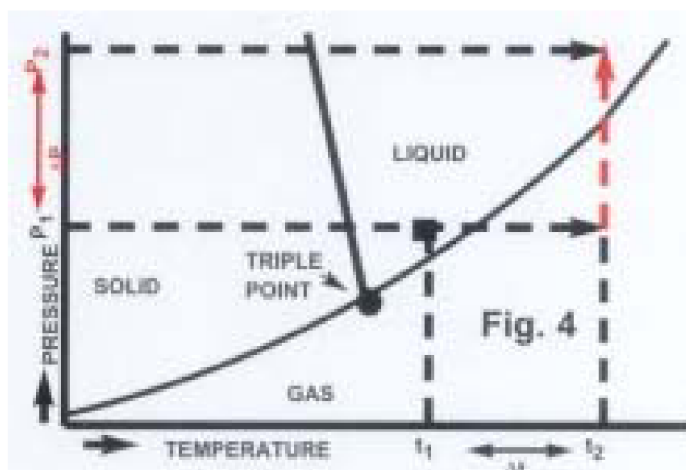
Často používaným postupem je extrakce vzorku rozpouštědlem a jeho vystavení účinkům ultrazvuku v ultrazvukové lázni. Dobu extrakce lze takto zkrátit na 15-30 min. Vzorek se vloží do baňky, přelije např. směsí dichlormethan-methanol (90:10) a baňka se umístí do ultrazvukové lázně. K dosažení maximální účinnosti extrakce a reprodukovatelnosti výsledků je třeba, aby hladina vody v ultrazvukové lázni byla vždy na stejné výši a současně s hladinou rozpouštědla v baňce [22].



Obrázek č.18: *Typický postup extrakci ultrazvukem [23]*

2.5.1.3. Zrychlená extrakce kapalinou za zvýšeného tlaku – ASE, PLE, PSE, PFE

Tato technika je odvozená od SFE a rovněž využívá skutečnosti, že zvýšení teploty a tlaku pozitivně ovlivňuje vlastnosti extrakčního rozpouštědla, avšak v tomto případě rozpouštědlo zůstává v kapalném stavu a nepřesahuje kritické hodnoty teploty a tlaku. Zvýšený tlak udržuje rozpouštědlo při teplotě nad atmosférickým bodem varu kapalné fáze, umožňuje jeho pronikání do pórů matrice a zvyšuje rozpustnost vzduchových bublinek, čímž je umožněn lepší kontakt s matricí. Zvýšená teplota (až 200 °C) zvyšuje rozpustnost analytů i vody (takže lze extrahovat i zvodnělé póry), pomáhá rušit silné vazby analytů na matrici a zvyšuje rychlost difúze, čímž podstatně zkracuje dobu ustavení rovnováhy. Navíc zvýšená teplota snižuje viskozitu rozpouštědla a povrchové napětí a umožňuje tak lepší kontakt mezi analytem a rozpouštědlem; je však zapotřebí pamatovat na možný rozklad termolabilních látek. Metodu lze také optimalizovat výběrem vhodného rozpouštědla, většinou podobných jako u Soxhletovy metody, přičemž se často užívají jejich směsi a mnohdy, např. u silně adsorptivních matric, je vhodné použití i poměrně polárních rozpouštědel (toluen). Extrakční čas je poměrně krátký (5 až 30 minut), je však nutné správně posoudit druh matrice a sílu interakce analytů na ni [28,29,30,31].



Obrázek č.19: Pracovní oblast metody PSE a zařízení pro jednokrokovou PSE [30,32]



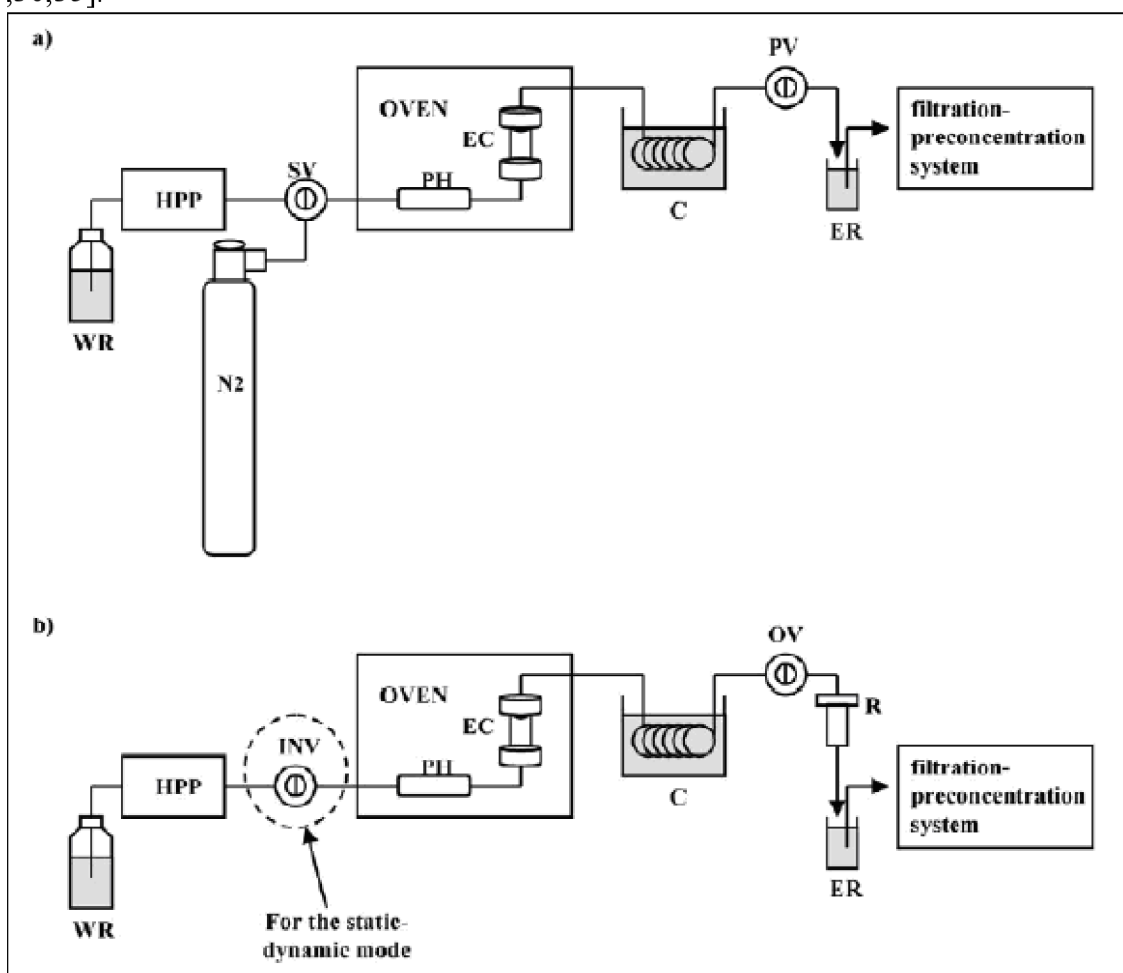
Obrázek č.20: Zařízení pro rychlou (simultánní) PSE extrakci [32]

Neužívanější název je zrychlená extrakce rozpouštědlem ASE, odtud i nejčastěji používané zařízení od Dionex Corporation (Sunnyvale, CA, USA) – extrakční jednotka ASE 200. Další názvy jsou tlaková fluidní extrakce (PFE), užívaný i US EPA nebo tlaková extrakce rozpouštědlem PLE (Elsevier) [34].

Základní zařízení pracuje ve dvou režimech:

- **Statický režim** – vzorek je naplněn do nerezové cely do plného objemu, případně doplněn inertním nebo sušícím materiálem (bezvodý síran sodný, skelná vata, písek, hydromatrix, aj.), pomocí čerpadla je nadávkováno rozpouštědlo a dosaženo požadovaného tlaku, zatímco cela je současně vyhřátá na příslušnou teplotu (5 až 10 minut). Po dosažení žádaných hodnot následuje statická extrakce (5 až 20 minut) a poté je extrakt vypuštěn do sběrné nádoby. Celý cyklus bývá až třikrát opakován s čistým rozpouštědlem a nakonec je zbytek extraktu z cely vypláchnut inertním plynem (N₂). Celý proces lze zvládnout se spotřebou cca 15 ml rozpouštědla na 10 g vzorku [29, 30, 34].

- **Dynamický režim** – rozpouštědlo je během extrakce kontinuálně čerpáno pomocí vstřikovací nebo vratné pumpy přes celu se vzorkem (průtok 0,5 až 2,5 ml.min⁻¹) a je tak udržován větší koncentrační gradient čerstvé rozpouštědlo-matice, čímž je podle Fickova difúzního zákona urychlen přenos hmoty a tak snížena doba extrakce při zvýšené výtěžnosti [29,30,35].



WR – zásobník vody, HPP – vysokotlaká pumpa, SV – rozdělovací ventil, PH - předehřívák, EC – extrakční cela, C – chladičí systém, PV – tlakový ventil, ER – jímač extraktu, INV – vstupní dávkovací ventil, OV – výstupní ventil, R – restriktor.

Obrázek č.21: PSE funkční režimy (a) statický režim, (b) dynamický a staticko-dynamický režim [36]

2.6. Chromatografie

Chromatografie je separační metoda, při které je využíváno základní vlastnosti jednotlivých složek obsažených ve vzorku, a to retence na stacionární fázi. Vzorek je vnášen mezi dvě fáze – stacionární a mobilní. Stacionární fáze je nepohyblivá a přes ni obvykle přechází fáze mobilní, která unáší vzorek. Jednotlivé složky vzorku vytvářejí se stacionární fázi fázové rovnováhy, které neustále vznikají a hned zase zanikají. Výsledným efektem celého procesu je, že složky, které mají větší vztah ke stacionární fázi, jsou tímto zpomalovány a separovány [25].

Podle povahy děje, který při separaci převládá, dělíme chromatografii na:

- ◆ rozdělovací – o separaci rozhoduje různá rozpustnost složek ve stacionární fázi (kapalina) a mobilní fázi (kapalina nebo plyn)
- ◆ adsorpční - o separaci rozhoduje míra adsorpce složek na povrch stacionární fáze (tuhá látka)
- ◆ iontově výměnná – o separaci rozhodují různě velké elektrostatické přitažlivé síly mezi stacionární fázi (iontoměničem) a ionty vzorku
- ◆ gelová – složky se separují podle velikosti molekul na pórovité stacionární fázi (gel), kdy se menší molekuly zdržují v gelu déle (molekulově síťový efekt)
- ◆ afinitní – stacionární fáze váže právě ty složky ze vzorku, ke kterým má větší vztah (afinitu) [25]

Další dělení je založeno na typu mobilní fáze. Na základě tohoto rozlišení jsou definovány:

- ◆ *kapalinová chromatografie (LC)* – mobilní fázi je kapalina
- ◆ *plynová chromatografie (GC)* – mobilní fázi je plyn

Podle uspořádání stacionární fáze rozdělujeme chromatografii na:

- ◆ *kolonovou*
- ◆ *v plošném uspořádání* – papírová chromatografie (PC)
– tenkovrstvá chromatografie (TLC) [25]

2.6.1. Kolonová (sloupcová) chromatografie LSC

Metoda, jinak také nazývaná adsorpční kapalinová chromatografie *LSC*, využívá mezimolekulových přitažlivých sil mezi stacionární fází a analytem. Jako adsorpční materiály se používají různé zrnité materiály s velkým porézním a specifickým povrchem (silikagel, alumina, aktivní uhlí, celulóza, uhličitan vápenatý), mající charakteristické vlastnosti vzhledem ke zjišťovaným analytům. Materiály na bázi silikagelu jeví kyselé vlastnosti a používají se nejčastěji, zatímco na bázi oxidu hlinitého mají většinou zásadité vlastnosti a někdy také nevhodné katalytické účinky. Částice, které jsou umístěné v kolonách (5-20 g náplně) nebo kolonkách (100-500 mg náplně), mohou mít pouze povrchovou pórovitost s inertním jádrem, případně mohou být póry prostoupeny v celém svém objemu. Také lze používat i vícevrstvé sorbenty z různých materiálů [24, 28].

Rozpuštěné analyty soutěží s rozpouštědlem o místa na povrchu stacionární fáze, jejíž adsorpční aktivita je dána jak počtem adsorpčních míst, tak její polaritou. Proto je nutná vhodná volba mobilní fáze (elučního rozpouštědla), charakterizovaná svou eluční silou. Větší eluční síla rozpouštědla způsobuje jeho lepší adsorpci na stacionární fázi, a to při soutěži s analyty, a rychleji pak tyto složky eluuje. Mobilní fáze má mít dostatečně nízkou viskozitu, aby nekladla velký odpor proti převodu hmoty a protékala kolonou dostatečně rychle při daném tlaku; nemá však chemicky narušovat sorbent. Obecně jsou nepolární analyty eluovány nepolárními rozpouštědly a polární polárními. Velikost adsorpce složky roste s klesající hodnotou eluční síly rozpouštědla a s rostoucí vlastní polaritou složek. Retenční časy analytů tak rostou v následujícím pořadí. nepolární alifatické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky, halogensloučeniny, ethery, terciální aminy, nitrosoučeniny, ketony, aldehydy, primární aminy, alkoholy, fenoly, až vysoce polární karboxylové a sulfonové kyseliny [24].

Eluční síla rozpouštědel roste v pořadí pentan, toluen, benzen, ethylbromid, propanol, ethylacetát, izopropanol, dioxan, ethanol a aceton. Voda deaktivuje povrch vazbou na adsorpční místa. Eluci lze provádět izokraticky s jedním rozpouštědlem, případně se směsí rozpouštědel, nebo gradientově s postupnou změnou polarity směsi rozpouštědel [24,28].

Silikagel – lze ho připravit ve velmi čisté amorfnní formě a s různě upravenými fyzikálními vlastnostmi, pro účely adsorpční kapalinové chromatografie má mít poměrně velký specifický povrch (více než $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), velký objem pórů (více než $0,7 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$) a střední průměr pórů (8 až 15 nm). S rostoucím objemem pórů klesá specifický povrch adsorbentu a tím i retence chromatografovaných látek. Selektivita dělení na velikosti specifického povrchu nezávisí. Při průměru pórů 6 nm však již mohou být i poměrně malé molekuly z pórů stericky vylučovány. Hydroxylové skupiny na povrchu silikagelu (silanolové skupiny) jsou buď izolované, nebo jsou při vhodné poloze sousední skupiny vzájemně vázány vodíkovými vazbami. Na silanolové skupiny se adsorbuje voda rovněž vodíkovou vazbou. Tuto adsorbovanou vodu lze odstranit zahřátím na $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a tím silikagel aktivovat. Při teplotách nad $200 \text{ }^\circ\text{C}$ dochází k ireverzibilním změnám povrchu silikagelu a za teploty mezi 300 až $500 \text{ }^\circ\text{C}$ kondenzují sousední hydroxylové skupiny na siloxanové skupiny, které již nelze při normální teplotě znovu hydratovat. Při ještě vyšších teplotách dochází k odštěpení volných hydroxylových skupin z povrchu silikagelu, který tak nabývá hydrofobních vlastností a je pak již k chromatografii polárních látek zcela nevhodný.

Povrch silikagelu je slabě kyselý, takže více zadržuje bazické látky než látky kyselé a neutrální. Silikagel je chemicky stabilní pouze při $\text{pH} < 8$. V praxi se nejčastěji používá

silikagel Si 100 a Si 60 (číselné hodnoty udávají desetinásobek velikosti pórů v nm) s částicemi nepravidelného nebo kulového tvaru [39].

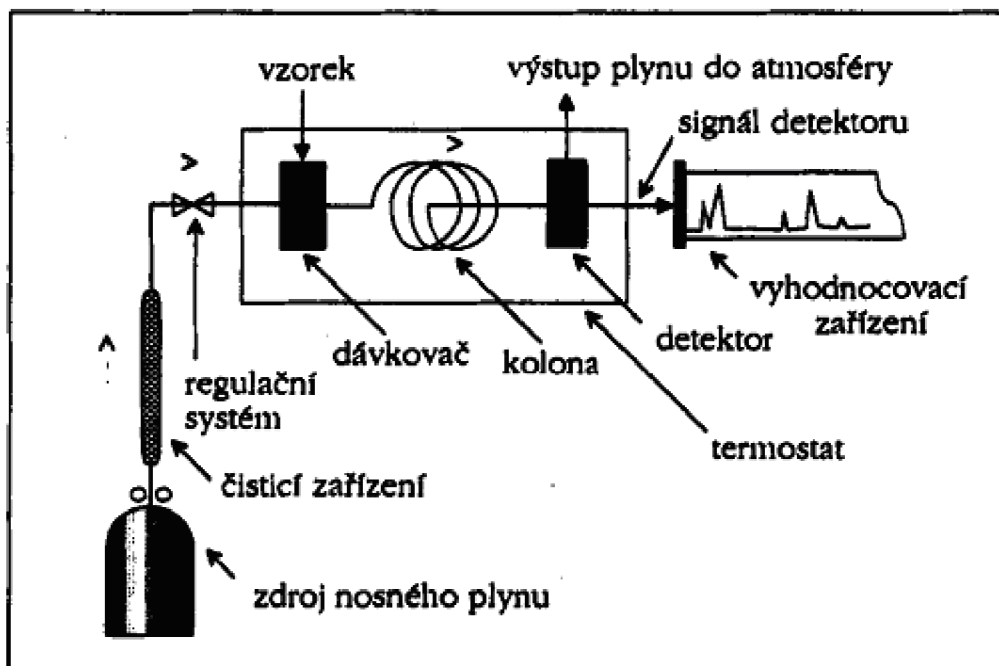
Oxid hlinitý – krystalický, se specifickým povrchem 100 až 200 m².g⁻¹, objem pórů 0,2 až 0,3 ml .g⁻¹ a průměrem pórů 10 až 20 nm. Hydroxylové skupiny na povrchu lze aktivovat (zbavit adsorbované vody) zahříváním na 200 °C, při zahřívání nad 900 °C ztrácí oxid hlinitý ireverzibilně svoji aktivitu.

Vedle hydroxylových skupin jsou na povrchu oxidu hlinitého centra s elektron-akceptorovými vlastnostmi, která mohou vstupovat do interakce s molekulami bohatými na elektrony (Lewisovými bázemi). Tyto interakce jsou příčinou určitých rozdílů v selektivitě oxidu hlinitého ve srovnání se silikagelem, kterých lze výhodně využít při chromatografii látek lišících se od sebe rozložením elektronů. Například dělení polykondenzovaných aromátů s π -elektronovým systémem je selektivnější na oxidu hlinitém než na silikagelu. Jinak má oxid hlinitý velmi podobné adsorpční vlastnosti jako silikagel, je však méně používán, protože na jeho povrchu častěji dochází ke katalytickému působení a rozkladu nebo ireverzibilní adsorpci chromatografovaných látek. Pro chromatografii se nejlépe hodí neutrální oxid hlinitý, který byl po vyrobení pečlivě neutralizován kyselinou [39].

Florisil – křemičitan hořečnatý, vysoce polární materiál silně adsorbuje polární látky z nepolárních matric. Aktivuje se zahříváním na 650 °C. Používá se pro extrakce alkoholů, aldehydů, aminů, herbicidů, pesticidů, PCB, ketonů, nitolátek, organických kyselin a fenolů [40].

2.6.2. Plynová chromatografie

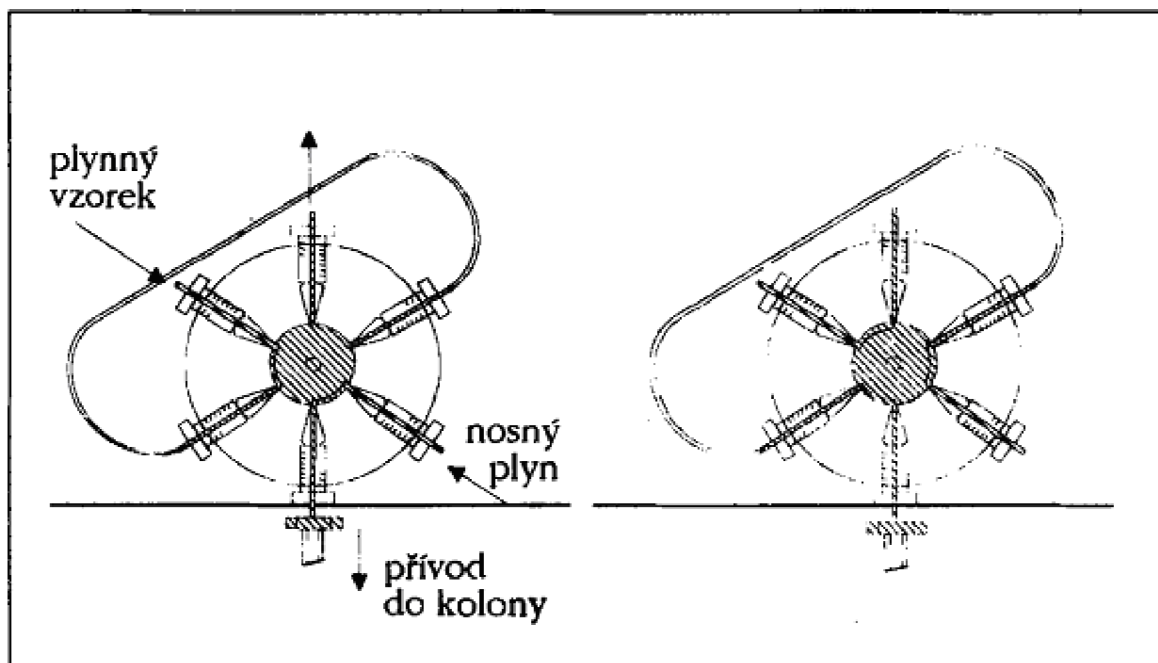
Vzorek se dávkuje do proudu plynu, který jej dále unáší kolonou. Proto se mobilní fáze nazývá nosný plyn. Aby vzorek mohl být transportován, musí se ihned přeměnit na plyn. V koloně se složky separují na základě různé schopnosti poutat se na stacionární fázi. Složky opouštějící kolonu indikuje detektor. Signál z detektoru se vyhodnocuje a z jeho časového průběhu se určí druh a kvantitativní zastoupení složek [24].



Obrázek č.22: Plynový chromatograf

- ◆ Zdroj nosného plynu - zdrojem nosného plynu je tlaková láhev plněná obvykle vodíkem, dusíkem, heliem nebo argonem. Nosný plyn unáší vzorek kolonou a vůči jeho složkám se chová inertně.
- ◆ Čisticí zařízení - zachycuje vlhkost a nečistoty v nosném plynu. Zbavuje nosný plyn nežádoucích stop ostatních plynů. Odstraňuje stopy reaktivního kyslíku, který nevratně poškozuje stacionární fázi v koloně.
- ◆ Regulační systém - zajišťuje stálý nebo programově se měnící průtok nosného plynu. Elektronickou regulací lze docílit stanoveného průtoku i při změnách teploty během separace
- ◆ Dávkoř - slouží k zavedení vzorku do proudu nosného plynu, dávkování musí být rychlé, vzorek v roztoku se musí okamžitě odpařit.
 - ◆ Plyny se dávkují plynotěsnými injekčními stříkačkami nebo obtokovými dávkovacími kohouty, které mohou dobře sloužit i jako automatizovaná dávkovací zařízení při kontrole technologických procesů.

- ◆ Kapaliny se dávkují injekčními stříkačkami (množství 1 – 20 μl); i takto nepatrná dávka bývá příliš velká pro kapilární kolony, proto se pomocí děliče toku část vzorku s nosným plynem odpouští do atmosféry a do kolony se dostává jen definovaný zlomek původního nastříkovaného množství.



Obrázek č.23: Dávkování plynného vzorku obtokovým dávkovacím kohoutem: vlevo – poloha při odběru vzorku a plnění dávkovací smyčky, vpravo – poloha při dávkování.

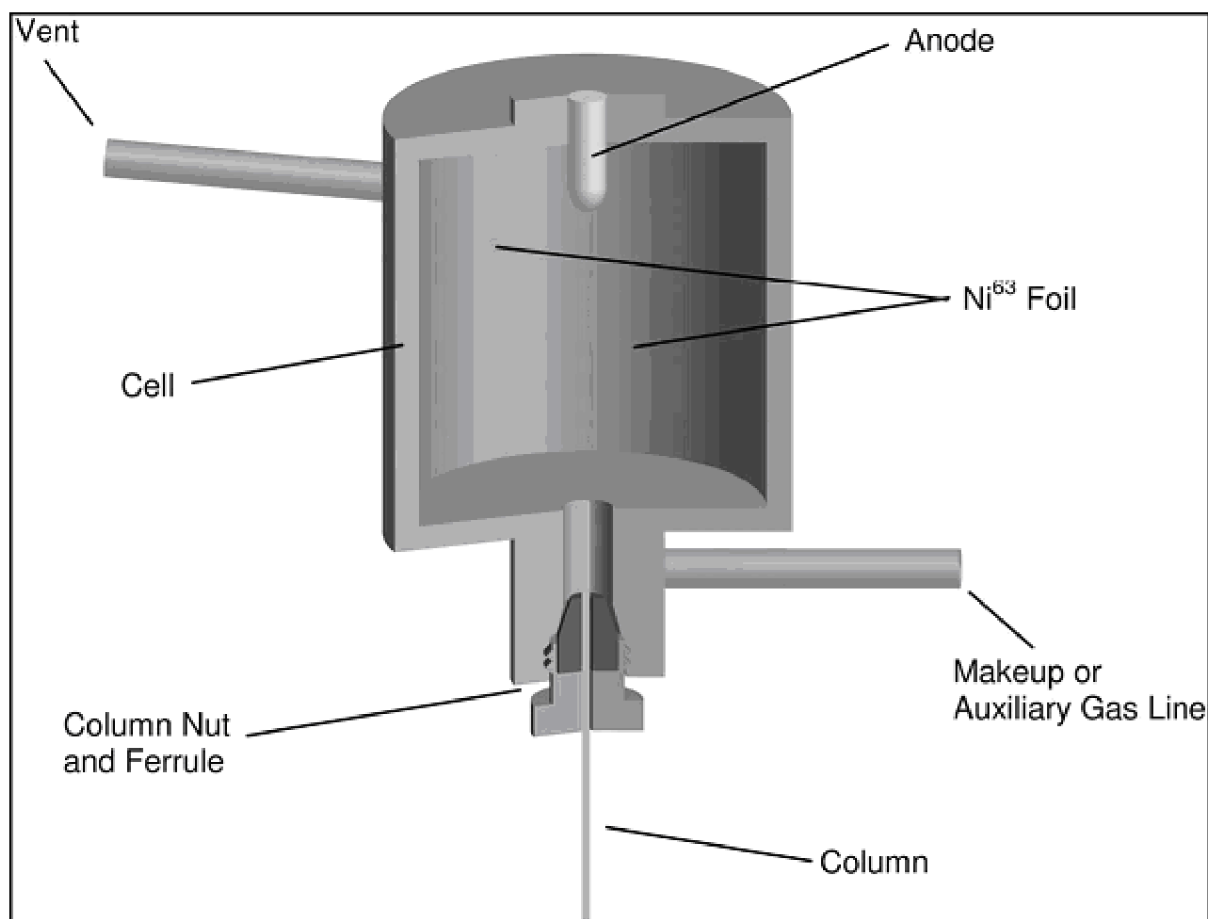
- ◆ Kolona - je část chromatografu, ve které je umístěna stacionární fáze. V koloně nastává separace složek. Kolony menšího vnitřního průměru poskytují vyšší účinnost separace, kolony většího průměru mají naopak vyšší kapacitu (jsou schopny separovat větší množství vzorku).
- ◆ Detektor - slouží k detekci látek v nosném plynu (signalizuje nám jejich přítomnost).
- ◆ Vyhodnocovací zařízení - zpracovává signál z detektoru, zakresluje chromatografickou křivku (chromatogram) a provádí její vyhodnocení.
- ◆ Termostat - zajišťuje dostatečně vysokou teplotu dávkovače, kolony a detektoru, aby byl vzorek udržen v plynném stavu, teplota kolony se může programově měnit [24].

Tabulka č.IV: Výčet detektorů používaných v analytické metodě plynové chromatografie [41]

Princip		Selektivita	Označení detektoru	
využitelná vlastnost	částice	analýza	název	zkratka
tepelná vodivost	hv		tepelné vodivosti	TCD
ionizační účinnosti	e		elektronové pohyblivosti	EMD
	e	halogeny	elektronového záchytu	ECD
	hv	dusíkem	termoionizační	TIDA
	AB*		plamenoionizační	FID
	AB*		chemiionizace	MS
	e		elektronové ionizace	MS
	hv		fotoionizace	PID
	He ^m		heliový	HeD
	e		elektronové ionizace	MS
	hv	sírou	plamenově fotometrický	FPD
fotoemisní	hv	fosforem	plamenově fotometrický	FPD

2.6.2.1. Detektor elektronového záchytu (ECD)

- ◆ Selektivní ionizační detektor citlivý na elektronegativní atomy, zejména na halogeny
- ◆ Zdrojem ionizace je v ECD ³H nebo ⁶³Ni, emitující částice β
- ◆ Nosný plyn (dusík) je vlivem β záření ionizován, čímž vzniká konstantní proud pomalých elektronů
- ◆ Atomy halogenů (elektronegativní atomy) zachytávají pomalé elektrony, čímž dochází ke snížení ionizačního proudu
- ◆ Toto snížení proudu je měřítkem koncentrace daných elektronegativních atomů
- ◆ Nejmenší detegované množství je o několik řádů nižší než u FID
- ◆ Detektor je velmi vhodný pro stopovou analýzu pesticidů a PCB v životním prostředí [41]



Obrázek č.24: Hlavní části ECD [37]

Mobilní fáze v plynové chromatografii je nejčastěji vodík a helium, méně často dusík, argon či oxid uhličitý. Zdrojem plynů jsou tlakové lahve. Tlakové lahve jsou plněny maximálně na tlak 20 MPa a jsou označeny nezaměnitelnými barvami (vodík červeně, dusík zeleně, helium modře s hnědým pruhem, vzduch stříbrně s hnědým pruhem atd.) a nezaměnitelným lahvovým ventilem. Čistota plynů se označuje dvojčíslem XZ, kde X je počet devítek a Z je následující významná číslice v procentovém udání čistoty (např. čistota označená 4.6 znamená 99,9960%, tedy plyn obsahuje 40 ppm nečistot) [41].

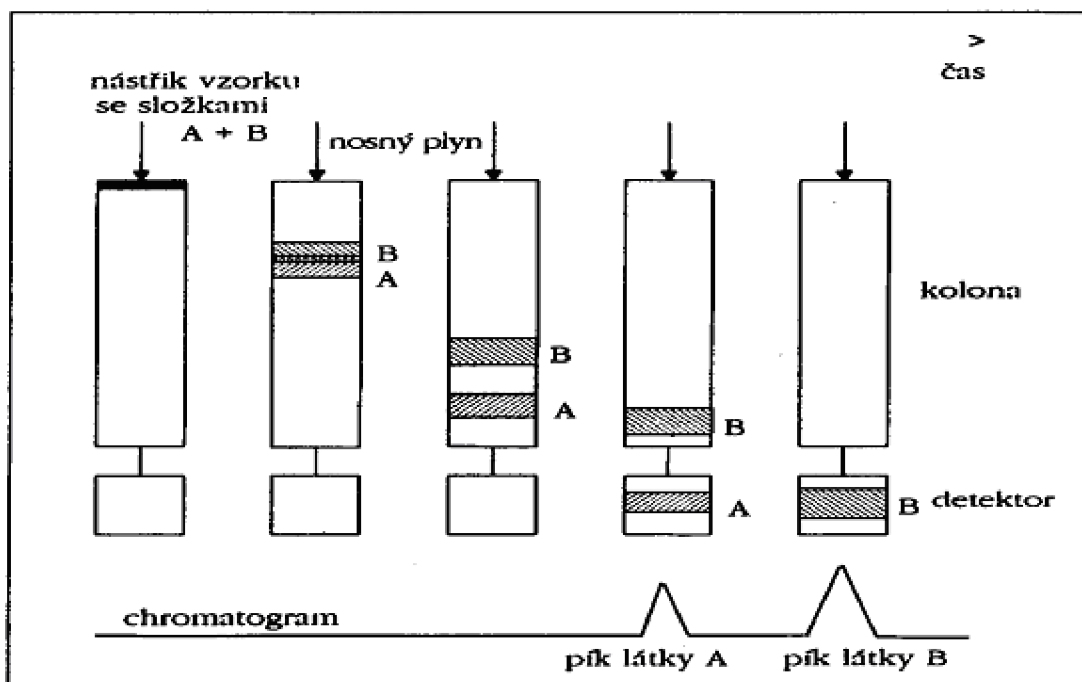
Hlavním problémem nosných plynů jsou přítomné nečistoty, které se do systému dostávají zpravidla až u uživatele, např. při výměně tlakových lahví, netěsnostmi v systému či neodpovídající instalací plynového rozvodu. Nečistoty mohou interagovat s analytem nebo stacionární fází – z tohoto hlediska jsou kritickými nečistotami vodní pára a kyslík. Čistota plynů se může zlepšit použitím předřazených komerčních filtrů [41].

2.6.2.2. Pracovní technika plynové chromatografie

♦ Eluční metoda

Je založena na vymývání jednorázově dávkovaného vzorku nosným plynem. Vzorek se dávkuje najednou do proudu nosného plynu před vstupem do kolony. Z kolony vychází nejdříve ta složka, která se nejméně zachycuje na stacionární fázi. Čas, za který složka vyjde z kolony, je za daných experimentálních podmínek pro ni charakteristický. Proto se tento časový údaj využívá k její identifikaci. Vzniklý chromatogram je tvořen sérií elučních křivek neboli píků. Zaznamenává se signál z detektoru v závislosti na čase nebo proleklém objemu nosného plynu. Kvantitativní zastoupení složky určuje plocha uzavřená jejím píkem [24].

Tato technika je nejběžnější. Provádění za stálých podmínek je vhodné pro směsi, jejichž složky se příliš neliší svými fyzikálními charakteristikami. Při velkých odlišnostech mohou některé složky opustit kolonu rychle, jiné se v ní naopak zdržují příliš dlouho. Pro tyto případy se používá programovatelná plynová chromatografie, při které se během separace podle určitého programu mění teplota nebo průtok nosného plynu. [24].



Obrázek č.25: Eluční metoda



Obrázek č.26: *Typická GC kapilární kolona [38]*

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. POUŽITÝ MATERIÁL

Pro zhodnocení obsahu PCB a PBDE jsme použili:

♦ jedli ♦ borovici ♦ smrk ♦ mech

Tabulka č.1: Odběrová místa včetně GPS pro jedli bělokorou

Typ bioindikátoru	Místo odběru	GPS
Jedle bělokorá	Brno – Židenice	49°12'30.393"N
		16°39'4.432"E
Jedle bělokorá	Horní Bludovice	49°44'58.971"N
		18°26'24.212"E
Jedle bělokorá	Hukvaldy	49°37'24.153"N
		18°13'28.646"E
Jedle bělokorá	Chlebovice	49°39'5.664"N
		18°16'44.325"E
Jedle bělokorá	Mohelno	49°6'23.582"N
		16°11'16.261"E
Jedle bělokorá	Považská Bystrica, SK	49°7'6.932"N
		18°24'35.883"E
Jedle bělokorá	Šternberk	49°44'4.076"N
		17°18'27.726"E
Jedle bělokorá	Stříbrnice	49°3'52.668"N
		17°17'52.72"E
Jedle bělokorá	Zadní Arnoštov	49°39'54.122"N
		16°40'41.896"E
Jedle bělokorá	Žermanice	49°44'19.486"N
		18°26'40.608"E

Tabulka č.2: Odběrová místa včetně GPS pro smrk ztepilý

Typ bioindikátoru	Místo odběru	GPS
Smrk ztepilý	Brno - Ořešín	49°16'47.193"N
		16°36'33.812"E
Smrk ztepilý	Brušperk	49°41'53.447"N
		18°13'53.665"E
Smrk ztepilý	Doubravník	49°25'26.79"N
		16°21'9.7"E
Smrk ztepilý	Horní Bludovice	49°44'47.007"N
		18°26'56.155"E
Smrk ztepilý	Horní Lipová	50°13'42.021"N
		17°6'55.082"E
Smrk ztepilý	Letovice	49°32'35.188"N
		16°34'27.438"E
Smrk ztepilý	Mohelno	49°6'23.582"N
		16°11'16.261"E
Smrk ztepilý	Palkovice	49°38'42.965"N
		18°19'42.166"E
Smrk ztepilý	Rychaltice	49°38'33.366"N
		18°14'13.92"E
Smrk ztepilý	Stříbrnice	49°3'52.668"N
		17°17'52.72"E

Tabulka č.3: Odběrová místa včetně GPS pro borovici lesní

Typ bioindikátoru	Místo odběru	GPS
Borovice lesní	Hartvíkovice	49°10'10.88"N
		16°4'58.344"E
Borovice lesní	Kopřivnice - Mniší	49°36'9.543"N
		18°11'36.075"E
Borovice lesní	Krokočín	49°14'35.817"N
		16°14'15.634"E
Borovice lesní	Letovice	49°32'35.188"N
		16°34'27.438"E
Borovice lesní	Skorotice	49°27'31.668"N
		16°21'44.17"E
Borovice lesní	Stříbrnice	49°3'52.668"N
		17°17'52.72"E
Borovice lesní	Brno - Veverí	49°11'58.547"N
		16°36'3.583"E
Borovice lesní	Horní Lipová	50°13'42.021"N
		17°6'55.082"E
Borovice lesní	Žermanice	49°44'19.486"N
		18°26'40.608"E
Borovice lesní	Palkovice	49°38'42.965"N
		18°19'42.166"E

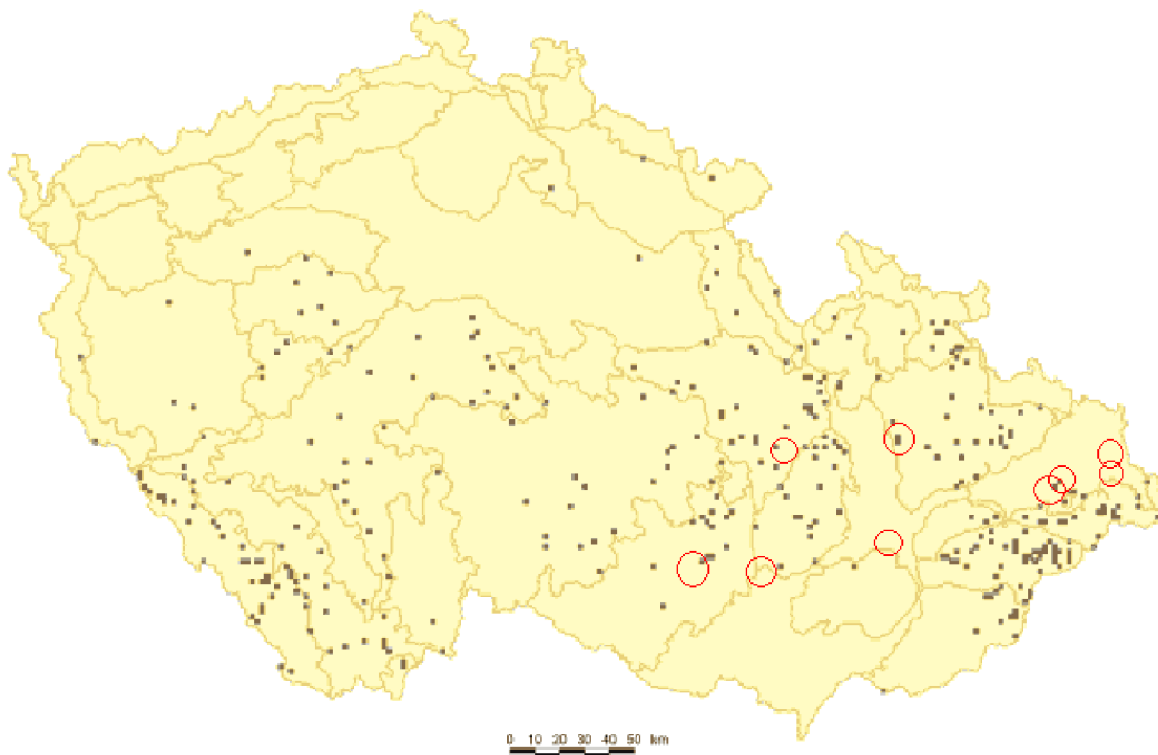
Tabulka č.4: Odběrová místa včetně GPS pro kostrbatec větevnatý

Typ bioindikátoru	Místo odběru	GPS
Kostrbatec větevnatý	Dětřichov	50°53'42.357"N
		15°1'39.307"E
Kostrbatec větevnatý	Doubravník	49°25'26.79"N
		16°21'9.7"E
Kostrbatec větevnatý	Horní Loděnice	49°46'26.34"N
		17°22'4.305"E
Kostrbatec větevnatý	Horný Moštenec	49°4'33.86"N
		18°27'22.93"E
Kostrbatec větevnatý	Jamartice	49°56'9.74"N
		17°19'25.831"E
Kostrbatec větevnatý	Milotice	48°57'32.918"N
		17°8'29.311"E
Kostrbatec větevnatý	Ondřejov	49°54'42.277"N
		14°47'9.44"E
Kostrbatec větevnatý	Plzeň	49°43'19.586"N
		13°18'37.757"E
Kostrbatec větevnatý	Tylov	49°53'39.207"N
		17°25'26.949"E
Kostrbatec větevnatý	Zadní Arnoštov	49°39'54.122"N
		16°40'41.896"E

Tabulka č.5: Odběrová místa včetně GPS pro ploník ztenčený

Typ bioindikátoru	Místo odběru	GPS
Ploník ztenčený	Dětrichov	50°53'42.357"N
		15°1'39.307"E
Ploník ztenčený	Doubravník	49°25'26.79"N
		16°21'9.7"E
Ploník ztenčený	Horní Loděnice	49°46'26.34"N
		17°22'4.305"E
Ploník ztenčený	Jamartice	49°56'9.74"N
		17°19'25.831"E
Ploník ztenčený	Komárov	49°45'32.437"N
		17°14'46.17"E
Ploník ztenčený	Malá Morávka	50°1'21.225"N
		17°19'2.053"E
Ploník ztenčený	Milotice	48°57'32.918"N
		17°8'29.311"E
Ploník ztenčený	Ondřejov	49°54'42.277"N
		14°47'9.44"E
Ploník ztenčený	Šternberk	49°44'4.076"N
		17°18'27.726"E
Ploník ztenčený	Zadní Arnoštov	49°39'54.122"N
		16°40'41.896"E

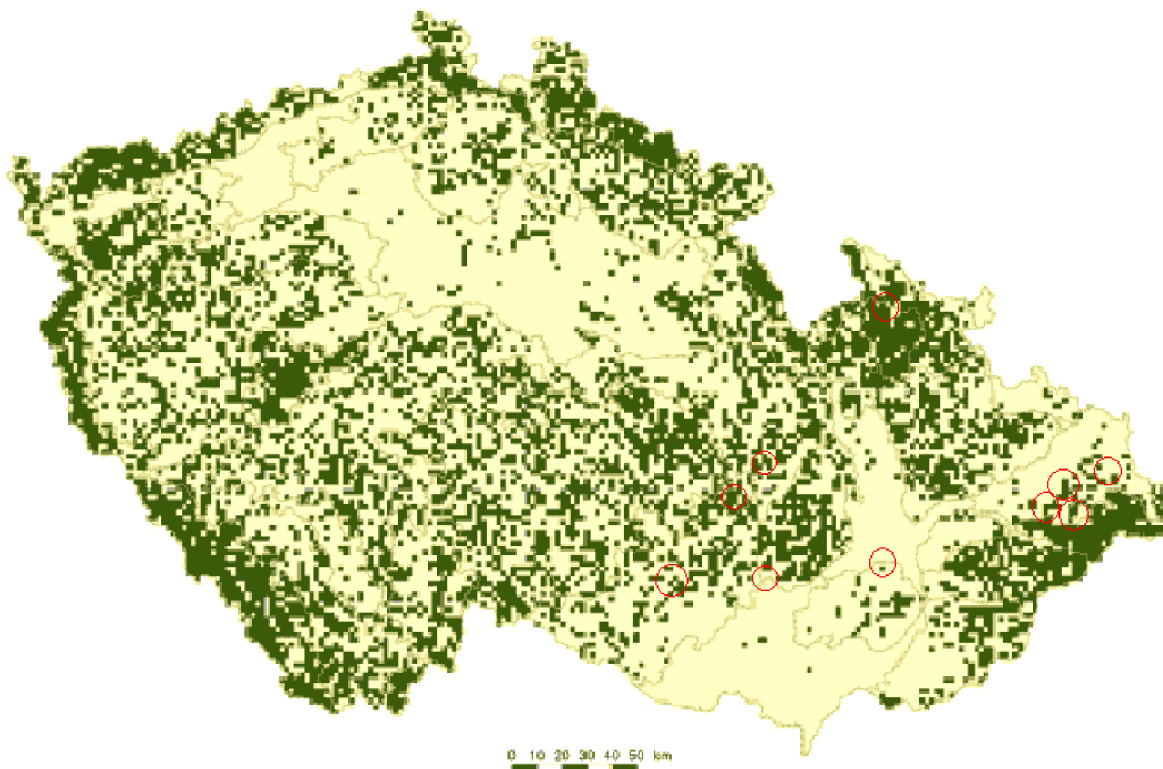
**Výskyt dřevin v obnově bez rozlišení výškové třídy v inventarizačních čtvercích
Jedle bělokorá (*Abies alba*)**



Obrázek č.27: *Vyznačení odběrových lokalit Jedle bělokoré*

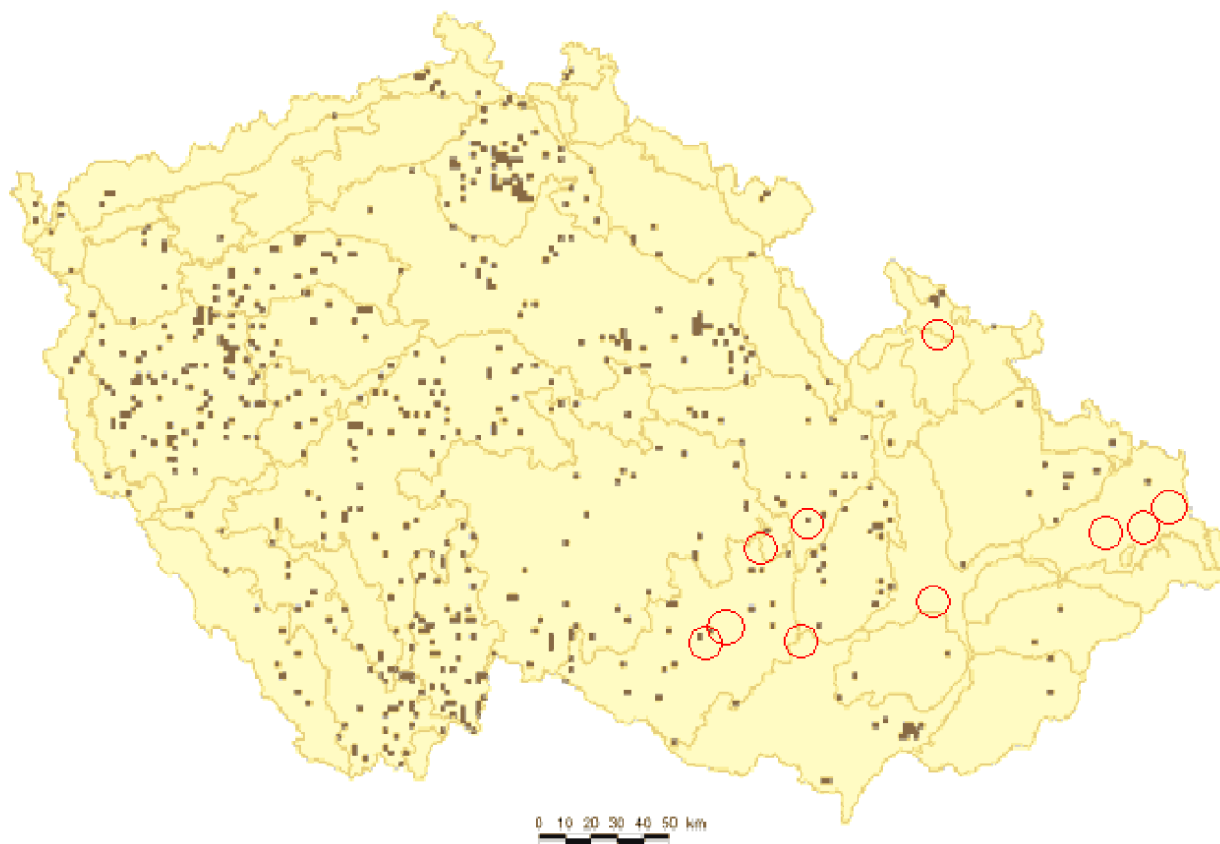
Výskyt dřevin v inventarizačních čtvercích - Smrk ztepilý (*Picea abies*)

zahrnutý stromy s výčetní tloušťkou od 70 mm



Obrázek č.28: *Vyznačení odběrových lokalit Smrku ztepilého*

**Výskyt dřevin v obnově bez rozlišení výškové třídy v inventarizačních čtvercích
Borovice lesní (*Pinus sylvestris*)**



Obrázek č.29: *Vyznačení odběrových lokalit Borovice lesní*

3.2. PŘÍSTROJE, PRACOVNÍ POMŮCKY, CHEMIKÁLIE, ROZTOKY

3.2.1. Přístroje

- ◆ ultrazvuková vodní lázeň, typ Teson 4, Tesla, ČR
- ◆ rotační vakuová odparka RVO Büchi Rotavapor R-205 s vodní lázní B-490 a elektronickým řízením vakua V-800, Laborortechnik AG, Švýcarsko
- ◆ analytické váhy HR-120, A&D Instruments, Japonsko
- ◆ mlýnek Tefal
- ◆ sušárna ULE 500, Memmert, Německo
- ◆ přístroj pro zrychlenou extrakci rozpouštědlem onePSE, Applied Separations, USA
- ◆ GC/ECD, Agilent Technologies, 6890N, USA
- ◆ přístroj pro zahušťování pod N₂ – EVATERM, Labicom, ČR
- ◆ další běžné vybavení analytické laboratoře

3.2.2. Pracovní pomůcky

- ◆ odpařovací baňky 50, 100, 250 a 500 ml se zábrusem 29/32
- ◆ nálevky
- ◆ kádinky
- ◆ kolony
- ◆ pinzety
- ◆ mikropipety 10 a 1000 μl
- ◆ stříkačky 2 ml
- ◆ mikrofiltry
- ◆ vialky
- ◆ termosky
- ◆ skleněné tyčinky
- ◆ Pasteurovy pipety
- ◆ vata odtučněná acetonem

3.2.3. Chemikálie a roztoky

- ◆ Na₂SO₄ (ONEX, Rožnov p. Radhoštěm)
- ◆ silikagel (Merck, Německo)
- ◆ florisil (Sigma-Aldrich, ČR)
- ◆ Al₂O₃ (Merck, Německo)
- ◆ n-hexan (Merck, Německo)
- ◆ DCM (Merck, Německo)
- ◆ aceton (Merck, Německo)
- ◆ diethylether (Lachema, ČR)
- ◆ isoocetan (Merck, Německo)

3.3. PRACOVNÍ POSTUP

3.3.1. Zpracování rostlinného materiálu

Jednotlivé vzorky jehličí a mechu byly nastříhány na cca 5 mm části. Následně byly zmrazeny tekutým dusíkem a rozemlety v mlýnku na sypký prášek. Byla provedena pilotní studie, pro zjištění vhodných rozpouštědel k zhodnocení PCB a PBDE ve vybraných bioindikátorech. Po zjištění vhodného postupu bylo navažováno vždy 30 g rostlinného materiálu. Následovalo vysušení pomocí Na_2SO_4 , extrakce ultrazvukem, filtrace přes Na_2SO_4 , zahuštění na vakuové odparce, přečištění přes směsné kolony, odpaření do sucha, převedení do vialek a následná analýza na GC/ECD. K zjištění vhodných rozpouštědel a chemikálií bylo použito údajů z článků, které se týkaly podobné tematiky [44, 45].

3.3.2. Pilotní studie 1 - Tlaková extrakce rozpouštědlem (PSE)

Pro extrakci PSE bylo naváženo 7 g rozemletého rostlinného materiálu a následovalo vysušení pomocí Na_2SO_4 . K navážce byl přidán vnitřní standard PCB 209 – 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$

(10 μl). K promývání byla zvolena směs aceton : n-hexan (1:1). Po ukončení tlakové extrakce rozpouštědlem byl extrakt přefiltrován přes Na_2SO_4 a následně zahuštěn na vakuové odparce. Zahuštěný extrakt byl nanesen na směsnou kolonu. Obsah kolony: 50 ml n-hexan. Náplň kolony: florisil : Al_2O_3 : silikagel (1:1:1). K promývání bylo použito 90 ml směsi n-hexan : diethylether (93:7). Kolonou prošlý roztok byl žlutě zbarven, kolona tedy nezachytila všechna barviva a po odpaření roztoku do sucha na vakuové odparce byla baňka lehce znečištěna. Následovalo rozpuštění v 500 μl isoctanu. K odstranění znečištění bylo použito mikrofiltru a roztok byl převeden do vialek k následné analýze na GC/ECD.



Obrázek č.30: Přístroj PSE



Obrázek č.31: Roztok prošlý kolonou

3.3.3. Pilotní studie 2 – Extrakce ultrazvukem

Pro extrakci ultrazvukem bylo naváženo 30 g rozemletého rostlinného materiálu a následovalo vysušení pomocí Na_2SO_4 . Rostlinný materiál byl převeden do odpařovací baňky a k navážce byl přidán vnitřní standard PCB 209 – $100\mu\text{g}/\text{ml}$ ($10\ \mu\text{l}$). Navážka byla zalita 100 ml směsí aceton : n hexan (1:1) a roztok byl ponechán 20 minut na ultrazvuku. Extrakt byl přefiltrován přes Na_2SO_4 a následně zahuštěn na vakuové odparce. Zahuštěný extrakt byl nanesen na směsnou kolonu. Obsah kolony: 50 ml n-hexan. Náplň kolony: fluorisil : Al_2O_3 : silikagel (1:1:1). K promývání bylo použito 90 ml směsí n-hexan : diethylether (93:7). Kolonou prošlý roztok byl žlutě zbarven, kolona tedy nezachytila všechna barviva a po odpaření roztoku do sucha na vakuové odparce byla baňka lehce znečištěna. Následovalo rozpuštění v $500\ \mu\text{l}$ isooctanu. K odstranění znečištění bylo použito mikrofiltru a roztok byl převeden do vialek k následné analýze na GC/ECD. Znečištění baňky nebylo tak výrazné jako u metody PSE. Proto byla extrakce ultrazvukem zvolena pro další studii.



Obrázek č.32: Ultrazvuk

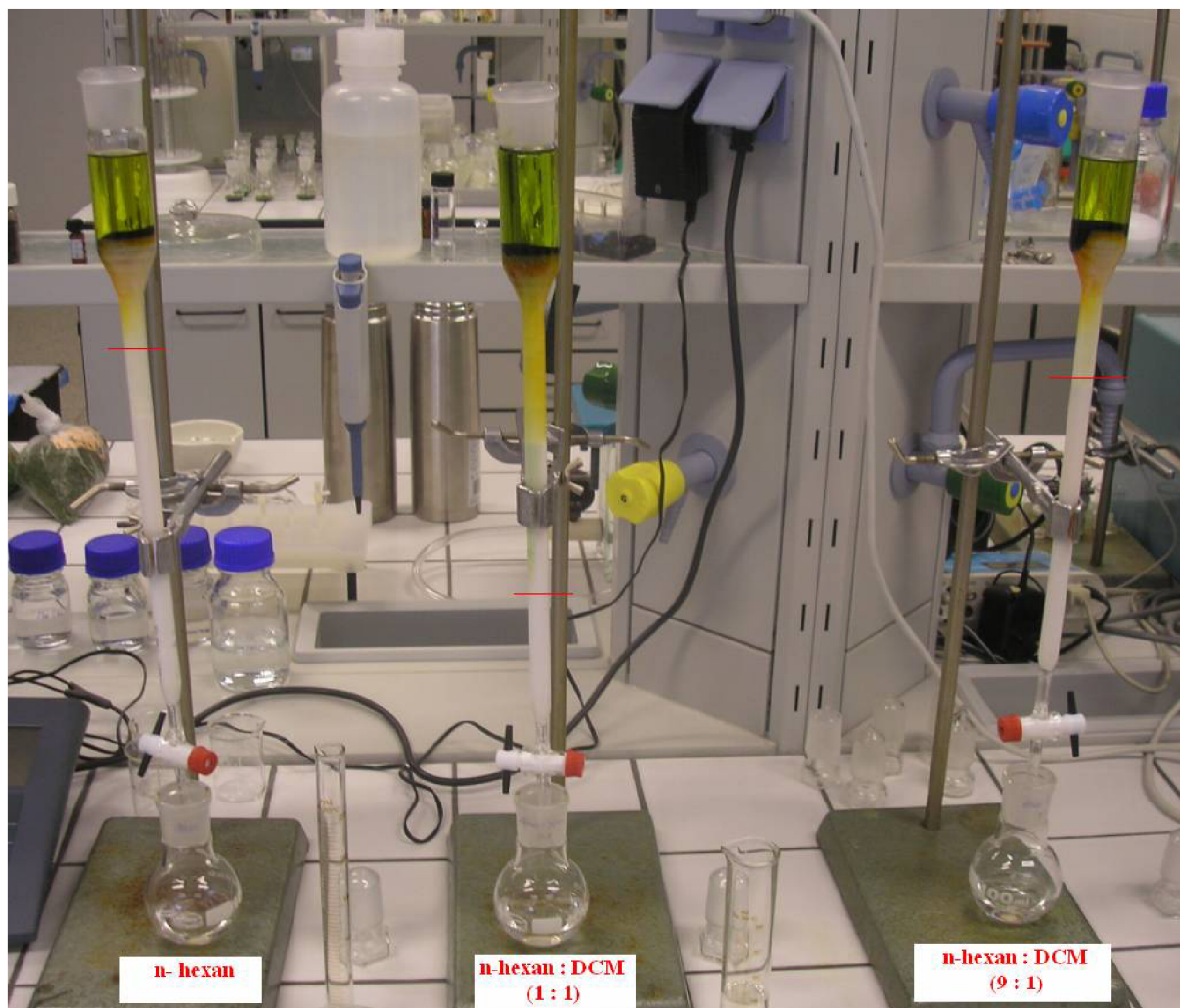


Obrázek č.33: Roztok prošlý kolonou

3.3.4. Pilotní studie 3 – Extrakce ultrazvukem s použitím tří různých extrakčních činidel

Pro extrakci ultrazvukem bylo naváženo 30 g rozemletého rostlinného materiálu a následovalo vysušení pomocí Na_2SO_4 . Rostlinný materiál byl převeden do odpařovací baňky a k navážce byl přidán vnitřní standard PCB 209 – $100\mu\text{g}/\text{ml}$ ($10\ \mu\text{l}$). Navážka byla převrstvena 100 ml následujících rozpouštědel: 1) n-Hexan, 2) n-hexan : DCM (1:1), 3) n-hexan : DCM (9:1) a roztok byl ponechán 20 minut na ultrazvuku. Extrakt byl přefiltrován přes Na_2SO_4 a následně zahuštěn na vakuové odparce. Zahuštěný extrakt byl nanesen na směsnou kolonu. Obsah kolony: 50 ml n-hexan. Náplň kolony: fluorisil : Al_2O_3 : silikagel (1:1:1). K promývání bylo použito 90 ml směsí: n-hexan : DCM (9:1). Kolonou prošlý roztok byl čirý, zbaven všech barviv a vosků. Nejlépe kolona zachytila barviva a vosky u vzorků v následujícím pořadí: n-hexan, n-hexan : DCM (9:1) a n-hexan : DCM (1:1). Pro další postup bylo zvoleno jako nejvíce vyhovující extrakční činidlo n-hexan. Na promývání se osvědčila směs n-hexan : DCM (9:1). Čirý roztok byl odpařen do sucha na vakuové odparce,

následně byl rozpuštěn v 500 μ l isoocтанu a přes stříkačku opatřenou mikrofiltrem byl obsah převeden do vialky k následující analýze na GC/ECD.



Obrázek č.34: *Směsné kolony – vyznačení průchodnosti kolon*

3.3.5. Pilotní studie 4 – Reálný a Modelový vzorek (chytání frakcí – zjištění průchodnosti PCB)

3.3.5.1. Reálný vzorek

Pro extrakci bylo naváženo 30 g rozemletého rostlinného materiálu a následovalo vysušení pomocí Na_2SO_4 . Rostlinný materiál byl převeden do odpařovací baňky a k navážce byl přidán vnitřní standard PCB 209 – $100\mu\text{g/ml}$ ($10\ \mu\text{l}$). Navážka byla zalita 100 ml n-hexanu a roztok byl ponechán 20 minut na ultrazvuku. Extrakt byl přefiltrován přes Na_2SO_4 a následně zahuštěn na vakuové odparce. Zahuštěný extrakt byl nanesen na směsnou kolonu. Obsah kolony: 50 ml n-hexan. Náplň kolony: fluorisil : Al_2O_3 : silikagel (1:1:1). K promývání bylo použito 80 ml směsi: n-hexan : DCM (9 : 1). Byly chytány 4 frakce po 20 ml pro zjištění průchodnosti PCB. Následovalo odpaření všech frakcí do sucha, rozpuštění v $500\ \mu\text{l}$ isooctanu a přes stříkačku opatřenou mikrofiltrem byl obsah převeden do vialky k následující analýze na GC/ECD. Pro tento vzorek byl proveden paralelní pokus.

3.3.5.2. Modelový vzorek

Na kolonu stejného složení byly nanesený 2 ml n-hexanu společně s $20\ \mu\text{l}$ PCB MIX 1 (bez vzorku). K promývání bylo použito 80 ml směsi: n-hexan : DCM (9:1). Byly chytány 4 frakce po 20 ml pro zjištění průchodnosti PCB. Následovalo odpaření všech frakcí do sucha, rozpuštění v $500\ \mu\text{l}$ isooctanu a přes stříkačku opatřenou mikrofiltrem byl obsah převeden do vialky k následující analýze na GC/ECD.

3.3.6. Vlastní měření reálných vzorků podle zjištěného modelu

Pro extrakci bylo naváženo 30 g rozemletého rostlinného materiálu a následovalo vysušení pomocí Na_2SO_4 . Rostlinný materiál byl převeden do odpařovací baňky a k navážce byl přidán vnitřní standard PCB 209 – $100\mu\text{g/ml}$ ($10\ \mu\text{l}$). Navážka v baňce byla převrstvena 100 ml n-hexanu a roztok byl ponechán 20 minut na ultrazvuku. Extrakt byl přefiltrován přes Na_2SO_4 a následně zahuštěn na vakuové odparce cca na 1 ml. Zahuštěný extrakt byl nanesen na směsnou kolonu. Obsah kolony: 50 ml n-hexan. Náplň kolony: fluorisil : Al_2O_3 : silikagel (1:1:1). K promývání bylo použito 80 ml směsi: n-hexan : DCM (9:1). Čirý roztok byl odpařen do sucha na vakuové odparce, následně byl rozpuštěn v $500\ \mu\text{l}$ isooctanu a přes stříkačku opatřenou mikrofiltrem byl obsah převeden do vialky k následující analýze na GC/ECD.

3.3.6.1. Technické údaje:

Přístroj: plynový chromatograf, Agilent Technologies 6890N series II:

- Automatický dávkovač HP 7683
- PTV inlet,
- nosný plyn vodík
- dva ⁶³Ni mikro-detektory elektronového záchytu (μ -ECD), N₂ jako make-up plyn
- dvě paralelní kolony:
 - HT-8 (SGE, USA): 50 m x 0,22 mm i.d., 0,25 μ m tloušťka filmu stac. fáze, 8% Phenyl Polycarborane-siloxane, přední detektor
 - DB-17ms (Agilent J&W, USA): 60 m x 0,25 mm i.d., 0,25 μ m tloušťka filmu stac. fáze, (50% phenyl)-methylpolysiloxane, zadní detektor

3.3.6.2. Nastavení přístroje:

program PTV: 90°C po 0,1 min, potom 750°C/min do 350°C, drženo 5 min, 10°C/min do 220°C

Teplota detektoru: 300 °C

objem nástřiku: 1 μ l

teplotní program pece: počáteční teplota 100°C – 20°C/min do 195°C; 0,5°C/min do 205°C drženo 2 min, 4,5°C/min do 250°C drženo 5 min, 7,5°C/min do 300°C drženo 10 min

doba analýzy: 59 min

nosný plyn: vodík, konstantní průtok 1,1 ml/min

make-up plyn: dusík, 10 ml/min

Vývíječ vodíku

Dominick Hunter 20H Generator (Dominick Hunter, United Kingdom)

Indikátorové PCB kongenery

PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180

Pomocí optimalizované metody byly postupně analyzovány vzorky z různých lokalit ČR, které jsou uvedeny v tabulkách na začátku této kapitoly. Pro každý vzorek byl vždy proveden paralelní pokus.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

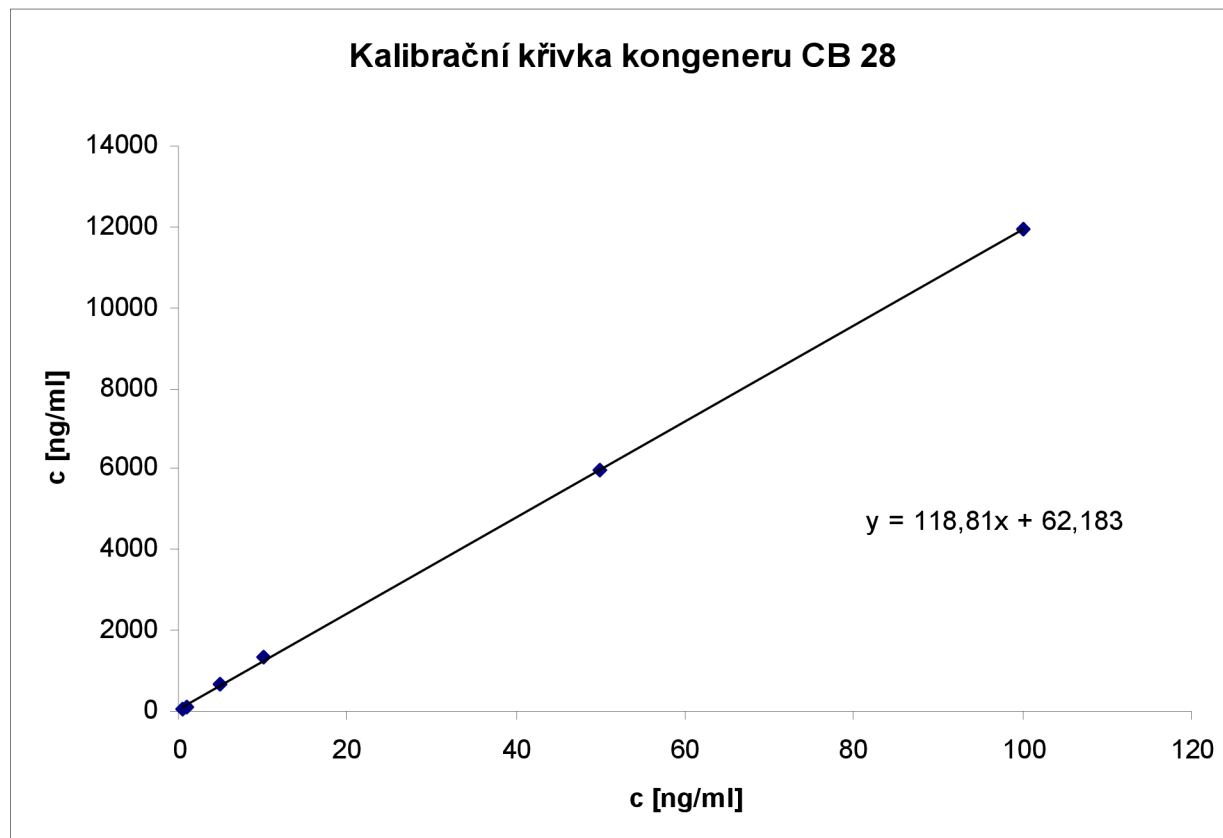
Výsledky práce jsou uvedeny v následujících tabulkách pro jednotlivé vzorky jehličí a mechu.

Pro veškeré indikátorové kongenery PCB, které byly sledované u vybraných bioindikátorů rostlinného původu, byly pomocí standardů sestrojeny kalibrační křivky, jež byly následně použity pro výpočet koncentrací v jednotlivých matricích. Podklady pro sestrojení kalibračních křivek pro kongenery CB 28, CB 52, CB 101, CB 118, CB 153, CB 138 a CB 180 jsou uvedeny v tabulkách č.8 – č.14, vlastní kalibrační grafy jsou potom prezentovány prostřednictvím grafů č.1 až č.7. Pro jejich sestrojení byla použita šestibodová kalibrace, v rozsahu koncentračních řad od 0,5 – 100 ng/ml.

Tabulka č.6: Kalibrační křivka standardu kongeneru CB 28

Koncentrační řada standardu CB 28 [ng/ml]	Koncentrace [ng/ml]
0,5	75,97
1	149,10
5	831,18
10	1537,4
50	6687,5
100	13659

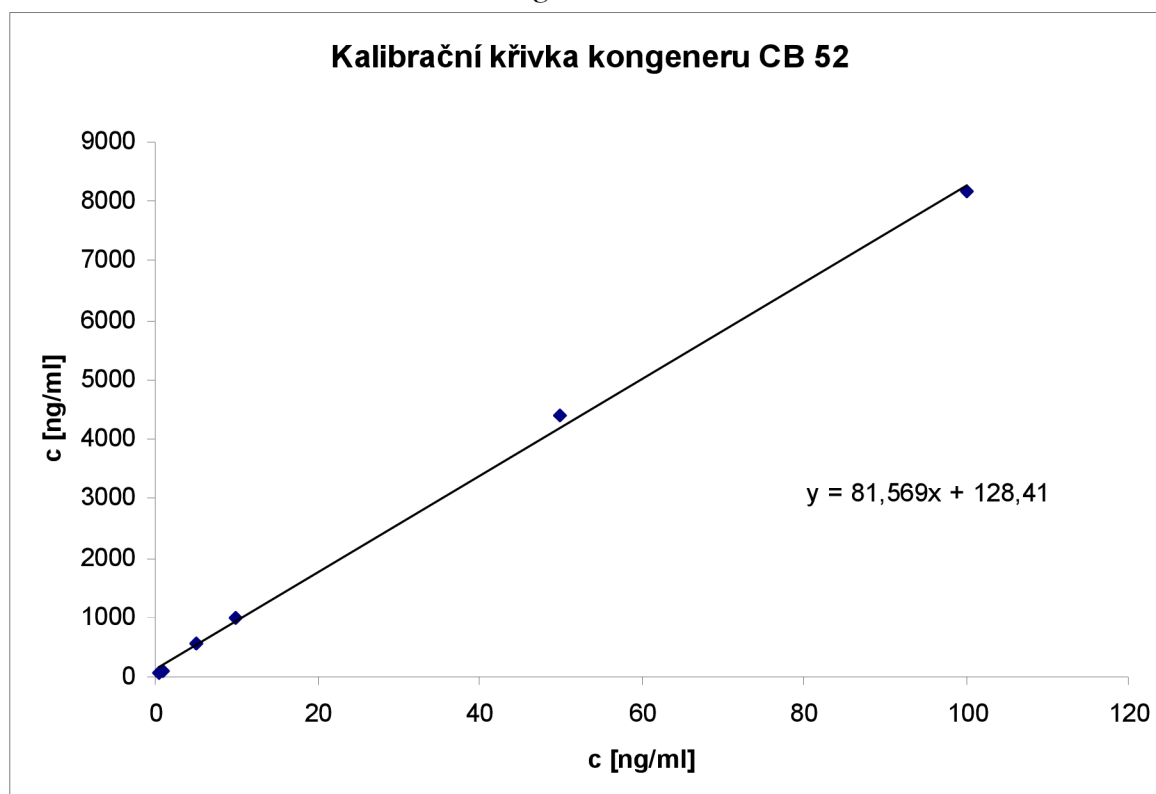
Graf č.1: Kalibrační křivka standardu kongeneru CB 28



Tabulka č.7: Kalibrační křivka standardu kongeneru CB 52

Koncentrační řada standardu CB 52	Koncentrace [ng/ml]
0,5	75,69
1	111,88
5	569,79
10	1003,9
50	4415,8
100	8174,6

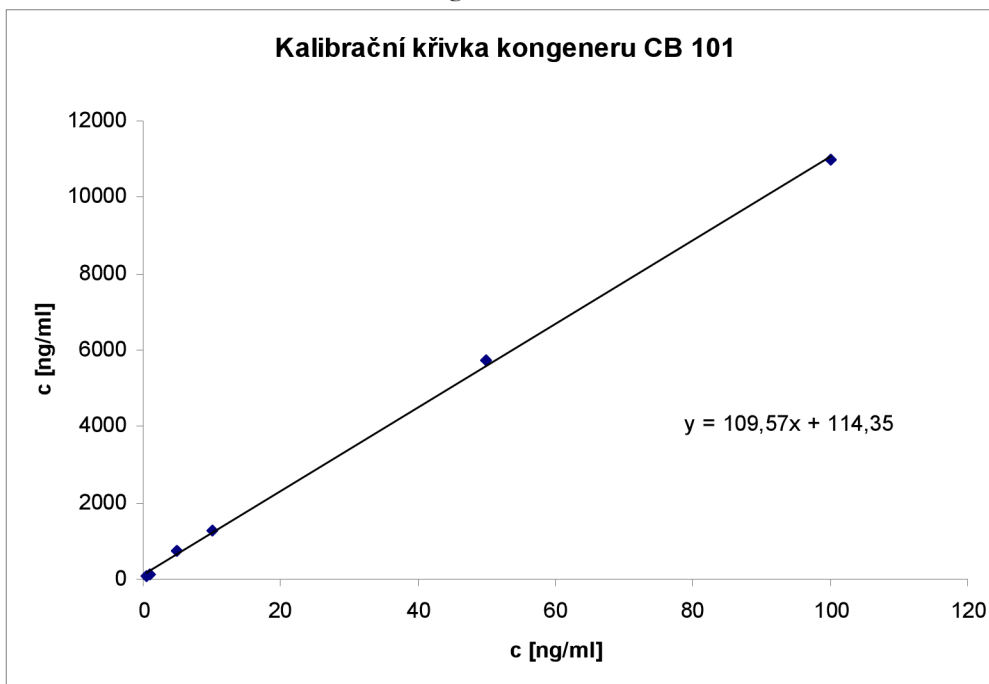
Graf č.2: Kalibrační křivka standardu kongeneru CB 52



Tabulka č.8: Kalibrační křivka standardu kongeneru CB 101

Koncentrační řada standardu CB 101	Koncentrace [ng/ml]
0,5	74,89
1	128,48
5	733,51
10	1269,6
50	5726,4
100	10996

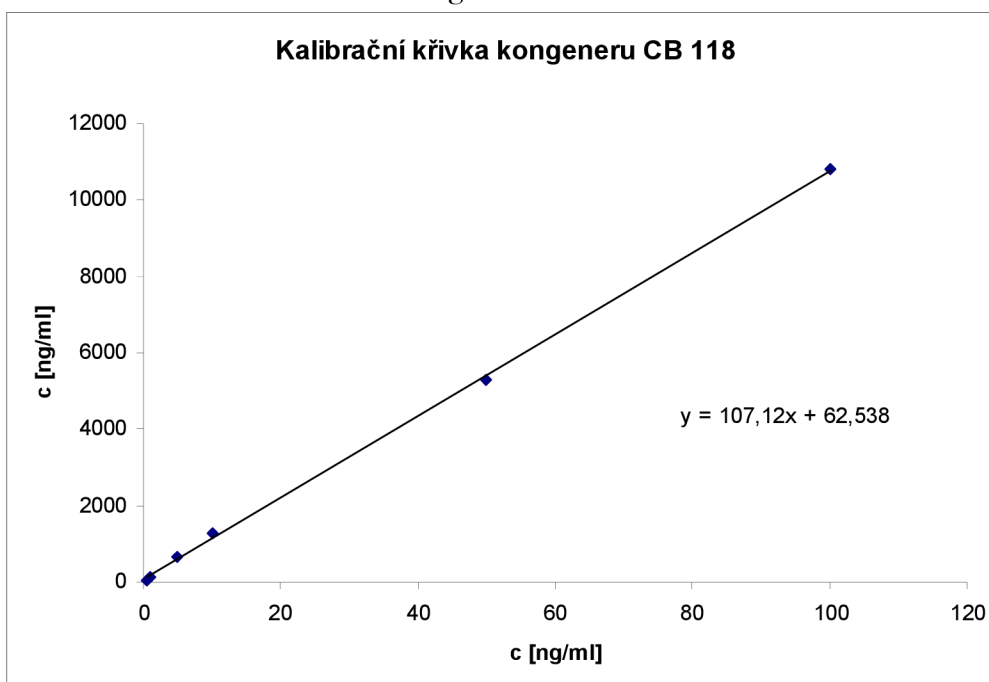
Graf č.3: Kalibrační křivka standardu kongeneru CB 101



Tabulka č.9: Kalibrační křivka standardu kongeneru CB 118

Koncentrační řada standardu CB 118	Koncentrace [ng/ml]
0,5	57,79
1	111,78
5	651,99
10	1265,5
50	5309,7
100	10814

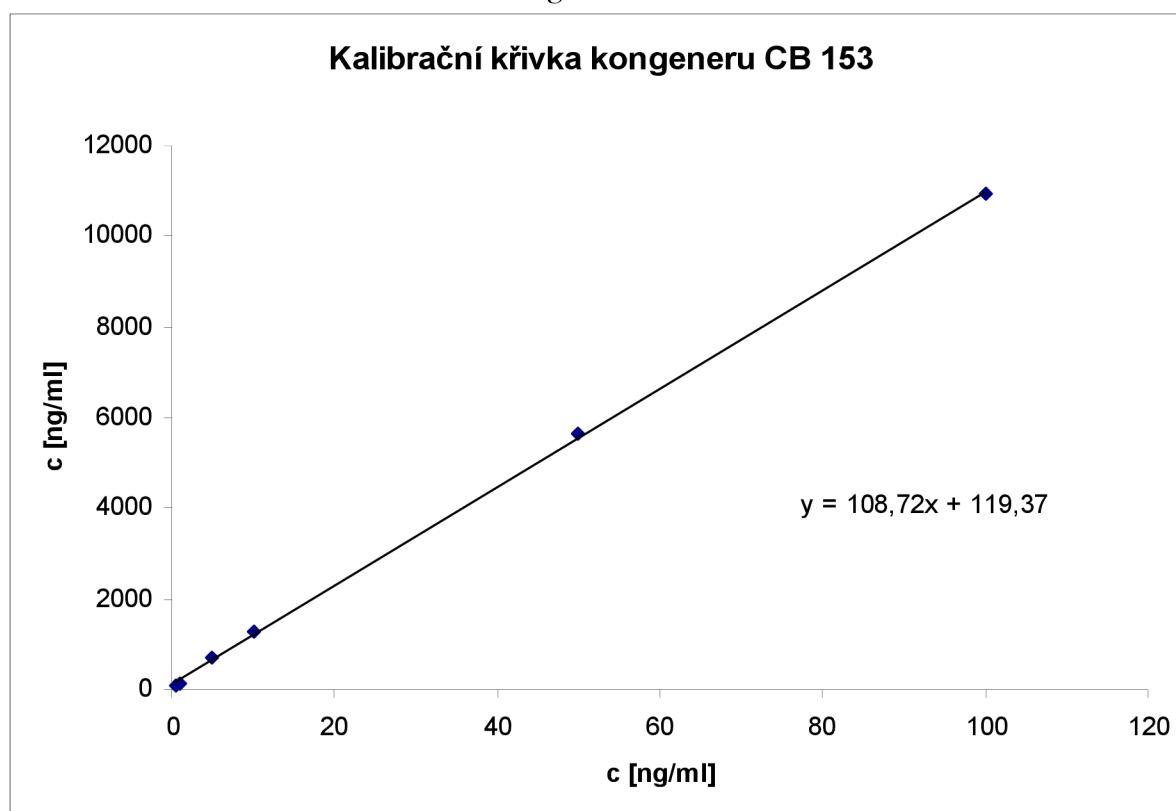
Graf č.4: Kalibrační křivka standardu kongeneru CB 118



Tabulka č.10: Kalibrační křivka standardu kongeneru CB 153

Koncentrační řada standardu CB 153	Koncentrace [ng/ml]
0,5	85,81
1	138,33
5	720,98
10	1293,5
50	5641,3
100	10938

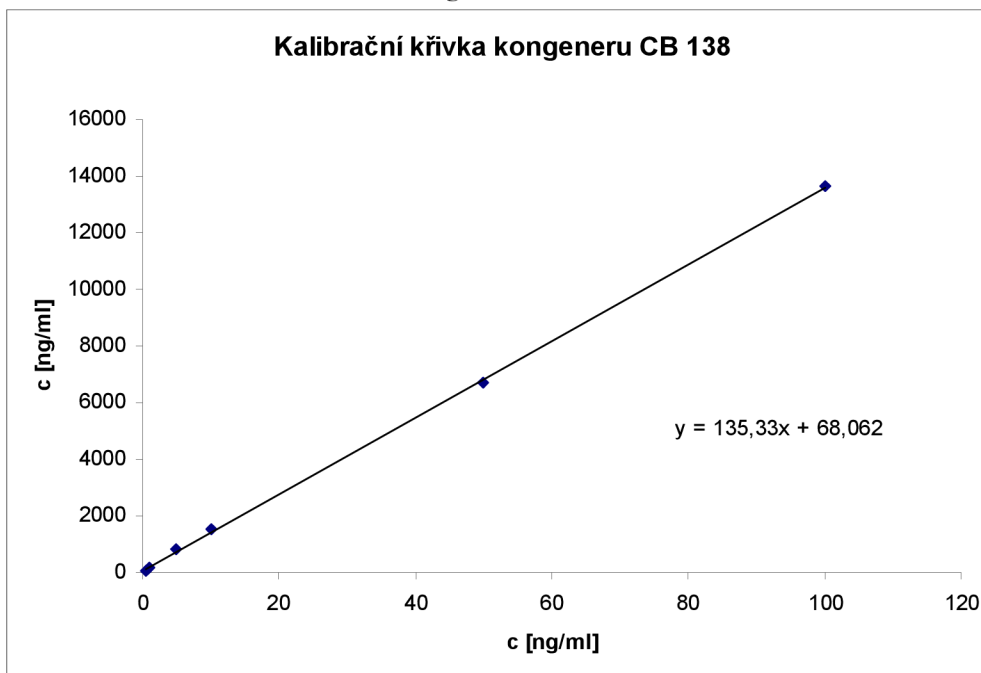
Graf č.5: Kalibrační křivka standardu kongeneru CB 153



Tabulka č.11: Kalibrační křivka standardu kongeneru CB 138

Koncentrační řada standardu CB 138	Koncentrace [ng/ml]
0,5	75,97
1	149,10
5	831,18
10	1537,4
50	6687,5
100	13659

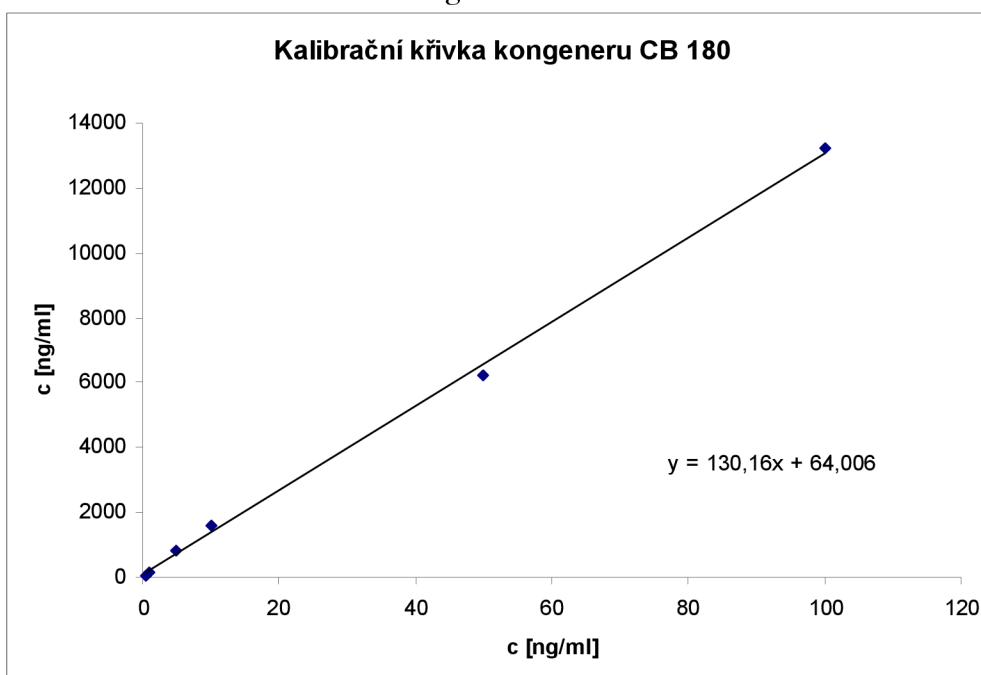
Graf č.6: Kalibrační křivka standardu kongeneru CB 138



Tabulka č.12: Kalibrační křivka standardu kongeneru CB 180

Koncentrační řada standardu CB 180	Koncentrace [ng/ml]
0,5	69,86
1	130,17
5	814,90
10	1579,2
50	6242,3
100	13220

Graf č.7: Kalibrační křivka standardu kongeneru CB 180



V této kapitole jsou zhodnoceny veškeré experimenty prováděné v rámci řešení mé diplomové práce. Výsledky práce jsou prezentovány v následujících tabulkách (13-60) pro jednotlivé vzorky jehličí a mechu a pro příslušné lokality. Hodnoty **n.i.** uvedené v tabulkách znamenají nedetekováno, symbol $< \text{LOQ}$ značí, že příslušná hodnota je pod mezí stanovitelnosti použité metody.

Tabulka č.13: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v borovici lesní – Brno (Veveří)*

Borovice lesní – Brno (Veverí)		
Název PCB	Množství [pg] (\varnothing 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	14953	498,35
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	$< \text{LOQ}$	$< \text{LOQ}$
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	9003,4	300,06
PCB 138	$< \text{LOQ}$	$< \text{LOQ}$
PCB 180	$< \text{LOQ}$	$< \text{LOQ}$

Tabulka č.14: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v borovici lesní – Hartvíkovice*

Borovice lesní – Hartvíkovice		
Název PCB	Množství [pg] (\varnothing 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	21081	701,69
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	n.i.	n.i.
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	$< \text{LOQ}$	$< \text{LOQ}$
PCB 138	$< \text{LOQ}$	$< \text{LOQ}$
PCB 180	$< \text{LOQ}$	$< \text{LOQ}$

Tabulka č.15: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v borovici lesní – Horní Lipová*

Borovice lesní – Horní Lipová		
Název PCB	Množství [pg] (\varnothing 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	$< \text{LOQ}$	$< \text{LOQ}$
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	$< \text{LOQ}$	$< \text{LOQ}$
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	$< \text{LOQ}$	$< \text{LOQ}$
PCB 138	$< \text{LOQ}$	$< \text{LOQ}$
PCB 180	n.i.	n.i.

Tabulka č.16: Množství stanovovaných kongenerů PCB v borovici lesní – Kopřivnice

Borovice lesní – Kopřivnice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	4647,6	154,91
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.17: Množství stanovovaných kongenerů PCB v borovici lesní – Křokočín

Borovice lesní – Křokočín		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	6129,9	204,24
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	n.i.	n.i.
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	n.i.	n.i.
PCB 180	n.i.	n.i.

Tabulka č.18: Množství stanovovaných kongenerů PCB v borovici lesní – Letovice

Borovice lesní – Letovice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	20233	674,27
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	n.i.	n.i.
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	n.i.	n.i.
PCB 138	n.i.	n.i.
PCB 180	n.i.	n.i.

Tabulka č.19: Množství stanovovaných kongenerů PCB v borovici lesní – Palkovice

Borovice lesní – Palkovice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	9951,2	331,69
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	n.i.	n.i.
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.20: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v borovici lesní – Skorotice*

Borovice lesní – Skorotice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	26220	873,87
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	n.i.	n.i.
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	n.i.	n.i.
PCB 138	n.i.	n.i.
PCB 180	n.i.	n.i.

Tabulka č.21: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v borovici lesní – Stříbrnice*

Borovice lesní – Stříbrnice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	14448	481,53
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.22: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v borovici lesní – Žermanice*

Borovice lesní – Žermanice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	14816	493,38
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	n.i.	n.i.
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	n.i.	n.i.

Tabulka č.23: *Množství stanovovaných kongenerů PCB ve smrku ztepilém – Brno (Ořešín)*

Smrk ztepilý – Brno (Ořešín)		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	12526	433,99
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	n.i.	n.i.
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.24: Množství stanovovaných kongenerů PCB ve smrku ztepilém – Brušperk

Smrk ztepilý – Brušperk		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	16035	533,94
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	n.i.	n.i.
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.25: Množství stanovovaných kongenerů PCB ve smrku ztepilém – Doubravník

Smrk ztepilý – Doubravník		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	75390	2509,98
PCB 52	22868	760,91
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.26: Množství stanovovaných kongenerů PCB ve smrku ztepilém – Horní Bludovice

Smrk ztepilý – Horní Bludovice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	7034,9	234,41
PCB 52	6367,8	212,19
PCB 101	30835	1027,49
PCB 118	17421	580,49
PCB 153	79188	2638,68
PCB 138	71093	2368,92
PCB 180	46853	1561,21

Tabulka č.27: Množství stanovovaných kongenerů PCB ve smrku ztepilém – Horní Lipová

Smrk ztepilý – Horní Lipová		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	51957	1731,61
PCB 52	< LOQ	< LOQ
PCB 101	n.i.	n.i.
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	n.i.	n.i.
PCB 180	n.i.	n.i.

Tabulka č.28: *Množství stanovovaných kongenerů PCB ve smrku ztepilém – Letovice*

Smrk ztepilý – Letovice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	32273	1241,94
PCB 52	< LOQ	< LOQ
PCB 101	n.i.	n.i.
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	n.i.	n.i.

Tabulka č.29: *Množství stanovovaných kongenerů PCB ve smrku ztepilém – Mohelno*

Smrk ztepilý – Mohelno		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	25525	850,70
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	n.i.	n.i.
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	n.i.	n.i.

Tabulka č.30: *Množství stanovovaných kongenerů PCB ve smrku ztepilém – Palkovice*

Smrk ztepilý – Palkovice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	14138	471,10
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	9672,1	322,28
PCB 138	6150,0	204,92
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.31: *Množství stanovovaných kongenerů PCB ve smrku ztepilém – Rychaltice*

Smrk ztepilý – Rychaltice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	10097	336,50
PCB 52	16227	540,78
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	8420,9	280,65
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.32: Množství stanovovaných kongenerů PCB ve smrku ztepilém – Stříbrnice

Smrk ztepilý – Stříbrnice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	10840	360,94
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.33: Množství stanovovaných kongenerů PCB v jedli bělokoré – Brno (Židenice)

Jedle bělokorá – Brno (Židenice)		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	19008	633,26
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	16867	561,94
PCB 138	11530	384,14
PCB 180	11201	373,16

Tabulka č.34: Množství stanovovaných kongenerů PCB v jedli bělokoré – Horní Bludovice

Jedle bělokorá – Horní Bludovice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	40548	1349,87
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	15274	508,50
PCB 138	10398	346,14
PCB 180	10480	348,88

Tabulka č.35: Množství stanovovaných kongenerů PCB v jedli bělokoré – Hukvaldy

Jedle bělokorá – Hukvaldy		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	12011	400,24
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.36: Množství stanovovaných kongenerů PCB v jedli bělokoré – Chlebovice

Jedle bělokorá – Chlebovice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	14027	467,54
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	n.i.	n.i.
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.37: Množství stanovovaných kongenerů PCB v jedli bělokoré – Mohelno

Jedle bělokorá – Mohelno		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	31380	1045,92
PCB 52	< LOQ	< LOQ
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.38: Množství stanovovaných kongenerů PCB v jedli bělokoré – Povážská Bystrica

Jedle bělokorá – Povážská Bystrica		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	19250	641,65
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.39: Množství stanovovaných kongenerů PCB v jedli bělokoré – Stříbrnice

Jedle bělokorá – Stříbrnice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	11793	393,03
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	10954	365,05
PCB 138	7490,4	249,63
PCB 180	6446,2	214,83

Tabulka č.40: Množství stanovovaných kongenerů PCB v jedli bělokoré – Šternberk

Jedle bělokorá – Šternberk		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	17509	582,74
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.41: Množství stanovovaných kongenerů PCB v jedli bělokoré – Zadní Arnoštov

Jedle bělokorá – Zadní Arnoštov		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	27074	901,94
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	n.i.	n.i.
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.42: Množství stanovovaných kongenerů PCB v jedli bělokoré – Žermanice

Jedle bělokorá – Žermanice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	46648	1554,33
PCB 52	< LOQ	< LOQ
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	12424	413,96
PCB 138	9076,3	302,42
PCB 180	8890,7	296,24

Tabulka č.43: Množství stanovovaných kongenerů PCB v kostrbatci větevnatém – Dětrichov

Kostrbatec větevnatý – Dětrichov		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	13364	664,43
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.44: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v kostrbatci větevnatém –
Doubravník*

Kostrbatec větevnatý – Doubravník		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	8416,4	280,49
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.45: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v kostrbatci větevnatém –
Horní Loděnice*

Kostrbatec větevnatý – Horní Loděnice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	< LOQ	< LOQ
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	11117	552,57
PCB 138	11550	574,08
PCB 180	6736,9	334,86

Tabulka č.46: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v kostrbatci větevnatém –
Horní Moštenec*

Kostrbatec větevnatý – Horní Moštenec		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	11522	570,35
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.47: Množství stanovovaných kongenerů PCB v kostrbatci větevnatém – Jamartice

Kostrbatec větevnatý – Jamartice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	< LOQ	< LOQ
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	n.i.	n.i.
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.48: Množství stanovovaných kongenerů PCB v kostrbatci větevnatém – Milotice

Kostrbatec větevnatý – Milotice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	12677	629,01
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	8733,6	433,36
PCB 138	6504,4	322,75
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.49: Množství stanovovaných kongenerů PCB v kostrbatci větevnatém – Ondřejov

Kostrbatec větevnatý – Ondřejov		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	< LOQ	< LOQ
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.50: Množství stanovovaných kongenerů PCB v kostrbatci větevnatém – Plzeň

Kostrbatec větevnatý – Plzeň		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	7084,3	353,88
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.51: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v kostrbatci větevnatém – Tylov*

Kostrbatec větevnatý – Tylov		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	17576	866,45
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	8464,2	417,25
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.52: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v kostrbatci větevnatém – Zadní Arnoštov*

Kostrbatec větevnatý – Zadní Arnoštov		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	7568,6	252,25
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	n.i.	n.i.
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	n.i.	n.i.

Tabulka č.53: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v ploníku ztenčeném – Dětrichov*

Ploník ztenčený – Dětrichov		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	< LOQ	< LOQ
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	7649,4	382,40
PCB 138	6739,5	336,91
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.54: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v ploníku ztenčeném – Doubravník*

Ploník ztenčený – Doubravník		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	10227	511,20
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	7827,1	391,25
PCB 138	n.i.	n.i.
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.55: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v ploníku ztenčeném – Horní Loděnice*

Ploník ztenčený – Horní Loděnice		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	8431,5	421,43
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	8685,5	434,13
PCB 138	7635,2	381,63
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.56: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v ploníku ztenčeném – Komárov*

Ploník ztenčený – Komárov		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	21011	1050,52
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	8845,8	442,28
PCB 138	7533,8	376,68
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.57: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v ploníku ztenčeném – Malá Morávka*

Ploník ztenčený – Malá Morávka		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	7202,3	357,72
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.58: *Množství stanovovaných kongenerů PCB v ploníku ztenčeném – Ondřejov*

Ploník ztenčený – Ondřejov		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	10118	505,75
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.59: Množství stanovovaných kongenerů PCB v ploníku ztenčeném – Šternberk

Ploník ztenčený – Šternberk		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	11217	560,62
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	10961	547,80
PCB 138	7239,9	361,84
PCB 180	7199,9	359,84

Tabulka č.60: Množství stanovovaných kongenerů PCB v ploníku ztenčeném – Zadní Arnoštov

Ploník ztenčený – Zadní Arnoštov		
Název PCB	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg . g ⁻¹ (čerstvé hmotnosti)
PCB 28	11787	581,68
PCB 52	n.i.	n.i.
PCB 101	< LOQ	< LOQ
PCB 118	< LOQ	< LOQ
PCB 153	< LOQ	< LOQ
PCB 138	< LOQ	< LOQ
PCB 180	< LOQ	< LOQ

Tabulka č.61: Mez detekce a mez stanovitelnosti

PCB	LOD	LOQ
CB 28	4,2402	14,1340
CB 52	6,1761	20,5870
CB 101	4,5978	15,3259
CB 118	4,7029	15,6764
CB 153	4,6337	15,4457
CB 138	3,7226	12,4086
CB 180	3,8705	12,9015

Citlivost jako měrnice kalibrační křivky a mez detekce (LOD – limit of detection) a mez stanovitelnosti (LOQ – limit of quantification) spolu úzce souvisí. V separačních metodách se mez detekce vyjadřuje jako trojnásobek šumu základní linie a mez stanovitelnosti jako desetinásobek šumu základní linie. Mezi citlivostí m a oběma limity je pak odvozen vztah:

$$\text{LOD} = \frac{3 \cdot h_n}{m} \qquad \text{LOQ} = \frac{10 \cdot h_n}{m}$$

kde h_n je šum na základní linii a m je směrnice kalibrační přímky.

Příklad výpočtu CB 28:

$$h_n = 167,9260 \text{ ng/ml}$$

$$m = 118,81$$

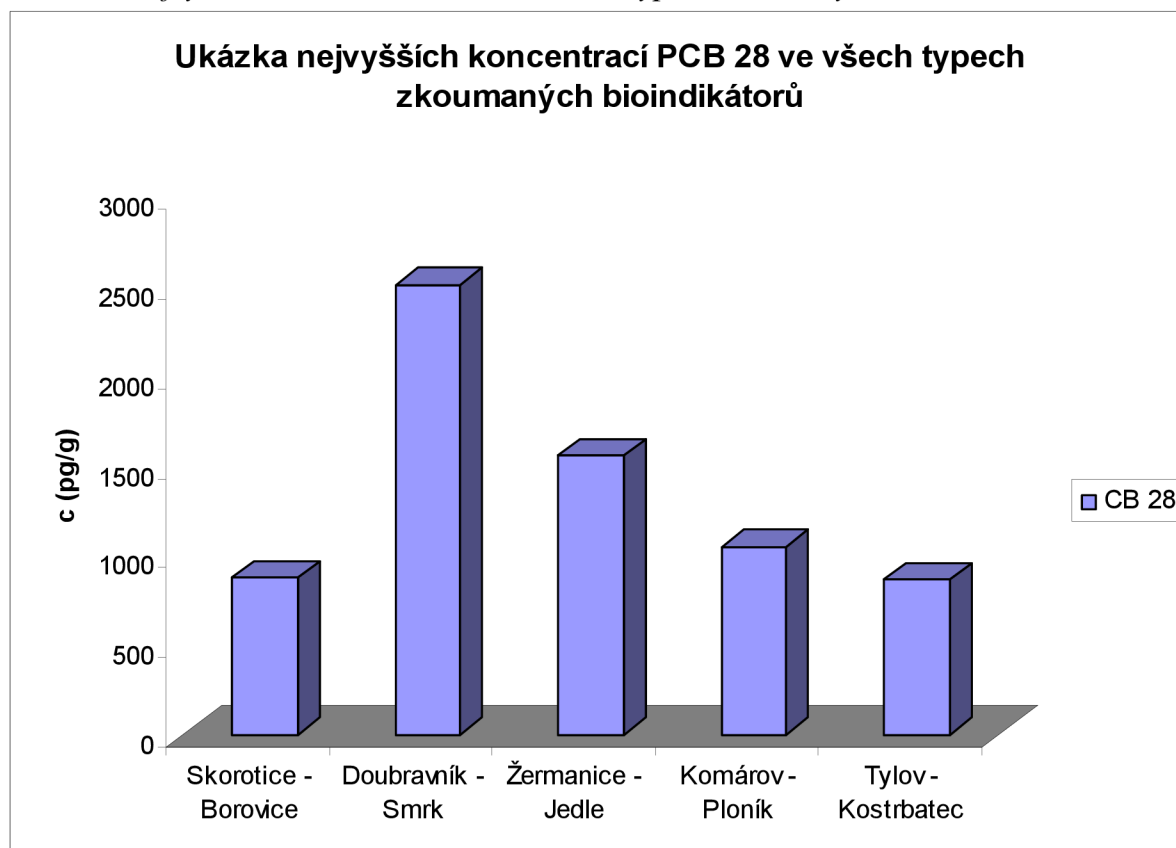
$$\text{LOD} = \frac{3 \cdot h_n}{m} = \frac{3 \cdot 167,9260}{118,81} = \underline{4,2402} \text{ ng/ml}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \cdot h_n}{m} = \frac{10 \cdot 167,9260}{118,81} = \underline{14,1340} \text{ ng/ml}$$

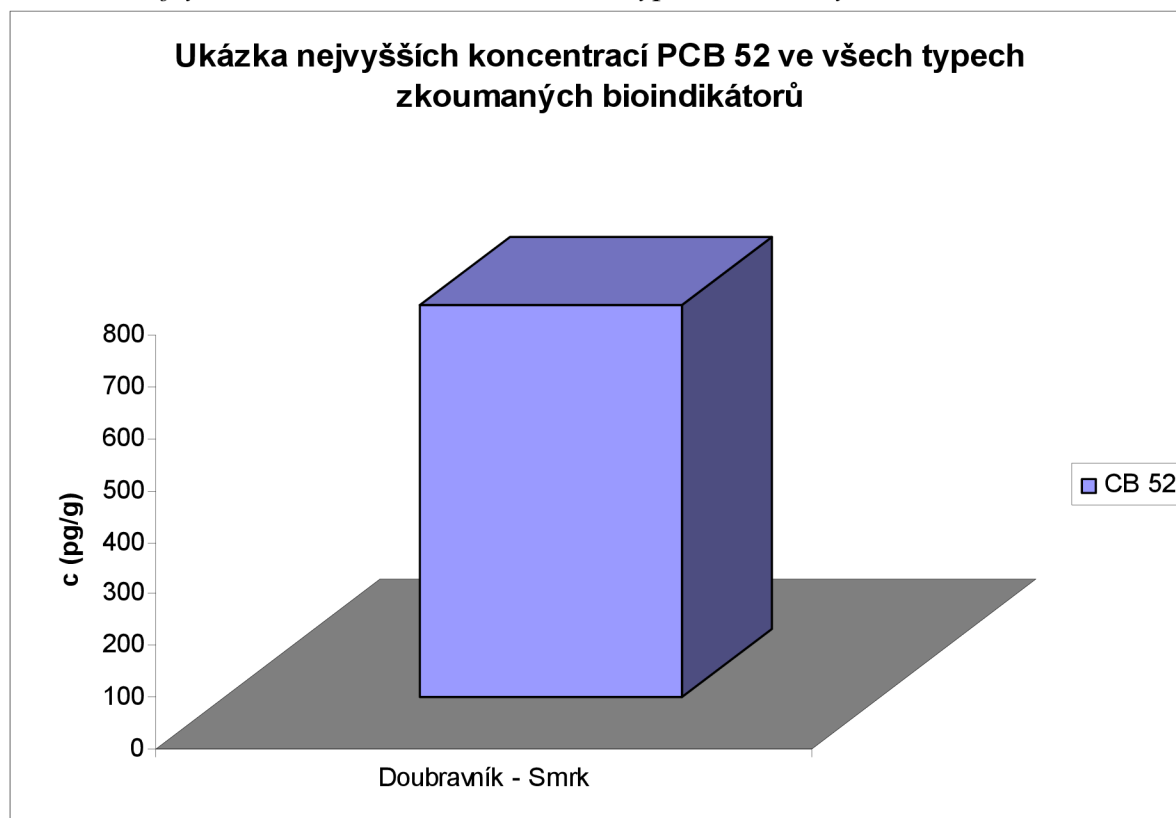
Tabulka č.62 – Výtěžnost

Typ bioindikátoru	Výtěžnost(Ø 5 hodnot) [%]
Borovice	117,70
Smrk	114,25
Jedle	127,18

Graf č.8: Nejvyšší koncentrace PCB 28 ve všech typech zkoumaných bioindikátorů



Graf č.9: Nejvyšší koncentrace PCB 52 ve všech typech zkoumaných bioindikátorů



V následujících grafech č. 8 – 14 jsou prezentovány nejvyšší individuální koncentrace indikátorových kongenerů PCB prokázané u různých analyzovaných matic.

Graf č.8, který znázorňuje nejvyšší zjištěné koncentrace kongeneru CB 28 dokumentuje tu skutečnost, že největší výskyt tohoto kongeneru byl zaznamenán u smrku ztepilého z oblasti Vysočiny, konkrétně z odběrového místa obce Doubravník. Další prokázané nejvyšší koncentrace sledovaných bioindikátorů byly zaznamenány u jedle bělokoré z odběrového místa Žermanice, u borovice lesní z odběrového místa Skorotice, u ploníku ztenčeného z odběrového místa Komárov a u kostrbatce větevnatého z odběrového místa Tylov. Tyto maximální hodnoty koncentrací se pohybovaly cca v rozmezí 860 až 2 500 pg/g čerstvé hmotnosti. Na základě prezentovaných hodnot znázorněných v tomto grafu lze konstatovat, že CB 28 se kumuluje ve všech maticích a významným zdrojem může být i sekundární kontaminace způsobená dálkovým transportem.

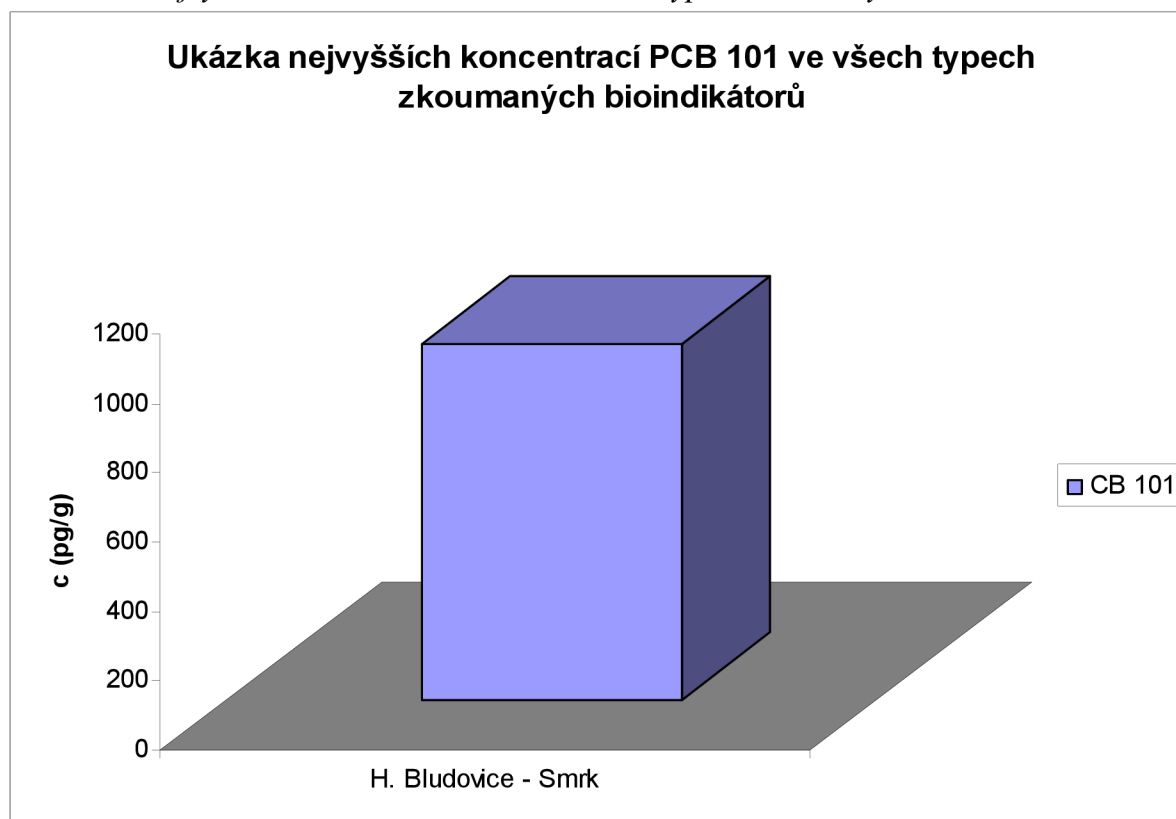
Graf č.9, do kterého jsou zpracovány údaje o kontaminaci kongenerem CB 52 ukazuje na to, že největší výskyt tohoto kongeneru byl opět zaznamenán u smrku ztepilého z oblasti Vysočiny, a to z odběrového místa obce Doubravník. Tato hodnota činila 761 pg/g čerstvé hmotnosti. U dalších vybraných bioindikátorů, tj. jehličnanů (jedle, borovice) a mechů (ploník, kostrbatec), nebyl zaznamenán výskyt tohoto kongeneru v koncentracích vyšších než mez stanovitelnosti použité metody.

Graf č.10, který znázorňuje nejvyšší zjištěné koncentrace kongeneru CB 101 poukazuje na to, že největší výskyt tohoto kongeneru byl v tomto případě zaznamenán u smrku ztepilého z odběrového místa obce Horní Bludovice. Tato hodnota činila 1 027 pg/g čerstvé hmotnosti. U dalších bioindikátorů (borovice, jedle, ploník a kostrbatec) nebyl prokázán výskyt tohoto kongeneru v koncentracích vyšších než mez stanovitelnosti použité metody.

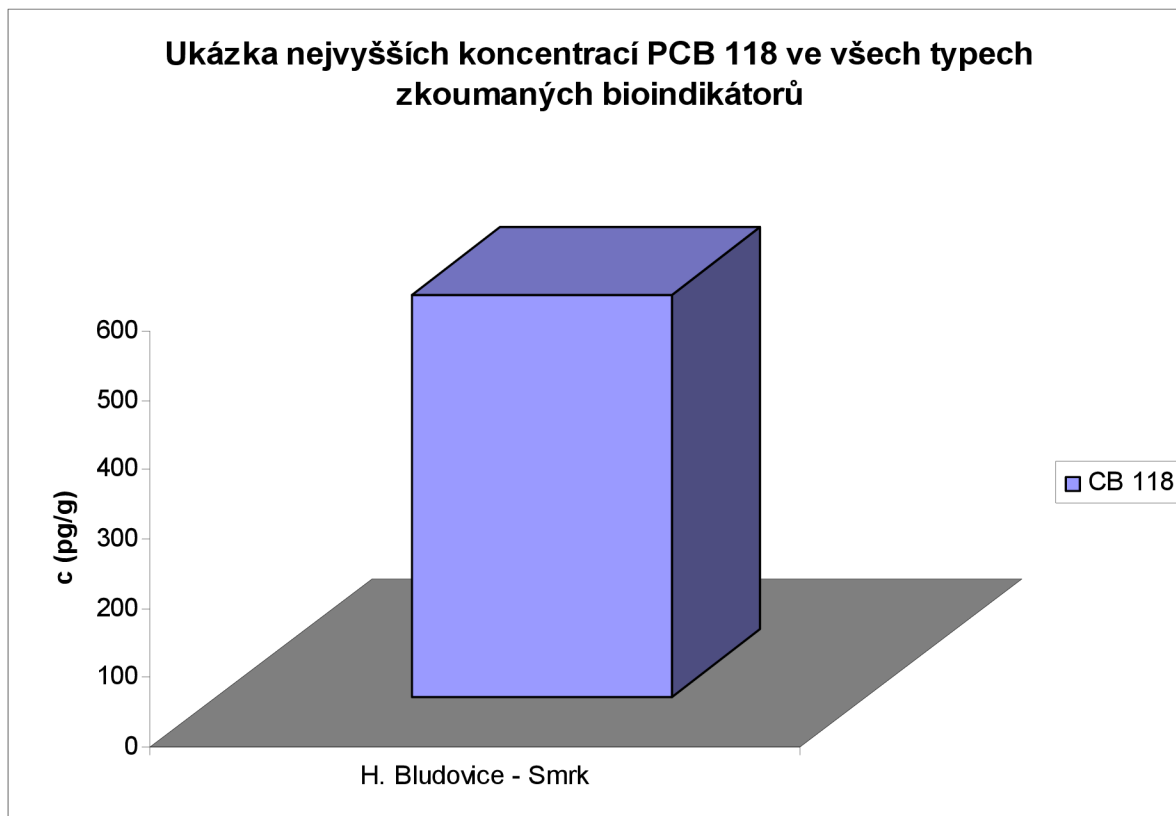
Graf č.11, ve kterém jsou znázorněny nejvyšší zjištěné koncentrace kongeneru CB 118 dokumentuje tu skutečnost, že největší výskyt tohoto kongeneru byl opět prokázán u smrku ztepilého z odběrového místa obce Horní Bludovice. Tato hodnota činila cca 580 pg/g čerstvé hmotnosti. U dalších bioindikátorů (borovice, jedle, ploník a kostrbatec) nebyl zaznamenán výskyt tohoto kongeneru vyšší než je mez stanovitelnosti použité metody.

Graf č.12, pomocí kterého jsou prezentovány nejvyšší koncentrace kongeneru CB 153 ukazuje na to, že kontaminovány byly vesměs všechny vybrané bioindikátory. Největší výskyt tohoto kongeneru byl zjištěn u smrku ztepilého z odběrového místa obce Horní Bludovice. Další prokázané nejvyšší koncentrace sledovaných bioindikátorů byly zaznamenány u jedle bělokoré z odběrového místa městské části Brno-Židenice, u ploníku ztenčeného z odběrového místa obce Šternberk, u kostrbatce větevnatého z odběrového místa obce Horní Loděnice a u borovice lesní z odběrového místa městské části Brno-Veverčí. Nejvyšší hodnoty koncentrace se v tomto případě pohybovaly v rozmezí 550 – 2 640 pg/g čerstvé hmotnosti.

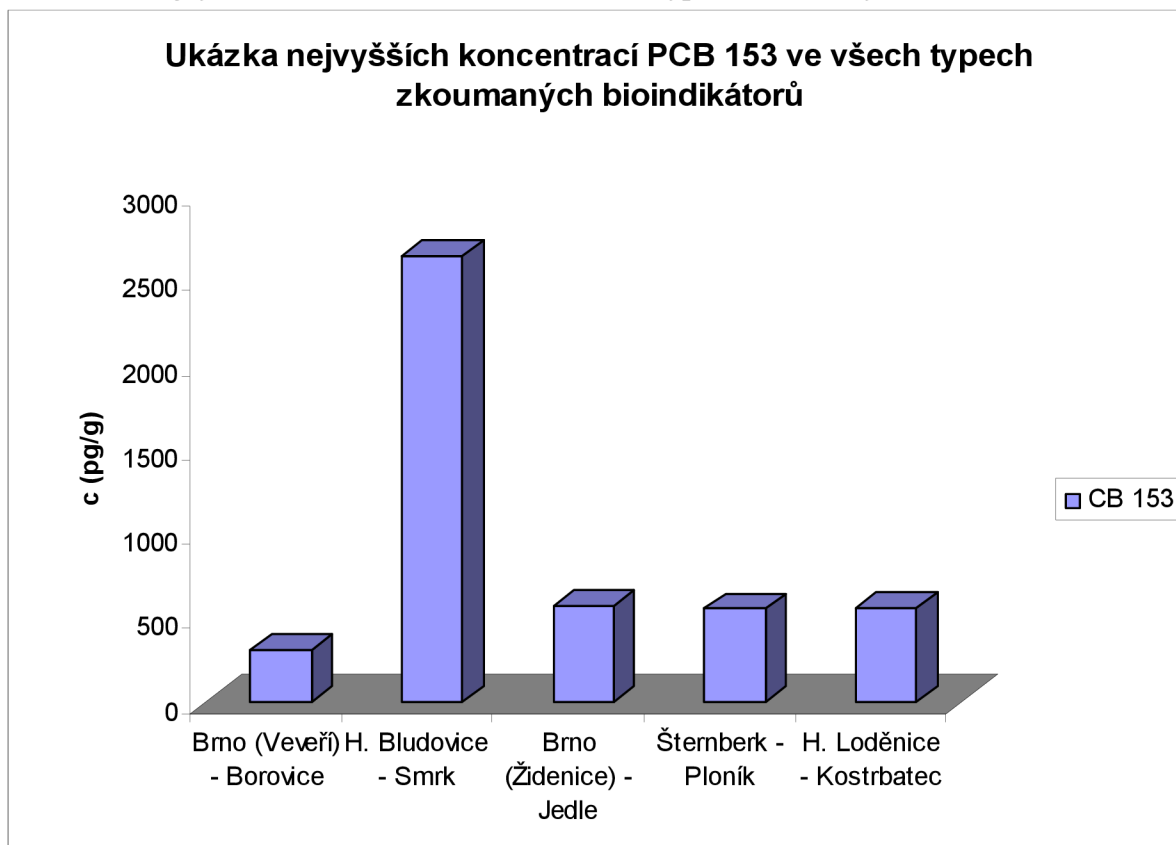
Graf č.10: Nejvyšší koncentrace PCB 101 ve všech typech zkoumaných bioindikátorů



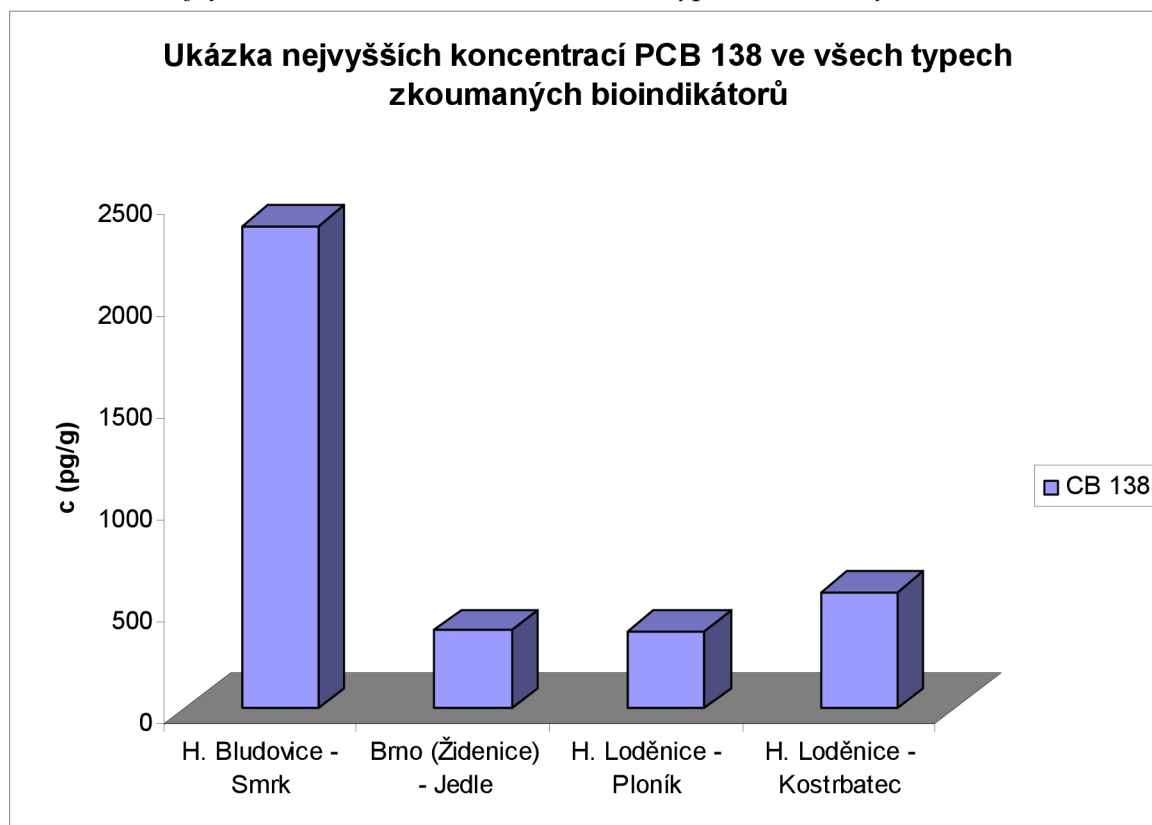
Graf č.11: Nejvyšší koncentrace PCB 118 ve všech typech zkoumaných bioindikátorů



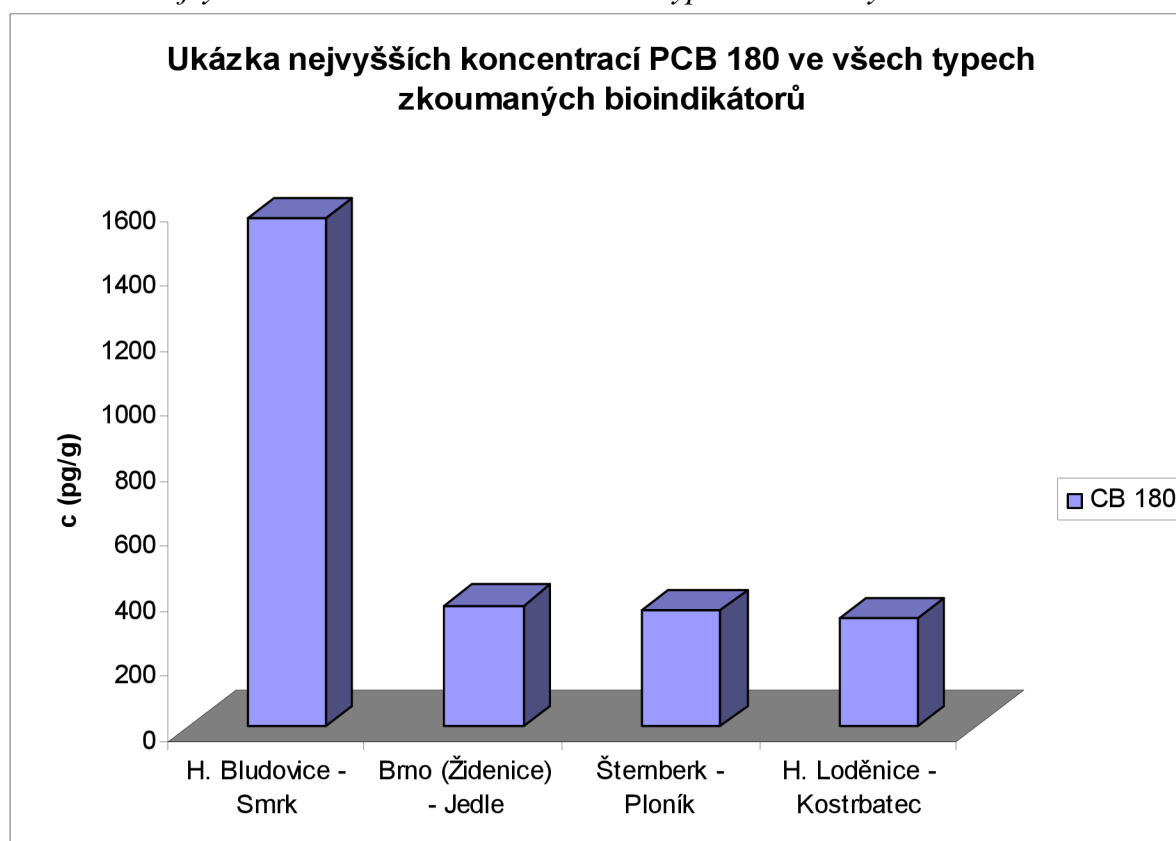
Graf č.12: Nejvyšší koncentrace PCB 153 ve všech typech zkoumaných bioindikátorů



Graf č.13: Nejvyšší koncentrace PCB 138 ve všech typech zkoumaných bioindikátorů



Graf č.14: Nejvyšší koncentrace PCB 180 ve všech typech zkoumaných bioindikátorů

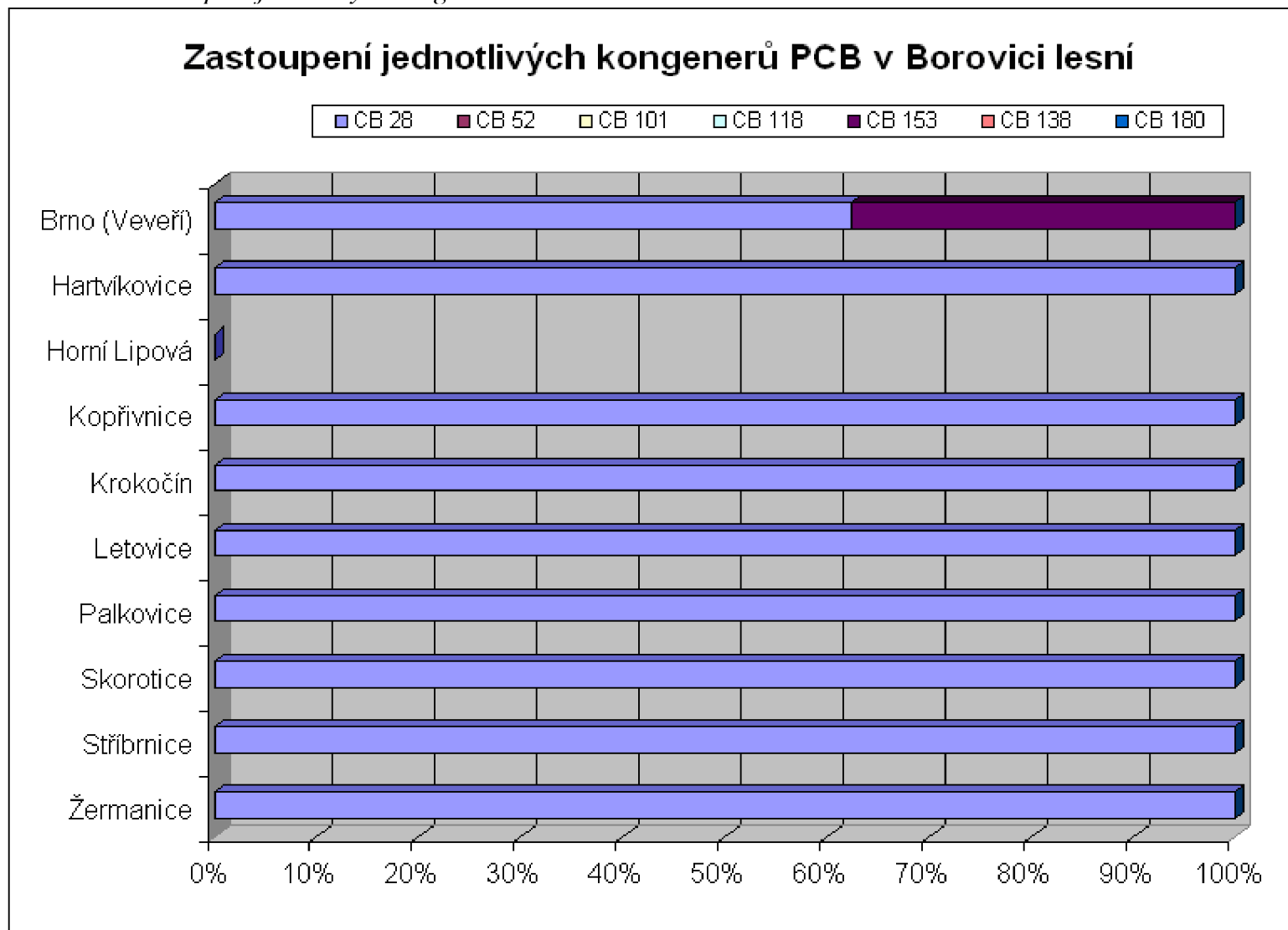


Graf č.13 nám dokumentuje nejvyšší prokázané koncentrace kongeneru CB 138; z grafu je patrné, že největší výskyt tohoto kongeneru byl zaznamenán u smrku ztepilého z odběrového místa obce Horní Bludovice. Další zjištěné nejvyšší koncentrace tohoto kongeneru u sledovaných bioindikátorů byly prokázány u jedle bělokoré z odběrového místa městské části Brno-Židenice, u kostrbatce větevnatého z odběrového místa obce Horní Loděnice a u ploníku ztenčeného z odběrového místa obce Horní Loděnice. U borovice lesní nebyl vůbec zaznamenán výskyt tohoto kongeneru nad hodnotu vyšší než je mez stanovitelnosti použité metody.

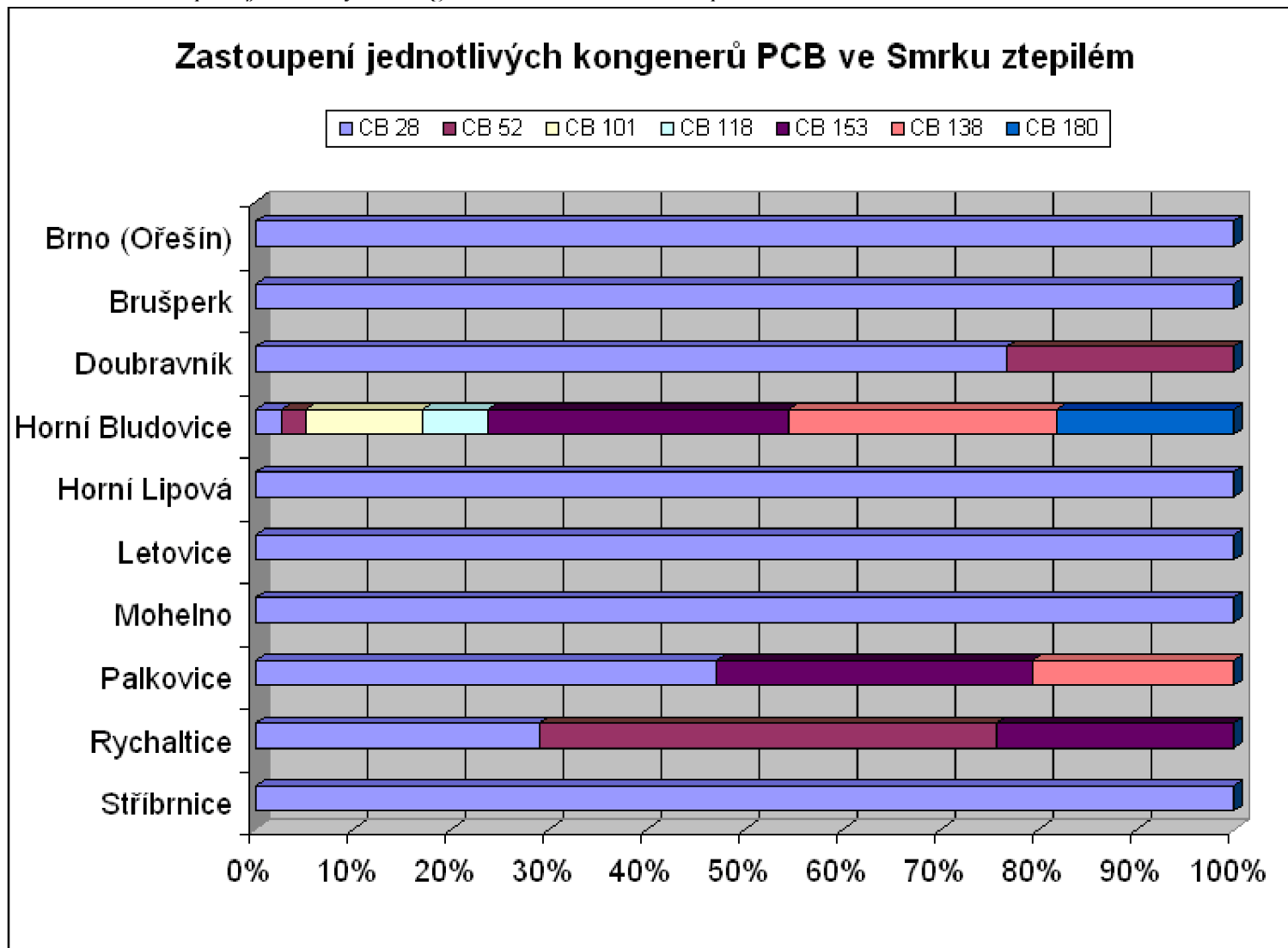
Graf č.14, do kterého byly zpracovány údaje o nejvyšších koncentracích prokázaných u kongeneru CB 180 dokumentuje, že největší výskyt tohoto kongeneru byl zjištěn u smrku ztepilého z odběrového místa obce Horní Bludovice. Další prokázané nejvyšší koncentrace CB 180 u námi sledovaných bioindikátorů byly zaznamenány u jedle bělokoré z odběrového místa městské části Brno-Židenice, u kostrbatce větevnatého z odběrového místa obce Horní Loděnice a u ploníku ztenčeného z odběrového místa obce Šternberk. U borovice lesní nebyl zaznamenán výskyt tohoto kongeneru nad hodnotu vyšší než je mez stanovitelnosti použité metody.

Na základě údajů o maximálních koncentracích prezentovaných v grafech č.8 – č.14 lze konstatovat, že nejvyšší koncentrace všech sledovaných indikátorových kongenerů PCB byly prokázány u smrku ztepilého, a to CB 28 a CB 52 u smrku z lokality Doubravník, CB 101, CB 118, CB 153, CB 138 a CB 180 u smrku z lokality Horní Bludovice. Proto můžeme usuzovat, že kongenery PCB se nejvíce kumulují ve smrkovém jehličí, jehož vosková vrstva a tvar jehlic umožňují lépe tuto kumulaci.

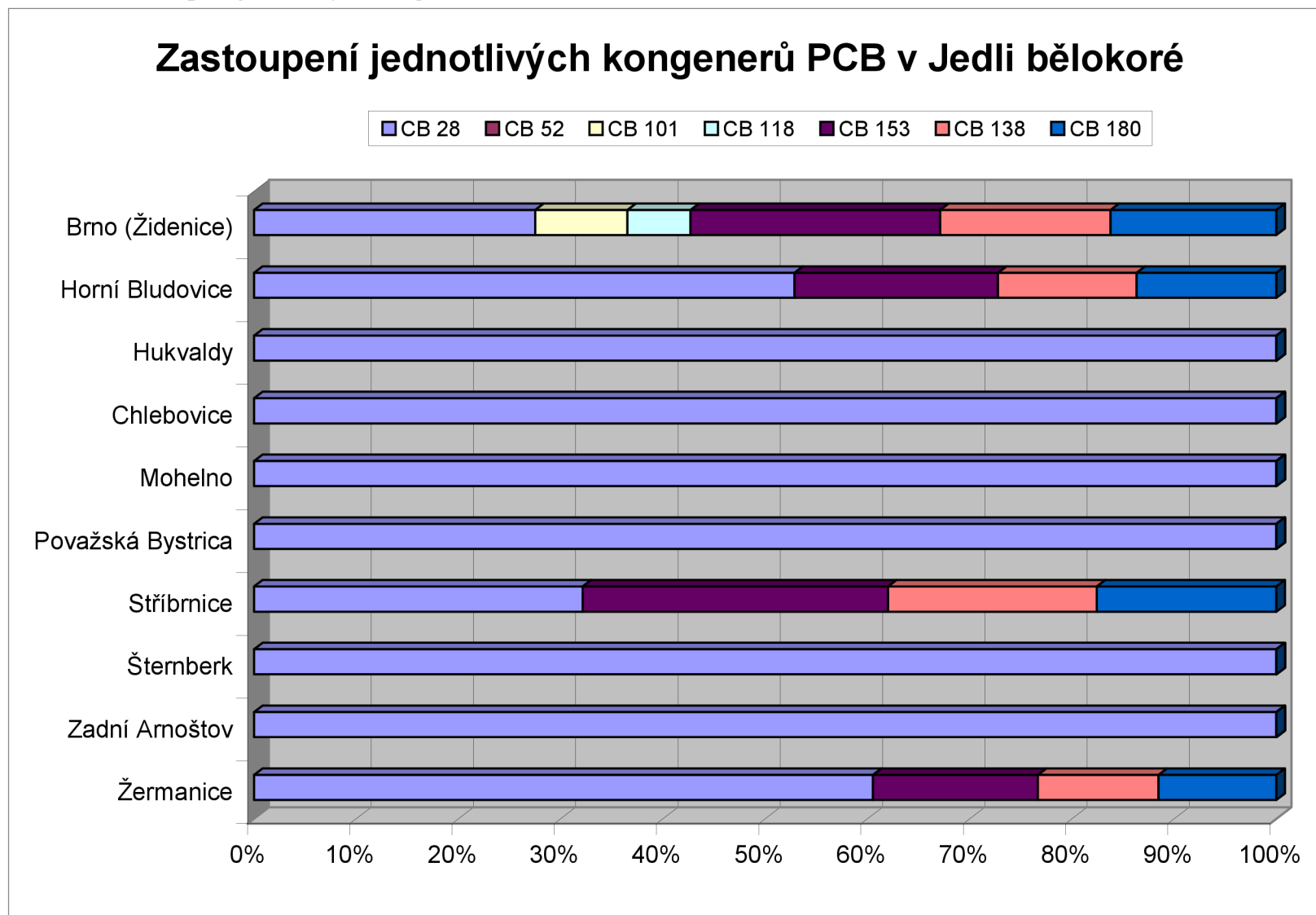
Graf č.15: Zastoupení jednotlivých kongenerů PCB v Borovici lesní



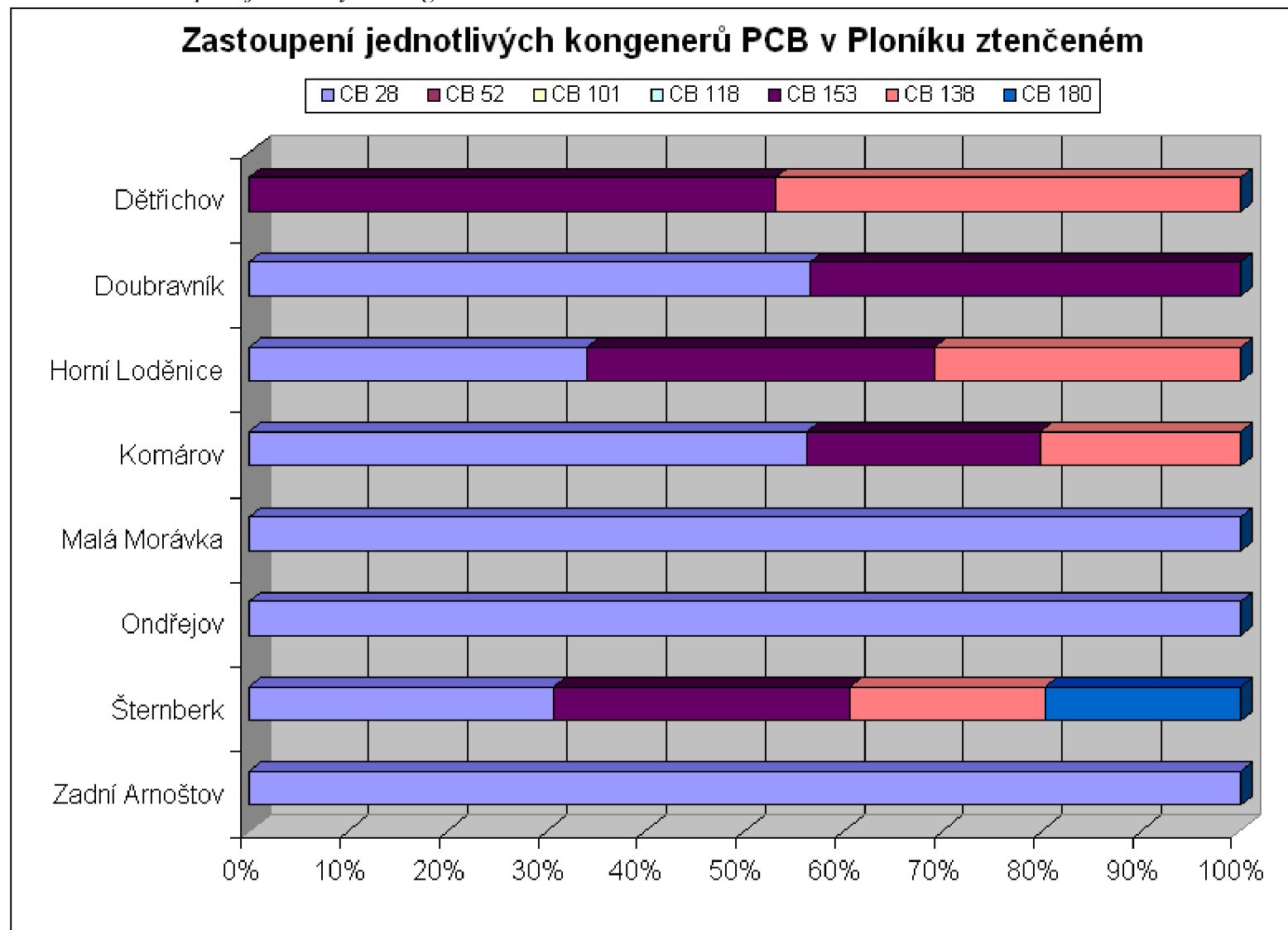
Graf č.16: Zastoupení jednotlivých kongenerů PCB ve Smrku ztepilém



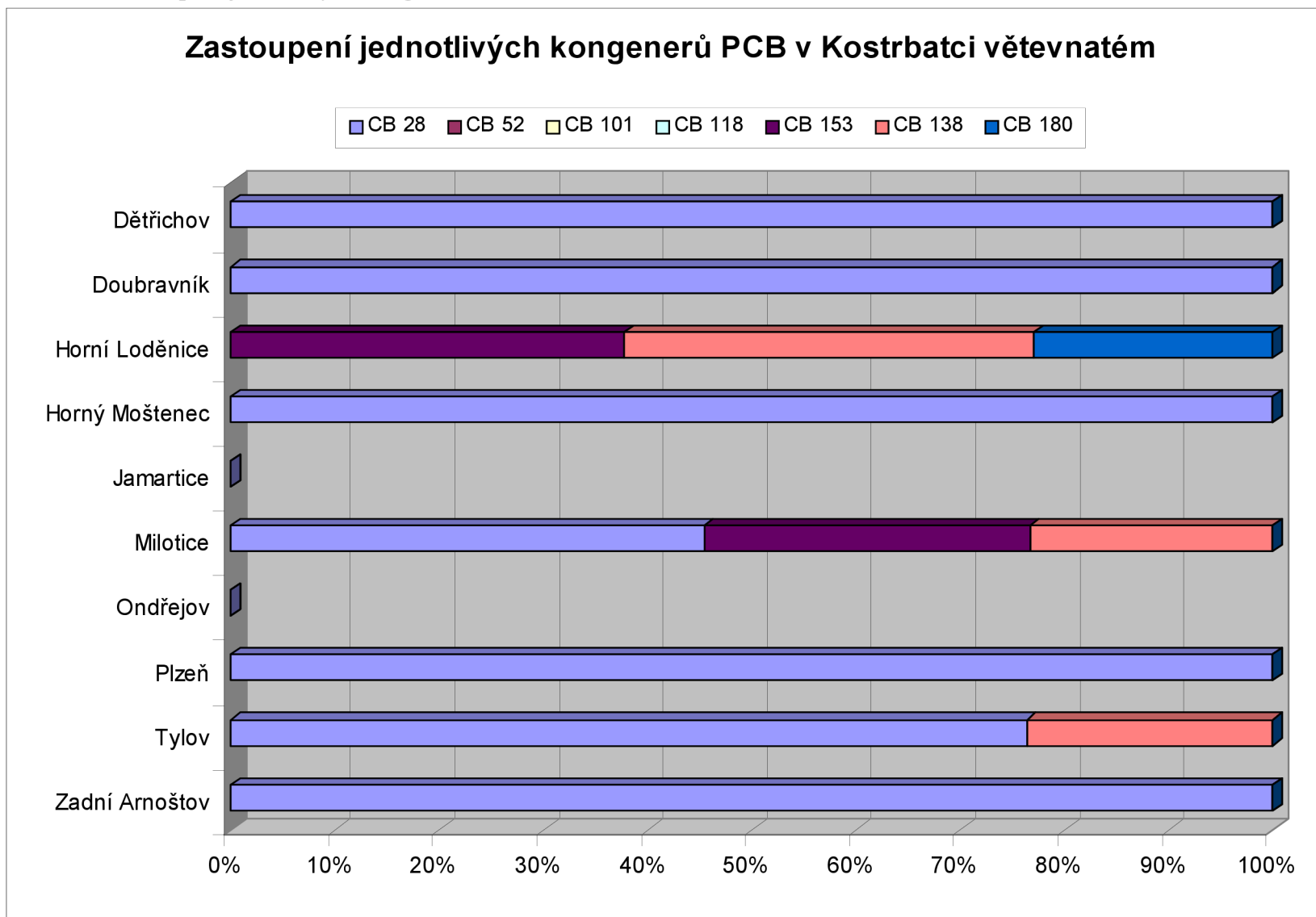
Graf č.17: Zastoupení jednotlivých kongenerů PCB v Jedli bělokoré



Graf č.18: Zastoupení jednotlivých kongenerů PCB v Ploníku ztenčeném



Graf č.19: Zastoupení jednotlivých kongenerů PCB v Kostrbatci větevnatém



Následující grafy č.15 až 19 představují porovnání procentického zastoupení jednotlivých kongenerů PCB přítomných ve zvolených bioindikačních systémech rostlinného původu.

Graf č.15 prezentuje toto procentické zastoupení všech indikátorových kongenerů PCB (28, 52, 101, 118, 153, 138 a 180) v borovici lesní; z uvedeného grafu je patrné, že kromě místa odběru v obci Horní Lipová, kde nebyl detekován žádný sledovaný kongener, se ve všech místech odběru vyskytuje kongener CB 28. Také ve všech ostatních místech odběru nebyly zjištěny žádné další přítomné kongenery PCB. V městské části Brno-Veverí byla navíc prokázána přítomnost kongeneru CB 153.

Do grafu č.16 byly zpracovány údaje o procentickém zastoupení indikátorových kongenerů PCB (28, 52, 101, 118, 153, 138 a 180) ve smrku ztepilém; na podkladě údajů, které poskytuje tento graf lze konstatovat, že v místě odběru v obcích Brušperk, Horní Lipová, Letovice, Mohelno, Stříbrnice a v městské části Brno-Ořešín byl zjištěn pouze výskyt kongeneru CB 28. V obci Doubravník byla navíc zjištěna přítomnost kongeneru CB 52, v obci Rychaltice byla ještě navíc prokázána přítomnost kongeneru CB 52 a CB 153. V obci Palkovice byla kromě kongeneru CB 28 zjištěna i kontaminace kongenery CB 153 a CB 138. V obci Horní Bludovice byl zjištěn výskyt všech sedmi indikátorových kongenerů PCB.

V grafu č. 17 je uvedeno procentické zastoupení všech indikátorových kongenerů PCB (28, 52, 101, 118, 153, 138 a 180) v jedli bělokoré; z prezentovaného grafu je patrné, že v místě odběru v obcích Hukvaldy, Chlebovice, Mohelno, Povážská Bystrica, Šternberk a Zadní Arnoštov byl zjištěn pouze výskyt kongeneru CB 28. Naproti tomu v dalších odběrových místech, tj. v obcích Horní Bludovice, Stříbrnice a Žermanice, byly kromě kongeneru CB 28 prokázány také kongenery CB 153, CB 138 a CB 180. V městské části Brno-Židenice byla navíc zjištěna ještě přítomnost kongenerů CB 101, CB 118, CB 153, CB 138 a CB 180.

Z grafu č. 18 lze posoudit procentické zastoupení všech sledovaných kongenerů PCB (28, 52, 101, 118, 153, 138 a 180) v ploníku ztenčeném. Na základě údajů zpracovaných do tohoto grafu lze říci, že v místě odběru v obcích Malá Morávka, Ondřejov a Zadní Arnoštov byl zjištěn pouze výskyt kongeneru CB 28. V obci Doubravník byla kromě tohoto kongeneru CB 28 prokázána i přítomnost kongeneru CB 153. V mechu odebraném v obcích Komárov a Horní Loděnice byla navíc ještě zjištěna přítomnost kongenerů CB 28, CB 153 a CB 138. V mechu z obce Šternberk byl zjištěn výskyt největšího počtu kongenerů PCB, a to CB 28, CB 153, CB 138 a CB180; v mechu odebraném v obci Dětrichov byly kromě CB 28 prokázány také kongenery CB 153 a CB 138.

Do grafu č. 19 jsou zpracovány údaje o procentickém zastoupení kongenerů PCB (28, 52, 101, 118, 153, 138 a 180) v kostrbatci větevnatém; také v tomto případě lze konstatovat, že v místě odběru Dětrichov, Doubravník, Horný Moštenec, Plzeň a Zadní Arnoštov byl zjištěn pouze výskyt kongeneru CB 28. Naopak v mechu z obce Tylov byl navíc prokázán také kongener CB 138. Mech odebraný v obci Milotice obsahoval kromě kongeneru CB 28 ještě i kongenery CB 153 a CB 138. Mech z obce Horní Loděnice nebyl sice kontaminován kongenerem CB 28, avšak byly v něm prokázány kongenery CB 153, CB 138 a CB 180.

V mechu z obce Jamartice nebyla zjištěna přítomnost žádného ze sedmi sledovaných kongenerů.

Zjištěné údaje ukazují, že ve sledovaných bioindikátorech se v největším zastoupení vyskytuje především kongener CB 28, jehož přítomnost lze dát do souvislosti s kontaminací způsobenou převážně dálkovým transportem. Až na malé výjimky se tento kongener vyskytuje ve všech typech sledovaných bioindikátorů. Ve větší míře jsou zastoupeny také kongenery CB 153, CB 138 a CB 180, které jsou považovány za představitele výše chlorovaných bifenyly. Tato kontaminace již pravděpodobně nesouvisí s dálkovým transportem, ale lze ji vysvětlit možnou kontaminací příslušné lokality pocházející ze zdrojů výše chlorovaných bifenyly, například z barev, hydraulických a teplotných kapalin.

V rámci zpracované diplomové práce byla rovněž sledována kontaminace PBDE. Pro analýzu byla použita stejná metoda jako pro stanovení PCB v jehličí a mechu; jednalo se o metodu multireziduální. Byl zjišťován zejména obsah následujících kongenerů: BDE 3, BDE 15, BDE 28, BDE 47, BDE 100, BDE 99, BDE 118, BDE 154, BDE 153 a BDE 183. Získané výsledky jsou prezentovány v tabulce č.63. V souvislosti se zde uvedenými údaji je nutno upozornit na to, že kontaminace PBDE byla sledována u všech typů bioindikátorů a ve stejných lokalitách jako PCB; ovšem v porovnání s PCB nebyly prokázány téměř žádné pozitivní koncentrace PBDE. Z těchto výsledků jednoznačně vyplývá, že námi zvolený typ bioindikátoru nelze doporučit jako vhodný bioindikátor pro posouzení úrovně znečištění životního prostředí.

Tabulka č.63: Množství stanovených kongenerů PBDE

Název PBDE	Typ bioindikátoru a lokalita	Množství [pg] (Ø 2 hodnot)	pg · g ⁻¹ (mokrý váhy)
BDE 3	Borovice – Brno (Veverčí)	8406,0	280,15
BDE 153	Jedle - Hukvaldy	5052,0	168,35

5. ZÁVĚR

Předložená diplomová práce je zaměřena na zhodnocení využití bioindikátorů rostlinného původu při sledování znečištění životního prostředí PCB a PBDE.

Přestože se úroveň kontaminace PCB intenzivně sleduje v životním prostředí již třetí desetiletí, stále lze nalézt v životním prostředí mnoho oblastí, kde je koncentrace těchto xenobiotik alarmující. Pro posouzení kontaminace je možné použít bioindikátory, které velmi dobře reagují nejen na úroveň znečištění pocházející buď z lokálních zdrojů a starých zátěží, nebo jsou důsledkem sekundární kontaminace způsobené dálkovým transportem. Retardátory hoření, mezi které patří PBDE, se systematicky sledují v posledním desetiletí, kdy byly zařazeny do seznamu prioritních polutantů. Jejich kumulace ve složkách životního prostředí není tak velká jako u PCB. Nutno upozornit na tu skutečnost, že výroba, dovoz a distribuce polychlorovaných bifenyly byla v ČR zakázána od 1.1.1999, ovšem vzhledem k jejich dlouhodobému průniku do životního prostředí je ve většině složek ŽP stále prokazatelný jejich výskyt. Proto stále patří mezi prioritní polutanty, které je nezbytné v ČR zjišťovat, stejně jako v ostatních zemích EU.

Pro zhodnocení obsahu PCB a PBDE v rostlinných bioindikátorech (jehličnany, mechy) byla jako vhodná metoda použita plynová chromatografie s detektorem elektronového zachytu. Cílem této diplomové práce bylo zjistit vhodnost použití vybraných bioindikátorů ke zjištění kontaminace životního prostředí PCB a PBDE. Pomocí optimalizované metody bylo prokázáno, že ve vybraných typech bioindikátorů se vyskytovaly námi sledované indikátorové kongenery PCB (28, 52, 101, 118, 153, 138 a 180).

Nejčastěji detekovaným kongenerem byl CB 28. Tento indikátorový kongener byl obsažen zejména v méně chlorovaných komerčních přípravcích na rozdíl od kongenerů CB 153, CB 138 a CB 180, které byly obsaženy ve více chlorovaných komerčních přípravcích. Nejvyšší koncentrace kongenerů PCB byly prokázány ve dvou lokalitách (Horní Bludovice, Doubravník), a to v jehličí smrku ztepilého.

Nejvyšší obsah vztažený na čerstvou hmotnost u jednotlivých bioindikátorů byl následující:

Smrk ztepilý:	CB153 = 2638,68 pg/g (Horní Bludovice)
Jedle bělokora	CB 28 = 1554,33 pg/g (Žermanice)
Borovice lesní	CB 28 = 873,87 pg/g (Skorotice)
Kostrbatec větevnatý	CB 28 = 866,45 pg/g (Tylov)
Ploník ztenčený	CB 28 = 1050,52 pg/g (Komárov)

Porovnáním výsledků prezentovaných v předložené diplomové práci s výsledky disertační práce [46], která byla zaměřena na sledování výskytu PCB v abiotických a biotických složkách životního prostředí, byl potvrzen jako nejčastěji se vyskytující kongener CB 28. Ve větší míře byly zastoupeny i kongenery CB 153, CB 138 a CB 180.

Polybromované difenylethery se ve zvolených maticích nacházejí vesměs pod mezí stanovitelnosti použitého analytického postupu a proto nebyly zvolenou metodou prokázány. Obdobný trend byl zjištěn také při sledování kontaminace pomocí jiných bioindikátorů, například ryb. Přesto však lze konstatovat, že jehličnany a mechy jako bioindikátory nelze doporučit jako vhodné matrice hodnocení úrovně znečištění životního prostředí PBDE.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *Bioindikátory* [online], [cit. 7.6.2007] Dostupné na:
<http://www.daphne.cz/indikacezivin/box4.html>
- [2] ABC PŘÍRODY, Reader's Digest Výběr, Praha 1996, str. 82, 91, 105
- [3] Borovice lesní [online], [cit. 23.2.2009] Dostupné na:
<http://botanika.wendys.cz/kytky/K539.php>
- [4] Smrk ztepilý [online], [cit. 23.2.2009] Dostupné na:
<http://botanika.wendys.cz/kytky/K632.php>
- [5] Jedle bělokorá [online], [cit. 23.2.2009] Dostupné na:
<http://www.floracr.unas.cz/>
- [6] Jedle bělokorá [online], [cit. 23.2.2009] Dostupné na:
<http://www.abecedazahrady.cz/Jehlicnate-dreviny/Jak-dobre-znate-jedle-otuzile-jehlicnany/sc-19-sr-1-a-1891/default.aspx>
- [7] K. Balabán: Lesnický významné lišejníky, mechorosty a kaprad'orosty, Praha, 1960
- [8] Z. Hradílek: *Kostrbatec větevnatý* [online]. 2006, [cit. 10.4.2007] Dostupné na:
<http://botanika.bf.jcu.cz/bryoweb/klic/genera/rhytidiadelphus.html>
- [9] CHEMagazín; Ročník XVIII (2008); Polychlorované bifenyly (PCB), odpady PCB, inventarizace PCB v ČR a povinnosti při nakládání s nimi
- [10] PCBs: Definice, vlastnosti [online], [cit. 5.4.2009] Dostupné na:
<http://www.recetox.muni.cz/index.php?pg=studium--studijni-materialy-ke-stazeni#holoubek>
- [11] WHO/ICPS: Environmental health criteria 192, Flame retardants – general introduction, World health organization, Geneva, 1997
- [12] J. de Boer. K. de Boer. J. P. Boom: Polybrominated biphenyls and diphenyls ethers. The handbook of environmental chemistry 3. New types of persistent halogenated compounds. 61 – 95, 2000.
- [13] WHO/ICPS: Environmental health criteria 162, Brominated diphenyl ethers, World health organization, Geneva, 1994.
- [14] C. de Wit: An overview of brominated flame retardants in the environmental, Chemosphere 46, 583 – 624, 2002.

- [15] P. L. Hanglund, D. R. Zook, H. – R. Buser, J. Hu: Identification and Quantification of Polybrominated Diphenyl Ethers in Baltic Biota, *Environmental Science and Technology* 31, 3281 – 3287, 1997.
- [16] F. Rahman, K. Langford, M. Scrimshaw, J. Lester: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) flame retardants, *The science of the total environment* 275, 1 – 17, 2001.
- [17] G. Marsh, J. Hu, E. Jakobsson, S. Rahm, A. Bergman: Synthesis and Characterisation of 32 Polybrominated Diphenyl Ethers, *Environmental Science and Technology* 33, 3033 – 3037, 1999.
- [18] N. J. Bunce, A. D. Konstantinov, B. G. Chittim: New synthetic methods for polybrominated diphenyl ether congeners, 111 – 114, 1999.
- [19] A. Pettersson, M. Karlsson: Analysis and toxicology of brominated flame retardants with emphasis on PBDEs, MTM 01-8-PP, Man-Technology Environment Research Centre, Department of natural Science, Orebro University, 1 – 55, 2001.
- [20] J.M. Norris, R. J. Kociba, B. A. Schwetz, J.Q. Rose, C.G. Huminston, G. L. Jewett, P.J. Gehring, J.B. Mailhes: Toxicology of Octabromobiphenyl and Decabromodiphenyl Oxide, *Environmental health Perspectives* 11, 153 – 161, 1975
- [21] E. Klakson-Wehler, A. Morck, H. Hakk: Metabolism of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Rat, *The second International Workshop on Brominated Flame Retardants*, Stockholm, Sweden, 2001
- [22] M. Popl: Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků: sborník referátů ze semináře, Praha 15. 11. 1995. Ed. Zdeněk Čížek. Praha: BIJO, 1995, s. 95-111
- [23] J.R. Dean: *Methods for environmental trace analysis*, 2003
- [24] P. Klouda, *Moderní analytické metody*, Nakladatelství Pavel Klouda Ostrava, 2003
- [25] Suchý V. *Farmakognosie, část speciální I. Universita Komenského, Bratislava (vysokoškolská skripta)*, 1994
- [26] I. Kubiš, T. Koutný, V. Páral: Stanovení silic v kořeni pomocí separačních postupů (Středoškolská odborná činnost) SPŠCH, Brno, 2003
- [27] J. Tomko a kol.: *Farmakognosia*. Osveta Martin, 1999
- [28] M. Ciganek: *Materiály k přednáškám z enviromentální analýzy*, FCH VUT Brno 2005
- [29] S. Lundstedt, B. van Bavel, P. Haglund, M. Tysklind, L. Oberg: Pressurised liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils, *Journal of Chromatography A*, 2000, 151-162

- [30] E. Bjorklund, T. Nilsson, S. Bowart: Pressurised liquid extraction of persistent organic pollutants in environmental analysis, Trends in analytical chemistry, vol. 19, no.7, 2000
- [31] B.E. Richter: Extraction of hydrocarbon contamination from soil using accelerated solvent extraction, Journal of Chromatography A, 2000, 217-224.
- [32] <http://www.appliedseparations.com>
- [33] <http://www.labicom.cz/>
- [34] H. Petrovská: Seminární práce: Extrakce polycyklických aromatických dusíkatých heterocyklů z půd, FCH VUT Brno 2004
- [35] L. Ramos, E.M. Kristenson, U.A.T. Brinkman: Current use of pressurised liquid extraction and supercritical water extraction in environmental analysis, Journal of Chromatography A, 2002, 3-29.
- [36] J.L. Luque-García, M.D. Luque de Astro: Comparison of the static, dynamic and static-dynamic pressurised liquid extraction modes for the removal of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from soil with on-line filtration-preconcentration, Journal of Chromatography A, 2003, 129–140
- [37] J.R. Dean: The Troubleshooting and Maintenance Guide for Gas Chromatographers, Germany, 2007
- [38] <http://www.chromatography-online.org.html>
- [39] J. Chudáček, P. Jandera: Úvod do vysokoúčinné kapalinové kolonové chromatografie, Praha 1984
- [40] <http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/13080/02.pdf>
- [41] K. Štulík a kolektiv: Analytické separační metody, Praha 2005
- [42] I. Holoubek, A. Kočan, I. Holoubková, J. Kohoutek: Podklady pro důvodnou zprávu pro ratifikaci Protokolu o POPs, Příloha 2: Podklady pro veřejnou kampaň vysvětlující problematiku POPs a možné postupy omezení jejich vzniku a šíření prostředím, dostupné z <http://recetox.muni.cz/index.php?id=4482>, citováno září 2008
- [43] J. Marhold: Přehled průmyslové toxikologie, svazek 1, rok vydání 1986, vydal Avicenum Praha
- [44] J. O. Grimalt, B. L. van Drooge: Polychlorinated biphenyls in mountain pine (*Pinus uncinata*) needles from Central Pyrenean high mountains (Catalonia, Spain), Science Direct, 2006

- [45] X. Zhu, G. Pfister, B. Henkelmann, J. Kotalik, S. Fiedler, K.W. Schramm: Simultaneous monitoring of PCDD/Fs and PCBs in contaminated air with semipermeable membrane devices and fresh spruce needles, Science Direkt, 2007
- [46] R. Lána, Persistent organic pollutants in the environment of the Southern Moravia region, 2008

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PCB	polychlorované bifenyly
PBDE	polybromované bifenyl ethery
POPs	perzistentní organické polutanty
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
DDT	dichloro – bifenyl - trichlorethan
GLC	plynová chromatografie rozdělovací
GSC	plynová chromatografie adsorpční
LLC	kapalinová chromatografie rozdělovací
LSC	kapalinová chromatografie adsorpční
HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie
ASE, PLE, PSE, PFE	zrychlená tlaková extrakce kapalným rozpouštědlem
SFE	superkritická fluidní extrakce
US EPA	agentura pro ochranu životního prostředí
PC	papírová chromatografie
TLC	tenkovrstvá chromatografie
ECD	detektor elektronového záchytu
FID	plameno-ionizační detektor
GPS	global positioning system
DCM	dichlormethan
Na ₂ SO ₄	síran sodný
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
ŽP	životní prostředí
EU	Evropská unie

8. SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č. 1: Jehlice borovice

Příloha č. 2: Jedle bělokorá (*Abies Alba*)

Příloha č. 3: Smrk ztepilý (*Picea abies*)

Příloha č. 4: Borovice lesní (*Pinus Silvestris*)

Příloha č. 5: Borovice lesní (*Pinus Silvestris*)

Příloha č. 6: Životní cyklus mechů

Příloha č. 7: System to produce and deposit PCDD/Fs and PCBs

Příloha č. 8: Rozemleté jehličí

Příloha č. 9: Vysušení pomocí Na_2SO_4

Příloha č. 10: Vzorek převedený do baňky

Příloha č. 11: Ultrazvuková lázeň

Příloha č. 12: Filtrace přes Na_2SO_4

Příloha č. 13: Vakuová odparka

Příloha č. 14: Směsná kolona

Příloha č. 15: Přístroj pro zahušťování pod N_2

Příloha č. 16: Filtrace přes stříkačky

Příloha č. 17: Převedení vzorků do vialek

Příloha č. 18: Vyhodnocený chromatogram pro smrk ztepilý z obce Horní Bludovice (PCB)

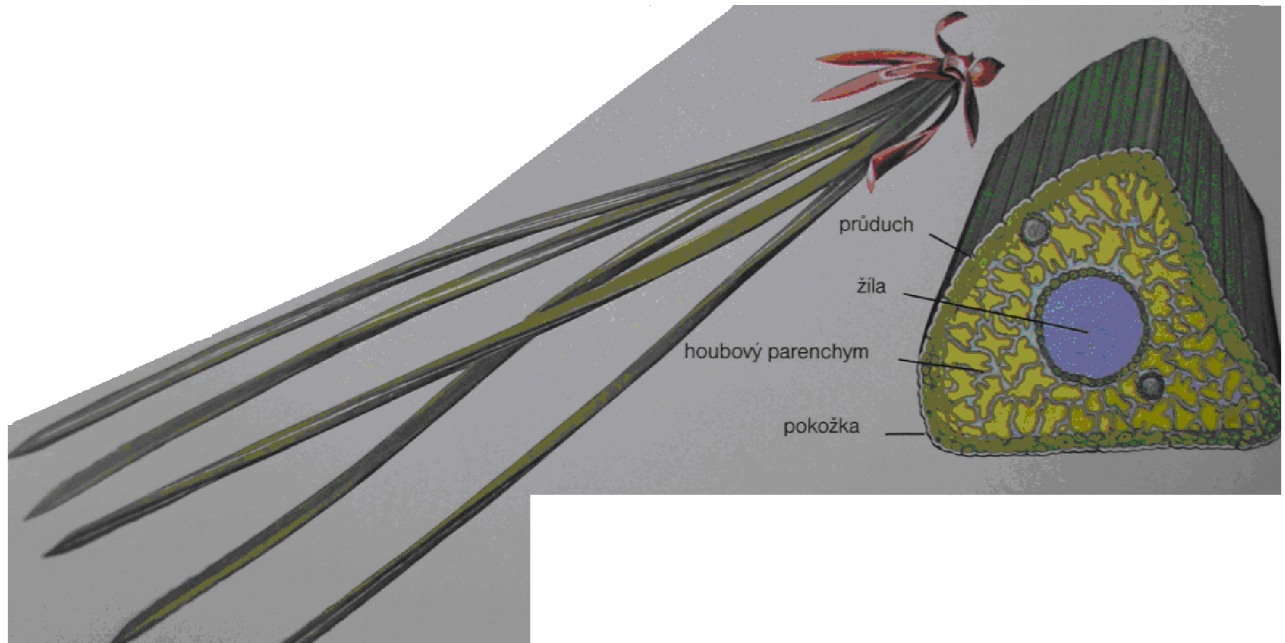
Příloha č. 19: Vyhodnocený chromatogram pro ploník ztenčený z obce Šternberk (PCB)

Příloha č. 20: Vyhodnocený chromatogram pro ploník ztenčený z obce Šternberk (PBDE)

Příloha č. 21: Vyhodnocený chromatogram pro smrk ztepilý z obce Horní Bludovice (PBDE)

9. PŘÍLOHY

Příloha č. 1: Jehlice borovice



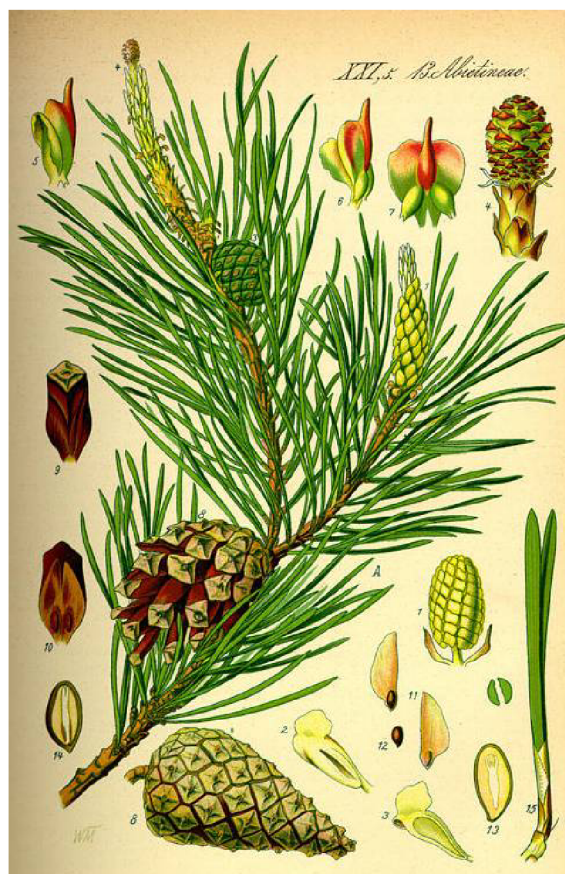
Příloha č. 2: Jedle bělokora (Abies Alba)



Příloha č. 3: Smrk ztepilý (*Picea abies*)

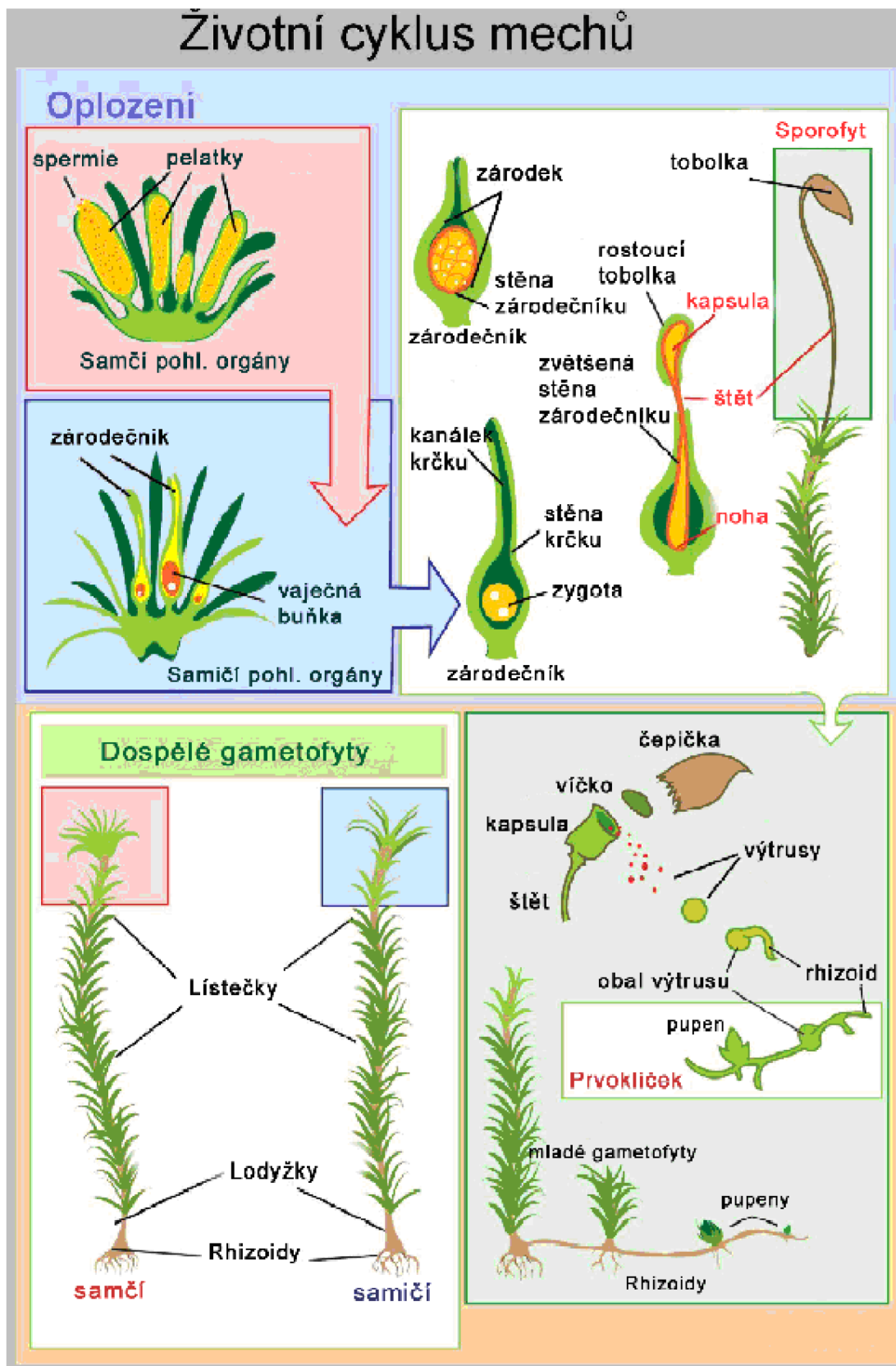


Příloha č. 4: Borovice lesní (*Pinus silvestris*)

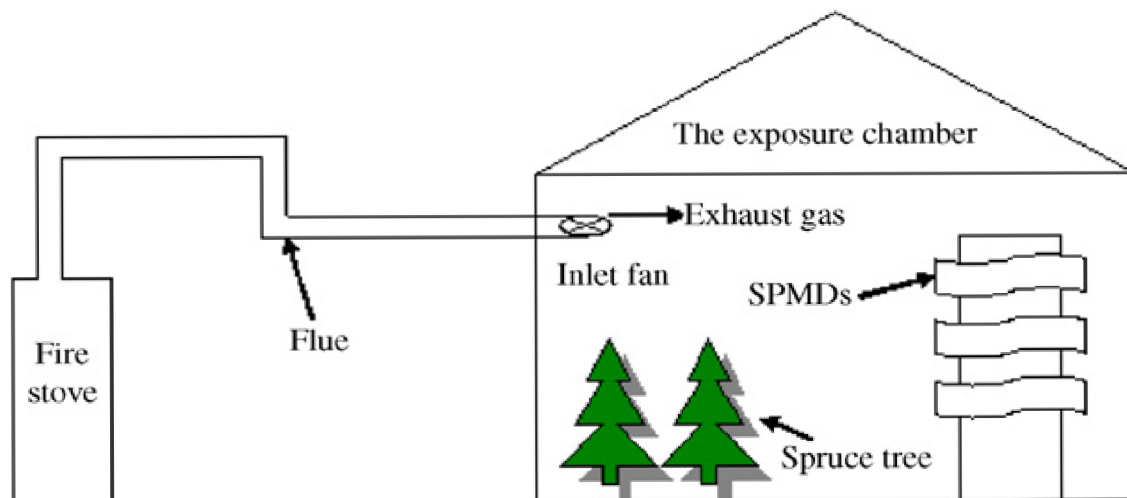


Příloha č. 5: Borovice lesní (*Pinus Silvestris*)





Příloha č. 7: System to produce and deposit PCDD/Fs and PCBs [Zhu 2007]



Příloha č. 8: Rozemleté jehličí



Příloha č. 9: Vysušení pomocí Na_2SO_4



Příloha č. 10: Vzorek převedený do baňky



Příloha č. 11: Ultrazvuková lázeň



Příloha č. 12: Filtrace přes Na_2SO_4



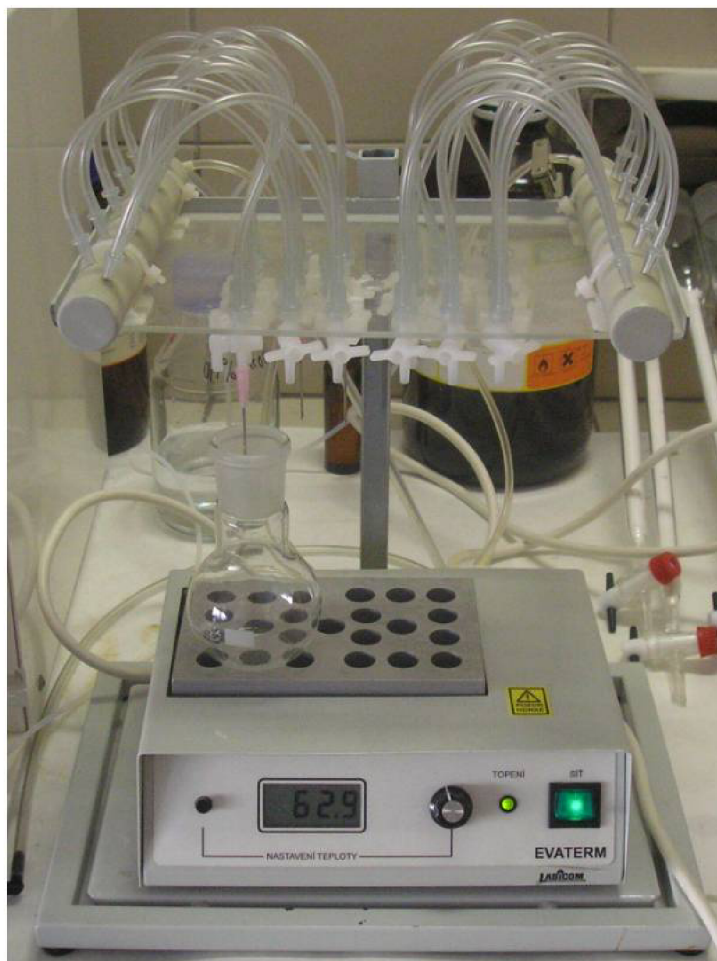
Příloha č. 13: Vakuová odparka



Příloha č. 14: Směšná kolona



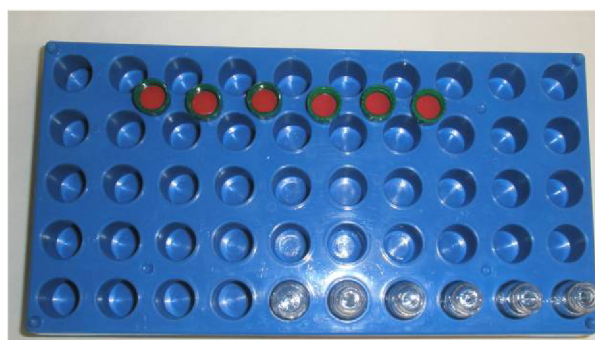
Příloha č. 15: *Přístroj pro zahušťování pod N₂*



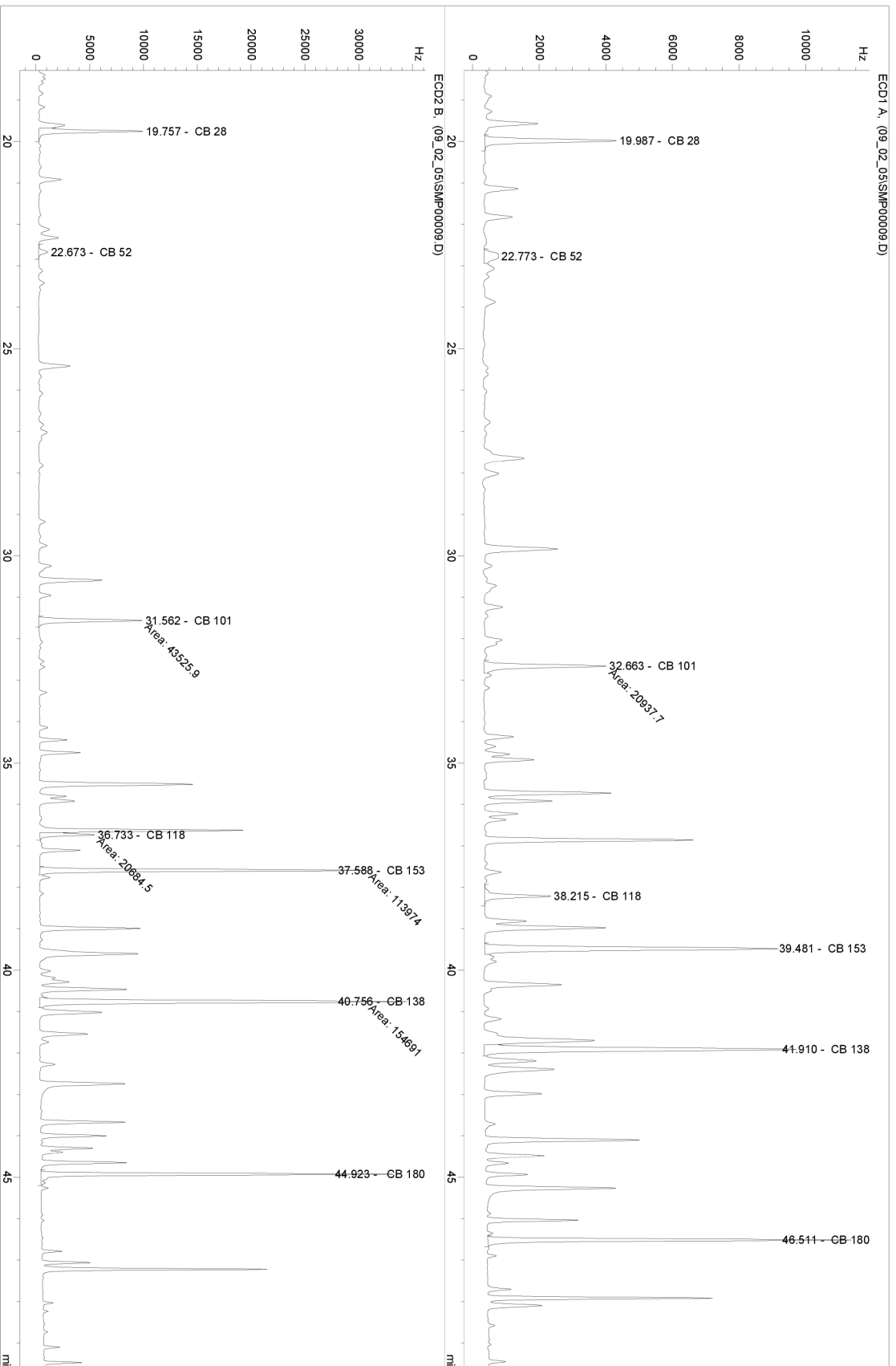
Příloha č. 16: *Filtrace přes stříkačky*



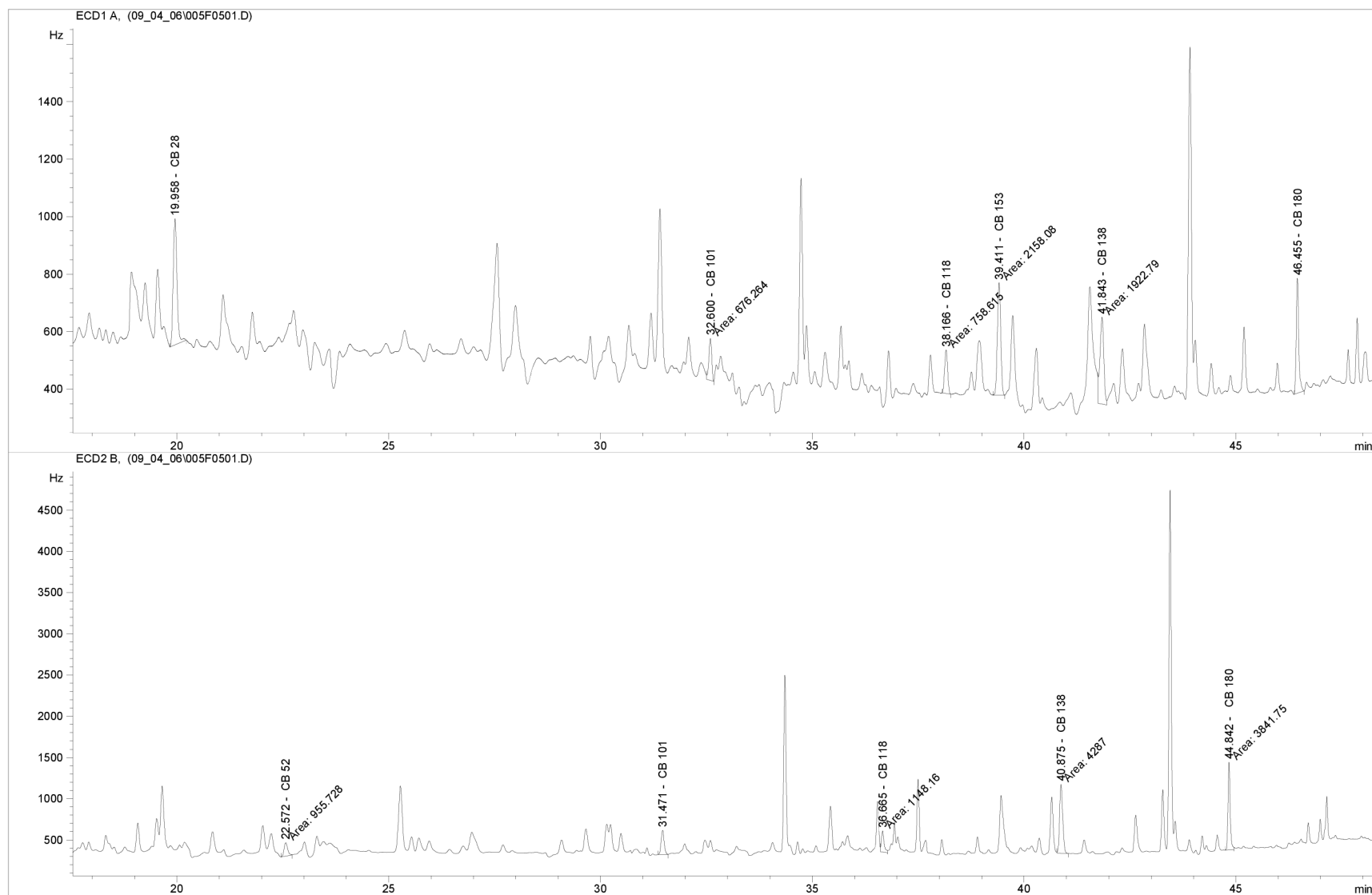
Příloha č. 17: *Převedení vzorků do vialek*



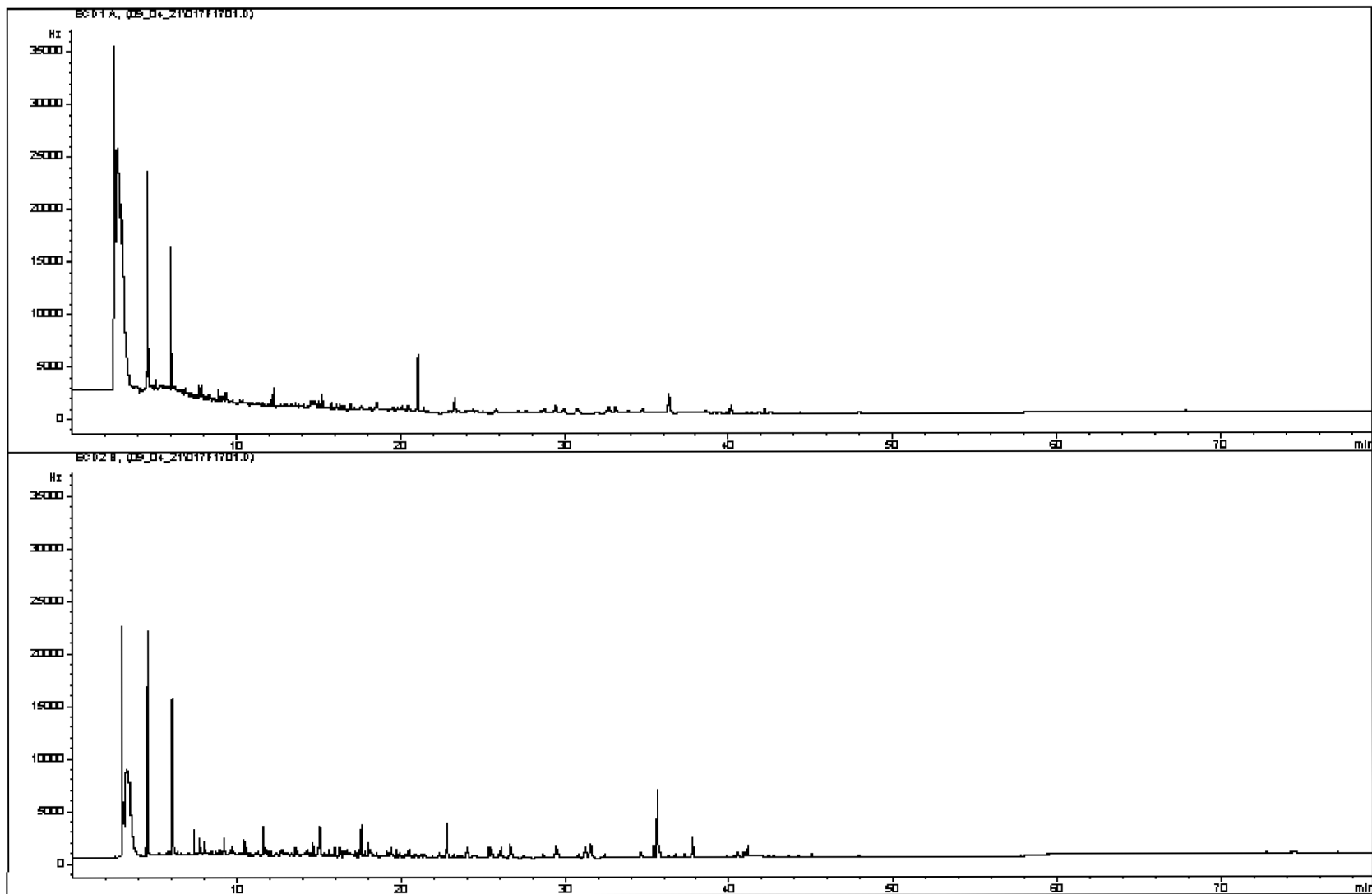
Příloha č. 18: Vyhodnocení chromatogram pro smrk ztepilý z obce Horní Bludovice (PCB)



Příloha č. 19: Vyhodnocený chromatogram pro ploník ztenčený z obce Šternberk (PCB)



Příloha č. 20: *Vyhodnocený chromatogram pro ploník ztenčený z obce Šternberk (PBDE)*



Příloha č. 21: Vyhodnocený chromatogram pro smrk ztepilý z obce Horní Bludovice (PBDE)

