

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



**Obsah vybraných organických polutantů v půdě na
vybraných místech v Hradci Králové**

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Barbora Bartošová

Vedoucí práce: Prof. Ing. Jiřina Száková, CSc.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Obsah vybraných organických polutantů v půdě na vybraných místech v Hradci Králové vypracovala samostatně a použila jen pramenů, které cituji a uvádím v příložené bibliografii.

V Praze dne 06.04.2016.

Poděkování

Mé poděkování patří prof. Ing. Jiřině Szákové, CSc. za odborné vedení, pomoc a cenné rady při zpracování diplomové práce. Také děkuji Ing. Janě Najmanové za odbornou pomoc při práci v laboratoři, Ing. Zdeňku Košnářovi za stanovení organických polutantů v půdě a houbách.

Souhrn

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) jsou všudypřítomné kontaminanty, které se do životního prostředí dostávají jak z přírodních, tak z antropogenních zdrojů. Hlavními antropogenními zdroji jsou procesy výroby elektrické a tepelné energie, spalování odpadů, provoz silničních a motorových vozidel, letadel, motorových člunů, parních a diesel-elektrických lokomotiv a některé průmyslové technologie.

Vedle těchto hlavních zdrojů existuje ještě řada dalších, méně významných – např. pracoviště s horkým dehtem, opotřebená asfaltových vozovek a pneumatik při provozu vozidel, koksárny, závody na zpracování ropy a některé metalurgické závody. Nezanedbatelným zdrojem ve městech jsou domácí topeniště na tuhá paliva.

Přestože Hradec Králové nepatří mezi města s extrémním výskytem kontaminujících látek v ovzduší, podle údajů ČHMÚ zde došlo v roce 2013 k překročení maximální přípustné koncentrace benzo(a)pyrenu v případě celoročního průměru koncentrací tohoto polutantu. Zatímco stav ovzduší je monitorován pravidelně, u půd a vegetace tomu tak není. V našem jednoduchém jednorázovém experimentu jsme se rozhodli zhodnotit úroveň kontaminace půdy PAU v katastru Hradce Králové. Bylo odebráno 86 vzorků půdy, ve kterých byly stanoveny obsahy 16 PAU. Dále byly analyzovány vzorky plodnic hub, které byly v daných místech nalezeny.

Výsledky ukázaly velkou variabilitu obsahů PAU na území města, ale neprokázaly významnou hladinu kontaminace. Suma všech stanovovaných PAU nepřekročila maximální přípustné hodnoty obsahů těchto prvků v půdách. Nicméně v několika případech došlo k překročení maximálních přípustných obsahů v půdách u jednotlivých PAU, zejména fluorantenu, antracenu a chrysenu. Lineární korelační analýza ukázala, že obsahy všech sledovaných PAU spolu velmi těsně korelují, což naznačuje, že celé spektrum PAU v tomto případě pochází vždy ze stejného zdroje. Obsahy PAU v houbách byly ve většině případů pod mezí detekce stanovení, nebo v ojedinělých případech (čirůvka májovka, žampion ovčí) velmi nízké. Můžeme spekulovat o omezené schopnosti hub akumulovat PAU nebo o jejich schopnosti tyto látky degradovat.

Klíčová slova

Polyaromatické uhlovodíky, městská aglomerace, půda, benzo(a)pyren

Summary

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous contaminants entering the environment from both natural and anthropogenic sources. The main anthropogenic sources are processes for the production of electricity and thermal energy, waste incineration, road traffic and motor vehicles, aircraft, boats, steam and diesel-electric locomotives and some industrial technologies. Besides these main sources there are still a number of others, less important – e.g. working with hot tar, asphalt pavement wear and tire during vehicle operation, coking plants, plants for processing of oil and some metals plants. An indispensable source in the cities as domestic solid fuel burning furnaces.

Although Hradec Králové do not belong to the cities with extreme levels of contaminants in the air, according to the Czech Hydrometeorological Institute, the levels of benzo(a)pyrene in the case of annual average concentrations exceeding the maximum allowable concentrations occurred here in 2013. While air quality is monitored regularly, the PAHs contents in soils and vegetation are not so. In our simple single experiment, we decided to assess the level of contamination of soil PAHs in the land of Hradec Kralove. It was collected 86 soil samples, in which were determined contents of 16 PAHs. Further, mushroom fruit samples that were found in the individual sampling points were analyzed.

The results showed large variability of PAHs content in the city, but did not indicate significant levels of contamination. The sum of all the determined PAU does not exceed the permissible value of the contents of these elements in soils. However, in several cases exceeding the maximum allowable content in soils with different PAHs, especially fluoranthene, anthracene and chrysene. Linear correlation analysis showed that the levels of all monitored PAHs are close correlations, which indicates that the entire spectre of PAHs in this case always originates from the same source. The PAH contents in mushrooms were in most cases below the detection limit of the determination, only rarely the detectable contents of individual PAHs were found (*Cylocybe gambosa*, *Agaricus arvensis*). We can speculate about the limited ability of fungi to accumulate PAHs or their ability to degrade these substances.

Key words:

polyaromatic hydrocarbons, urban area, soil, benzo(a)pyrene

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Vědecká hypotéza a cíle	2
3. Literární přehled	3
3.1. Hradec Králové	3
3.1.2 Geomorfologie	3
3.1.3 Geologie	4
3.1.4 Pedologické poměry.....	5
3.1.5 Infrastruktura	6
3.1.6 Klima.....	7
3.2. Perzistentní organické polutanty (POPs).....	8
3.2.1 Polychlorované bifenyly (PCB)	8
3.2.2 Polychlorované dibenzo dioxiny a dibenzofurany (PCDD/F).....	9
3.2.3 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)	10
3.2.3.1 Naftalen.....	11
3.2.3.2. Acenaftalen	12
3.2.3.3 Fluoren	12
3.2.3.4 Fenanthren.....	13
3.2.3.5 Acenaften	14
3.2.3.6. Antracen.....	14
3.2.3.7 Pyren	15
3.2.3.8 Benz(a)antracen	16
3.2.3.9 Chrysen.....	16
3.2.3.10 Benzo(a)pyren	17
3.2.3.11 Benzofluoranten	18
3.2.2.12 Fluoranten.....	18
3.3 Degradovatelnost a mobilita polyaromatických uhlovodíků v půdě.....	19
3.3.1 Biodostupnost PAU	19
3.3.2 Vliv půdních vlastností	20
3.3.3 Sorpce.....	20
4. Materiál a Metody	22
4.1. Odběr vzorků.....	22
4.2 Seznam analyzovaných hub	22
4.3 Příprava extraktů a stanovení PAU v půdách a biomase hub	22
5. Výsledky.....	24
6. Diskuze.....	34
7. Závěr	37
8. Seznam literatury.....	38

1. Úvod

Ve východočeském krajském městě Hradci Králové se nachází několik činitelů, u nichž lze předpokládat negativní vliv na životní prostředí. Jedná se zejména o frekventovanou automobilovou dopravu, která vede centrem města. Látky, které produkují výfuky z automobilů by mohly negativně působit na zdejší vegetaci a je zde i riziko akumulace těchto látek v půdě. V Hradci Králové je dobře rozvinut průmysl, jehož činností vznikají polyaromatické uhlovodíky (PAU), které mohou následně kontaminovat různé složky životního prostředí. V roce 2013 byla v tomto městě naměřena hladina benzo(a)pyrenu v ovzduší nad limitem, což naznačuje, že je vhodné věnovat pozornost i případné kontaminaci dalších složek životního prostředí těmito kontaminanty.

Půda je základním substrátem pro růst rostlin a zvýšené obsahy kontaminantů mohou významným způsobem narušit zejména biologickou složku půdy, která je z hlediska zachování základní funkce půdy nejdůležitější. PAU v půdě mohou být sorbovány na jednotlivé složky půdy, mohou být transformovány či degradovány komunitou půdních mikroorganismů, ale mohou být také zdrojem kontaminace dalších složek životního prostředí. V jednoduchém experimentu byly odebrány na vybraných místech katastru města Hradec Králové reprezentativní vzorky půdy.

Pro odběr byla zvolena jak exponovaná místa, např. v blízkosti frekventovaných komunikací nebo poblíž obchodních středisek, tak i relativně nezatížená místa v městských parcích, v areálu nemocnice apod. Ve vzorcích byly stanoveny obsahy jednotlivých PAU a výsledky byly vztaženy jak k maximálním přípustným obsahům těchto látek v půdě, tak i k míře zatížení konkrétního místa lidskou činností, tedy průmyslovou aktivitou, dopravou apod. Pro hodnocení případného přechodu organických kontaminantů do potravních řetězců byly stanoveny obsahy PAU ve vybraných druzích hub, které se v dané lokalitě nacházely.

2. Vědecká hypotéza a cíle

Přestože Hradec Králové nepatří mezi města s extrémním výskytem kontaminujících látek v ovzduší, podle údajů ČHMÚ zde došlo v roce 2013 k překročení maximální přípustné koncentrace benzo(a)pyrenu v případě celoročního průměru koncentrací tohoto polutantu. Zatímco stav ovzduší je monitorován pravidelně, u půd a vegetace tomu tak není. V našem jednoduchém jednorázovém experimentu jsme se rozhodli zhodnotit úroveň kontaminace půdy PAU v katastru Hradce Králové.

Cílem práce je zmapovat úroveň kontaminace půdy a hub vybranými organickými polutanty na několika námi předem stanovených místech, umístěných převážně v centru města Hradec Králové. Výsledky budou hodnoceny v kontextu možného rizika vstupu toxických látek do potravního řetězce a eventuálního ohrožení obyvatel sledované oblasti.

Hypotéza: obsah PAU v půdě v městské aglomeraci odpovídá míře expozice dané lokality antropogenní činnosti.

3. Literární přehled

3.1. Hradec Králové

Hradec Králové je kulturním a průmyslovým centrem královéhradeckého kraje a spadá do hradecko-pardubické aglomerace.

Území Hradce Králové bylo osídleno již v prehistorických dobách. Ve středověku šlo o věnné město českých královen. V letech 1766 až 1857 sloužilo jako vojenská pevnost. Na počátku 20. století se o architektonický rozmach města zasadili architekti Kotěra a Gočár - město dostalo označení *Salon republiky* (Komise místní samosprávy, 2015).

3.1.1 Geografie

Hradec Králové se rozkládá na soutoku řek Labe a Orlice v jihozápadní části Východních Čech, přibližně mezi 15° východní zeměpisné délky a 50° severní šířky. Patří do teplé klimatické oblasti, díky umístění v Polabské nížině. Nadmořská výška do 240 m.n.m. Díky kvalitní půdě je okolí města zemědělsky hojně využíváno. Reliéf je rovinatý, není zde žádný výrazný kopec. V katastru města se nacházejí Hradecké lesy, přírodní památka Na Plachtě 1 a Na Plachtě 2, dále několik rybníků a vodních ploch, např. rybníky Biřička, Cikán či Stříbrný rybník. V letním období zde bývá horko a vlhko, zimy jsou mírné a suché. Průměrná roční teplota se pohybuje okolo 10°C s ročním průměrem srážek cca 600 mm (Strategie integrované územní investice Hradecko-pardubické aglomerace, 2015).

3.1.2 Geomorfologie

Geomorfologické zařazení dokumentovaného území podle Ložka et al. (2005):

system: hercynský systém

subsystem: hercynská pohoří

provincie: Česká vysočina

subprovincie: Česká tabule

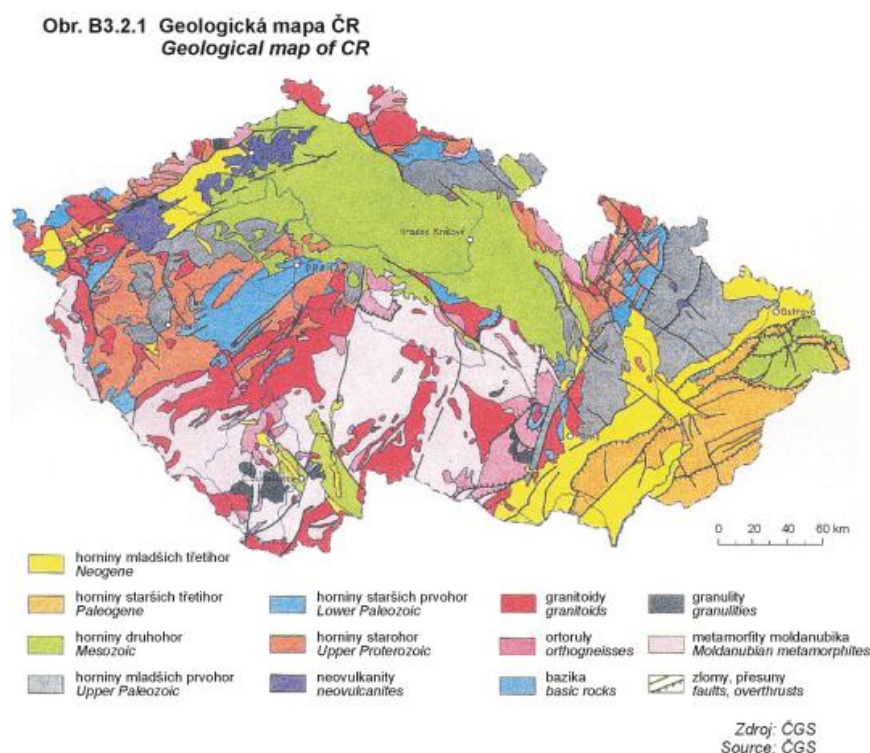
celek: východolabská tabule

podcelek: pardubická kotlina

okrsek: královéhradecká kotlina

Hradec Králové se nachází v subprovincii Česká tabule, formované křídovými horninami a kvádrovými pískovci. Jedná se o celek východolabské tabule, který je součástí severozápadní části České tabule. Plochu tvoří pahorkatina v povodí Labe, ležící na slínovcích, jílovcích a pískovcích svrchní křídý (Demek, 2006). Geomorfologický podcelek pardubická kotlina je v severní části tvořen královéhradeckou kotlinou, na jihu kunětickou kotlinou (Smolová, 2010). Královéhradecká kotlina je erozní kotlina v povodí Labe a dalších významných toků (Orlice, Úpa a Metuje). Reliéf je tvořen středpleistocenními a mladopleistocenními říčními terasami a údolní nivou Labe a jeho přítoků. Místy se vyskytují sprašové pokryvy a závěje a přesypy vátých písků.

3.1.3 Geologie



Obrázek 1. Geologická mapa ČR (dle ČGS¹)

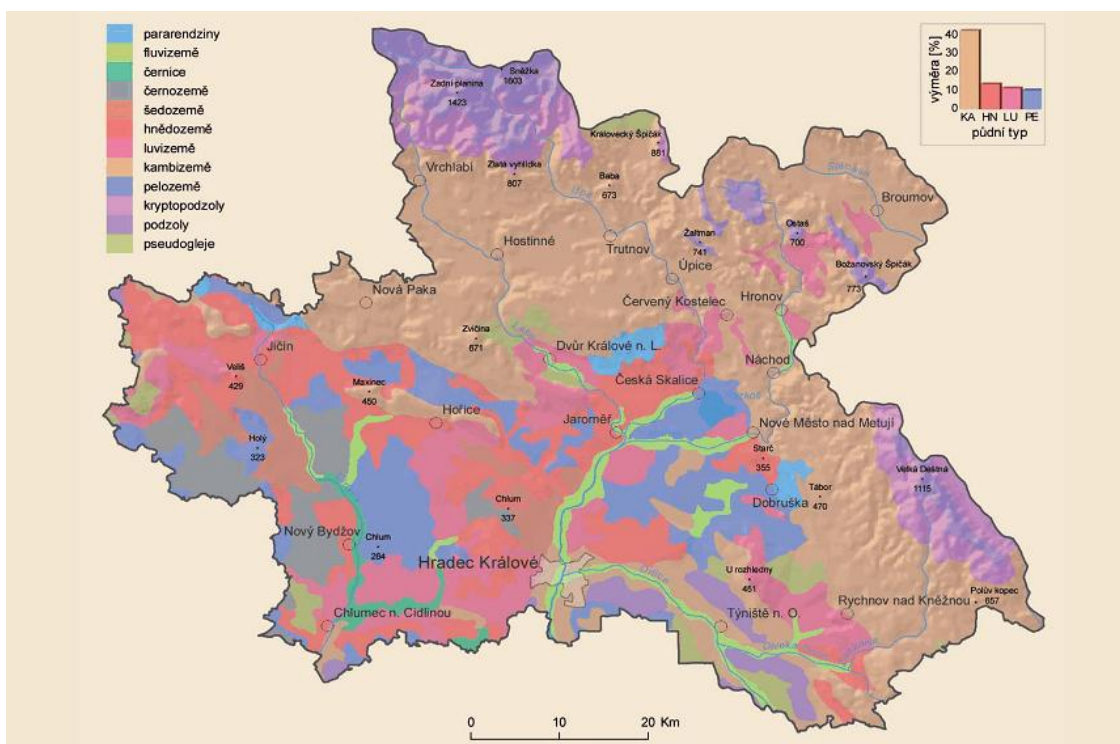
Královehradecký region je představován útvarem křídové pánve (labskou a čáslavskou křídou), konkrétně se jedná se oddělení svrchní křídý. Celé území je tvořeno horninami mezozoika (druhohor) – jílovcí, slínovci a prachovci (Obrázek 1). Horniny v okolí Hradce Králové pochází z časové epochy coniak a santonu. Nachází se zde křídové

¹ ČGS – Česká geologická služba

sedimenty podkrkonšské a vnitrosudetské pánve. Jádru krkonošsko – jizerského krystalinika tvoří sled svorů, amfibolitů, krystalických vápenců a grafitických břidlic. Nachází se zde i fylity s metavulkanity (ČGS).

3.1.4 Pedologické poměry

Dle pedologické mapy (obrázek 2) se zde nachází regozem arenická (Němeček, 2001). Profil pro arenickou regozem je O - Ah - C². Půda v Hradci Králové je tvořena sypkými sedimenty, zejména křemennými písky. Půdní horizont (O - Ah - C) je definován jako vrstva půdy tvořená subtrátem během procesu, zvaným pedogeneze. Území Hradce Králové je rovinaté, v nižších až středních polohách se vyskytují nezpevněné substráty – písky odpovídají zrnitostní třídě (Němeček 2001). Podloží Černilovské tabule i Královéhradecké kotliny je tvořeno slínovci, jílovci a spongility spodního a středního turonu a svrchního turonu.

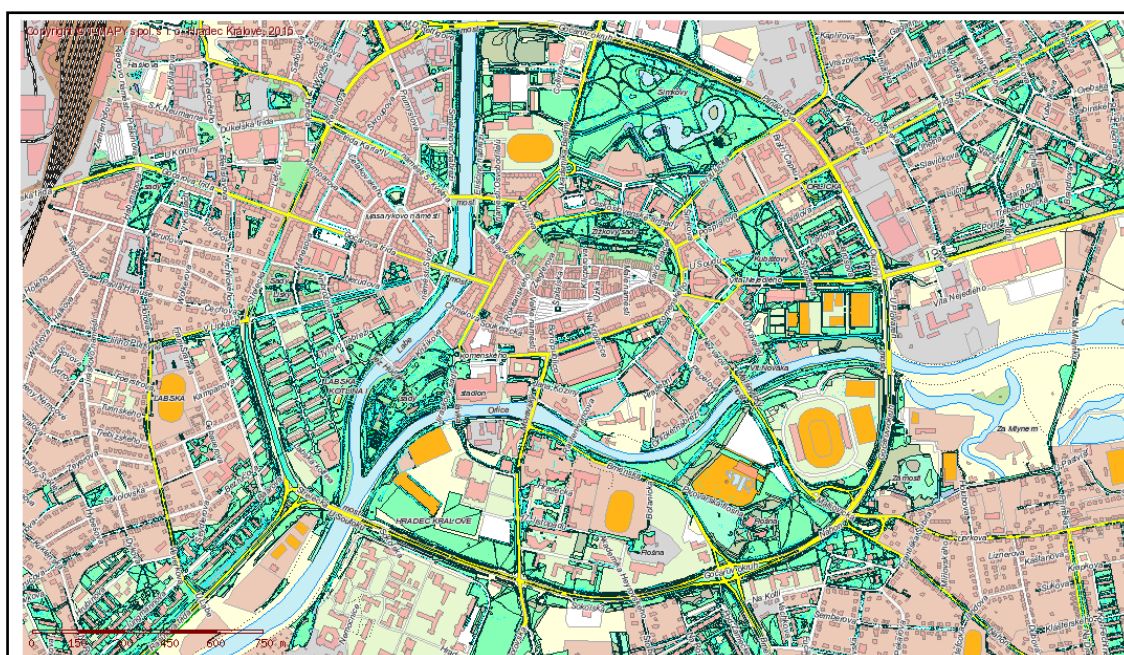


Obrázek 2. pedologická mapa okolí Hradce Králové (Němeček 2001)

O-Ah-C - O : O - nadložní organický horizont, Ah – humusový horizont, C – půdotvorný substrát

3.1.5 Infrastruktura

Hradec Králové již několik staletí funguje jako významná obchodní křižovatka mezi Prahou a Krakovem. Do Hradce Králové vstupují všechny typy silnic 1. Třídy (Obrázek 4). U hranic města končí dálnice D11, která pokračuje směrem na Prahu. Na jih od Hradce Králové je vybudována rychlostní silnice 1. třídy č. 35, která spojuje Hradec Králové s Olomoucí. Východní silnicí první třídy je silnice č. 11, která vede na Polsko. Spojení s nejbližším krajským městem Pardubice zajišťuje silnice I/37. Specifickou silnicí je I/35, tzv. Gočárův okruh, což je plnohodnotný městský okruh, ze kterého vychází jednotlivé komunikace (Kolašín, 2014).



Obrázek 3. Zelené plochy v Hradci Králové³

V centru města se nachází dostatek zelených ploch (Obrázek 3), např. Šimkovy sady, Jiráskovy sady, Žižkovy sady. Ve městě se nenachází žádné těžké průmysly, pouze menší podniky. Největšími podniky města jsou výrobní podnik Petřof, dále firma Glatt Pharma (výroba oceli). Průmyslová zóna města leží v městské části Kukleny, kde se nachází strojírna ZVU, která má zaměřenou výrobu na chemický, potravinářský, a energetický průmysl.

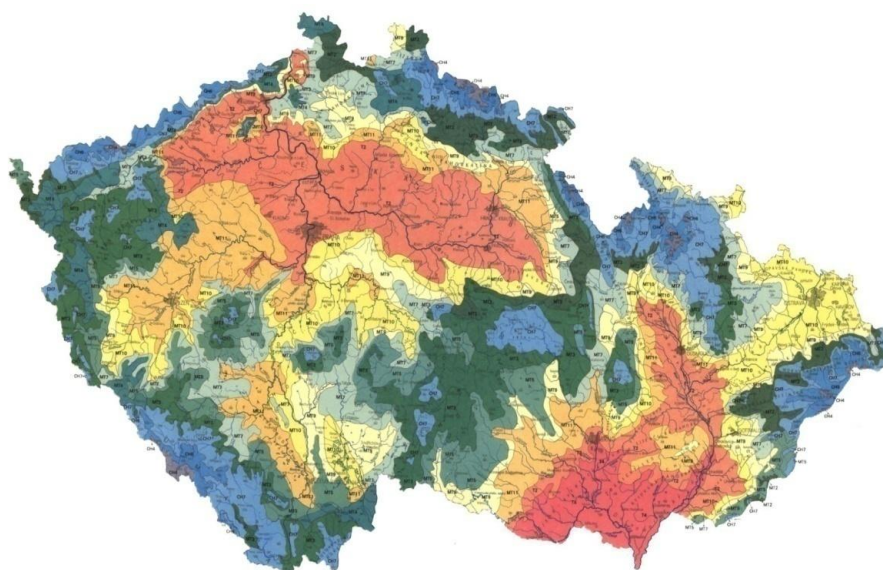
³ Zelené plochy v Hradci Králové -

http://mapserver.mmhk.cz/tms/hkpz/index.php?client_type=map_resize&strange_opener=1&Project=TMS_HKPZ&client_lang=cz_win



Obrázek 4. mapa hlavních komunikací procházejících Hradcem Králové⁴

3.1.6 Klima



Obrázek 5. Klimatická mapa ČR (Quitt, 1971)

⁴ Mapa hlavních silničních tahů v Hradci Králové; zdroj: <https://www.google.com/maps/place/Hradec+Kra%C3%A1lov%C3%A9,+%C4%8Cesk%C3%A1+republika/@50.2140083,15.7711027,12z/data=!3m1!4b1!4m2!3m1!1s0x470c2b3eab397049:0x3665cf363be33a52>

Dle klimatické mapy leží Hradec Králové v regionu T2 (Obrázek 5). Jedná se o teplou, mírně vlhkou oblast charakterizovanou jako oblast s průměrnou roční teplotou 8-9°C. Úhrn ročních srážek se pohybuje mezi 500- 600 mm. Tato klimatická oblast se vyznačuje dlouhým teplým a suchým létem, krátkým teplým jarem i podzimem. Zimy bývají krátké, mírně teplé, suché s krátkými intervaly sněhové pokrývky. Počet letních dní se v oblasti T2 pohybuje mezi 50 – 60, počet mrazových dní dosahuje až k číslu 110. Průměrný počet srážkových dní je 90 – 100 (Quitt, 1971).

3.2. Perzistentní organické polutanty (POPs)

Do této skupiny kontaminantů jsou zahrnovány polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), polychlorované bifenyly (PCB), organické pesticidy (OCP), polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polydichlorodibenzofurany (PCDF) (Mikeš, 2006).

Tyto sloučeniny jsou vysoce lipofilní s tendencí dlouhodobě setrvávat v životním prostředí. Byla prokázána i jejich toxicita pro člověka a též zvířata (Holoubek et al. 2007). Mohou iniciovat nádorová onemocnění, vrozené vývojové vady, narušovat reprodukční cyklus a poškozovat imunitní systém (Anděl, 2011). Jejich nebezpečnost spočívá také v odolnosti vůči chemickým a biologickým degradacím (Cajthaml et al., 2001). Následující text prezentuje jejich stručnou chemickou a toxikologickou charakteristiku, přičemž největší pozornost je věnována polycyklickým aromatickým uhlovodíkům, na které je zaměřena praktická část práce.

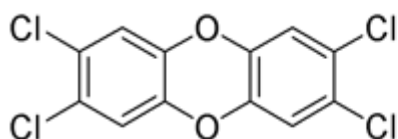
3.2.1 Polychlorované bifenyly (PCB)

PCB jsou látky chemicky stálé, tepelně odolné, přilnavé a nehořlavé. Zahrnují 209 kongenerů, z nichž každý obsahuje alespoň čtyři navázané atomy chloru. Obecný vzorec PCB je tedy $C_{12}H_{10-x}Cl_x$, kde $x \geq 4$. Atomy vodíku jsou substituovány chlorem. (Kromka, Bedrna, 2002). Jedná se o synteticky vyráběné nehořlavé olejovité kapaliny s vynikajícími technickými vlastnosti (chemická a fyzikální stabilita, nemísitelnost s vodou, vysoký elektrický odpor). Díky těmto vlastnostem PCB nacházely po dlouhou dobu uplatnění v různých technických oborech (Holoubek et al., 2003). V elektrotechnickém průmyslu se využívaly jako chladicí medium do kondenzátorů a transformátorů, či jako plastifikátory kaučuku a pryže. Dále v teplotně odolných mediích, adhezivech, mazivech, změkčovadlech vosků, barvách, propisovacích papírech a inkoustu (Komínková, 2011).

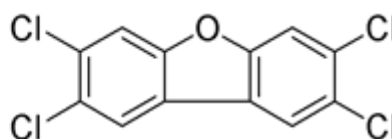
Do složek životního prostředí se PCB dříve uvolňovaly prostřednictvím emisí z jejich výroby nebo při haváriích zařízení, ve kterých byly tyto látky využívány (Macek et al., 2002). PCB se v přírodě nerozkládají, koncentrují se v tělech živočichů, šíří se potravním řetězcem a mají (i ve stopových množstvích) nepříznivé účinky na živé organismy. V průběhu 80. let byla jejich výroba zastavena, došlo rovněž k zakázání jejich užívání (Holoubek et al., 2003). V České republice je pro zemědělský půdní fond stanovena vyhláškou MŽP č.13/1994 Sb. limitní hodnota obsahu PCB 0,01 mg/kg. Tato vyhláška však nestanovila limity pro jednotlivé kongenery (7 kongenerů – 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180), ale hovoří pouze o jejich sumě (Holoubek, 2007).

Kongenery PCB mají rozdílnou toxicitu. O míře toxicity rozhoduje počet chlorů ve sloučenině. Akutní toxicita je poměrně nízká, avšak díky schopnosti tvorby nepolárních vazeb se PCB kumulují v tucích, ze kterých se velice pomalu uvolňují a které se tak mohou stát zdrojem otravy. Při chronickém působení způsobují ekzém a dermatitidy. PCB se řadí mezi neurotoxiny, podezřelé z karcinogenity a teratogenity. Rovněž jsou vysoce toxické pro vodní ekosystémy. Ve vodním prostředí jsou hlavním zdrojem PCB kontaminované sedimenty (Smejkal, 2013).

3.2.2 Polychlorované dibenzo dioxiny a dibenzofurany (PCDD/F)



2,3,7,8-dibenzo-*p*-dioxin



2,3,7,8-dibenzofuran

Jedná se o sloučeniny odvozené od dibenzo-*p*-dioxinu, a do životního prostředí se dostávají pouze jako součást průmyslově vyrobených látek (Komínková, 2011). Dioxiny mohou vznikat při hoření vegetace, která byla ošetřena herbicidy s obsahem chloru. Dále se mohou nacházet v odpadech z chemických závodů (Komínková, 2011). Lze říci, že mohou vznikat při spalování jakéhokoli organického materiálu s obsahem chloru. Vznikají například také při spalování PCB. Dioxiny jsou ovšem 500x toxičtější než PCBs. PCDD se nacházejí v 75 isomerech, PCDF ve 135, z toho 17 z nich je toxikologicky významných. Isomery, které mají chlorem substituované polohy 2,3,7,8 jsou vysoce toxické. Nejtoxičtější je 2,3,7,8-

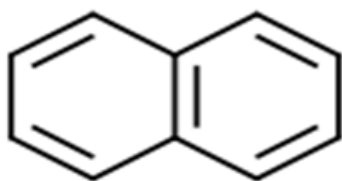
tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) (Umlauf et al., 2005).

3.2.3 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

Polycyklické aromatické uhlovodíky mají ve svém vzorci dvě a více kondenzovaných benzenových jader bez heterogenních atomů nebo substituentů. Mezi zástupce se řadí např. naftalen (C₁₀H₈), antracén (C₁₄H₁₀), fenantrén (C₁₄H₁₀). PAU představují skupinu perzistentních organických látek přítomných ve všech složkách a oblastech životního prostředí. Tyto látky běžně vznikají při vulkanické činnosti, mikrobiální syntézou. Nacházejí se v uhlí, sedimentárních horninách a v minerálech (Vo-Dinh 1998, Tomaniová et al. 1997). Antropogenní činností vznikají při výrobě tepla, spalováním nafty v diesellových motorech apod. Do životního prostředí se dostávají převážně antropogenní činností – při výrobě, dopravě, transportu, chemických haváriích apod. Z průmyslové výroby se do prostředí dostávají zejména při výrobě energie, spalování odpadů, ze silniční dopravy, při krakování ropy, při výrobě hliníku, z metalurgických procesů, při výrobě koksu, asfaltu, cementu, z rafinerií, krematorií, z požárů a v neposlední řadě při kouření (Havel, 2005). Emise těchto látek, vzniklé při spalovacích procesech mohou být transportovány atmosférou na velké vzdálenosti (ve formě naadsorbované na zrna sazí a prachových částic). PAU emitované do atmosféry se deponují na rostliny a půdu a postupně přecházejí i do vodních ekosystémů. K závažné kontaminaci půdy a vody dochází také prostřednictvím odpadů. Orientační limity pro obsah sumy všech PAU pro zeminu stanovuje věstník MŽP 3/1996, limitní hodnota činí 1,0 mg/kg sušiny. Limit pro PAU platí pro sumu fenantrenu, fluorantenu, pyrenu, benz(a)antracenu, chrysenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pyrenu, indeno(123cd)pyrenu a benzo(ghi)perylenu (Anonymus 1996). Koncentrace PAU naměřená v půdě kolem městských a průmyslových oblastí jsou někdy až o dva řády vyšší než v méně rozvinutých oblastech (Majerová, 2012). Chemické a fyzikální vlastnosti těchto látek závisí na počtu aromatických jader – s rostoucí molekulovou hmotností klesá jejich rozpustnost ve vodě i chemická reaktivita. Vysoká stabilita molekul s několika aromatickými jádry je příčinou obtížné biodegradovatelnosti, a tedy dlouhodobého setrvávání v prostředí (Seo et al. 2009). S rostoucím počtem benzenových jader (popř. s rostoucí molární hmotností) jejich biodegradovatelnost klesá (Bossert a Bartha 1986). Běžně se vyskytující koncentrace PAU v životním prostředí jsou ve velice nízkých hodnotách - nehrozí bezprostřední akutní ohrožení lidského zdraví. Přesto se tyto látky řadí mezi obecně nebezpečné pro životní prostředí i pro

zdraví člověka. PAU mají tendenci silně se adsorbovat na sedimenty ve vodách, které proto působí jako rezervoáry. Z půdního prostředí se odbourávají biodegradací a v menší míře se také uplatňuje vymývání do podzemních vod nebo odpar z půdního vzduchu (Holoubek et al., 2009). Díky vysoké lipofilitě se v půdě váží na organickou hmotu. Snadno pronikají do potravních řetězců a kumulují se v tukových tkáních (Holoubek et al., 2009). Koncentrace vyšší než jeden nanogram benzo(a)pyrenu v metru krychlovém ovzduší poškozuje genetický materiál – DNA. Zvýšené obsahy PAU v půdách nevedou k akutní otravě lidského organismu, ovšem dlouhodobá expozice může mít chronické následky. Mezi nepříznivé zdravotní efekty patří zvýšená karcinogenita, teratogenita, mutagenita, genotoxicita, poruchy krvetvorby, zvýšení hladiny cholesterolu v krvi, poruchy reprodukce a další (Holoubek, 1996, WHO, 1998).

3.2.3.1 Naftalen



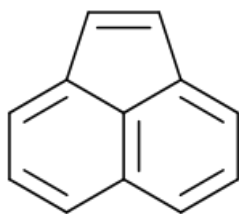
naftalen

Charakteristicky zapáchající bílá, krystalická látka. Hořlavý, málo rozpustný ve vodě, rozpustný v organických rozpouštědlech. Je součástí výroby polyvinylchloridových plastů (PVC), barviv (indigo), léčiv, pryskyřice a rozpouštědel. Slouží k výrobě desinfekčních činidel, prostředků na ochranu dřeva, fungicidů nebo insekticidů. Přirozeně se vyskytuje ve fosilních palivech (Naphthalene; Pubchem: open chemistry database, 2016).

V půdě a v sedimentech se příliš nekumuluje. Většina látky odtéká nebo se vymyje do podzemních vod. Na jeho odbourávání mají vliv i půdní mikroorganismy. Ve vzduchu se naftalen rychle rozkládá, působením vlhkosti a slunečního světla trvá degradace jeden den.

K akumulaci naftalenu v potravních řetězcích nedochází. Je však silně toxický pro vodní organismy. Při vyšších dávkách může způsobovat hemolýzu (rozklad červených krvinek) a nekrózu jater. Největší nebezpečí hrozí u těhotných žen a kojenců. Jeho výskyt v životním prostředí je však obvykle nízký a navíc je přirozenými pochody degradován, proto většinou nezpůsobuje vážné ohrožení (Linstrom a Mallard, 2014a).

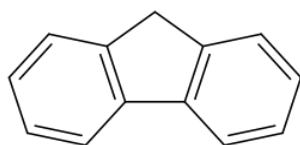
3.2.3.2. Acenaftalen



acenaftalen

Acenaftalen je žlutá pevná, nefluorescenční látka. Tvoří asi 2 % uhlénoho dehtu. Průmyslově se vyrábí dehydrogenací acenaftenu. V přírodě vzniká při spalování vláken. Používá se při výrobě materiálů jako jsou barviva, pigmenty, mýdla nebo při výrobě plastů. K člověku se dostává inhalací nebo kontaktem s kůží (Cofield et al., 2007). V ovzduší se vyskytuje ve formě par. Při kontaktu s kontaminovanou vodou – například plaváním či koupelí, hrozí člověku rakovina kůže. Expozice očí nebo dýchacích orgánů může způsobit následné podráždění a poškození. Pokud se acenaftalen k člověku dostane inhalací hrozí riziko rakoviny plic (Grisbaum et al., 2008).

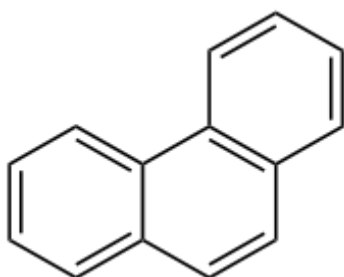
3.2.3.3 Fluoren



fluoren

Fluoren tvoří bílé krystaly s charakteristickou aromatickou vůní (podobná naftalenu). Je hořlavý. Fluoren způsobuje fialové světélkování – fluorescenci. Získává se z uhlénoho dehtu. Je nerozpustný ve vodě a ve většině organických rozpouštědlech. Synteticky se vyrábí dehydrogenací difenylmethanu (Eom et al., 2007). Fluoren má mnohá využití, např. z fluoren-9-karboxylové kyseliny se vyrábí léčiva, z 2-Aminofluorenu a 3,6-bis(dimethylamino) fluorenu a 2,7-diiodofluorenu se vyrábí barviva. Oxidací fluorenu vzniká fluorenon, který se nitruje za vzniku komerčně používaných derivátů. Polyfluorenové polymery jsou elektricky vodivé a elektroluminiscenční (National Center for Biotechnology Information, 2016).

3.2.3.4 Fenanthren



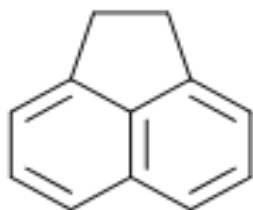
Fenanthren

Organická sloučenina izomerní s anthracenem. Molekulu tvoří tři na sebe vázaná benzenová jádra, patří tedy mezi polyaromatické uhlovodíky (areny). Využívá se v mnoha odvětvích jako je výroba barviv, výbušnin, syntéza léčiv nebo biochemie. Nachází se jako složka černouhelného dehtu. Během destilace dehtu se získává ve formě oleje. Poté, co olejovitá složka vykrytalizuje, se z ní fenanthren dostává jako jedna z frakcí její filtrace. Technicky čistý fenanthren se dá získat rafinací a rekrystalizací methanolu za pomoci kyseliny sírové (později se odstraňuje například sulfonací nebo částečnou kondenzací s formaldehydem a chlorovodíkem) (Holoubek, 1996).

Jde o látku vysoce toxickou pro životní prostředí, hlavně pro vody, neboť se akumuluje ve vodních organismech a trvá značný čas, než vyprchá. Do ovzduší se dostává nedokonalým spalováním organických látek prostřednictvím výfukových plynů nebo cigaretového kouře či spalováním dřevěného uhlí (Holoubek, 2007).

Byla prokázána jeho karcinogenita obdobně jako u benzenu v souvislosti s těkavými výpary uhelného dehtu. Je schopný také způsobovat fotosenzitivitu kůže. Při delším vystavení fenathrenu může docházet k hemolýze červených krvinek. (Phenanthrene. PubChem: open chemistry database, 2016).

3.2.3.5 Acenaften

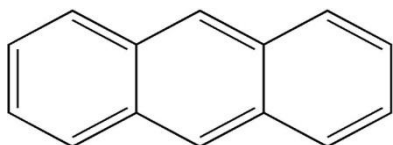


acenaften

Látka, obsahující naftalen s ethylenovým mostem, který spojuje polohy 1 a 8. Je to bezbarvá pevná látka. 0,3% této sloučeniny je obsaženo v černouhelném dehtu. Je vyráběn cyklizací α -ethylnaftalenu. Používá se ve velkém měřítku pro přípravu naftalen dikarboxylové kyseliny, který je prekurzorem barviv a optických zjasňovačů. Acenaften je téměř nerozpustný ve vodě, ale je rozpustný v benzenu, v etheru, v chloroformu a alkoholu. S halogeny reaguje přednostně v poloze 3, 5 a 6 nebo 1.

Acenaften se koncentruje ve frakci dehtu s bodem varu mezi 230 a 290 ° C, až do 25% . Druhá destilace se provádí pro získání koncentrovaného roztoku, který má teplotu varu mezi 270 a 275° C, následovnou krystalizací lze získat technický acenaften (Hunger, 2012).

3.2.3.6. Antracen



antracen

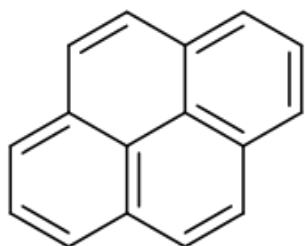
Molekulu antracenu tvoří tři na sebe vázaná benzenová jádra. Tato látka se používá při výrobě červeného organického barviva, tzv. alizarinu, ale také k výrobě syntetických vláken a plastů nebo k tisku na textil. Vyrábí se z něj fenanthren, karbazol či antrachinon. Užívá se jako rozpouštědlo biocidů a součást pesticidů.

Hydroxyderiváty antracenu jsou sloučeniny, které obsahují hydroxylové skupiny (-OH) vázané na molekulu antracenu. Mezi nejznámější patří 1-hydroxyantracen a 2-hydroxyantracen. Jsou podobné fenolu.

Do prostředí se vylučuje např. v odpadních vodách z výroby barviv, jako složka pesticidů, je produktem nedokonalého spalování uhlí a ropy, ale vyskytuje se i v cigaretovém kouři. Je toxický při vdechnutí, polknutí i při kontaktu s kůží. Může vyvolávat

podráždění dýchacích cest, očí a kůže, které se může zhoršit vlivem slunečního světla (fotosenzibilizace). Dlouhodobá expozice může vyvolávat mutace nebo rakovinu (prokázáno zatím u zvířat) (Linstrom a Mallard, 2014b).

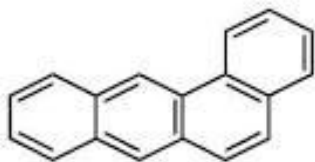
3.2.3.7 Pyren



pyren

Pyren je polycyklický aromatický uhlovodík, jehož molekula se skládá ze čtyř spojených benzenových kruhů v plochém aromatickém systému. Tato bezbarvá pevná látka je nejmenším těsně propojeným polycyklickým aromatickým uhlovodíkem - takovým, kde jsou benzenová jádra spojena více než jednou stranou. Pyren vzniká při nedokonalém spalování organických sloučenin. Využití nachází v biochemickém výzkumu - jeho deriváty se používají jako molekulární sondy ve fluorescenční mikroskopii. Používá se také jako výchozí materiál při výrobě barviv a může sloužit jako donor elektronů čímž zvyšuje tmavost tuhy. Pyren byl poprvé izolován z uhlénoho dehtu, ve kterém tvoří až 2 % (hmotnostní). Jakožto PAU s těsně propojenými benzenovými jádry je pyren mnohem více rezonančně stabilizován než jeho izomer fluoranthen s pětičlenným kruhem. Proto vzniká za širšího rozsahu podmínek spalování. Přestože pyren není tak problematický jako benzo(a)pyren, studie prováděné na zvířatech ukázaly jeho toxicitu pro ledviny a játra. Také dráždí kůži a může způsobovat její chronické odbarvení (Griesbaum, 2008).

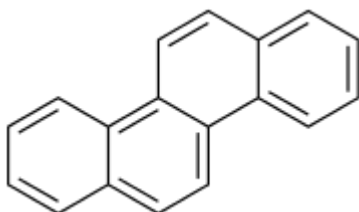
3.2.3.8 Benz(a)antracén



benzantracén

Benz(a)antracén se skládá se ze čtyř kondenzovaných benzenových kruhů, vzniklých nedokonalým spalováním organických látek. Benzo(a) antracén se primárně nachází v benzínu, v plynech z výfuků motorových vozidel, tabáku a cigaretového kouře, v uhelném dehtu, emisích ze spalování uhlí, dřevěném uhlí. Je součástí aminokyselin, mastných kyselin, sacharidů, produktů pyrolýzy dřeva a sazí. Tato látka se používá pouze pro výzkumné účely. Pravděpodobně se jedná o lidský karcinogen (Cameo Chemicals, 2016).

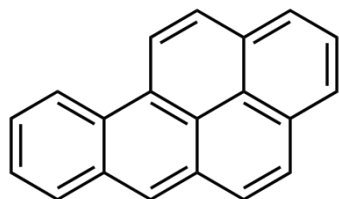
3.2.3.9 Chrysen



chrysen

Chrysen se skládá ze čtyř kondenzovaných benzenových jader. Jedná se o přirozenou složkou uhelného dehtu, z něhož byl poprvé izolován a charakterizován. Je součástí kreosotu, což je chemická látka používaná ke konzervaci dřeva. Název "chrysen" znamená "zlato", dle barvy jeho izomeru tetracenu. Samotný chrysen je bezbarvý. Chrysen vzniká během hoření, destilace uhlí, ropy a rostlinného materiálu (Health Services, 1995).

3.2.3.10 Benzo(a)pyren



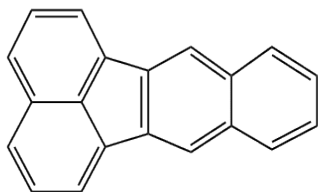
benzo(a)pyren

Benzo(a)pyren (BaP) se nachází v emisích uhelných elektráren, tabákovém kouři, výfukových plynech, ale i v grilovaných nebo uzených potravinách (Sverdrup, 2007). Přirozeně se BaP do prostředí uvolňuje při požárech a vulkanické činnosti. V atmosféře je relativně stabilní, navázán na pevné částice schopné přenosu na velké vzdálenosti. Rozkládá se vlivem slunečního záření i reakcemi s ozónem, mikrobiální činností nebo NO₂ (Ball, 2013). V půdě je pevně vázán, neprosakuje do podzemních vod. V povrchových vodách je vázán na pevné částice, sedimentuje. Většina organismů umí BaP metabolizovat. V těle je relativně rychle metabolizován enzymy cytochromu P450. Chronická expozice vede k poškození dýchacích cest a trávicího traktu. BaP je mutagenní, poškozují imunitní systém, červené krvinky, proniká do placenty a omezuje reprodukční schopnost.

Český hydrometeorologický ústav shrnuje ve své ročence znečištění benzo(a)pyrenem v roce 2013 takto: „Znečištění ovzduší benzo[a]pyrenem patří k hlavním problémům zajištění kvality ovzduší v ČR. V roce 2013 překročily roční průměrné koncentrace benzo[a]pyrenu imisní limit na téměř 68 % stanicích (včetně Hradce Králové), přičemž cílový imisní limit pro benzo(a)pyren je 1 ng/m³ (Český hydrometeorologický ústav, 2013⁵).

⁵ Zdroj: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/13groc/gr13cz/IV2_BaP_CZ.html

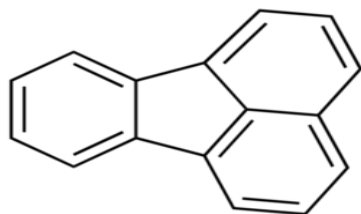
3.2.3.11 Benzofluoranten



benzofluoranten

Benzofluoranthen je krystalická pevná látka, prakticky nerozpustný ve vodě a je lehce rozpustný v benzenu a acetonu. Neexistuje žádná komerční výroba či využití této sloučeniny. Benzofluoranten se nachází ve fosilních palivech a vyskytuje se v produktech nedokonalého spalování. Byl detekován v cigaretovém kouři, městském vzduchu, výfucích benzínových motorů, emisích ze spalování uhlí a vytápění naftou, grilovaných a uzených potravinách, olejích a margarínech, v půdě, podzemních a povrchových odpadních vodách (Benzofluoranthene. PubChem: open chemistry database, 2016).

3.2.2.12 Fluoranten



fluoranten

Za běžných podmínek nažloutlá až nazelenalá krystalická látka, minimálně rozpustná ve vodě, dobře rozpustná v tucích, s teplotou tání 110 °C a teplotou varu 375 C. Je součástí černouhelného dehtu, asfaltů a motorové nafty.

Je karcinogenní, mutagenní, perzistentní, schopen transportu na velké vzdálenosti, a proto je nalézán i velice daleko od zdrojů znečištění. Může způsobit zrychlení srdeční činnosti, arytmii, poškození jater a poruchy dýchání (Holoubek, 1996).

3.3 Degradovatelnost a mobilita polyaromatických uhlovodíků v půdě

Biodegradace je rozklad složitějších látek v přírodním prostředí na jednodušší sloučeniny působením mikroorganismů. Jedná se tedy o mikrobiální biodegradaci. Probíhá v půdním i vodním prostředí (Dvořáková, 2013). Biodegradaci ovlivňují následující faktory: vlastnosti molekuly a stáří kontaminace, vlastnosti prostředí a vlastnosti organismu který má látku degradovat. Buňka musí být schopná přenést polutant přes cytoplazmatickou membránu. Molekula účastnící se mikrobiální degradace musí být biodostupná, mít požadovanou molekulovou hmotnost a vhodnou strukturu. Dále musí být hydrofobní, polární, reaktivní (Hofman et al., 2014).

Stejně jako monoaromatické uhlovodíky i PAU často znečišťují anaerobní prostředí. Obohacovat kyslíkem taková místa bývá velice nákladné, a je proto důležité zaměřit se ve výzkumu také na degradaci PAU za anaerobních podmínek. V tomto směru se jeví slibně hlavně procesy, které využívají jako konečný akceptor elektronů nitrát. Ukazuje se, že jsou téměř tak rychlé jako aerobní (Ramsay et al. 2003). Výhodou je i to, že nitráty jsou snadno dostupné a dobře rozpustné ve vodě. Biodegradace PAU za současné redukce sulfátu je častá v mořských sedimentech (Lu et al. 2011).

3.3.1 Biodostupnost PAU

Pro biodostupnost a chování nepolárních látek v prostředí je nejdůležitější jejich lipofilita – tendence kumulovat se v tučích (nepolárním prostředí). Tu vyjadřuje rozdělovací koeficient n-oktanol–voda – K_{ow} . Oktanol zde představuje složku simulující hydrofobní frakce v prostředí i živých organismech. Koeficient je definován vzorcem:

$$K_{ow} = c_{oktanol} / c_{voda} ,$$

Tento vzorec tedy dává do poměru koncentrace látky rozdělené za rovnováhy do těchto dvou frakcí. Uvádí se ve formě logaritmu ($\log K_{ow}$, $\log p$). Čím je K_{ow} vyšší, tím má látka větší lipofilitu. Charakteristikou, která ovlivňuje mobilitu látek v půdě, je i rozpustnost ve vodě, která je v podstatě inverzní k parametru K_{ow} . Dobře rozpustné látky vykazují nízké hodnoty K_{ow} , to znamená, že nemají tendenci k bioakumulaci a v lipidech jsou rychle metabolizovány. Z toho tedy vyplývá, že příjem látek organismem nezávisí jen na lipofilitě látky, ale spíše na kombinaci lipofility látky a podílu organické hmoty v půdě. Bamforth a Singleton (2005) ve svém přehledném referátu sumarizují rozpustnost jednotlivých PAU, která se pohybuje od 31,7 mg/l u naftalenu až po 0,003 mg/l u benzo(a)pyrenu.

3.3.2 Vliv půdních vlastností

Biodostupnost organických látek v půdě určuje nejenom půdní organická hmota, ale taky celkové složení půdy, poměrná distribuce a velikosti jednotlivých frakcí (jílů, minerálů, písků). Prokázaná zvýšená distribuce organických polutantů na malých částicích může být příčinou omezené dostupnosti těchto látek půdním bezobratlým v závislosti na jejich ekologii (Hofman et al. 2014). Pro biodostupnost v půdním prostředí je nejdůležitějším faktorem půdní organická hmota. V přirozeném stavu je to značně heterogenní materiál. Organický uhlík v půdě je zastoupen především v humusu (Holoubek, 1996). Půdní pH, u látek disociovatelných mění osud jednotlivých disociačních produktů tím i např. jejich toxicitu. Vlhkost nemá vliv na toxicitu organických látek, může však ovlivňovat jejich perzistenci v půdě. Teplota může jako ekologický faktor působit na aktivitu a metabolismus živočichů a rovněž může slabě ovlivnit rozpustnost a volatilitu organických polutantů. U PAU je vliv teploty zanedbatelný, mají tendenci k sorpci a nízkou volatilitu (Mikeš, 2006).

3.3.3 Sorpce

Sorpce na pevnou fázi půdy je víceméně reverzibilní proces a biodostupnost je tedy závislá i na tom, do jaké míry může být kontaminant opět uvolněn – desorbován. Rozdělení organické molekuly mezi půdní částice a půdní roztok záleží na chemických vlastnostech sloučeniny a na charakteristice půdy. PAU se akumulují ve svrchní vrstvě půdy v pořadí **orná půda < minerální lesní půda < trvale travní půda < městské půdy < specificky kontaminované půdy** (Kozlová, 2006).

PAU se nejdříve sorbují na organickou frakci půdy. Významným sorpčním materiálem, který je v této souvislosti intenzivně testován, je tzv. Biochar či biouhel, materiál produkovaný pyrolýzou rostlinné biomasy (Koelmans et al. 2006). Biochar se usazuje v sedimentech a v půdě a stává se jejich součástí. Má obrovské sorpční schopnosti. Snižuje biodostupnost polutantů tím, že je imobilizuje (Kozlová, 2006). Výsledky potvrzují, že nejdříve probíhá v krátkém časovém úseku rychlá sorpce a pak je dlouhá pomalá sorpce. Také čím větší je obsah organické hmoty v půdě, tím více látky se za dlouhou dobu naváže.

Různě velká část organických polutantů, které se dostanou do půdy, se může za nějaký čas změnit na nedostupnou formu. Tento proces se nazývá aging neboli stárnutí, zrání. Nemění

se molekulární složení látky, ale může se podstatně změnit její dostupnost jak pro transformační, tak pro transportní procesy) a tímto se redukuje biodostupnost kontaminantu (Kozlová, 2006). Důležitým faktorem je například doba setrvání molekuly v kontaktu s půdou. Delší kontakt kontaminantu s půdou má za následek vyšší katabolickou aktivitu (Macleod, 2000). Molekuly polutantu jsou proto během biodegradace obvykle rozpuštěny ve vodě (Zhang et al. 1998).

Hofman et al. (2014) uvádějí, že z faktorů životního prostředí jsou pro degradaci PAU nejdůležitější zejména dostupný kyslík a dostupnost živin, teplota, pH a salinita. Biodegradace PAU probíhá ve svrchních částech půdního profilu (Tejeda-Agredano, 2013), se vzrůstající hloubkou se naopak snižuje. Rozklad PAU v přírodě je velmi složitý a zdlouhavý. Uhlovodíky s 5 kruhy mohou v půdě a sedimentu přetrvat přes 2 roky (Holoubek, 1996). Nejdéle se PAU zachovávají v sedimentech. Na uchování uhlovodíků má velký vliv i barva sorbentu. Ve světlých aerosolech bylo prokázáno více stabilních PAU, např. fenantren či chryzen. Naopak v tmavých aerosolech, sazích a tmavém popelku se nachází více nestabilních PAU, které se v tomto prostředí konzervují např. benzo(a)antracen, anthracen (Holoubek, 1996, Ding et al., 2012). Jako biodegradační činidlo mohou například působit bakterie *Rhizobium* kmene CU-A1 (Chemistry learner, 2016).

4. Materiál a Metody

4.1. Odběr vzorků

Odběr vzorků půd a hub byl uskutečněn během roku 2014 a 2015. Bylo zvoleno celkem 86 odběrových míst tak, aby co nejlépe reprezentovaly lokalitu a byly volně přístupné. Odběry vzorků hub proběhly ve spolupráci s Mgr. Janem Wiplerem z Univerzity Hradec Králové. Během terénního odběru bylo odběrové místo zaznamenáno GPS souřadnicemi. Podrobný popis odběrových míst viz příloha 1. K odběru půdy byla použita lopatka. Vzorky byly dále uloženy do polyetylenového uzavíratelného sáčku a sáček byl označen štítkem. Houby byly vysušeny při laboratorní teplotě a zhomogenizovány s pomocí laboratorního mlýnku.

4.2 Seznam analyzovaných hub

Na jednotlivých odběrových místech byly (v případě výskytu) odebrány vzorky plodnic hub. Přesná lokalizace jednotlivých druhů viz Příloha 1. Byly odebrány následující druhy: Čirůvka májovka (*Calocybe gambosa*), Hřib koloděj (*Boletus luridus*), Choroš šupinatý (*Polyporus squamosus*), Opeňka měnlivá (Smrž štěpkový), Sírovec žlutooranžový (*Laetiporus sulphureus*), Čirůvka broskvová (*Calocybe persicolor*), Hřib koloděj (*Boletus luridus*), Křehutka Candolleova (*Psathyrella candolleana*), Žampion opásaný (*Agaricus bitorquis*), Žampion ovčí (*Agaricus arvensis*), Muchomůrka růžovka (*Amanita rubescens*), Šupinovka kostrbatá (*Pholiota squarrosa*), Hnojník obecný (*Coprinus comatus*), Pečárka pařeníštní (*Agaricus peronatus*), Václavka hlíznatá (*Armillaria gallica*), Kuřátečko popelavé (*Clavulina cinerea*), Čirůvka dvoubarvá (*Lepista personata*), Čirůvka vláknovitá (*Tricholoma argyraceum*).

4.3 Příprava extraktů a stanovení PAU v půdách a biomase hub

Analýza PAU byla provedena modifikovanou metodou extrakce ultrazvukem (EPA, Method 8275A, 1996). Vzorky byly extrahovány v ultrazvukové lázni (Bandelin Sonorox DT510/H, SRN). Alikvotní množství 15 g vzorků bylo naváženo do 100 mL baněk a každý bude přelit 30 mL extrakční směsí hexanu a acetonu (Chromservis, ČR) v poměru 2:1. Vzorky byly extrahovány ultrazvukem po dobu 30 minut a 1 hodinu třepány na orbitální třepáče (GFL 3017, SRN). Poté byly vzorky zality 50 mL deionizované vody. Po separaci fází byla horní

hexanová vrstva (1 mL) k analýze PAU využita přímo. Stanovení obsahu 16 PAU bylo provedeno na pomoci plynového chromatografu s hmotnostní detekcí (GC/MSD, 6890N/5975, Agilent Technologies, USA). K separaci PAU byla použita kapilární kolona DB-EUPAH (30 m x 0.25 mm, 0.25 μ m) vyrobená J&W Scientific, USA. Kvantifikace byla realizována pomocí externí standardní techniky. Kalibrace byla provedena pomocí lineární regrese analytů na směs standardů PAU-Mix 9 (Dr. Ehrenstoph GmbH, SRN).

5. Výsledky

Tabulka 1A. Základní statistické charakteristiky obsahů vybraných PAU v půdě – 1. část

	Naftalen μg/kg	Acenaftalen μg/kg	Acenaften μg/kg	Fluoren μg/kg	Fenantren μg/kg	Antracen μg/kg	Pyren μg/kg
minimum	<2,3	<2,1	<2,2	<3,3	<3,6	<2,6	<2,3
maximum	2,40	3,50	10,7	13,4	80,2	42,1	103
průměr	2,35	2,30	5,87	7,27	14,7	11,4	18,9
špičatost	3,77	0,26	-1,43	-1,50	7,4	14,3	8,2
šikmost	-1,92	-0,49	-0,15	0,08	2,7	3,4	2,5
Sd	0,42	1,10	-0,15	4,47	15,7	11,1	17,7
median	2,35	3,10	7,90	9,80	9,5	8,0	13,2
MAD	0,05	0,40	1,45	1,80	1,10	0,30	0,60
NORMA*	100				100	10	

Sd..směrodatná odchylka, MAD..median absolutních odchylek; *Anonymus 1994

Výsledky stanovení jednotlivých PAU v půdě shrnuje tabulka 1A, B, C. Je zřejmé, že ve většině případů byly obsahy těchto látek v půdě nízké a vyhovovaly hodnotám daným platnou normou pro maximální přípustné obsahy těchto látek v půdách (Anonymus 1994). Přestože součet obsahů všech sledovaných PAU v půdě hodnotu danou normou nepřekročil, v případě antracenu, fluorantenu a chrysenu byly zaznamenány i hodnoty, které tuto normu překračovaly. Maximální nalezený obsah antracenu byl vysoce nadlimitní (**42,1 μg/kg**) ve vzorku **7** v Kubištových sadech, 16 m od silnice. Jedná se o park, ohraničený Pospíšilovou třídou a ulicemi Víta Nejedlého a Hradební. Odděluje historické centrum města od Slezského předměstí. Vzorek **8** byl odebrán v zeleni v blízkosti Malšovické ulice, v okolí hradeckého koupaliště. Obsahoval **29,5 μg/kg**. Vzorek **9** obsahoval **17,1 μg/kg** - lokalita se nacházela 15,5 m od silnice, v blízkosti ulice Střelecká, která je vysoce frekventovaná. Vzorek **18** obsahoval **40,7 μg/kg**, nacházel se u Magistrátu Buzulucká, frekventovaná ulice, v centru, součástí okruhu silnice I/31. Vzorek **37** – **19,5 μg/kg** se nacházel v oblasti Letního kina 63 m od silnice. Oblast v centru, poblíž Labe, u opačného břehu Labe vede silnice Brněnská. Vzorek **66** – **18,7 μg/kg** – poblíž ulice Hradecká; jedná se o poměrně frekventovanou silnici. V případě fluorantenu bylo

zjištěno pouze ojedinělé překročení normy u vzorku **52 - 129 µg/kg**, tedy Poliklinika E.Beneše, v jejíž blízkosti vede velmi frekventovaná třída E.Beneše.

Tabulka 1B. Základní statistické charakteristiky obsahů vybraných PAU v půdě – 2. část

	Fluoranten µg/kg	Benz[a]antracen µg/kg	Chrysen µg/kg	Benzo[b] fluoranten µg/kg	Benzo[k] fluoranten µg/kg
minimum	<2,4	<3,2	<3,6	<2,3	<1,4
maximum	130	84,7	64,8	52,2	58,2
průměr	22,9	21,9	18,3	19,0	14,5
špičatost	8,9	2,90	2,70	-0,14	3,75
šířka	2,6	1,71	1,63	0,99	1,88
Sd	21,6	18,6	13,4	14,5	12,0
median	15,9	16,8	13,1	14,6	11,0
MAD	0,9	0,80	0,60	0,80	0,40
NORMA*	100	1000	10		

Sd..směrodatná odchylka, MAD..median absolutních odchylek; *Anonymus 1994

Nejvíce hodnot překračujících normu bylo nalezeno v případě chryseny. Nejvyšší hodnota obsahu této sloučeniny byla nalezena opět ve vzorku **52 - 64,8 µg/kg**, tedy poliklinika E.Beneše. Z dalších zvýšených obsahů chryseny je třeba zmínit **66 - průměr 29 µg/kg**, odebrán poblíž ulice Hradecká, jedná se o poměrně frekventovanou silnici. Dále se chrysen nacházel ve vzorku 37 - **23 µg/kg** - Letní kino - 63 m od silnice.oblast v centru, pobíží Labe, zhruba 70 m přes řeku vede silnice Brněnská. Vzorek **36** u Aquaparku – centrum, v blízkosti Labe, v nejbližším okolí se nachází frekventovaná silnice obsahoval **19,7 µg/kg**, vzorek **23** - zeleň u Fakultní nemocnice, poblíž Labe, blízko velice frekventované silnice Sokolská pak obsahoval **21 µg/kg** chryseny. Další příklady zvýšených obsahů chryseny jsou například vzorek **8**, tedy v blízkosti Malšovické ulice, v okolí hradeckého koupaliště, dále vzorek **9** - lokalita se nacházela 15,5 m od silnice, v blízkosti ulice Střelecká, která je vysoce frekventovaná a vzorek 10 - Šimkovy sady, 47 m od silnice.

Tabulka 1C. Základní statistické charakteristiky obsahů vybraných PAU v půdě – 3. část

	Benzo[a]pyren μg/kg	Dibenz[a,h] antracen μg/kg	Indeno[1,2,3-c,d] pyren μg/kg	Benzo[g,h,i] perylene μg/kg	Součet PAU
minimum	<5,3	<5,4	<5,6	<5,7	
maximum	78,7	37,1	13,8	27,3	669
průměr	24,8	17,3	8,20	12,13	109
špičatost	0,71	-2,77	-2,12	0,11	5,7
šíkmost	1,11	0,54	0,22	1,02	2,27
Sd	18,3	16,2	4,65	7,50	133
median	16,9	30,4	12,2	11,0	62,1
MAD	0,85	0,65	0,20	0,40	46,7
NORMA*	100				1000

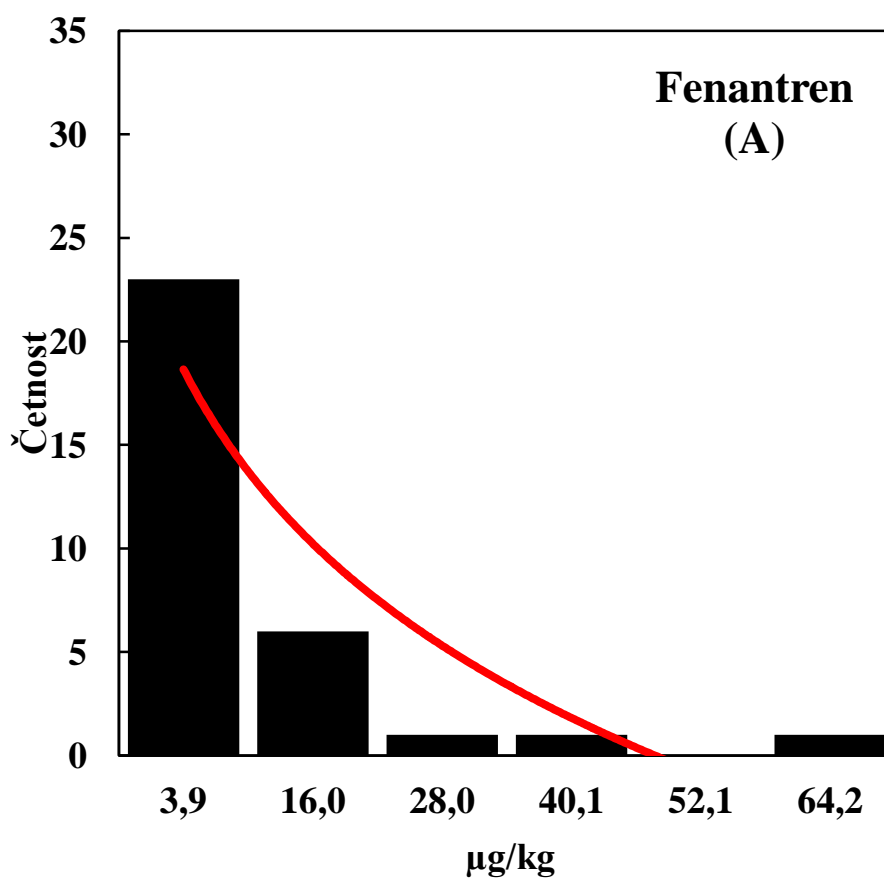
Sd..směrodatná odchylka, MAD..median absolutních odchylek; Anonymus 1994

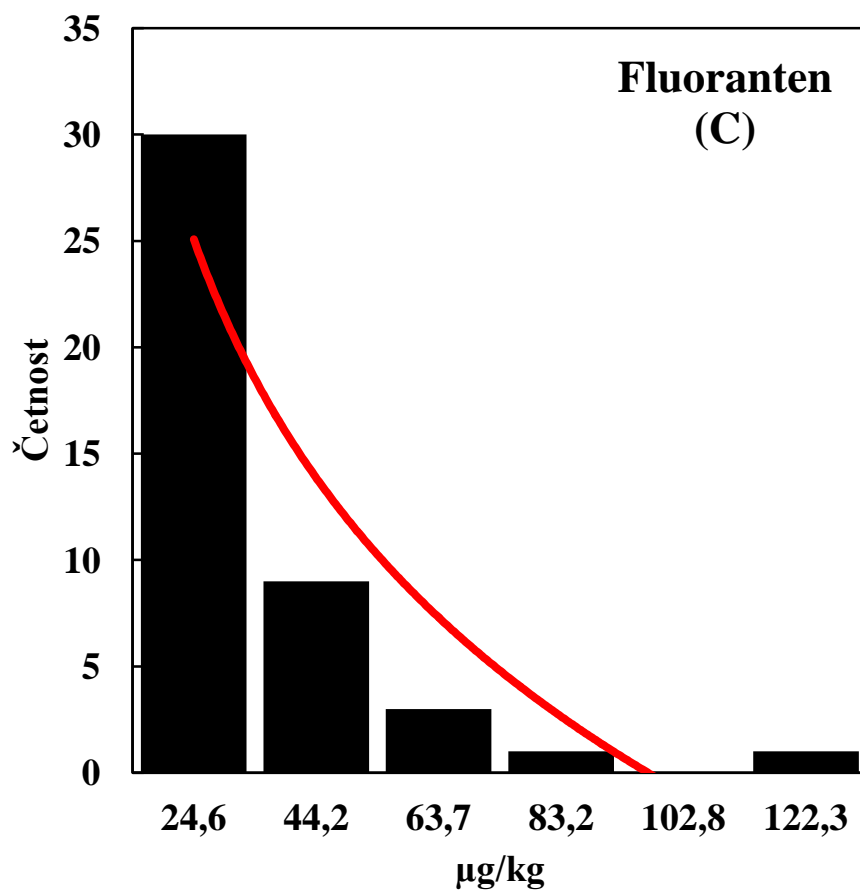
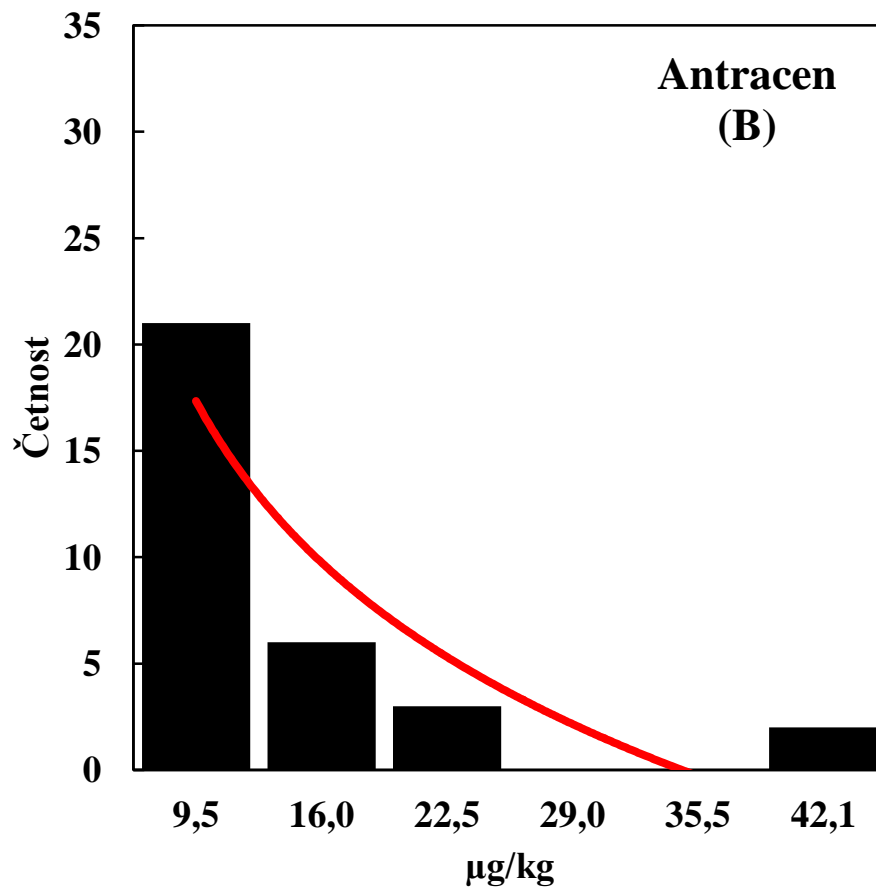
Fenantren byl přítomen převážně ve velice nízkých, podlimitních hodnotách. Ojediněle byl v půdě kumulován více - viz vzorek **52** – Poliklinika E.Beneše (průměr **76,2 μg/kg**). V půdě se fenantren silně váže na půdní částice, téměř žádný nebývá detekován v půdním výluhu. Fenantren je jedním z 16ti sledovaných US EPA prioritních polutantů. V klasifikaci karcinogenity podle EPA byl zařazen do třídy D: Látka není klasifikovaná jako karcinogenní pro člověka. Mutagenita a genotoxicita nebyly prokázány (Kozlová, 2006). U pyrenu byl nejvyšší obsah této látky stanoven rovněž ve vzorku **52** (průměr **103 μg/kg**) - poliklinika E. Beneše. Hladiny benz(a)antracenu byly nízké, nejvyšší koncentrace byly stanoveny ve vzorku **7** v Kubištových sadech, 16 m od silnice, podobně jako tomu bylo v případě antracenu. Vyšší obsahy benz(a)antracenu byly dále stanoveny ve vzorku **8**, který byl odebrán v zeleni v blízkosti Malšovické ulice, v okolí hradeckého koupaliště a také ve vzorku **52** – poliklinika E.Beneše. I v případě benzo(a)pyrenu, u kterého nedošlo k překročení maximální přípustné hodnoty, byly nejvyšší obsahy stanoveny v již zmiňovaných vzorcích **52, 8 a 66**.

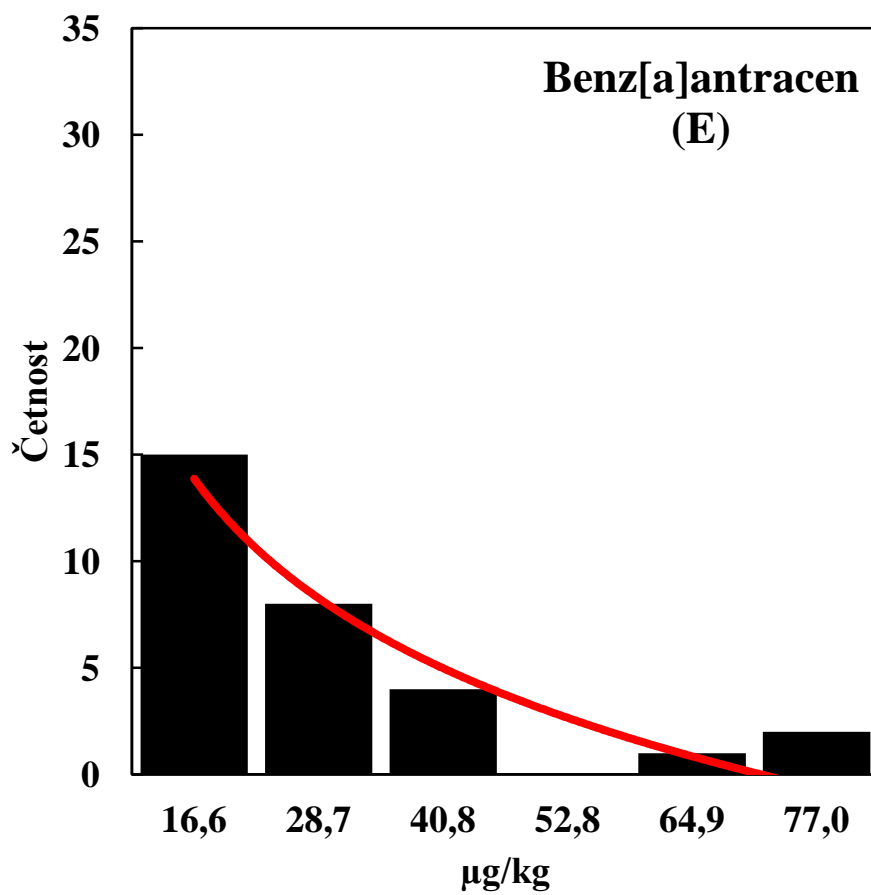
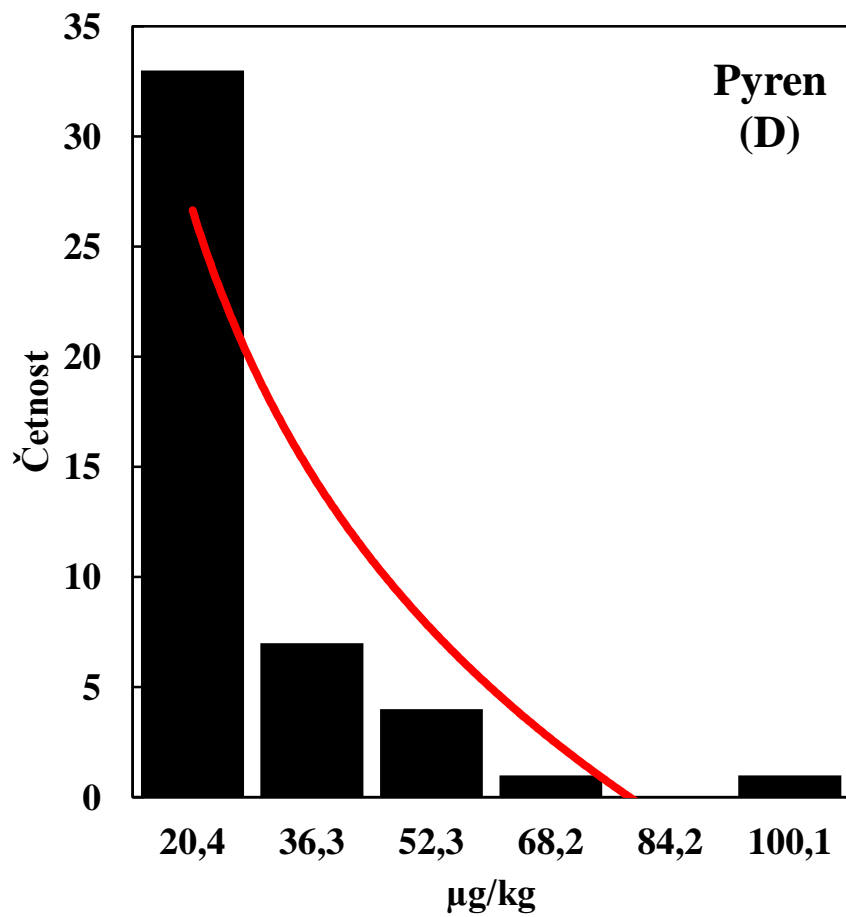
Popisná statistika prezentovaná v tabulce 1 dokumentuje, že data v žádném případě neodpovídají normálnímu rozdělení. Proto byly výsledky pro lepší přehlednost prezentovány

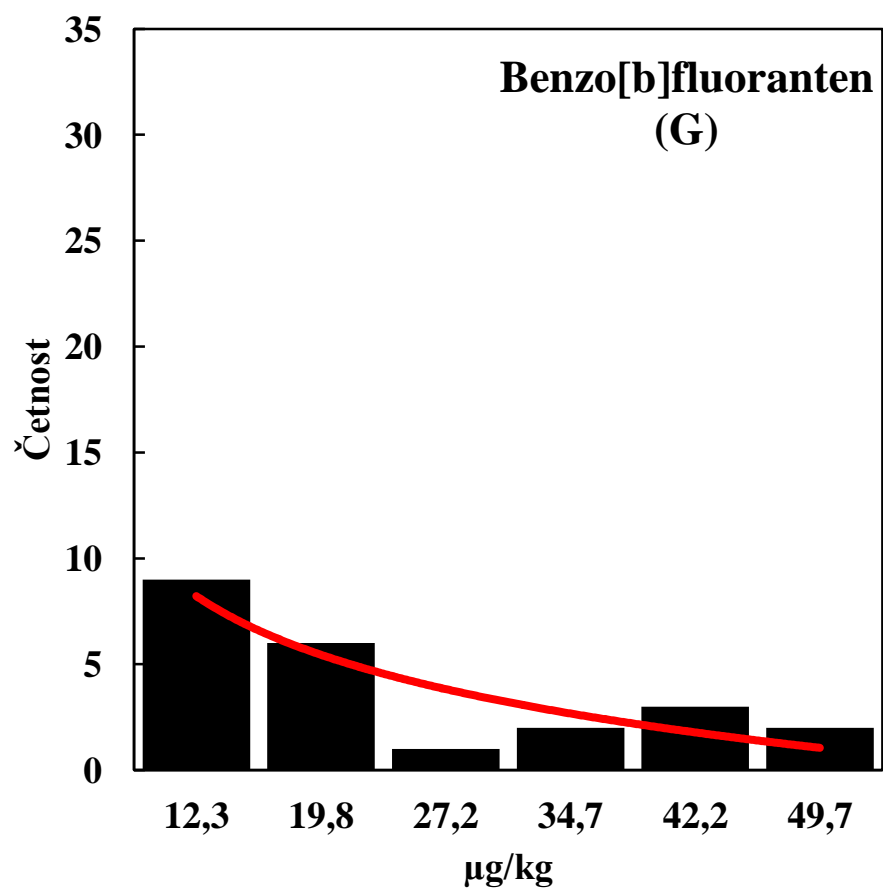
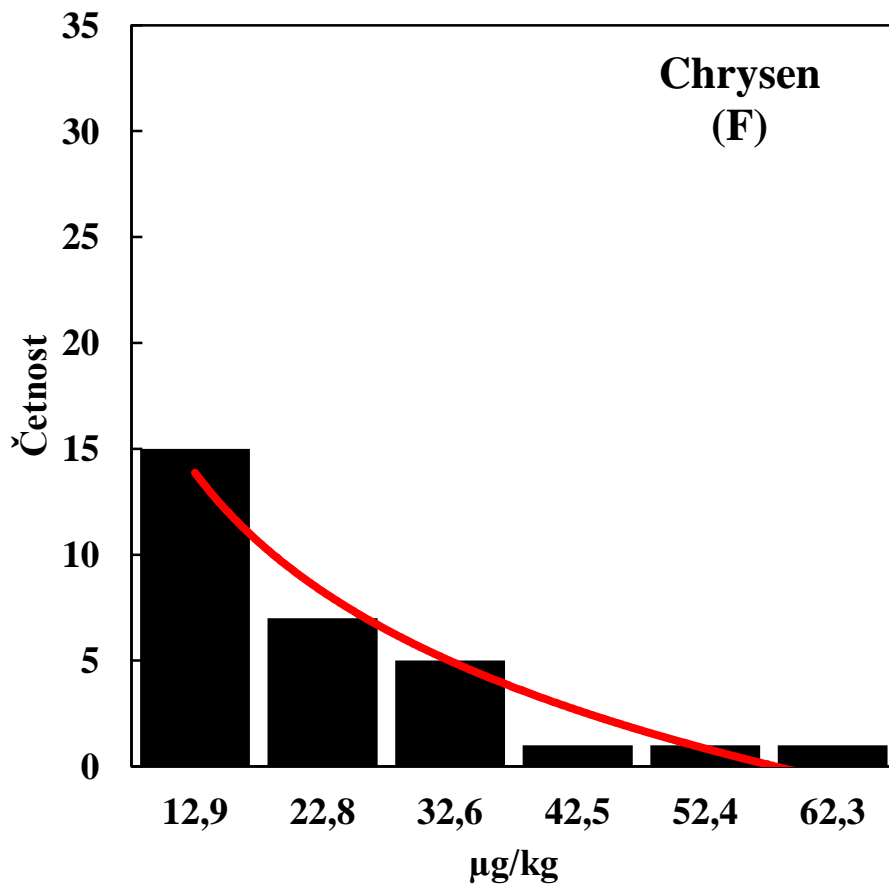
v podobě histogramů rozdělení četnosti, které dokumentují distribuci analytických dat (Obrázek 5 A-CH). Histogramy byly konstruovány pouze u těch sloučenin, u kterých byla většina dat nad mezí detekce stanovení.

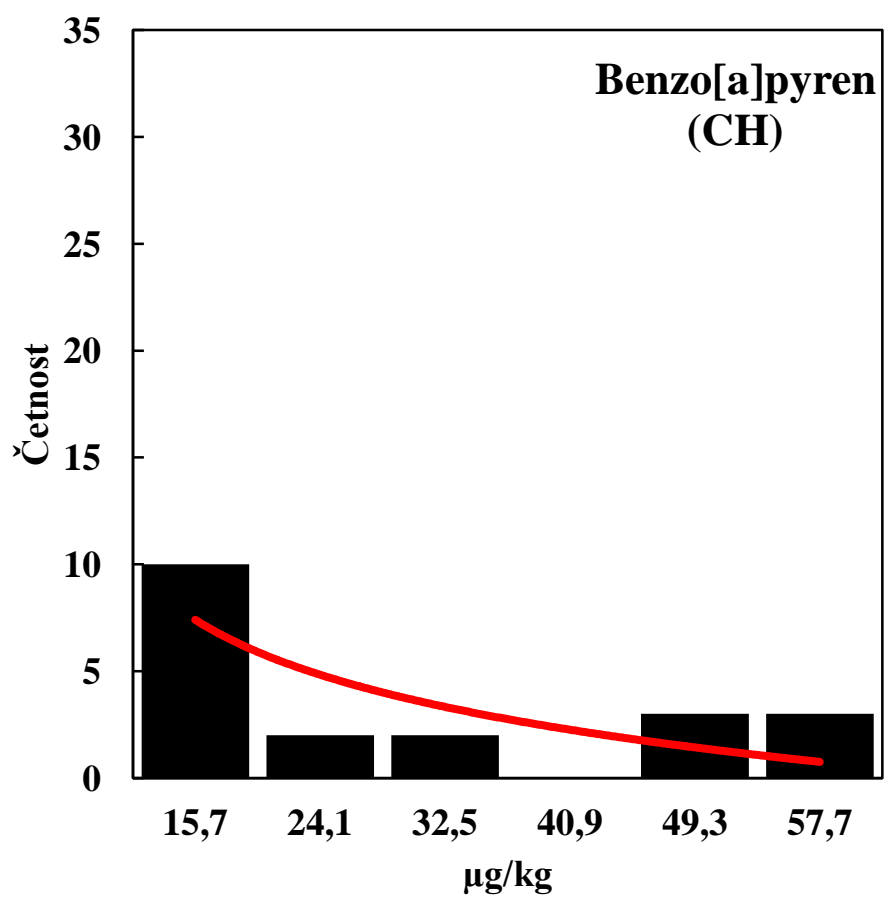
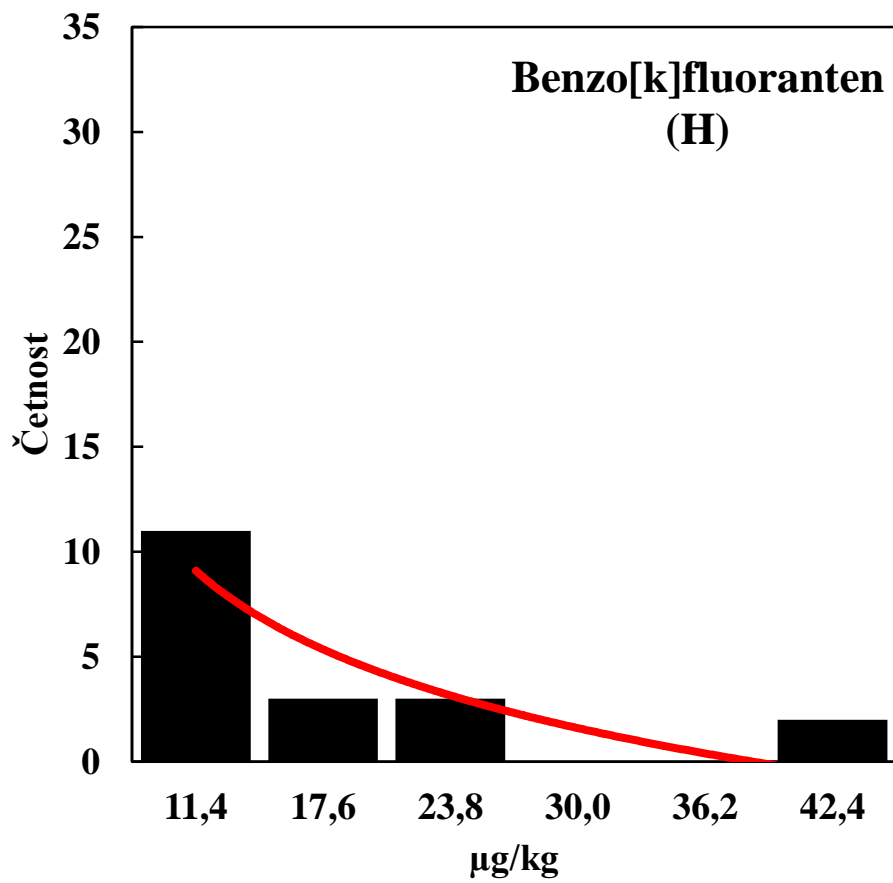
Obrázek 5. Histogramy rozdělení četností obsahů PAU ve vzorcích půdy Na ose x je vyznačena koncentrace jednotlivých polycyklických aromatických uhlovdíků. Osa y značí počet vzorků v daném rozsahu koncentrací.











Lze konstatovat, že histogramy dokumentují ve všech případech logaritmicke-normální rozdělení dat, v některých případech, jako benzo(b)fluoranten – obrázek 5G, data naznačovala tendenci k rozdělení bimodálnímu. Je zřejmé, že ve většině vzorků byly dominantní nízké obsahy sledovaných sloučenin, přičemž vždy bylo identifikováno několik vzorků, ve kterých byly obsahy dané sloučeniny zvýšené. Zdá se tedy, že na sledované lokalitě neexistuje plošná kontaminace půdy PAU, jedná se pouze o problém několika omezených lokalit.

Vzhledem k tomu, že kontaminace půdy PAU je spojována s intenzitou dopravy, byly výsledky korelovány se vzdáleností jednotlivých odběrových bodů od nejbližší frekventované komunikace. Výsledky jsou prezentovány v podobě korelační matice v tabulce 2. Je zřejmé, že zvýšené koncentrace PAU s intenzitou dopravy nesouvisely. Korelační matice dále ukazuje, že zvýšené obsahy PAU v jednotlivých odběrových bodech se týkají všech sledovaných PAU, protože všechny sloučeniny spolu velmi těsně korelují. Jednotlivé vzorky se tedy liší koncentrací jednotlivých PAU, ale jejich distribuce je u všech vzorků srovnatelná.

Tabulka 2. Pearsonovy korelační koeficienty popisující vzájemné vztahy mezi jednotlivými prvky a vliv vzdálenosti odběrového místa od silnice - obsahy PAU v půdě (hodnoty vyznačené červeně jsou statisticky významné na hladině významnosti $\alpha=0,05$)

	fenantren	antracen	fluoranten	pyren	benz[a] antracen	chrysen	benzo[b] fluoranten	benzo[k] fluoranten	benzo[a] pyren	vzdálenost
fenantren	1,000	0,868	0,818	0,823	0,901	0,886	0,886	0,718	0,857	-0,055
antracen	0,868	1,000	0,789	0,879	0,845	0,850	0,725	0,913	0,644	-0,021
fluoranten	0,818	0,789	1,000	0,937	0,907	0,913	0,803	0,770	0,763	0,058
pyren	0,823	0,879	0,937	1,000	0,897	0,901	0,748	0,855	0,689	0,021
benz[a] antracen	0,901	0,845	0,907	0,897	1,000	0,974	0,878	0,819	0,884	-0,065
chrysen	0,886	0,850	0,913	0,901	0,974	1,000	0,899	0,837	0,880	-0,024
benzo[b] fluoranten	0,886	0,725	0,803	0,748	0,878	0,899	1,000	0,695	0,912	-0,025
benzo[k] fluoranten	0,718	0,913	0,770	0,855	0,819	0,837	0,695	1,000	0,582	-0,044
benzo[a] pyren	0,857	0,644	0,763	0,689	0,884	0,880	0,912	0,582	1,000	-0,121
vzdálenost	-0,055	-0,021	0,058	0,021	-0,065	-0,024	-0,025	-0,044	-0,121	1,000

Součástí experimentální části práce byl i rozbor vzorků hub, které se nacházely na

stejných místech jako vzorky půd. Ve většině případů byly naměřené hodnoty pod mezí detekce stanovení. Pouze u **čirůvky májovky**, která byla odebrána 5,4 m od silnice u OC Futurum byl stanoven **benzo(a)pyren** v množství **18,2 µg/kg**. OC Futurum se nachází v blízkosti I/35 - silnice 1. třídy, která patří k páteřním celostátním silničním tahům. U Benzo(a)pyrenu probíhá biodegradace pomalu (Zavřel, 2009). **Fluoren**, v množství **4,3 µg/kg** byl detekován u **žampionu ovčího**, 12 m od Fakultní nemocnice. V blízkosti FN vede frekventovaná rychlostní silnice I/31, která je čtyřproudá a je součástí městského okruhu. Čirůvka májovka a žampion ovčí (Obrázek 6) se řadí mezi houby jedlé, ale obecně se nedoporučuje konzumace hub odebraných z blízkosti frekventovaných silničních tahů. Je známo, že různé druhy hub jsou schopny účinné biodegradace PAU. Vysoká účinnost biodegradace je popsána díky nesespecifickému enzymatickému aparátu zejména u dřevokazných druhů hub (Bamforth a Singleton, 2005). V našem případě byly PAU kvantifikovány pouze v houbách saprofytických, u kterých je mechanismus degradace PAU poněkud složitější..



čirůvka májovka⁶



žampion ovčí⁷

Obrázek 6. Druhy hub s měřitelným obsahem některého ze sledovaných PAU

⁶ Čirůvka májovka – *Calocybe gambosa*, zdroj: http://www.oou.cz/houby/index.php?file=houby/Calocybe_gambosa

⁷ Žampion ovčí - *Agaricus arvensis*, zdroj: <http://atlashub.webz.cz/pecaovci.htm>

6. Diskuze

Kotalová et al. (2011) sledovali obsahy PAU v půdách n Ostravě. Toto město je zatíženo průmyslem – zejména hutním, který velmi nepříznivě znečišťuje životní prostředí. Zde se prokázala předpokládaná hypotéza stanovení nadlimitních hodnot, normy stanovené Vyhláškou MŽP (Anonymus 1994) splnil pouze naftalen. Celkový obsah PAU pak normu překračoval čtyřnásobně. Podobné celkové obsahy PAU (4 mg/kg) našli Bodzek et al. (1998) v městské půdě v polském městě Zabrze, které se rovněž nachází ve významně průmyslové oblasti. Wang et al. (2008) studovali celkové obsahy PAU v půdě velkoměst USA. V oblasti Detroitu stanovili průměrný obsah těchto polutantů 7,8 mg/kg, v oblasti New Orleans 5,1 mg.kg⁻¹ – autoři zde připisují vysoké hodnoty zejména automobilové dopravě. Podobně Howard et al. (2004) stanovili v půdách v New Orleans hodnotu obsahu PAU 2.93 mg/kg. Dai et al. (2008) studovali obsahy PAU v půdách v čínském městě Jí'nan. Hodnoty celkového množství PAU byly stanoveny od 1,31 mg/kg do 254 mg/kg, průměrná hladina součtu PAU byla 23,3 mg/kg. Nejvyšší hodnoty byly detekovány v industrializovaných oblastech. Vliv na tento stav ve městě Jí'nan měly pyrogenní a petrogenní zdroje - asi 52,9 % půdních vzorků pocházelo z obou smíšených zdrojů. Rovněž v dalších čínských městech byly stanoveny vysoké obsahy PAU v půdě, např. v Pekingu - 3,92 mg/kg (Tang et al. 2005), v severočínském městě Tiencinu 1,84 mg/kg (Duan et al. 2005).

Je tedy zřejmé, že obsahy PAU v půdách na území Hradce Králové jsou ve srovnání s těmito lokalitami velmi nízké a odpovídají absenci těžkého průmyslu. Rovněž doprava v dané oblasti není pravděpodobně natolik intenzivní, aby emitované PAU měly za následek zvýšení obsahu těchto látek v půdě. Celkové obsahy PAU jsou srovnatelné s obsahy těchto látek stanovenými v dalších městských aglomeracích. Například v Hongkongu byla naměřena průměrná hodnota obsahů PAU v půdě 0.17 mg/kg (Zhang et al., 2006), v Deltě Perlové řeky byly stanoveny hodnoty PAU v průměru 0.24 mg/kg (Yu et al., 2004). Na jižním břehu řeky Jang-c'-ťiang byly hodnoty 0.397 mg/kg (Ping et al., 2007). V roce 2004 byly ve španělské Tarragoně stanoveny průměrné hodnoty PAU 1.00 mg/kg (Nadal et al., 2004). V různých lokalitách ve Švýcarsku bylo stanoveno v průměru 0.45 mg/kg PAU v půdě, (Thomas et al., 2004), v Bělehradě pak 0.38 mg/kg (Dragan et al., 2007).

Kotalová et al. (2011) poukazují na souvislost mezi PAU obsaženými v sedimentujícím prachu a množstvím těchto látek v půdě. To dokazují srovnáním hodnot, naměřených ČHMÚ⁸

⁸ ČHMÚ - Český hydrometeorologický ústav,

z roku 2011 – PM_{10} ⁹ pro Ostravu - Bartovice je $98,2 \text{ ng/m}^3$, což je skoro třikrát více než v Košetících (Pelhřimov) - $33,5 \text{ ng/m}^3$. Meteorologická stanice v Košetících je považována za kontrolní lokalitu s požadovými koncentracemi polutantů v ovzduší. Průměrné roční hodnoty PM_{10} těchto dvou stanic ukazují, že v Ostravě jsou opět téměř 3x vyšší hodnoty ($56,3 \text{ ng/m}^3$) než v Košetících ($19,5 \text{ ng/m}^3$). Na území Hradce Králové byly v roce 2014 naměřeny průměrné roční hodnoty PM na Slezském předměstí - $24,1 \text{ ng/m}^3$ (ČHMÚ, 2014¹⁰), na Brněnské ulici byl obsah PM_{10} - $27,4 \text{ ng/m}^3$ (ČHMÚ, 2014). Průměrné roční hodnoty u benzo(a)pyrenu jsou v Košetících $0,3 \text{ ng/m}^3$, v Ostravě - Bartovicích - $9,2 \text{ ng/m}^3$. V Hradci Králové byly obsahy benzo(a)pyrenu v ovzduší na třídě SNP $1,3 \text{ ng/m}^3$ a v Sukových sadech $1,1 \text{ ng/m}^3$. Koncentrace prachových částic i benzo(a)pyrenu na území Hradce Králové jsou tedy ve srovnání s Ostravou nízké, ale významně převyšují požadované koncentrace stanovené ve stanici Košetice.

Rozborem vzorků půd na území Hradce Králové se zabývali také Kacálková et al. (2007). Soustředili se na půdní vzorky z části Pražské Předměstí. Tato lokace byla zvolena z důvodu přítomnosti spalovny nebezpečných odpadů, fungující v letech 1993-2002. Bylo zde stanoveno nadlimitní množství fluoranthenu, naměřená koncentrace převyšovala více než 10krát předepsanou normu. Koncentrace anthracenu se na těchto stanovištích pohybovala v rozmezí $0,111 \text{ mg/kg}$ až po hodnotu $1,3 \text{ mg/kg}$, a to je 130krát více než je povolená mez. Na jednom místě byla hodnota udávající množství benzo/a/antracenu velmi nadlimitní (482 mg/kg), toto množství převyšuje danou mez 482krát. Benzo(a)pyren se vyskytoval v lehce zvýšeném množství téměř na všech stanovištích. Na některých místech převýšil limitní hodnotu více než 10krát a dosáhl nejvyšší koncentrace $9,04 \text{ mg/kg}$. Naftalen nepřekročil limitní koncentraci na žádném z vybraných stanovišť tohoto pozemku. Obsah chryseny výrazně převýšil svou limitní koncentraci téměř na všech stanovištích, pohyboval se v rozmezí hodnot $0,17 \text{ mg/kg}$ až $5,46 \text{ mg/kg}$. Tyto extrémně vysoké hodnoty se ale vyskytovaly jen na omezeném prostoru v blízkosti uvedené spalovny odpadů a naše výsledky potvrdily, že tento zdroj komunikace neovlivnil obsahy PAU v půdách na jiných lokalitách na území města.

Dai et al. (2008) potvrdili, že všechny jednotlivé PAU v půdě kromě fluorenu významně korelovaly s obsahem půdní organické hmoty a navíc jednotlivé sloučeniny kromě fluorenu v půdách významně korelovaly mezi sebou navzájem. To zcela koresponduje s našimi výsledky (obsah fluorenu ale v našem případě nebyl zahrnut do statistického hodnocení, protože většina naměřených dat byla pod mezí detekce stanovení. Navíc Dai et al. (2008) zaznamenali,

⁹ PM_{10} - Polévatý prach neboli pevné částice (PM - *particulate matter*) jsou drobné částice menší než $10 \mu\text{m}$ schopné volného pohybu v atmosféře.

¹⁰ zdroj: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/2014_enh/pollution_hdqy/CZHHK_PM10_CZ.html

že nejvíce se na kontaminaci podílely PAU 4-6 kruhy ve sloučenině. I v našem případě bylo zjištěno, že největší počet nadlimitních hodnot se vyskytl v případě chrysenu.

Sládková et al. (2015) zkoumali obsahy PAU v půdě na lokalitě Benátecký vrch ve vojenském prostoru Milovice-Mladá, která v minulosti sloužila jako vojenské výcvikové prostory. Semikvantitativní analýza ukázala, že obsahy PAU v extrahovaných vzorcích se pohybují v rozmezí 0,010 - 0,172 % hmotnostních. Nejčastější PAU byly fenanthren, fluoranthren a pyren, zatímco množství benzo(a)pyrenu dosáhlo pouze do 5 %. Zdá se tedy, že během cca 20 let po ukončení vojenských aktivit byly PAU v půdě pravděpodobně degradovány. Degradaci PAU působením aktivity půdní mikroflory můžeme očekávat i v půdách na území Hradce Králové. Také vliv jednotlivých druhů hub, které se v dané lokalitě vyskytovaly poměrně často, PAU v půdě na případnou degradaci těchto látek by mohl být zajímavým námětem pro další výzkum.

7. Závěr

1. Byly stanoveny obsahy 16 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) v 86 vzorcích půdy odebraných na různých lokalitách na území města Hradec Králové. Odebrané vzorky reprezentovaly jak klidové zóny (městské parky), tak i exponovaná místa poblíž frekventovaných komunikací, obchodních center apod.
2. Na několika místech hodnoty obsahů PAU překročily limitní hodnoty - zejména na lokalitě **52 – Poliklinika E.Beneše**, v jejímž okolí vede frekventovaná třída E.Beneše - limity překročily obsahy fluorantenu, chrysenu, fenantrenu a pyrenu.
3. Z histogramů rozdělení četnosti naměřených dat je patrné, že ve většine případů se obsahy v půdě PAU ve velice nízkých hodnotách, ve většině případů pod mezí detekce stanovení zvolené analytické metody. Exponovaná místa zaujímala pouze oblast několika odběrových míst.
4. Nejpravděpodobněji se PAU kumulovaly do půdy prostřednictvím emisí, z výfukových plynů automobilů. Další možností jsou vzhledem k lokaci odebíraných vzorků výpary z asfaltu. Jelikož se v blízkém okolí nevyskytovala továrna – nelze předpokládat vznik a rozptyl popílku při spalování spalin z továren. Nepotvrdila se ovšem souvislost koncentrací PAU v půdě a vzdálenosti odběrového místa od nejbližší frekventované komunikace.
5. Druhá část se věnovala analýze obsahu PAU v různých druzích hub, které se v dané lokalitě vyskytovaly. Zde se přítomnost těchto látek neprokázala. Pouze ve dvou vzorcích byly naměřeny nízké hodnoty benzo(a)pyrenu a fluorenu. Jelikož neexistují limitní hodnoty pro PAU v houbách, nemůžeme posoudit škodlivost pro životní prostředí. Obecně se nedoporučuje konzumace hub sbíraných v blízkosti frekventovaných silničních tahů. Lze také spekulovat o schopnosti hub degradovat tyto sloučeniny v půdě.
6. Celkový součet všech PAU v Hradci Králové nepřekročil limitní hodnotu (**1000 µg/kg**) - můžeme potvrdit hypotézu, že Hradec Králové patří mezi města s půdou, ve které obsahy PAU nepřekračují povolené normy a nezpůsobují významný negativní vliv na životní prostředí.

8. Seznam literatury

Anonymus 1996. Vyhláška ministerstva životního prostředí č. 3/1996 Sb.

Anonymus 1994. Vyhláška ministerstva životního prostředí č. 13/1994 Sb.

Anděl, P., Ekotoxikologie, bioindikace a biomonitoring. 2011. Vyd. 1. Liberec: Evernia. 243 s. ISBN 978-80-903787-9-7.

Bamforth SM, Singleton I. 2005. Review Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*; 80:723-736.

Bossert, I.D., Bartha, R. 1986. Structure-biodegradability relationships of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 37: 490-495.

Cajthaml, T., Pacáková, V., Šašek, V. 2001. Mikrobiální degradace polycyklických aromatických uhlovodíků. *Chemické Listy*. 95: 404-410.

Dai J, Li S, Zhang Y, Wang R, Yu Y. 2008. Distributions, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoil at Ji'nan city, China. *Environmental Monitoring and Assessment*. 147:317-26.

Demek, J. Mackovčín, P., Balatka, B., Buček, A., Culek, M., Čermák, P., Dobiáš, D., Havlíček, M., Hrádek, M., Kirchner, K., Lacina, J., Pánek, T., Slavík, P., Smolová, I., Vašátko, J. 2006. Hory a nížiny. Zeměpisný lexikon ČR. 2. upravené vydání. Brno: MŽP ČR., 582 s. ISBN 80-86064-99-9.

Dragan, C., Mirjana, R., Anka, J., Dušan, A. 2007. Levels of PAHs in the soils of Belgrade and its environs. *Environmental Monitoring Assessment*. 125:75–83.

Dvořáková, Z. 2015. Degradace polycyklických aromatických uhlovodíků půdními mikroorganismy. Bakalářská práce. Masarykova univerzita. Brno

Duan, Y. H., Tao, S., Wang, X. J. 2005. Spatial distribution and sources of PAHs in Tianjin's topsoil. *Acta Pedologica Sinica*, 42: 942–947.

Eom, I.C., Rast, C., Veber, A.M., Vasseur, P. 2007. Ecotoxicity of a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 67: 190–205.

Griesbaum K, Behr, A., Biedenkapp, D; Voges H.W., Garbe, D., Paetz, C.H., Collin, G., Mayer, D., Höke, H. 2008. „Hydrocarbons“ v *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 7th ed., NY: John Wiley & Sons.

Hofman, J., Hovorková I., Semple, K.T. 2014. The variability of standard artificial soils: Behaviour, extractability and bioavailability of organic pollutants, *Journal of Hazardous Materials*, 264: 514-520

Holoubek, I. 1996. Polycyklické aromatické uhlovodíky PAHs v prostředí. - Český ekologický ústav a Odbor ekologických rizik a monitoringu MŽP ČR, Praha. ISBN 80-85087-44-8.

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

Holoubek, I., Klánová J., Jarkovský J., Kubík V., Helešic J. 2007, Trends in background levels of persistent organic pollutants at Kosetice observatory, Czech Republic.: Part II. Aquatic and terrestrial environments 1996-2005. *Journal of Environmental Monitoring* 9: 564-571.

Holoubek, I., Dušek L., Sáňka M., Hofman J., Čupr P., Jarkovský J., Zbírál J., Klánová J. 2009. Soil burdens of persistent organic pollutants – Their levels, fate and risk. Part I. Variation of concentration ranges according to different soil uses and locations. *Environmental Pollution*. 157: 3207-3217.

Howard, W.M., Wang, G.D., Gonzales, C.R., Powell, E.T., Quach, B.L., Quach, V.N. 2004. PAHs and metals in the soils of inner-city and suburban New Orleans, Louisiana, USA. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 18: 243–247.

Hunger, K., Herbst, W. (Eds) 2012. Pigments, Organic in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.

Chaloupský J., Červenka J., Jetel J., Králík F., Líbalová J., Píchová E, Pokorný J., Pošmourný K., Sekyra J., Shrbený O., Šalanský K., Šrámek J., Václ J. 1989. Geologie Krkonoš a Jizerských hor. Nakladatelství Academia, Praha. 288 s.

Kacálková, L., Tlustoš, P. 2007. Směsná kontaminace plochy bývalé spalovny v Hradci Králové, Východočeské muzeum - Sborník přírodovědný – Práce a studie. 14: 35-42. ISBN: 978-80-86046-94-5.

Koelmans, A.A., Jonker, M.T.O., Cornelissen, G., Buchelli, T.D., Van Noort, P.C.M., Gustafsson, O. 2006. Black carbon: the reverse of its dark side. Chemosphere. 63: 365–377.

Kolašín, M. 2014. Dopravní obslužnost suburbánního zázemí Hradce Králové. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Přírodovědecká fakulta. 77s.

Komínková, D. 2008. Ekotoxikologie. Vyd. 1. V Praze: České vysoké učení technické. ISBN 978-800-1040-584.

Kotalová, D., Száková, J., Sysalová, J., Tlustoš, P. 2011. Obsahy vybraných polutantů v půdě a vegetačním pokryvu v ostravském městském obvodu zatíženém emisemi z průmyslové výroby. Ochrana ovzduší. 23: 24 – 31.

Kozlová, K. 2006. Ekotoxicita vybraných perzistentních organických polutantů v půdách ve vztahu k jejich biodostupnosti. Diplomová práce. Recetox, Brno.

Kromka, M., Bedrna Z. 2002. Hygiena půdy. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského Bratislava, 86 s. ISBN 80-223-1602-4.

Kučerová, Z., Kuchyňková, J., Pourová, K., Prouzová, M., Pultar, M., Šimek, K., Ungrád, F., Vítek, K. 2006. Centrum evropského projektování; Analytická část Strategie rozvoje Královéhradeckého kraje

Li Z., Sandau C.D., Romanoff L.C., Caudill S.P., Sjodin A., Needham L.L., Patterson D.G. Jr. 2008. Concentration and profile of 22 urinary polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in the US population. *Environmental Research*. 107: 320-331.

Linstrom, P.J., Mallard, W.G. 2014a. Naphthalene. In NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD. <http://webbook.nist.gov> (retrieved 2014-05-24)

Linstrom, P.J., Mallard, W.G. 2014b. Anthracene. in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD. <http://webbook.nist.gov> (retrieved 2014-06-22)

Ložek, V., Kubíková, J., Špryňar, P. 2005. Střední Čechy – Chráněná území ČR; Agentura ochrany přírody a krajiny ČR, EkoCentrum Brno, ISBN: 80-86064-87-5.

Lu, X.Y., Zhao, T., Fang, H.H.P. 2011. Bacteria-mediated PAH degradation in soil and sediment. *Applied Microbiology and Biotechnology* 89: 1357-1371.

Macek, T., Macková, M., Kučerová, P., Chromá, L., Burkhard, J., Demnerová, K. 2002. Phytoremediation. In: Focus on Biotechnology, (Hofman M. and Anne J., series eds.), Vol. 3, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp.115-137.

Macleod, C.J.A., Semple, K.T. 2000. Influence of contact time on extractability and degradation of pyrene in soils. *Environmental Science and Technology* 34: 4952-4957.

Majerová, A. 2012, Posouzení toxicity fluoranthenu, Diplomová práce, Masarykova univerzita, Brno.

Mikeš, O. 2006. Biokoncentrace organochlorových pesticidů a polychlorovaných bifenylů v terestrické vegetaci. Diplomová práce. RECETOX, Masarykova Univerzita. Brno.

Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J. L. 2004. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. *Environmental Pollution*. 132: 1–11.

Němeček, J. 2001. Taxonomický klasifikační systém půd České republiky. Vydání 1. Praha. Česká zemědělská univerzita. 79 s. ISBN 80–238-8061-6.

Ping, L. F., Luo, Y. M., Zhang, H. B., Li, Q.B., Wu, L.H. 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region, east China. *Environmental Pollution*. 147: 358–365.

Peng, R-H, Xiong, A-S, Xue, Y, Fu, X.Y., Gao, F., Zhao, W., Tian, Y.S., Yao, Q.H. 2008. Microbial biodegradation of polyaromatic hydrocarbons. *FEMS Microbiology Reviews* 32: 927-955.

Quitt, E. 1971. Klimatické oblasti Československa. *Studia Geographica*, sv. 16. Brno: Geografický ústav ČSAV.

Ramsay, J.A., Li, H., Brown, R.S., Ramsay, B.A. 2003. Naphthalene and anthracene mineralization linked to oxygen, nitrate, Fe(III) and sulphate reduction in a mixed microbial population. *Biodegradation*. 14: 321-329.

Seo, J.S., Keum, Y.S., Li, Q.X. 2009. Bacterial degradation of aromatic compounds. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 6: 278-309.

Sládková, A., Száková, J., Havelcová, M., Najmanová, J., Tlustoš, P. 2015. The contents of selected risk elements and organic pollutants in soil and vegetation within a former military area. *Soil & Sediment Contamination*. 24: 325-342.

Smejkal, M., 2013. Půdní geochemie vybraných organických polutantů na mapovém listu Brno. Diplomová práce. Masarykova univerzita Brno.

Studie o vyvoji dopravy 2012. Studie o vývoji dopravy z hlediska životního prostředí v České republice za rok 2011. Centrum dopravního výzkumu. Brno.

Sverdrup, L.E., Hagen, S.B., Krogh, P.H., Gestel, C.A.M. 2007. Benzo(a)pyrene shows low toxicity to three species of terrestrial plants, two soil invertebrates, and soil nitrifying bacteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 66: 362-368.

Tang, L. L., Tang, X. Y., Zhu, Y. G., Zheng M.H., Miao Q.L. 2005. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils in Beijing, China. *Environment International*. 31: 822–828.

Tejeda-Agradano, M.C., Gallego, S., Vila, J., Grifoll, M., Ortega-Calvo, J.J., Cantos, M. 2013. Influence of the rhizosphere on the biodegradation of PAH in soil. *Soil Biology & Biochemistry*. 57: 830–840.

Thomas, D., Bucheli, F. B., André, D. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere*. 56:1061–1076.

Tomaniová M., Kocourek V., Hajšlová J. 1997. Polycyklické aromatické uhlovodíky v potravinách. *Chemické listy*. 91: 357-366.

Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. August 1995. U.S. Department Of Health And Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Umlauf, G., Bidoglio G., Christoph E.H., Kampheus J., Krüger F., Landmann D., Schulz A.J., Schwarz R., Severin K., Stachel B., Stehr D. 2005. The Situation of PCDD/Fs and Dioxin-like PCBs after the Flooding of River Elbe and Mulde in 2002. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*. 33: 543-554.

Vo-Dinh T., Fetzer J., Campiglia A.D. 1998. Monitoring and characterization of polyaromatic compounds in the environment. *Talanta*. 47:943-969.

Wang, G.; Zhang, Q.; Ma, P.; Rowden, J.; Mielke, H.; Gonzales, H. W; Powell, E. 2008. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils: Case studies of Detroit and New Orleans. *Soil Sediment Contamination*. 17:547-563.

World Health Organisation. 1998. Polynuclear aromatic hydrocarbon in drinking-water, background document. WHO. Geneva.

Yu, L. L., Zou, S. C., & Zhang, G. 2004. Distribution and spatial trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils of the Pearl River Delta, China. The report of fifth innovative chemistry at the school of chemistry and chemical engineering of Sun Yat-Sen University. 161–167.

Zavřel, T. 2009. Srovnání vlivu toxických kovů a polycyklických aromatických uhlovodíků na růst a primární produkci lišejníkových fotobiontů rodu *Trebouxia*. Bakalářská práce. Masarykova univerzita. Brno.

Zhang, H. B., Luo, Y. M., Wong, M. H., Zhao, Q.G., Zhang, G.L. 2006. Distributions and concentrations of PAHs in Hong Kong soils. *Environmental Pollution*. 141: 107–114.

Elektronické zdroje

CAMEO Chemicals, Benz[a]anthracene [online]. [cit. 2016-03-12]. Dostupné z: <http://cameochemicals.noaa.gov/chemical/16171>.

Chemistry learner: acenaphtylene., 2016 [cit. 2016-03-12]. Dostupné z: <http://www.chemistrylearner.com/acenaphtylene.html>.

naphthalene. pubchem: open chemistry database [online]. [cit. 2016-03-21]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/naphthalene#section=Top>.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database. CID=6853 [online]. [cit. 2016-03-03]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6853>.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database. CID=931[online]. [cit. 2016-03-03]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/931>.

PubChem Compound Database; CID=9153 [online]. [cit. 2016-03-03]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/9153>.

Phenanthrene. PubChem: open chemistry database [online]. [cit. 2016-03-21]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/995>.

Strategie integrované územní investice [online] Hradecko-pardubické aglomerace . Centrum investic, rozvoje a inovací, [cit. 2015-12-23]. Dostupné z: http://www.hradeckralove.org/uploads/RM/ITI/siti33final_final.pdf.

Zapletal J., Ležiková K., Schejbal, J.; Návrh: Plán péče o přírodní památku Piletický a Librantický potok; 2012, [cit. 2016-02-02]. Dostupné z: [http://www.kr-kralovehradecky.cz/assets/krajsky-urad/ziv-prostredi-zemedelstvi/aktuality/ochrana-prirody/Plan_pece_Pileticky_Libranticky_potok--F-2 .pdf](http://www.kr-kralovehradecky.cz/assets/krajsky-urad/ziv-prostredi-zemedelstvi/aktuality/ochrana-prirody/Plan_pece_Pileticky_Libranticky_potok--F-2.pdf).

Přílohy

Příloha 1 -Tabulka P1 – GPS souřadnice a stručná charakteristika odběrových míst a druhy sbíraných hub

	Datum sběru	GPS souřadnice	naleziště	Vzdálenost od silnice	Název druhu česky	Název druhu latinsky
1.	25.4.2014	50°11'52,11''S; 15°50'45,35''V	HK - Futurum, Tesco	5,4 m	Čirůvka májovka	<i>Calocybe gambosa</i>
2.	25.4.2014	50°11'36,96''S; 15°52'04,12''V	Malšovice - Hradečnice (zděná bouda)	3 m		
3.	7.5.2014	X	Šimkovy sady - Aldis			
4.	7.5.2014	50°12'25,21''S; 15°50'28,43''V	Orlice - podchod	69,7 m		
5.	7.5.2014	X	Interspar			
6.	7.5.2014	X	Stará nemocnice			
7.	30.4.2014	50°12'46,02''S; 15°50'28,39''V	Kubištovy sady (lípa srdčitá a javor klen)	16 m		
8.	30.4.2014	50°12'25,32''S; 15°50'28,74''V		52,19 m		
9.	30.4.2014	50°12'20,19''S; 15°49'09,64''V		15,5 m		
10.		50°12'58,84''S; 15°50'14,36''V	Šimkovy sady	47,24 m		
11.	13.6.2014	50°12'04,39''S; 15°49'59,25''V	Fakultní nemocnice (u břízy bělokoré, čimišníku stromovitého)	4,29 m	Hřib koloděj	<i>Boletus luridus</i>
12.	30.4.2014	50°12'17,54''S; 15°50'24,28''V	Psinec	91,85 m	Choroš šupinatý	<i>Polyporus squamosus</i>
13.	13.5.2014	50°12'33,51''S;	Za Slavií (na lípě	178,22 m	Opeňka	<i>Kuehneromyc</i>

		15°50'43,42''V	srdčité)		měnlivá	<i>es mutabilis</i>
14.		50°11'45,42''S; 15°50'49,51''V		25,94 m		
15.	13.6.2014	50°12'27,31''S; 15°50'28,04''V	za FN	24,38 m	Sírovec žlutooranžový	<i>Laetiporus sulphureus</i>
16.		50°11'55,99''S; 15°49'43,93''V	Fakultní nemocnice	15,46 m		
17.	7.5.2014	X	Šimkovy sady - roh u Plusu		Smrž štěpkový	<i>Morchella conica var. Costata</i>
18.		X	Magistrát Buzulucká			
19.		50°12'24,87'' S; 15°50'27,28''V	Orlice	78,06 m		
20.	13.6.2014	50°12'43,02''S; 15°50'29,60''V	Kubiškovy sady		Šupinovka kostrbatá	<i>Pholiota squarrosa</i>
21.		X	Šimkovy sady - pod jasanem			
22.		50°12'29,32'' S; 15°49'31,63'' V		16,9 m		
23.	15.8.2014	50°12'7,49''S; 15°49'28,85''V		29,48 m	Sírovec žlutooranžový	<i>Laetiporus sulphureus</i>
24.	2.10.2014	50°12'41,39''S; 15°49'54,39''V	Žižkovy sady	24,19 m	Čirůvka broskvová	<i>Calocybe persicolor</i>
25.		X	ulice Hradební - HK			
26.	23.9.2014	50°11'57,93''S; 15°49'45,87''V	Fakultní nemocnice	54,02 m	Hřib koloděj	<i>Boletus luridus</i>
27.		50°11'58,39''S; 15°49'45,84''V	před Fakultní nemocnicí	67,79 m		
28.	23.9.2014	50°12'24,67''S; 15°49'6,26''V	Labská kotlina, u mrtvé jabloně	25,65 m	Křehutka Candolleova	<i>Psathyrella candolleana</i>
29.		50°12'16,15''S; 15°49'12,58''V	zastávka Obří akvárium	11,92 m		
30.	23.9.2014	50°12'9,34''S; 15°49'17,41''V	mezipodchod	13,36 m	Žampion opásaný	<i>Agaricus bitorquis</i>

31.	23.9.2014	50°12'10,7''S; 15°49'15,7''V	most - Fakultní nemocnice	12,85 m	Žampion ovčí	<i>Agaricus arvensis</i>
32.		50°12'10,69''S; 15°49'15,66''V	Labská - 1. podchod	20,5 m		
33.	1.10.2014	50°12'5,27''S; 15°50'4,28''V	Fakultní nemocnice	48,47 m	Muchomůrka růžovka	<i>Amanita rubescens</i>
34.		50°12'24,09''S; 15°50'27,9''V	Orlice	90,56 m		
35.		50°11'57,12''S; 15°49'38,23''V	Fakultní nemocnice	6,25 m		
36.		50°12'52,43''S; 15°49'43,39''V	Bazén Aquapark	251,93 m		
37.		50°12'21,47''S; 15°50'10,99''V	Letní kino	62,78 m		
38.		50°12'52,61''S; 15°49'43,56''V	Bazén Aquapark (Aldis)	248,19 m		
39.		X	Za fotbalovým stadionem Slavie			
40.		50°12'42,20''S; 15°49'53,74''V	Adalbertinum, pod borovicí vejmutovkou	13,67 m		
41.		X				
42.		50°12'32,65''S; 15°50'14,62''V	SŠ Zdravotní - Komenského (na Ginkgo biloba)	21,51 m		
43.		X	Slavie-Orlice			
44.		50°12'43,44''S; 15°49'44,91''V	Muzeum	17,56 m		
45.	8.10.2014	50°12'30,57''S; 15°50'17,96''V	Tereziánský dvůr	2,71 m	Hnojník obecný	<i>Coprinus comatus</i>
46.		X	Šimkovy sady - Inline plošina			
47.	23.10.2014	50°12'10,69''S; 15°49'15,66''V	Obří akvárium	19,14 m	Pečárka pařeništní	<i>Agaricus peronatus</i>

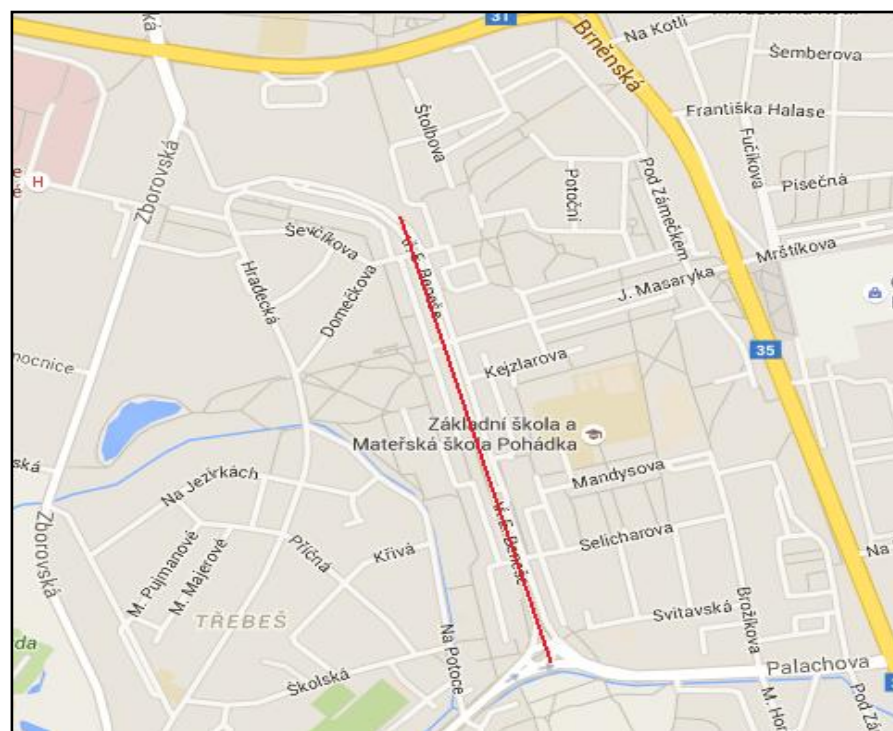
48.		50°12'8,77''S; 15°49'20,02	podchod Labská kotlina	23,27 m		
49.		50°12'7,44''S; 15°50'4,94''V	Farmaceutická fakulta	8,21 m		
50.	21.10.2014	X	U Dvora		Václavka hlíznatá	<i>Armillaria gallica</i>
51.		X	U Dvora			
52.		X	Poliklinika E. Beneše			
53.	20.10.2014	50°12'42,11''S; 15°48'51,37''V	Sukovy sady	12,72 m	Čirůvka dvoubarvá	<i>Lepista saeva</i>
54.		50°12'38,81''S; 15°49'8,41''V	DON	37,25 m		
55.		X	Malšovický most			
56.	31.10.2014	50°11'58,39''S; 15°49'45,86''V	Fakultní nemocnice - Kožní klinika	67,79 m	Kuřátečko popelavé	<i>Clavulina cinerea</i>
57.	31.10.2014	X	Orlice		Hnojník obecný	<i>Coprinus comatus</i>
58.		X	Kaufland			
59.		50°12'23,52''S; 15°49'7,63''V	Obří akvárium	12,79 m		
60.		X	Slavie			
61.	12.11.2014	X	Veolia		Žampion opásaný	<i>Agaricus bitorquis</i>
62.		X	Veolia			
63.	13.11.2014	X	Sauna - benzinka		Čirůvka dvoubarvá	<i>Lepista personata</i>
64.		X	Koupaliště - flošna			
65.		X	U Dvora			
66.		X	U Dvora - restaurace			
67.		50°12'34,85''S; 15°49'37,52''V	PřF	9,02 m		
68.		X	BOT -			

			Farmaceutická fakulta			
69.	19.11.2014	50°12'13,53''S; 15°50'7,03''V	Farmaceutická fakulta	101,77 m	Čirůvka vláknovitá	<i>Tricholoma argyraceum</i>
70.		X	U Dvora			
71.		X	Slavie - křižovatka			
72.	29.11.2014	X	Fakultní nemocnice - ÚKBD		Čirůvka dvoubarvá	<i>Lepista personata</i>
73.		X	Třída E. Beneše - Poliklinika			
74.		50°11'58,57''S; 15°49'46,13''V	Fakultní nemocnice - Kožní klinika	73,48 m		
75.		X	Fakultní nemocnice			
76.		50°12'6,73''S; 15°50'3,4''V	FAF	13,08 m		
77.		X	U Dvora - poliklinika			
78.		X	Fakultní nemocnice			
79.		X	U Dvora - restaurace			
80.		X	U Dvora			
81.		X	Interspar			
82.		X	U Dvora			
83.		X	U Dvora - lékárna			
84.		X	Slavie			
85.		X	Brněnská - Na Brně			
86.		50°12'7,84''S; 15°50'7,03''V	Farmaceutická fakulta	24,03 m		

Příloha 2 – Šimkovy sady¹¹



Příloha 3 – Třída Edvarda Beneše¹²

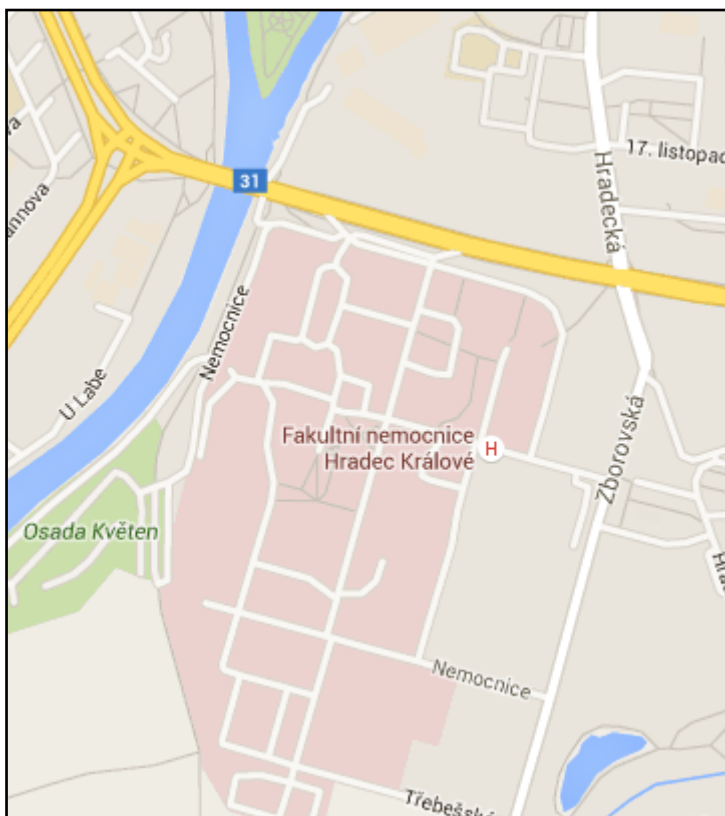


¹¹ Šimkovy sady -

<https://www.google.com/maps/place/%C5%A0imkovy+sady,+Hradec+Kra%C3%A1lov%C3%A9,+%C4%8Cesk%C3%A1+republika/data=!4m2!3m1!1s0x470c2b2ba408d4d1:0xaf68414fece1e448?sa=X&ved=0ahUKewiB5peX3OvLahXQZpoKHT-CMMQ8gEIHDAA>

¹² Třída Edvarda Beneše - <https://www.google.com/maps/@50.1961197,15.8290285,15z>

Příloha 4 – Fakultní nemocnice¹³



¹³ Fakultní nemocnice- zdroj:

<https://www.google.com/maps/place/Fakultn%C3%AD+nemocnice+Hradec+Kr%C3%A1lov%C3%A9/@50.1988492,15.8209536,15z/data=!4m2!3m1!1s0x470c4e10bb4ec3f9:0x922fcaae97ce38f4>