

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Fakulta rybářství a ochrany vod

Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Diplomová práce

**Sledování kontaminace Bezdrevského
potoka polychlorovanými bifenyly**

Autor: Bc. Marek Let

Vedoucí diplomové práce: doc. Mgr. Roman Grabic, Ph.D.

Konzultant diplomové práce: Ing. Adam Bořík

Studijní program a obor: Zemědělská specializace, Rybářství a ochrana vod

Forma studia: Prezenční

Ročník: 2. ročník

České Budějovice, 2018

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury. Prohlašuji, že, v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění, souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě, případně v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných FROV JU. Zveřejnění probíhá elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

Datum:

Podpis studenta:

Poděkování:

Na prvním místě bych chtěl poděkovat svému vedoucímu diplomové práce, doc. Mgr. Romanu Grabicovi, Ph.D., za odborné a trpělivé vedení, pomoc a cenné rady. Dále bych chtěl poděkovat Ing., Bc. Kateřině Grabicové, Ph.D. za pomoc v laboratoři a doc. Ing. Tomáši Randákovi, Ph.D. za pomoc v terénu. Mé poděkování patří rovněž zastupitelstvu obce Lhenice za poskytnutí důležitých informací a materiálů a Ing. Petru Vaškovi z 1. SčV v Příbrami za dodání kvalitních zdrojů literatury. Na posledním místě bych chtěl poděkovat své přítelkyni, rodině a všem známým a kamarádům, kteří mě podporovali při tvorbě této práce.

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Marek LET**
Osobní číslo: **V16N016P**
Studijní program: **N4106 Zemědělská specializace**
Studijní obor: **Rybářství a ochrana vod**
Název tématu: **Sledování kontaminace Bezdrevského potoka
polychlorovanými bifenylly**
Zadávající katedra: **Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický**

Zásady pro vypracování:

Cíl práce: Cílem práce je ověřit potencionální vliv starých zátěží polychlorovaných bifenylů (PCB) skladovaných v katastru obce Lhenice na jejich výskyt v povodí Bezdrevského potoka, který tuto oblast odvodňuje.

V areálu bývalého objektu JZD ve Lhenicích byly začátkem devadesátých let uskladněny jednak sedimenty kontaminované PCB, ale také transformátory naplněné těmito látkami. V období od uložení odpadů až do současnosti bylo provedeno několik vzorkovacích kampaní, které zahrnovaly bodové vzorky vody. Výsledky byly velmi proměnlivé od pozadových hodnot až po extrémně vysoké nálezy. Vzhledem k důležitosti Bezdrevského potoka pro celou rybníční soustavu by bylo dobré znát současnou situaci kontaminace PCB. Vlastní studie bude provedena pomocí pasivních vzorkovačů SPMD, které poskytují časově vážený průměr koncentrace za relativně dlouhý časový úsek - několika týdnů.

Vzorkován bude podélný profil Bezdrevského potoka. Analýzy vzorků budou prováděny pomocí plynové chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií (GC/MS/MS) po příslušné extrakci a čištění.

Výsledky analýz pasivních vzorkovačů budou přepočteny na koncentraci ve vodě. Profil kontaminace bude kvantitativně i kvalitativně porovnán (kongenerový profil a izomerový vzor) a vyhodnocen vzhledem k předpokládanému zdroji znečištění i vzhledem k pozadí PCB kontaminace povrchových vod ČR. Data o kontaminaci povrchových vod v ČR budou získána z ČHMÚ.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby (do 20 stran)**

Rozsah pracovní zprávy: **50-70 stran**

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K., 2006. Monitors of Organic Chemicals in the Environment - Semipermeable Membrane Devices. Springer, New York, 2006. ISBN-10:0-387-29077-X.

Grabic, R., Jurcikova, J., Tomsejova, S., Ocelka, T., Halirova, J., Hypr, D., Kodes, V., 2010. Passive Sampling Methods for Monitoring Endocrine Disruptors in the Svratka and Svitava Rivers in the Czech Republic. Environmental Toxicology and Chemistry 29: 550-555.

Grabic, R., Grabicová, K., Fedorova, G., Golovko, O., Randák, T., 2015. Metodika sledování kontaminace povrchových vod organickými cizorodými látkami pomocí pasivních vzorkovačů. Edice Metodik, FROV JU, Vodňany, č. 158, 33 s.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Mgr. Roman Grabic, Ph.D.**

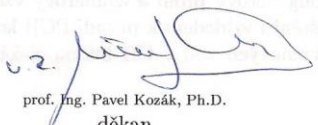
Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Konzultant diplomové práce: **Ing. Adam Bořík**


Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Datum zadání diplomové práce: **16. dubna 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **4. května 2018**


prof. Ing. Pavel Kozák, Ph.D.
děkan

L.S.


doc. Ing. Tomáš Randák, Ph.D.
ředitel

V Českých Budějovicích dne 16. dubna 2018

OBSAH

1. ÚVOD	10
2. LITERÁRNÍ PŘEHLED	11
2.1. Polychlorované bifenyly (PCB).....	11
2.1.1. Toxické vlastnosti PCB	13
2.1.1.1. Možnosti hodnocení toxicity PCB	14
2.1.1.2. Osud PCB v tělech organismů.....	15
2.1.2. Historie vzestupu a úpadku výroby a použití PCB.....	16
2.1.2.1. Historie výroby a použití PCB v Československu.....	18
2.1.3. Distribuce PCB ve vodním prostředí	18
2.1.4. Stockholmská konvence o POP	20
2.1.5. Legislativní předpisy pro PCB.....	20
2.1.5.1. Norma environmentální kvality pro PCB ve vodách.....	21
2.1.5.2. Norma environmentální kvality pro PCB v biotě	21
2.1.5.3. PCB v metodickém pokynu MŽP Indikátory znečištění	22
2.1.5.4. Preventivní hodnoty obsahu PCB v zemědělské půdě.....	22
2.2. Teorie vzorkování vody	23
2.2.1. Pasivní vzorkování vody.....	23
2.2.2. Semipermeable membrane devices (SPMD)	24
2.2.2.1. Využití SPMD.....	25
2.3. Historie skládky nebezpečných odpadů v obci Lhenice	26
3. MATERIÁL A METODIKA.....	27
3. 1. Vzorkování.....	27
3.2. Příprava vzorků pro analýzu	31
3.2.1. Extrakce SPMD a odpařování extraktů	31
3.2.2. Čištění vzorků přes silikagel deaktivovaný H ₂ SO ₄	32
3.2.3. Odpařování a vytvoření standardů	33
3.2.4. GC-MS/MS (Plynová chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií).....	34
3.2.5. Výpočet koncentrací	36
4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	38
4.1. Rozdíly v koncentracích sumy stanovovaných PCB kongenerů na jednotlivých lokalitách.....	38
4.2. Rozdíly v kongenerových profilech jednotlivých lokalit	40

4.3. Porovnání kvantitativního zastoupení sumy indikátorových kongenerů na lokalitách v Lhenicích s daty laboratoře ALS Czech republic s.r.o.	46
4.4. Porovnání kvantitativního zastoupení sumy 7 indikátorových PCB v rámci vybraných lokalit v ČR	47
4.5. Porovnání kvalitativního zastoupení PCB kongenerů v rámci vybraných lokalit v ČR	51
6. ZÁVĚR	54
7. PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY	56
8. SEZNAM ZKRATEK	63
8. SEZNAM PŘÍLOH.....	66
9. PŘÍLOHY	67
10. ABSTRAKT	74
11. ABSTRACT.....	75

1. ÚVOD

Sledování výskytu polutantů v životním prostředí se stává nezbytné vzhledem k celosvětovému trendu vzrůstu produkce chemických látek v průmyslu a jejich využívání, aby mohlo být včas zabráněno případným negativním vlivům jejich působení na organismy včetně člověka (Huckins a kol., 2006; Kim a kol., 2014). V této prevenci by měla účinně spolupracovat jak výzkumná sféra (testování toxicity chemických látek, jejich klasifikace atd.), tak i odpovídající národní a regionální instituce na základě nadnárodních dohod a evropské a české legislativy (Stockholmská úmluva, 2017; OECD, 2018).

Skupina látek, souhrnně nazývaná polychlorované bifenyly (PCB), patří mezi perzistentní organické polutanty (POP). PCB jsou zdravotně a toxikologicky nebezpečné, a to i při velmi nízkých koncentracích. Mají schopnost bioakumulace a biomagnifikace, jsou endokrinními disruptory a je u nich vysoce pravděpodobná i karcinogenita (Falck a kol., 1992; Aoki, 2001; Holoubek a kol., 2003b). Z těchto důvodů je snaha celosvětově zamezit jejich výrobě a používání (Stockholmská úmluva, 2017). Naneštěstí snahy o likvidaci starých zátěží PCB bývají v ČR doprovázeny nelegální činností, která napomáhá rozptylovat PCB v životním prostředí (Petira a kol., 2003). Takovýmto případem byla i nelegální skládka transformátorových olejů a zemin kontaminovaných PCB v bývalém areálu agrochemického podniku v obci Lhenice na Prachaticku, kam se tento nebezpečný odpad dostal v roce 1995 z Milevska (Zpráva Lhenice, 2004; Bičovský, 2016; Zpráva Lhenice, 2017).

Tato práce se zabývá sledováním kontaminace PCB v povodí Bezdrevského potoka pomocí pasivních vzorkovačů. Bezdrevský potok je recipientem vody, která může odtékat z areálu této skládky. Na základě bodového vzorkování provedeného v rámci předsanačního průzkumu byly PCB v tomto povodí nalezeny, ale na velmi proměnlivých hladinách (ALS Czech republic s.r.o., 2012). Vzhledem k době trvání nelegální skládky zde existuje důvodné podezření na možnou kontaminaci povodí, která může negativně ovlivňovat rybochovnou hodnotu tohoto potoka a rybníků, které jsou jím napájeny.

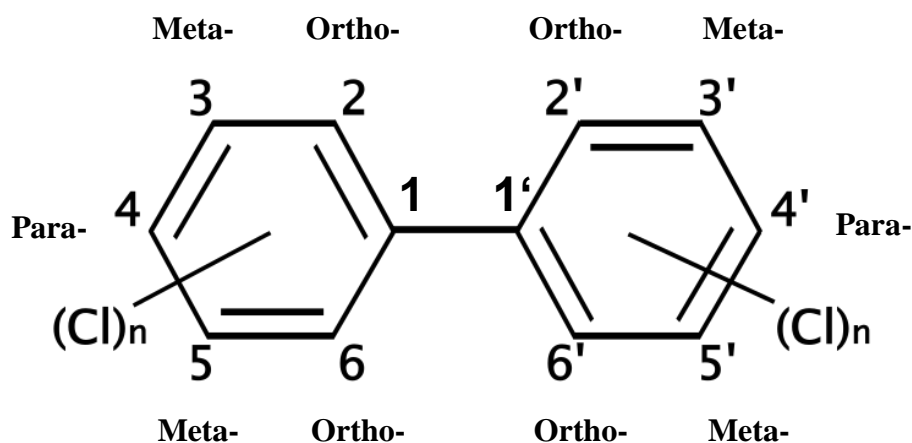
2. LITERÁRNÍ PŘEHLED

2.1. Polychlorované bifenyly (PCB)

PCB jsou organické látky olejovitého až voskovitého charakteru. Typická je pro ně chemická a fyzikální stabilita i za vysokých teplot (dle Pittera (2009) dochází k termickému rozkladu při teplotách vyšších než 1000 – 1200 °C), ohnivzdornost, nízká rozpustnost ve vodě a vysoký elektrický odpor. Tyto vlastnosti je předurčily pro využití v technických oborech. Výhody, v porovnání s tradičními materiály, jasně převážily nebezpečí toxického působení PCB na živočichy i člověka, které nebylo až do poslední třetiny 20. století obecně známo (Holoubek a kol., 2003b).

V současnosti jsou řazeny do annexu A (eliminace používání a produkce) Stockholmské úmluvy o perzistentních organických polutantech (POP), kterou podepsalo 181 států (ke dni 31. 10. 2017). Česká republika byla mezi prvními signatáři již v roce 2002, ještě před vlastním započítáním platnosti dokumentu v roce 2004 (Stockholmská úmluva, 2017).

PCB (obr. č. 1) jsou tvořeny bifenylovým skeletem, na němž jsou v různém počtu a v různých polohách substituovány atomy chloru za atomy vodíku. Může existovat 209 tzv. kongenerů PCB, jež jsou rozlišovány pořadovými čísly (1 – 209) (Holoubek a kol., 2003a).

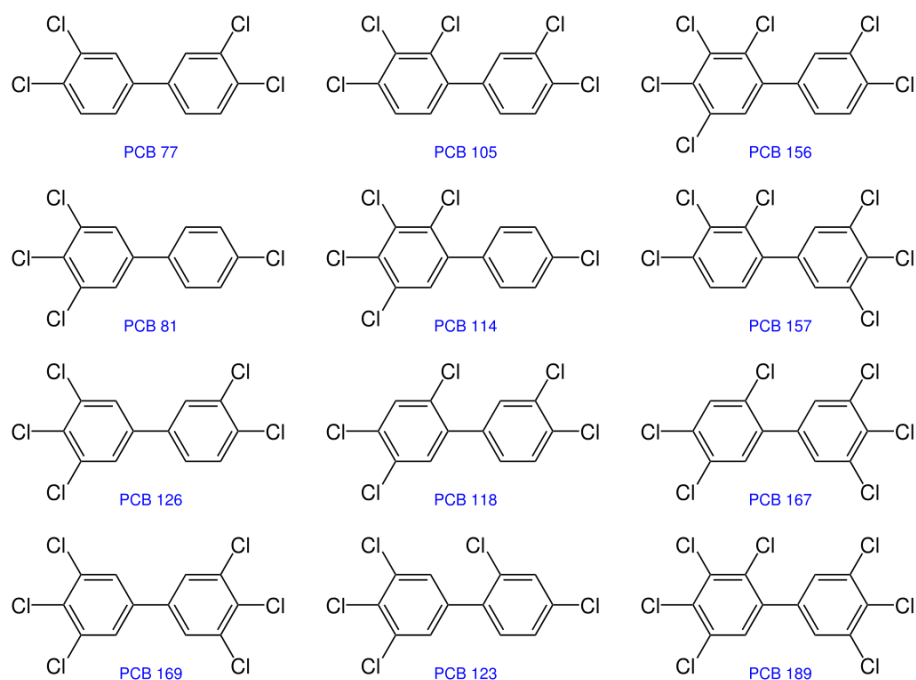


Obr. č. 1: Univerzální chemický vzorec pro všechny kongenery PCB (zdroj: Faroon a Ruiz, 2016 – upraveno)

Z hlediska počtu atomů chloru v molekule rozlišujeme mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, okta-, nona- a deka- chlor(o)bifenyly. Z hlediska toxikologických a chemicko-fyzikálních vlastností bývají kongenery PCB rozlišovány na dvě skupiny:

- a) Koplanární PCB kongenery (non- a mono-ortho substituované)
- b) Non-koplanární PCB kongenery

Koplanární PCB mají substituovány atomy chloru v polohách meta a/nebo para, proto bývají někdy nazývány non-ortho PCB. Absence atomů chloru v polohách ortho umožňuje úplnou rotaci benzenových jader kolem vazby $C-C$ – benzenová jádra mohou být v jedné rovině. Naproti tomu u non-koplanárních PCB (ortho PCB) je pohyblivost benzenových jader omezena přítomností atomů chloru v polohách ortho. Pokud je atomů chlórů v polohách ortho 3 a více, nemohou prakticky tvořit plochou molekulu. Takovéto non-koplanární kongenery vykazují mnohem nižší dioxinovou toxicitu oproti koplanárním kongenerům, obzvláště oproti skupině non-ortho a mono-ortho kongenerů s tzv. dioxinovým efektem (obr. č. 2) (Šířoká a kol., 2014a).



Obr. č. 2: Chemické vzorce 12 kongenerů PCB s dioxinovým efektem (Wikipedia, 2015 – obrázek vychází z publikace Van den Berg a kol., 2006)

2.1.1. Toxické vlastnosti PCB

Akutní, subakutní a subchronická toxicita komerčních směsí PCB pro živočichy je vyjadřována hodnotou LD₅₀ (letální dávka – 50% úmrtnost), která je obvykle vyšší než 1000 mg.kg⁻¹ hmotnosti (Safe, 1993). PCB se projevují výraznou hepatotoxicitou provázenou možností ztráty tělesné hmotnosti, imunotoxicitou, neurotoxicitou, účinky na gastrointestinální systém, dermálními a očními lézemi (zejména u primátů), vývojovou a reprodukční toxicitou (Safe, 1993; Aoki, 2001; Holoubek a kol., 2003b; Pitter, 2009). Ryby jsou vysoce citlivé především ke kongenerům s dioxinovým efektem. Ty mají hodnotu LC₅₀ (letální koncentrace – 50% úmrtnost) pro ryby velmi nízkou v rozmezí 3 – 16 µg.l⁻¹. Projevy akutní toxicity tzv. dioxin- like PCB u dospělých a juvenilních ryb bývají anorexie, ztráta hmotnosti, hyperpigmentace, hemoragie, ascites a nekrózy ploutví. U raných stádií může být hodnota LC₅₀ dokonce až 50krát nižší a projevem jsou otoky, hemoragie, malformace hlavy, zpomalení růstu a zvýšená úmrtnost. V případě koncentrací v řádu stovek µg.l⁻¹ jsou usmrceny embrya před vykulením, v případě koncentrací v řádu jednotek a méně µg.l⁻¹ dochází k úmrtím až v průběhu vstřebávání žloutkového vaku (Široká a kol., 2014a).

V současnosti, kdy je výroba PCB ukončena, jsou důležitější jejich chronické, dlouhodobé účinky. Jejich projevy jsou obdobné jako výše uvedené jevy (Safe, 1993). Ze struktury PCB vyplývá jejich velká afinita k tukům, která se odráží ve vysokých hodnotách rozdělovacích koeficientů (K_{ow}) u jednotlivých kongenerů a zapříčiňuje jejich výraznou kumulaci v organismech, zejména v tukových tkáních živočichů (Holoubek a kol., 2003b). Za významný negativní dopad chronického působení PCB je považována endokrinní disrupce (EDC) – narušování činnosti žláz s vnitřní sekrecí. Tento jev přímo ovlivňuje chování živočichů a negativní dopad má zejména na jejich reprodukci (Aoki, 2001). PCB se také mohou podílet na zvýšeném výskytu karcinomu prsu žen (Falck a kol., 1992).

2.1.1.1. Možnosti hodnocení toxicity PCB

Pro hodnocení účinku jednotlivých kongenerů se využívá tzv. toxický ekvivalenční faktor (TEF – toxic equivalency factor). Tato hodnota je odvozena od EC₅₀ (efektivní koncentrace – 50% úmrtnost nebo znehybnění) nejtoxičtějšího dioxinu 2,3,7,8- tetrachlordibenzo-*p*-dioxinu (2,3,7,8-TCDD), pro který platí hodnota TEF = 1. Pro výpočet platí následující rovnice:

$$\text{TEF} = \text{EC}_{50} (2,3,7,8\text{-TCDD}) / \text{EC}_{50} (\text{Hodnocený kongener})$$

Pro hodnocení toxických účinků směsi polychlorovaných dibenzo-*p*-dioxinů (PCDD), polychlorovaných dibenzofuranů (PCDF) a jednotlivých kongenerů PCB ve vzorku se používá vzorec pro tzv. ekvivalent toxicity (TEQ – toxicity equivalency), který pracuje i s koncentrací daných látek ve vzorku:

$$\text{TEQ} = \sum_{n1} [\text{PCDD}_i \times \text{TEF}_i] + \sum_{n2} [\text{PCDF}_i \times \text{TEF}_i] + \sum_{n3} [\text{PCB}_i \times \text{TEF}_i]$$

Bohužel vypovídající schopnost hodnoty TEQ není nejpřesnější z toho důvodu, že některé účinky jednotlivých kongenerů PCB nelze sčítat, a také proto, že míra škodlivosti jednotlivých kongenerů je druhově specifická (Pitter, 2009; Šíroká a kol., 2014a).

V současné době se do popředí dostávají toxické účinky jiných než dioxin-like kongenerů, které se v prostředí vyskytují na výrazně vyšších koncentračních hladinách. Stenberg a kol. (2011) provedli zkoušky ultra čistých standardů jednotlivých PCB a rozdělili non-koplanární PCB do dvou skupin podle výše biologické aktivity (schopnosti látky vyvolávat změny v biochemických procesech organismu) ve velkém množství testů od endokrinní disrupce, přes různé typy neurotoxicity a oxidativního stresu až po testy indukce rakovinotvorného bujení:

- a) Níže chlorované ortho-PCB (PCB 28, 47, 51, 52, 53, 95, 100, 101, 104 a 136) s vyšší biologickou aktivitou (nejaktivnější jsou PCB 95, 101 a 136)
- b) Výše chlorované ortho-PCB (PCB 19, 74, 118, 122, 128, 138, 153, 170, 180 a 190) s nižší biologickou aktivitou, ale s výrazně vyšší EDC aktivitou

2.1.1.2. Osud PCB v tělech organismů

Mezi jednotlivými skupinami živočichů existují značné rozdíly v absorpci PCB. Kongenery, které se nacházejí ve vodě nebo sedimentech v určitém poměru, se nemusejí nacházet ve stejném poměru v tkáních živočichů v dané lokalitě (Niimi, 1996). PCB vstupují do těla orálně, u savců byla popsána i dermální cesta. Absorpce po orálním příjmu probíhá samovolnou difuzí dle lipofility jednotlivých kongenerů, vstřebávají jsou pravděpodobně ve střevech spolu s lipidy. V tělech jsou distribuovány vázané obecně na lipoproteiny (Široká a kol., 2014a).

PCB se váží kovalentními vazbami s buněčnými makromolekulami (proteiny, DNA a RNA) a obdobně jako další aromatické uhlovodíky tím poškozují vlákna DNA (Safe, 1993). Organismy jsou geneticky vybaveny na zvýšený výskyt takovýchto látek v těle a musí jejich účinky eliminovat, v opačném případě by znamenali jejich smrt. Kongenery PCB s dioxinovým efektem jsou nejtoxičtější, v organismu spouštějí aktivaci tzv. Ah receptoru, receptoru pro aromatické uhlovodíky (aryl-hydrocarbon receptor – AhR) (Denison a kol., 2002). Následný účinek spočívá v ovlivnění transkripce mRNA, syntézy proteinů, aktivace produkce cytochromů P450 a dalších enzymů odpovědných za biotransformaci PCB. V důsledku je ovlivněna i regulace genů pro hormony, růstové faktory, konjugací enzymy a další látky (Široká a kol., 2014a).

Bez účasti AhR dochází k indukci cytochromů rodin CYP2 a CYP3, která je vyvolána ortho i non-ortho kongenery (Široká a kol., 2014a). Zvýšená aktivita cytochromů má za následek přítomnost velkého množství kyslíkových radikálů (reactive oxygen species – ROS) v buňce, následného oxidativního stresu mitochondrií, který vede k nepříznivým vlivům na zdraví jedince (Srinivasan a kol., 2001). Zcela přesný mechanismus všech účinků však není prozkoumán (Široká a kol., 2014a).

Biotransformace v tělech je velmi pomalá, závislá na několika faktorech – stupni chlorace daného kongeneru, poloze atomů chloru v molekule kongeneru, dále úrovni a rozmanitosti biotransformačních enzymů jedince. Biotransformace probíhá oxidací a hydroxylací a je katalyzována cytochromy P450 (zejména izoformou CYP 1A1). Meziprodukty bývají konjugovány s kyselinou glukuronovou nebo sulfátem a exkrece probíhá močí a/nebo výkaly (Široká a kol., 2014a). U člověka je prokázán vznik methylsulfonyl-PCB produktů (Safe, 1993).

Metabolity PCB vykazují v těle nejrůznější negativní toxické jevy. Experimenty *in vitro* prokázaly, že hydroxylované PCB jsou inhibitory oxidativní fosforylace mitochondrií, avšak skutečný dopad na živočichy je i u hydroxylovaných metabolitů velmi toxických kongenerů relativně nízký (Safe, 1993).

2.1.2. Historie vzestupu a úpadku výroby a použití PCB

PCB byly poprvé syntetizovány v roce 1881, jejich průmyslová výroba byla zahájena v roce 1929. Celková světová produkce byla odhadnuta na 1 milion tun PCB. Bifenyl je možno získávat různými způsoby, přirozeně je obsažen např. v černouhelném dehtu, v ropných frakcích (teplota varu 255 – 265 °C) a v produktech pyrolýzy ropy. PCB se vyráběly chlorací bifenylu suchým chlorem při teplotě do 150 °C za přítomnosti katalyzátoru, chloridu železitého nebo železných hoblin (Holoubek a kol., 2003b). Při výrobním procesu vznikají i vedlejší produkty, např. PCDF a PCDD, které jsou značně nebezpečnější než samotná směs PCB (Pitter, 2009). Rozdílné směsi kongenerů pro specifické účely použití byly získávány různou délkou reakčního času chloru s bifenylem (cca 12 – 36 hod) (Široká a kol., 2014a). Komerční směsi PCB byly využívány po celém světě, nejvýznamnější producenty spolu s obchodními názvy produktů PCB jsou uvedeny v Tabulce č. 1.

Tabulka č. 1: Nejvýznamnější světoví producenti PCB a obchodní názvy jejich PCB produktů (Breivik a kol., 2002; Holoubek a kol., 2003a)

Producent:	Obchodní název:
Monsanto Industrial Chemicals Co., USA, Velká Británie	ALOCOLOR, PYROCOLOR
Geneva Industries, USA	PYRANOL
Bayer A.G., SRN	CLOPHEN, BLACOL
DSW-VEB, NDR	CROPHENE
Prodelec, Francie	PHENOCOLOR, PYRALENE
S.A. Cros, Španělsko	FENOCOLOR, PYRALENE
Orgsintez a Orgsteklo, SSSR	SOVOL, SOVTOL
Kanegatuchi Chemical Co., Japonsko	KANECHLOR
Mitsubishi-Monsanto-Chemical, Japonsko	SANTOTERM, AROCOLOR
Caffaro, Itálie	FENCLOR, APIROLIO
Chemko, Československo	DELOR, HYDELOR, DELOTHERM

Jednotlivé technické směsi od různých producentů se mezi sebou lišily výskytem různých PCB kongenerů, jejich relativním zastoupením, což bylo dáno rozdíly v technologiích výroby. Velkou podobnost lze najít v úrovni chlorace PCB kongenerů ve směsích určených pro stejné účely (např. Delor 103 a Aroclor 1242). Úroveň chlorace hrála totiž klíčovou roli v požadovaných vlastnostech směsi (Schulz a kol., 1989; Taniyasu a kol., 2003; Holoubek a kol., 2003a; Holubek a kol., 2003b; Kužílek a kol., 2003).

Produkty PCB byly využívány v otevřených a uzavřených systémech (Tabulka č. 2), zejména otevřené systémy představovaly značné riziko (Holoubek a kol., 2003b). Nakládání s odpady s obsahem PCB nebylo dlouho nijak regulováno, proto je v současnosti ekologická zátěž PCB v důsledku jejich masivního používání a perzistence všudypřítomná a významná (Šířoká a kol., 2014a).

Tabulka č. 2: Uzavřené a otevřené systémy, v nichž se vyskytovaly nebo vyskytují PCB (Holoubek a kol., 2003a)

Uzavřené systémy:	Otevřené systémy:
<ul style="list-style-type: none"> - chladicí kapaliny v transformátorech - dielektrické kapaliny ve velkých a malých kondenzátorech - teplotnosná media - ohnivzdorné a teplotnosné antikorozií hydraulické kapaliny v důlních zařízeních a vakuových pumpách - použití mazadel 	<ul style="list-style-type: none"> - plastifikátory na bázi PCB - bezuhlíkový kopírovací papír - tiskařské barvy - impregnační materiály - barvy - lepidla - vosky - aditiva do cementů a omítek - materiály na mazání odlévacích forem - materiály používané pro výrobu odlučovačů prachu - těsnící kapaliny - inhibitory hoření - imerzní oleje - pesticidy - pevné a kapalné materiály obsahující PCB - laminační činidla - těžké oleje - samolepící pásy - balící papír - recyklovaný papír

Vysoká toxicita PCB byla definitivně prokázána v 70. letech 20. století poté, co došlo k masivní otravě lidí PCB v Japonsku a na Taiwanu (Aoki, 2001; Holoubek a kol., 2003b). V mnoha zemích pak docházelo k postupnému zastavování produkce a byla přijata opatření pro používání PCB jen v uzavřených systémech (Šíroká a kol., 2014a). V roce 1985 byla poslední zemí západní Evropy vyrábějící PCB Francie (Holoubek a kol., 2003a).

2.1.2.1. Historie výroby a použití PCB v Československu

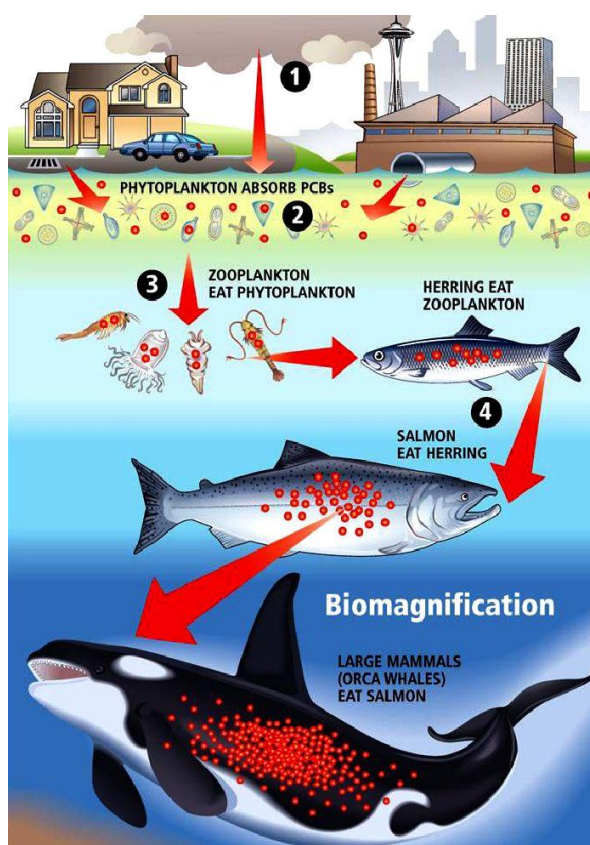
V bývalém Československu byly PCB vyráběny v letech 1959 – 1984 ve firmě CHEMKO š. p., Strážske na Slovensku v celkovém množství 21 482 tun (cca 2 % světové produkce). 46 % produkce bylo exportováno (nejvíce do bývalé NDR) a 54 % bylo použito přímo v Československu. Výrobky s obsahem PCB využívalo více než 200 československých organizací, nejvýznamnějšími odběrateli byli Barvy a laky Praha, ZEZ Žamberk a ČKD Praha (Holoubek a kol., 2003a). Navzdory varovným zprávám o velké nebezpečnosti PCB, docházelo k navyšování produkce od roku 1972 a výroba byla zastavena až na základě zpráv o masivní kontaminaci masa, mléka, másla a ryb (Holoubek a kol., 2003b).

2.1.3. Distribuce PCB ve vodním prostředí

PCB jsou ve vodě málo rozpustné a s rostoucím podílem chloru v molekulách kongenerů se rozpustnost dále snižuje, např. rozpustnost 2-chlorbifenyly při 20 °C je 5,9 mg.l⁻¹, kdežto dekachlorbifenyly jen 0,015 mg.l⁻¹ (Pitter, 2009). V reálných vodních prostředích se však vyskytují látky, které mohou rozpustnost PCB výrazně změnit (povrchově aktivní látky, anorganické soli, různé přírodní adsorbenty apod.) (Holoubek a kol., 2003b). V hydrosféře se tedy do samostatného vodního sloupce distribuuje jen menší podíl PCB, kde probíhá jejich rozklad fotolýzou, zejména působením UV záření. Většinový podíl PCB bývá obsažen v sedimentech a v povrchové vrstvičce vody. Přestože jsou PCB relativně málo těkavé, dochází z důvodu jejich hydrofobního charakteru k jejich snadnému odpaření z vodní hladiny a následně transportu atmosférickým prouděním na velké vzdálenosti (Šíroká a kol., 2014a). Proces nazývaný efekt „studeného prstu“ objasňuje, proč jsou PCB v konečném důsledku deponovány

na nejchladnější místa planety, na pólech a do vysokých nadmořských výšek (Lebedev a kol., 2015).

Největší podíl PCB (jednotky až desítky $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, na zatížených lokalitách až stovky $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) se nachází v sedimentech, zejména bahenních, bohatých na organickou hmotu, v jejichž spodních vrstvách v anaerobních podmínkách dochází jen k pozvolnému biologickému a fotolytickému rozkladu s poločasem rozpadu v řádu let. Na povrchu sedimentů probíhá účinnější aerobní degradace. Odtud jsou také nejčastěji bioakumulovány planktonem a řasami. V procesu biomagnifikace (obr. č. 3) postupují potravním řetězcem, přičemž vrcholoví predátoři (dravé ryby, kytovci, šelmy, člověk atd.) ve svých tělech hromadí největší množství PCB, avšak každý kongener má individuální schopnosti kumulovat a magnifikovat se (Šířoká a kol., 2014a).



Obr. č. 3: Proces bioakumulace a biomagnifikace PCB v mořských ekosystémech (Blue-growth, 2017)

Na dolním toku řeky Labe v ČR byly v rybím mase v případě omnivorního jelce tlouště (*Squalius cephalus*) dle Randáka a kol. (2009) nejvíce zastoupeny hexachlorbifenyl (kongenery PCB 138 a 153) a heptachlorbifenyl (kongener 180) ze sledovaných majoritních kongenerů PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180 v množství až tisíců $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ tuků. Lze tedy tvrdit, že kontaminace životního prostředí PCB přetrvává do současnosti a je stále problémem (Pitter, 2009).

2.1.4. Stockholmská konvence o POP

Stockholmská úmluva (Stockholm Convention) je nadnárodním dokumentem, směřujícím k ochraně lidského zdraví a životního prostředí před působením POP, prostřednictvím nastavených podmínek pro jejich omezování z hlediska výroby, používání a vypouštění do životního prostředí. Administrativa úmluvy je zaštiťována Programem OSN pro životní prostředí (UNEP) (Široká a kol., 2014b; Stockholmská úmluva, 2017). Doposud úmluvu podepsalo 181 států (ke dni 31. 10. 2017) (Stockholmská úmluva, 2017). Česká republika byla mezi prvními signatáři již v roce 2002, ještě před vlastním započítáním platnosti dokumentu v roce 2004 (Široká a kol., 2014b; Stockholmská úmluva, 2017).

V původním seznamu POP bylo 12 látek nebo skupin látek, avšak v současnosti je seznam rozšířen o další polutanty na základě aktuálních poznatků. Seznam látek je rozdělen do tří „annexů“ A (eliminace), B (restrikce) a C (neúmyslná výroba), přičemž v annexu A, který má nejprísnejší kritéria (eliminace používání a produkce) je v současnosti 24 látek nebo skupin látek, a to včetně skupiny PCB. Do annexu B jsou zařazeny 2 skupiny polutantů a v annexu C je zahrnuto 7 skupin látek, které se dostávají do životního prostředí jako vedlejší produkty výroby (Stockholmská úmluva, 2017).

2.1.5. Legislativní předpisy pro PCB

PCB lze označit dle bodu č. 1 a bodu č. 4 přílohy č. 1 zákona č. 254/2001 Sb., o vodách, za zvlášť nebezpečné látky. V plném znění pak jako „organohalogenové sloučeniny a látky, které mohou tvořit takové sloučeniny ve vodním prostředí“ a „látky nebo produkty jejich rozkladu, u kterých byly prokázány karcinogenní nebo mutagenní vlastnosti, které mohou ovlivnit produkci steroidů, štítnou žlázu, rozmnožování nebo jiné endokrinní funkce ve vodním prostředí nebo zprostředkovaně přes vodní prostředí“.

Ke zvláště nebezpečným látkám se vztahuje § 39 (závadné látky) vodního zákona, který se zabývá zacházením se závadnými látkami tak, aby nedošlo ke vniknutí těchto látek do povrchových (i podzemních) vod, dále pak povinnostmi uživatelů závadných látek atd. V odstavci č. 3 tohoto paragrafu je uveden termín prioritní látka, který je charakterizován z hlediska významného rizika, jež tyto látky představují pro vodní ekosystémy. Tzv. prioritní nebezpečné látky vytvářejí podle § 39 velmi vysoké riziko ve vodním prostředí i mimo něj, a to z důvodu jejich perzistence a schopnosti bioakumulace.

12 kongenerů PCB je identifikováno jako prioritní nebezpečné látky v aktuálním (pro rok 2017) „seznamu prioritních látek a prioritních nebezpečných látek v oblasti vodní politiky“ přílohy č. 6 k nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.

2.1.5.1. Norma environmentální kvality pro PCB ve vodách

Podle platných norem environmentální kvality (NEK) je možné hodnotit ekologický potenciál lidskou činností ovlivněných povrchových vod. NEK mohou být stanoveny pro vodu, sedimenty a biotu na základě toxikologických údajů získaných v souladu s vyhláškou č. 98/2011 Sb., o způsobu hodnocení stavu útvarů povrchových vod, způsobu hodnocení ekologického potenciálu silně ovlivněných a umělých útvarů povrchových vod a náležitostech programů zjišťování a hodnocení stavu povrchových vod.

Pro PCB je NEK definována nařízením vlády č. 401/2015 Sb. Toto nařízení stanovuje tzv. NEK–RP (NEK vyjádřená jako celoroční průměrná hodnota, která nesmí být překročena v žádném reprezentativním monitorovacím místě) v povrchových vodách. PCB jsou zde uvedeny jako suma polychlorovaných bifenyly (S–PCB), jejichž koncentrace by neměla překročit hodnotu 0,007 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

2.1.5.2. Norma environmentální kvality pro PCB v biotě

Dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb. je NEK pro dioxiny a sloučeniny s dioxinovým efektem stanovena na 0,0065 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ v biotě. Jedná se o součet PCDD + PCDF + PCB–DL (polychlorované bifenyly s dioxinovým efektem). Od 22. 12. 2018 bude do této sumy zahrnut i TEQ (toxické ekvivalenty podle faktorů ekvivalentní toxicity Světové zdravotnické organizace z roku 2005).

2.1.5.3. PCB v metodickém pokynu MŽP Indikátory znečištění

Tento metodický pokyn odvozený ze screeningových hodnot US EPA (Americká agentura ochrany životního prostředí) platných v květnu 2013 uvádí pro PCB hodnoty indikující znečištění v podzemních vodách a v zemině (průmyslové území a ostatní plochy) (Tabulka č. 3). PCB jsou zde rozdělovány na dvě položky a to na PCB (jednotlivé kongenery) a PCB (směs kongenerů). Položkou PCB (jednotlivé kongenery) jsou myšleny kongenery PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 a 189, které nejsou v ČR běžně stanovovány, ale hodnota indikující znečištění byla vzhledem k podobnosti fyzikálně-chemických vlastností s v ČR běžně stanovovanými kongenery PCB 28, 52, 101, 138, 153 a 180 zachována. Položka PCB (směs kongenerů) zahrnuje sumu v ČR běžně stanovovaných kongenerů (Bláha a kol., 2013).

Tabulka č. 3: Hodnoty PCB indikující znečištění (Bláha a kol., 2013)

	Zemina		Podzemní voda
	<i>Průmyslově využívané území</i>	<i>Ostatní plochy</i>	
	mg.kg ⁻¹ sušiny		µg.l ⁻¹
PCB (jednotlivé kongenery)	0,38	0,11	0,017
PCB (směs kongenerů)	0,74	0,22	0,17

2.1.5.4. Preventivní hodnoty obsahu PCB v zemědělské půdě

Vyhláškou č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, byla stanovena preventivní maximální hodnota PCB (suma PCB kongenerů – 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180) na 0,02 mg.kg⁻¹ sušiny. Stanovení PCB musí probíhat dle ČSN EN 16167 plynovou chromatografií s detekcí hmotnostní spektrometrií (GC-MS) nebo plynovou chromatografií s detektorem elektronového záchytu (GC-ECD). Jako vzorky je možno použít kaly, upravený bioodpad nebo půdy. Při odběru je nutno řídit se pokyny této vyhlášky.

2.2. Teorie vzorkování vody

V současnosti se při vzorkování vody nabízí využití aktivního (jednorázového, bodového) nebo pasivního způsobu odběru. Při aktivním způsobu odběru je chemické složení vzorku vody limitováno časovým bodem, při němž došlo k odběru. Bodové odběry se proto nejlépe hodí k diagnostice akutního znečištění například při otravách ryb. Pro hodnocení chronického znečištění je třeba odebrat větší počet bodových vzorků za určitý časový úsek a následně vytvořit tzv. slévaný (směsný) vzorek. Technika pasivního vzorkování vody odstraňuje nevýhody bodových odběrů tím, že zachycuje periodickou kontaminaci po celou dobu expozice pasivního vzorkovače a umožňuje redukci počtu vzorků k analýze při dostatečné vypovídající hodnotě (Vrana a kol., 2014; Blahová a Svobodová, 2014)

2.2.1. Pasivní vzorkování vody

Principem pasivního vzorkování je přestup molekul analytu z vodního prostředí do sorpčního média vzorkovače na základě chemicko-fyzikálních vlastností dané sloučeniny až do vytvoření termodynamické rovnováhy (Vrana a kol., 2014; Blahová a Svobodová, 2014; Grabic a kol., 2015). Zjištěná koncentrace látky pak odpovídá koncentraci ve vodním prostředí, ale i jejím fyzikálně-chemickým vlastnostem, době expozice pasivního vzorkovače, teplotě a rychlosti vzorkování (vzorkovací rychlost – RS – sampling rate). V běžném provedení se vzorkovací souprava skládá z ochranné klece, nosiče, vzorkovače a drátu nebo provazu pro zajištění soupravy na místě (Příloha 1, 2 a 3).

Pro vzorkování nepolárních látek ve vodním prostředí slouží tzv. rozdělovací vzorkovače na principu polopropustné membrány (SPMD – semipermeable membrane devices) (Příloha 2), pro vzorkování polárních látek pak nově vyvinuté adsorbční vzorkovače (POCIS – polar organic chemical integrative samplers) (Alvarez a kol., 2004; Huckins a kol., 2006; Grabic a kol., 2015). Tzv. diffusion gradient in thin-films samplers (DGT) jsou vzorkovače založené na difuzi v gelech, používané např. pro měření koncentrace těžkých kovů ve vodě (Vrana a kol., 2014; Grabic a kol., 2015). Nicméně pasivních vzorkovačů vodního prostředí použitelných pro nejrůznější chemické polutanty

byla vyvinuta celá řada (např. SPME, POG, PISCES, PSS) (Vrana a kol., 2005; Huckins a kol., 2006).

2.2.2. Semipermeable membrane devices (SPMD)

Technologie pasivního vzorkování vody pomocí SPMD je široce rozšířená, používá ji mnoho vládních agentur (např. EPA, USGS). Jako standardní metoda je uznávána Evropskou unií a využívána i Státním zdravotním ústavem ČR a Českým hydrometeorologickým ústavem (ČHMÚ) (Exposmeter sampling technologies, 2017; Správa odběrových protokolů ČHMÚ, 2018). SPMD, poprvé testovaná koncem 80. let 20. století, je dvojitá polopropustná membrána vyrobená z tzv. low density polyethylene (LDPE), polyetylenu o nízké hustotě (Huckins a kol., 1990; Grabic, 2014). V membráně je uzavřeno tekuté absorpční médium tvořené triglyceridem trioleinem (1,2,3- tri- (cis- 9oktadecoyl) glycerol) o vysoké čistotě (> 99 %), které tvoří vlastní vzorkovač (Huckins a kol., 2006; Vrana a kol., 2014; Grabic a kol., 2015). Standardní komerčně vyráběná LDPE membrána je plněná 1 ml trioleinu má rozměry 91,4 × 2,5 cm a šířka stěny membrány je 75 – 90 μm (Exposmeter sampling technologies, 2017). Dodávána je v plechových obalech a na nosič se umísťuje napnutá mezi jednotlivé vzpěry (Příloha 2). Pro maximální možnou minimalizaci kontaminace nepolárních látek ve vzorkovacím médiu je nutné SPMD uchovávat zmražené při -18 °C a transportovat v chladicích boxech na ledu (Grabic a kol., 2015). Technika vzorkování je jednoduchá na obsluhu a umožňuje relativně dlouhou dobu expozice vzorkovače (až 30 dní) (Exposmeter sampling technologies, 2017). S tím přímo souvisí schopnost SPMD zachytit i velmi nízké koncentrace jednotlivých frakcí polutantů, které se po celou dobu expozice kumulují ve vnitřním médiu (Grabic a kol., 2010).

Nevýhodou metody je větší složitost přepočtu koncentrace hledané látky ze vzorkovacího média na koncentraci látky ve vodě (Grabic a kol., 2015). Pro účely tohoto přepočtu slouží tzv. PRC (performance reference compounds), izotopicky značené PAH nebo PCB, které se běžně v životním prostředí nevyskytují. Ve známém množství jsou předem obsaženy v membránách od výrobce. Během expozice vzorkovače dochází k jejich uvolňování z membrány, přičemž množství, které se uvolnilo do vnějšího prostředí, určuje rychlost vzorkování – objem ovzorkované vody (Larsen, 2009).

2.2.2.1. Využití SPMD

Metoda je určena zejména pro hodnocení výskytu nepolárních (lipofilních, hydrofobních) látek ve vodním prostředí s $K_{ow} > 4$ v případě použití membrány z LDPE a látek s $K_{ow} = 2 - 4$ v případě použití polysulfonu (PSU) (Huckins a kol., 2006). Nejčastěji se jedná o polutanty, jako jsou právě PCB, dále pak polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), PCDD, PCDF, polybromované difenylethery (PBDE), organochlorované pesticidy (OCP), polychlorované naftaleny (PCN), organofosfátové a organochlorované pesticidy a ropné látky (Huckins a kol., 2006; Blahová a Svobodová, 2014; Grabic, 2014; Grabic a kol., 2015).

Schopnost SPMD simulovat buněčné polopropustné membrány je také předurčila pro odhady toxických efektů v rámci nejrůznějších typů toxikologických testů, např. pro odhady biokoncentračních faktorů (BCF) cílových sloučenin nebo pro stanovení biodostupných polutantů v sedimentech nebo půdách (Huckins a kol., 2006; Ke a kol., 2007; Chęć a kol., 2008; Grabic, 2014; Exposmeter sampling technologies, 2017). SPMD dobře doplňují toxikologické studie, protože na rozdíl od živých organismů u nich nedochází k exkreci nebo metabolickým přeměnám analytů (Baussant a kol., 2001; Vrana a kol., 2014).

2.3. Historie skládky nebezpečných odpadů v obci Lhenice

Skládka odpadů obsahujících PCB leží v okrese Prachatice, v intravilánu obce Lhenice v bývalém areálu agrochemického podniku (ACHP), který je v současné době opuštěný (Příloha 4 a 5). V roce 2017 proběhla první etapa sanace objektu, na kterou dostala obec Lhenice dotaci, při které bylo odstraněno téměř 800 tun odpadu. Při druhé etapě sanace, naplánované na rok 2018, by měly být odstraněny kontaminované zeminy a sedimenty z nádrže v areálu skládky (Zpráva Lhenice, 2017)

Odpad a látky s obsahem PCB jsou zde skladovány od roku 1995 firmou Enviro Technology Today s.r.o. (ETT), která zde vytvořila provozovnu s názvem „Ekologické a biotechnologické centrum Lhenice“ (EBC). Firma zde skladovala řadu chemických látek a odpadů nejen s obsahem PCB, ale i rtuti, chlorovaných pesticidů aj. Z hlediska odpadů obsahujících PCB se jednalo konkrétně o transformátorové oleje, transformátory, kondenzátory a zeminy kontaminované PCB. Záměrem společnosti ETT bylo zeminy a ostatní látky s obsahem PCB dekontaminovat metodou termické desorpce a sodíkové technologie, nicméně k tomuto záměru nikdy nedošlo (Bičovský, 2016).

Od roku 2000 v areálu neprobíhala žádná aktivita a v roce 2004 byla firma zrušena. Od roku 2005 zde probíhala řada monitorovacích prací zaměřených na zjištění aktuálního stavu a rizik šíření kontaminace, také byla provedena kompletní evidence a zmapování všech uložených rizikových látek a odpadů, která byla zaktualizována společností CZ BIJO a.s. v roce 2016 (Bičovský, 2016).

Bylo zjištěno, že se zde nacházelo 564 tun odpadu s obsahem PCB nad 100 ppm, což je v přepočtu více než 56,4 kg čistých PCB a 115 tun odpadu s obsahem PCB do 100 ppm, což je v přepočtu maximálně 11,5 kg čistých PCB, resp. Celkově se tedy jednalo o cca 70 kg PCB. Naneštěstí byla část PCB uvolněna z elektrotechnických zařízení při nelegálním vniku osob do objektu, a nelze ani vyloučit, že část náplní byla vylita mimo samotný areál. Rizikovost uskladnění byla umocněna tím, že celý areál chátrá a v případě protržení nadzemních laminátových nádrží, ve kterých byly skladovány oleje s obsahem PCB (Příloha 4 a 5), mohlo dojít k významné ekologické katastrofě (Bičovský, 2016).

3. MATERIÁL A METODIKA

3. 1. Vzorkování

Materiál: 7 × membrána SPMD EWL-PRC (Exposmeter water lipophilic PRC, firma Exposmeter sampling technologies); 6 × nerezový nosič; 6 × nerezová ochranná klec; pružinky; polystyrenový box s ledem; nerezová lanka; šrouby, matky a nerezové profily pro spojení lanka; železné tyče; palice; nářadí; brodící kalhoty; latexové rukavice; papírové ubrousky; lihový fix

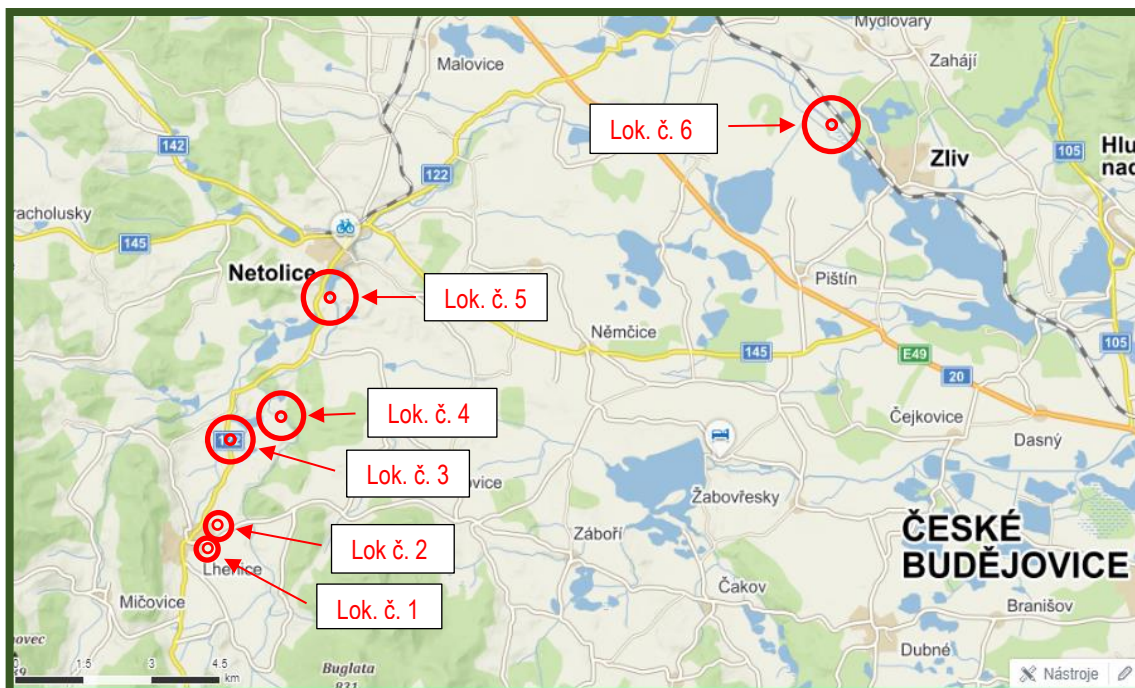
Chemikálie: Technický etanol

Laboratorní přístroje: Laboratorní mraznička

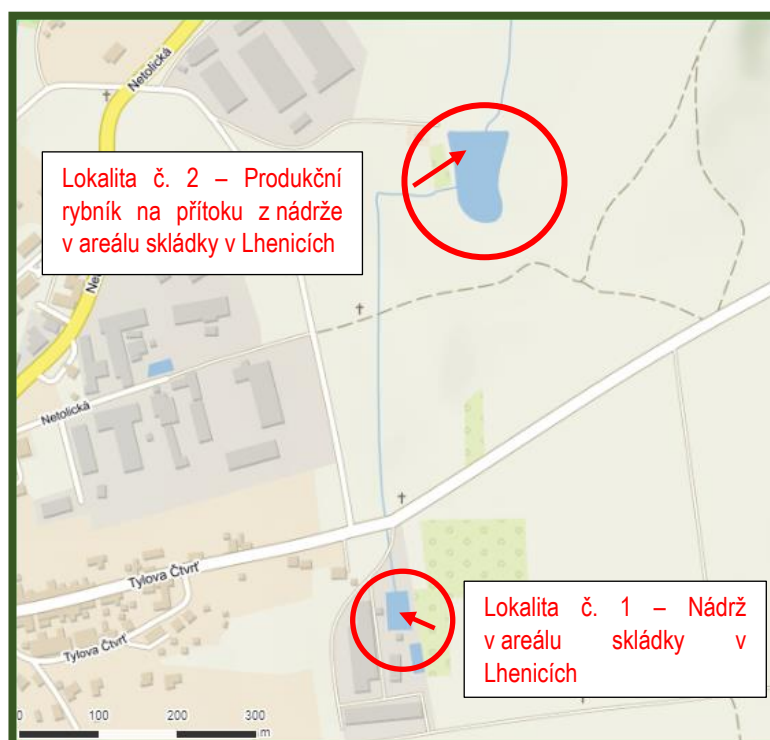
Sledování kontaminace PCB v povodí Bezdrevského potoka bylo provedeno technikou pasivního vzorkování za použití SPMD membrán s lipofilními PRC. Bylo zvoleno 6 lokalit dle předpokladu potenciálního zatížení PCB směrem po proudu od hlavního zdroje kontaminace – nádrže v areálu bývalého ACHP v obci Lhenice (Příloha 4) (zde se nachází skládka transformátorových olejů a zemin kontaminovaných PCB – Příloha 5). Jednotlivé lokality jsou vyznačeny na situační mapce (obr. č. 4) a příslušné GPS souřadnice jsou uvedeny v tabulce č. 4. Podrobný popis lokalit je uveden na mapkách v menším měřítku (obr. č. 5 – 8).

Tabulka č. 4: GPS souřadnice jednotlivých lokalit

Místo odběru:	GPS souřadnice:
Lokalita č. 1	48.9938628N, 14.1599892E
Lokalita č. 2	48.9989239N, 14.1613625E
Lokalita č. 3	49.0141678N, 14.1625747E
Lokalita č. 4	49.0181786N, 14.1797408E
Lokalita č. 5	49.0395111N, 14.1950025E
Lokalita č. 6	49.0762092N, 14.3445144E



Obr. č. 4: Situační mapka s vyznačenými všemi 6 lokalitami, kde byly umístěny pasivní vzorkovače (zdroj: mapy.cz, 2018 - upraveno)



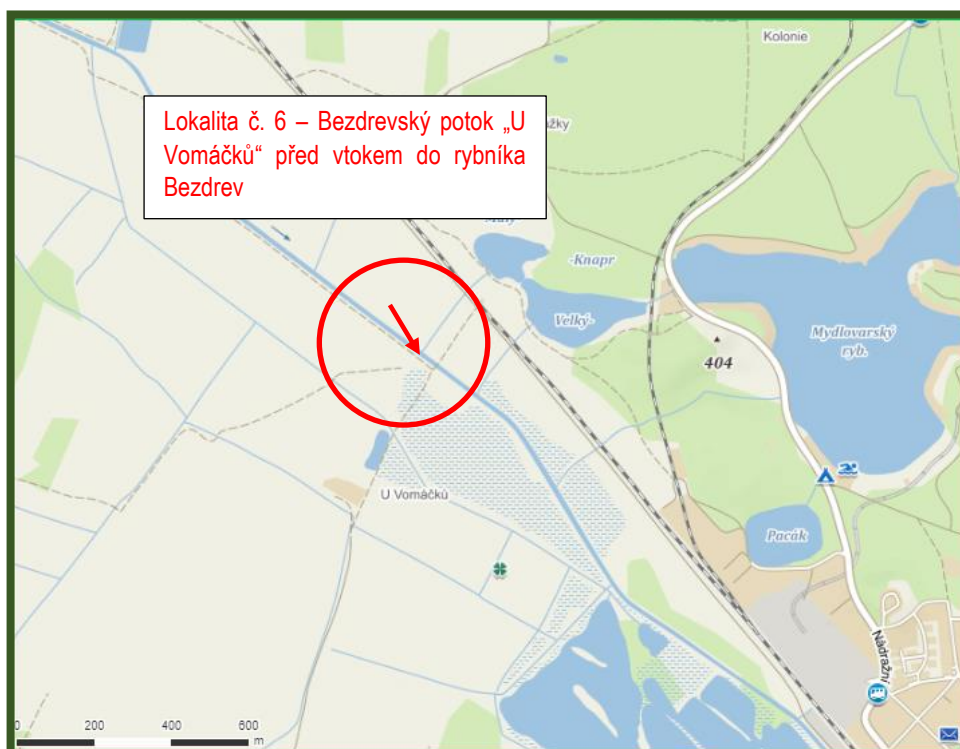
Obr. č. 5: Situační mapka s vyznačenými lokalitami č. 1 a č. 2 (zdroj: mapy.cz, 2018 - upraveno)



Obr. č. 6: Situační mapka s vyznačenými lokalitami č. 3 a č. 4 – lokalita č. 4 sloužila jako kontrola – nachází se totiž na Bezdrevském potoce nad soutokem s Rapačovským potokem, u kterého byl předpoklad na znečištění PCB (zdroj: mapy.cz, 2018 - upraveno)



Obr. č. 7: Situační mapka s vyznačenou lokalitou č. 5 (zdroj: mapy.cz, 2018 - upraveno)



Obr. č. 8: Situační mapka s vyznačenou lokalitou č. 6 (zdroj: mapy.cz, 2018 - upraveno)

Rozmíst'ování pasivních vzorkovačů na všech 6 vybraných lokalit probíhalo 5. června 2017 (Příloha 3, 4, 6, 7 a 8). Během převozu pasivních vzorkovačů byly čisté, později i exponované membrány, uloženy v plechových obalech, ve kterých byly dodány od výrobce, a skladované na ledu v polystyrenových boxech. Jedna membrána sloužila jako terénní kontrola (blank), a zůstávala po dobu rozmíst'ování v polystyrenovém boxu ve svém obalu pootevřená. Při manipulaci s SPMD byly používány jednorázové latexové rukavice. Pomocí pružinek bylo zajištěno optimální napnutí membrán na nerezových nosičích. Soustavy v ochranných klecích byly upevňovány na daných místech na pevno pomocí nerezového lanka a v některých případech i železných tyčí tak, aby byly zcela ponořeny pod vodní hladinu. Plechové obaly od každé membrány byly individuálně označeny a byly na ně zapsány časy začátku expozice.

Vzorkování bylo ukončeno 23. června 2017 (doba expozice trvala cca 18 dní). Po vyzvednutí vzorkovací soupravy z vody byla SPMD membrána vyjmuta a očištěna od nárůstu a nečistot papírovými ubrousky namočenými ve vodě a v etanolu (Příloha 9). Poté byla složena a uložena do příslušného obalu, na nějž byl zaznamenán čas ukončení expozice. Po převozu do laboratoře byly membrány před extrakcí uchovávány v mrazničce při $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2. Příprava vzorků pro analýzu

3.2.1. Extrakce SPMD a odpařování extraktů

Materiál: 1 × čistá membrána SPMD EWL-PRC (Exposmeter water lipophilic PRC, firma Exposmeter sampling technologies) 7 × prachovnice s uzávěrem se zábrusem (300 ml); 8 × baňka s kulatým dnem (250 ml); 7 × vialka (10 ml); pipetovací poloautomatický balónek (firma Brand); skleněné jednorázové Pasteurovy pipety; stojan na baňky; latexové rukavice; papírové ubrousky; hliníková fólie; lihový fix

Chemikálie: n-hexan (99 % čistota) (firma Merck, Unisolv); destilovaná voda

Laboratorní přístroje: Laboratorní digestoře; rotační vakuová odparka – model G1 (firma Heidolph Instruments); laboratorní váhy; laboratorní mraznička

Před samotnou extrakcí byly exponované SPMD membrány vyjmuty z mrazničky a byla připravena rovněž i čistá membrána pro vytvoření blanku. Ta byla po vyjmutí z obalu krátce exponována okolnímu prostředí laboratoře. Poté byla poskládána a vložena do prachovnice s uzávěrem se zábrusem (300 ml). Zbylé exponované membrány byly po vyjmutí z obalu otřeny papírovými ubrousky namočenými v destilované vodě a v hexanu a rovněž vloženy do prachovnic. Každá z prachovnic byla označena příslušným číslem, doplněna 200 ml hexanu, uzavřena a umístěna pod digestoř. Při pokojové teplotě byly membrány extrahovány 24 hod.

Další den byl tekutý obsah prachovnic převeden do baněk s kulatým dnem (250 ml) a prachovnice byly opětovně doplněny 200 ml hexanu. Druhá eluce obsahu SPMD trvala dalších 24 hod. Mezitím byl získaný extrakt z prvního vymývání odpařen do objemu 1 ml na rotační vakuové odparce G1 při teplotě 50 °C, 92 otáčkách za minutu a tlaku 260 mbar (Příloha 11). Před odpařováním samotných vzorků byl nejprve odpařován čistý hexan, aby se zamezilo případné kontaminaci a při odpařování vzorků se začínalo od čisté membrány blanku, poté přes kontrolní lokalitu č. 4, postupně až po lokalitu č. 1, u které byl předpoklad největšího zatížení PCB, opět z důvodu zamezení kontaminace čistějších vzorků. Odpařené extrakty v baňkách byly umístěny na stojan, překryty hliníkovou fólií a přemístěny pod digestoř.

Po druhé eluci byl obsah prachovnic přidán k odpařeným extraktům v baňkách s kulatým dnem a bylo následně provedeno další odpařování na rotační vakuové odparce stejným způsobem a opět do objemu 1 ml. Tento objem byl pomocí balónku

a jednorázových Pasteurových pipet převeden do předem zvážených prázdných 10 ml vialek. Kvůli předpokládané kondenzaci PCB, byly stěny baněk $3 \times$ eluovány pomocí čistého hexanu a roztok byl přidáván k příslušným extraktům. Vialky byly poté zváženy, označeny a odečtením hmotnosti před naplněním a po naplnění byla získána přesná hmotnost extraktů. Před dalším krokem ve zpracování vzorků byly vialky uchovávány v mrazničce.

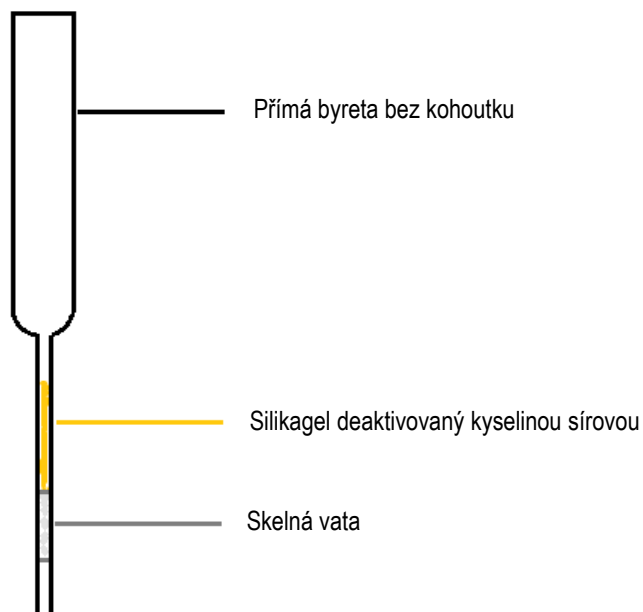
3.2.2. Čištění vzorků přes silikagel deaktivovaný H_2SO_4

Materiál: 7 \times kolona pro preparativní chromatografii (obr. č. 9) (přímá byreta bez kohoutku, laboratorní stojan, silikagel deaktivovaný kyselinou sírovou, skelná vata); 7 \times odpařovací baňka; stojany na baňky; Hamiltonova mikrostříkačka (10 μ l); pipetovací poloautomatický balónek (firma Brand); skleněné jednorázové Pasteurovy pipety; lihový fix; pinzeta; špejle; odměrný váleček; mistička a lžička na vážení silikagelu; latexové rukavice

Chemikálie: Vnitřní standard (IS) PCB $^{13}C_{12}$ (směs 10 izotopicky značených indikátorových kongenerů PCB rozpuštěných ve stejném poměru v toluenu o koncentraci 1 μ g. ml^{-1}); n-hexan (99 % čistota) (firma Merck, Unisolv)

Laboratorní přístroje: Laboratorní digestoře; laboratorní váhy

Nejprve byla sestavena kolona pro preparativní chromatografii (dle obr. č. 9) pro každý extrakt (7 \times) (Příloha 10). Na 1 kolonu bylo použito 0,5 g silikagelu. Eluce probíhala do odpařovacích baněk, které byly předem označeny. Do jednotlivých kolon bylo pomocí balónku dávkováno cca 3 ml objemu jednotlivých extraktů z vialek, zpětným převážením a odečtem od původní hmotnosti byla získána přesná hmotnost odebraných alikvotů vzorků z každé vialky. V dalším kroku byl do každé kolony pomocí Hamiltonovy mikrostříkačky (10 μ l) přidán IS v objemu 2 μ l. Nakonec byly vzorky eluovány cca 15 ml hexanu.



Obr. č. 9: Kolona pro preparativní chromatografii

3.2.3. Odpařování a vytvoření standardů

Materiál: kónické zkumavky (1,5 ml); autosamplerové vialky (1,8 ml) inzerty (0,1 ml); víčka na autosamplerové zkumavky; kleště na uzavírání zkumavek; Hamiltonovy mikrostříkačky (10 μl a 100 μl); pipetovací poloautomatický balónek (firma Brand); skleněné jednorázové Pasteurovy pipety

Chemikálie: Recoverly standard (RS) PCB $^{13}\text{C}_{12}$ (izotopicky značený PCB 70 v koncentraci 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) (firma Wellington laboratories); IS PCB $^{13}\text{C}_{12}$; ; BP-MS (směs 76 nativních kongenerů včetně všech indikátorových, firma Wellington laboratories); n-heptan; toluen (firma Merck, Unisolv)

Laboratorní přístroje: Vakuový odpařovač na tekutý dusík DryWaptm Concentrator System (firma Horizon technology); laboratorní mraznička

Po vyčištění vzorků následovalo odpaření pomocí přístroje DryWaptm Concentrator System (Příloha 12), který funguje na principu kombinace vakua s odpařováním proudem dusíku a výhřevem topnou spirálou. Odpařování se automaticky zastavuje při dosažení 1 ml v nejspodnější části odpařovací baňky.

Po odpaření byly vzorky z odpařovacích baněk převedeny do kónických zkumavek (1,5 ml) pomocí skleněných Pasteurových pipet a balónku. Do každého vzorku a blanku bylo přidáno Hamiltonovou mikrostříkačkou 10 μl RS PCB a dále 100 μl heptanu. RS PCB slouží ke korekci chyby finálního zakoncentrování a nástřiku při vlastní analýze. Vzorky pak byly zakoncentrovány na finální objem cca 100 μl a převedeny do insertů ve standardních autosamplerových vialkách o objemu 1,8 ml. Dále bylo nezbytné vytvořit RS-standard, který byl připraven ze 100 μl heptanu a 10 μl RS PCB. Pro výpočet hmotnosti PCB ve vzorcích byly použity kalibrační standardy s koncentrací IS 20 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ a koncentrací směsi nativních PCB 0,8 a 20 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$.

Všechny vzorky byly uzavřeny v autosamplerových vialkách příslušnými víčky pomocí speciálních kleští, označeny a uchovávány v mrazničce před samotnou analýzou.

3.2.4. GC-MS/MS (Plynová chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií)

Chemikálie: n-hexan (firma Merck, Unisolv)

Laboratorní přístroje: Plynový chromatograf (GC) TRACETM Ultra s tandemovým hmotnostním spektrometrem (MS/MS) s trojitým kvadrupólem TSQ Quatum XLS (firma Thermo Fisher Scientific) (Příloha 13) – použitá kolona TraceGOLDTM TG-5MS (délka 30 m \times vnitřní průměr 0,25 mm \times film 0,25 μm).

Pro GC bylo použito helium jako nosný plyn s konstantním průtokem 1,2 ml/min. Vzorky byly nastříknuty ve splitless módu při teplotě injektoru 300 $^{\circ}\text{C}$. Teplota vyhřívaného interface mezi GC a iontovým zdrojem byla 300 $^{\circ}\text{C}$ a teplota iontového zdroje byla 200 $^{\circ}\text{C}$. Pro separaci jednotlivých PCB byl použit následující teplotní gradient: 70 $^{\circ}\text{C}$ izotermicky po 1 minutu, pak ohřev rychlostí 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do teploty 200 $^{\circ}\text{C}$, pak ohřev rychlostí 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do 256 $^{\circ}\text{C}$, poté zrychlený ohřev 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do 300 $^{\circ}\text{C}$, kde po dalších třech minutách metoda skončila. Sledované MS/MS přechody jsou přehledně uvedeny v tabulce č. 5. RS-standard a BP-MS byly proměřovány 2 \times , na začátku a na konci měření. Výstupem GC-MS/MS analýzy byl chromatogram, ve kterém je odezva jednotlivých kongenerů znázorněná jako chromatografický pík. Plocha píku pak odpovídá množství nastříknuté látky.

Tabulka č. 5: Sledované MS/MS přechody pro uvedenou GC-MS/MS metodu

	Prekurzorový ion (m/z)	Produktový ion (m/z)	NCE	počáteční RT (min.)	konečný RT (min.)
Mono-CB	188	153	15	7.3	8,5
Mono-CB IS	200	165	15	7.3	8,5
Di-CB qual	222	152	15	8	10,5
Di-CB quan	222	187	15	8	10,5
Di-CB IS	234	164	15	8	10,5
Di-CB IS	234	199	15	8	10,5
Tri-CB	256	186	15	9.2	13
Tri-CB	256	221	15	9.2	13
Tri-CB IS	268	198	15	9.2	13
Tri-CB IS	268	233	15	9.2	13
Tetra-CB	292	222	20	10.2	16
Tetra-CB	292	257	20	10.2	16
Tetra-CB IS	304	234	20	10.2	16
Tetra-CB IS	304	269	20	10.2	16
Penta-CB	326	256	20	11.8	19,5
Penta-CB	326	291	20	11.8	19,5
Hexa-CB	360	290	20	13.5	23,1
Hexa-CB	360	325	20	13.5	23,1
Penta-CB IS	338	268	20	15.6	16,6
Penta-CB IS	338	303	20	15.6	16,6
Hepta-CB	394	324	20	16.5	25
Hepta-CB	394	359	20	16.5	25
Hexa-CB IS	372	302	20	16.6	18,2
Hexa-CB IS	372	337	20	16.6	18,2
Octa-CB	428	358	20	20	27
Octa-CB	428	393	20	20	27
Hepta-CB IS	406	336	20	20.6	21,6
Hepta-CB IS	406	371	20	20.6	21,6
Nona-CB	464	394	20	24.05	27,55
Nona-CB	464	429	20	24.05	27,55
Nona-CB IS	476	406	20	24.05	27,55
Nona-CB IS	476	441	20	24.05	27,55
Octa-CB IS	442	372	20	24.75	26,25
Octa-CB IS	442	407	20	24.75	26,25
Deca-CB	498	428	20	27.45	28,95
Deca-CB IS	510	440	20	27.45	28,95

3.2.5. Výpočet koncentrací

Ve vzorcích (Lokalita 1 až 6; Blank; BP-MS 0,8/20; BP-MS 20/20) byla stanovena koncentrace 7 indikátorových kongenerů PCB (28 + 31, 52, 101, 118, 138, 153 a 180) metodou vnitřního standardu. Dále byly stanoveny koncentrace PRC (¹³C₁₂ značené PCB kongenery 1, 8, 37, 54), jejichž množství v exponovaných SPMD bylo porovnáno s terénní kontrolou a PCB 70 RS, které slouží ke korekci chyby zakoncentrování nástříku v GC-MS/MS. Z chromatogramu byly vypočteny plochy píků analytů, k nim příslušných standardů a pomocných látek programem Xcalibur (firma Thermo Scientific) automatickou integrací. Správnost integrace plochy těchto píků byla dále zkontrolována a manuálně upravena v programu Xcalibur.

Výsledné plochy píků byly převedeny do programu Excel (Microsoft), ve kterém byly provedeny všechny výpočty. Nejprve byly vypočítány odezvové faktory (OF) jednotlivých analytů na kalibrační řadě BP-MS (0,8/20 a 20/20) dle vzorce:

$$OF = S_S/S_{IS} \times N_{IS}/N_S$$

S_S plocha píku stanovovaného analytu

S_{IS} plocha píku příslušného IS

N_S množství stanovovaného analytu

N_{IS} množství příslušného IS

Hodnoty OF kalibrační řady na začátku a na konci měření byly zprůměrovány (vypočten byl POF – průměrný odezvový faktor). Poté byl vypočten podíl hmotnosti odebraných vzorků (lokalita 1 až 6 a Blank) k celkové hmotnosti původních extraktů, tzv. alikvot. Pro stanovení množství jednotlivých analytů na SPMD byl použit výše uvedený vzorec s alikvotem a pro všechny tyto sloučeniny byly následně vypočteny meze stanovitelnosti (LOQ – limit of quantification) dosazením plochy píků.

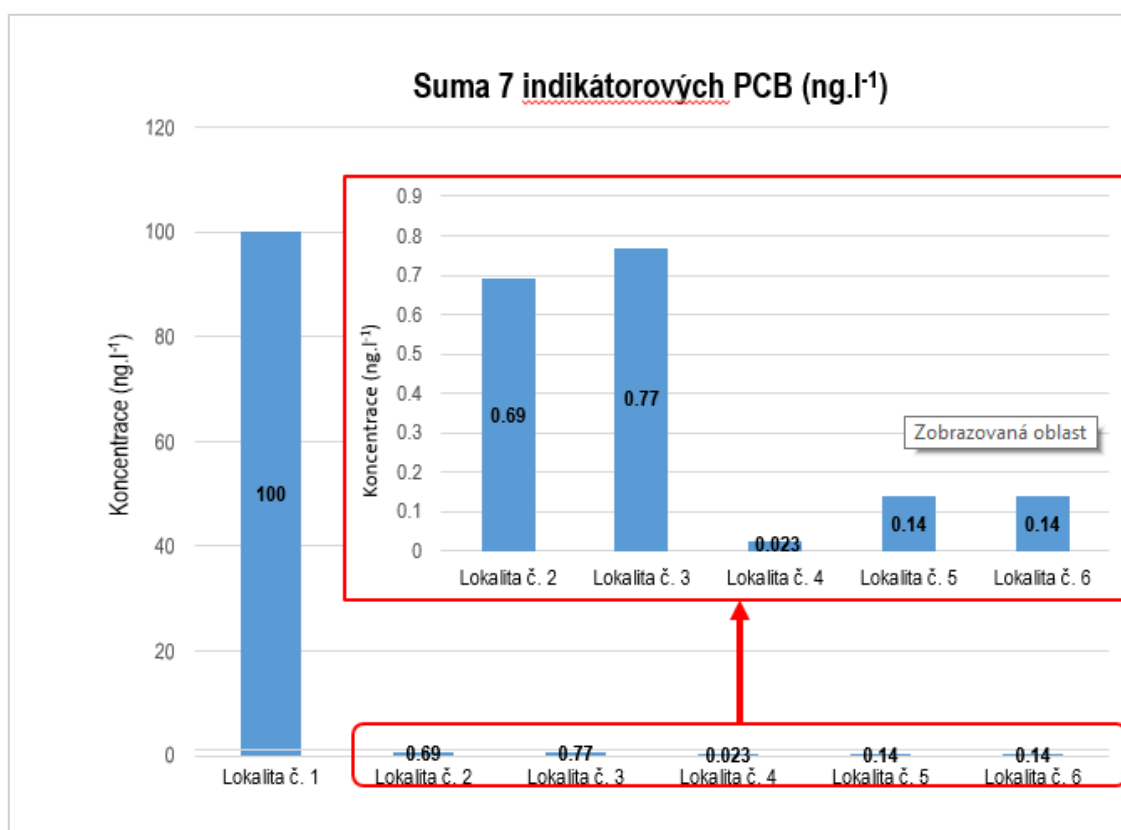
Z údajů o době expozice SPMD na jednotlivých lokalitách, na základě údajů $\log K_{ow}$ a $\log K_{sw}$ a množství PRC, které se z membrán uvolnilo, byly stanoveny vzorkovací rychlosti pro jednotlivé analyty a lokality. Z těchto údajů bylo možné spočítat koncentraci

PCB na litr vody pro jednotlivé lokality. Výpočet koncentrací ve vodě přesahuje rámec studia oboru ROV a byl proveden školitelem. Závěrem byly v programu Excel (Microsoft) vytvořeny grafy ze získaných dat.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Rozdíly v koncentracích sumy stanovovaných PCB kongenerů na jednotlivých lokalitách

Ze získaných dat je patrné, že koncentrace sumy 7 indikátorových kongenerů PCB je nejvyšší na lokalitě č. 1 (Graf 1). Nalezená koncentrace 100 ng.l^{-1} překračuje hodnotu NEK stanovenou pro PCB v povrchových vodách (7 ng.l^{-1}) více než $14 \times$. Oproti tomu ostatní lokality tuto normu splňují (koncentrace je zde $130 \times$ až $4\,350 \times$ nižší oproti lokalitě č. 1). Vysoké koncentrace PCB na lokalitě č. 1, lze vysvětlit tím, že nádrž v areálu plní svoji funkci – zachycuje splachy z povrchu areálu, ve kterém byly PCB dlouhodobě skladovány.



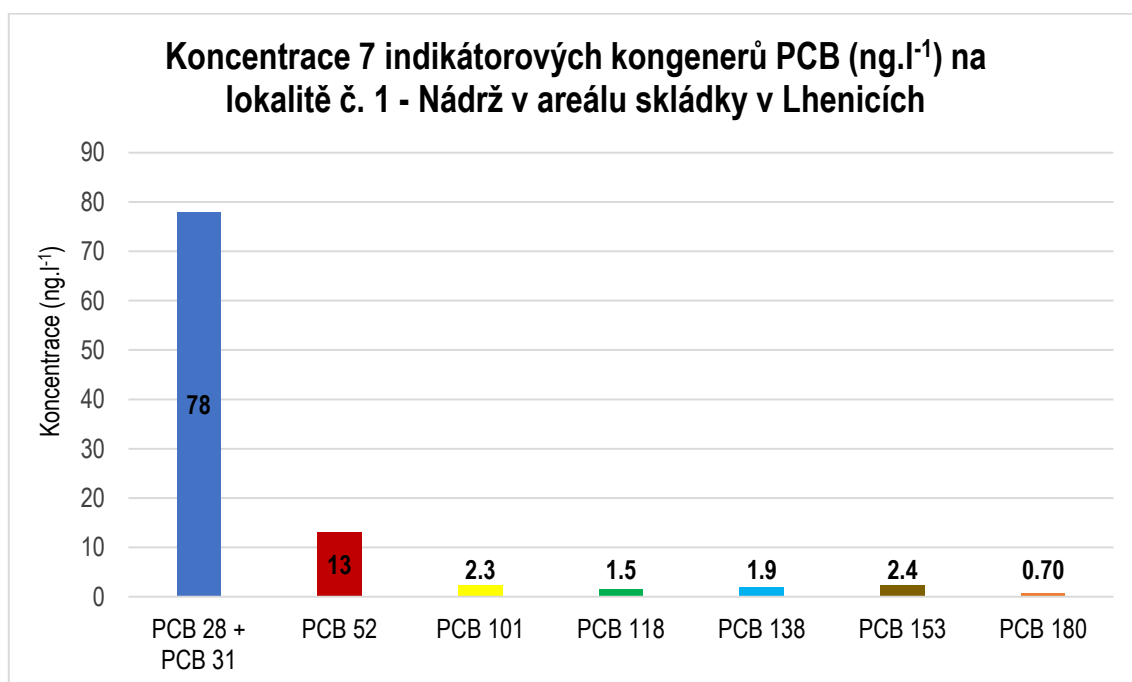
Graf 1: Koncentrace sumy 7 indikátorových kongenerů PCB (ng.l⁻¹) na jednotlivých lokalitách

Produkční rybník (lokalita č. 2) má dle leteckých snímků dva přítoky, přičemž voda z nádrže v areálu skládky se dostává do rybníka ve větším množství pravděpodobně jen v případě velmi silných srážek. V době vypuštění rybníka se mohou PCB adsorbované v sedimentech odpařit do atmosféry a je také pravděpodobná inkorporace PCB do biomasy. Byl zde prokázán zvýšený výskyt PCB ve svalovině ryb, který však splňoval předepsané limity (ústní sdělení). Kombinace všech těchto faktorů může vysvětlovat řádové snížení koncentrace PCB v tomto místě. Rozdíl v koncentracích PCB mezi lokalitou č. 2 a č. 3 je velice malý, a vzhledem ke kombinované nejistotě vzorkování a stanovení lze tyto koncentrace považovat za stejné.

Lokalita č. 4 byla vybrána jako kontrolní a skutečně odpovídá předpokladu nízké úrovně zatížení – hodnota koncentrace 7 indikátorových PCB je zde nejnižší ze všech sledovaných míst. Lokality č. 5 a č. 6 mají totožné koncentrace sledovaných PCB kongenerů a tyto koncentrace jsou zde výrazně nižší než u lokalit č. 2 a č. 3. Z toho lze usuzovat, že se v povodí Bezdrevského potoka nenachází další významný zdroj PCB.

4.2. Rozdíly v kongenerových profilech jednotlivých lokalit

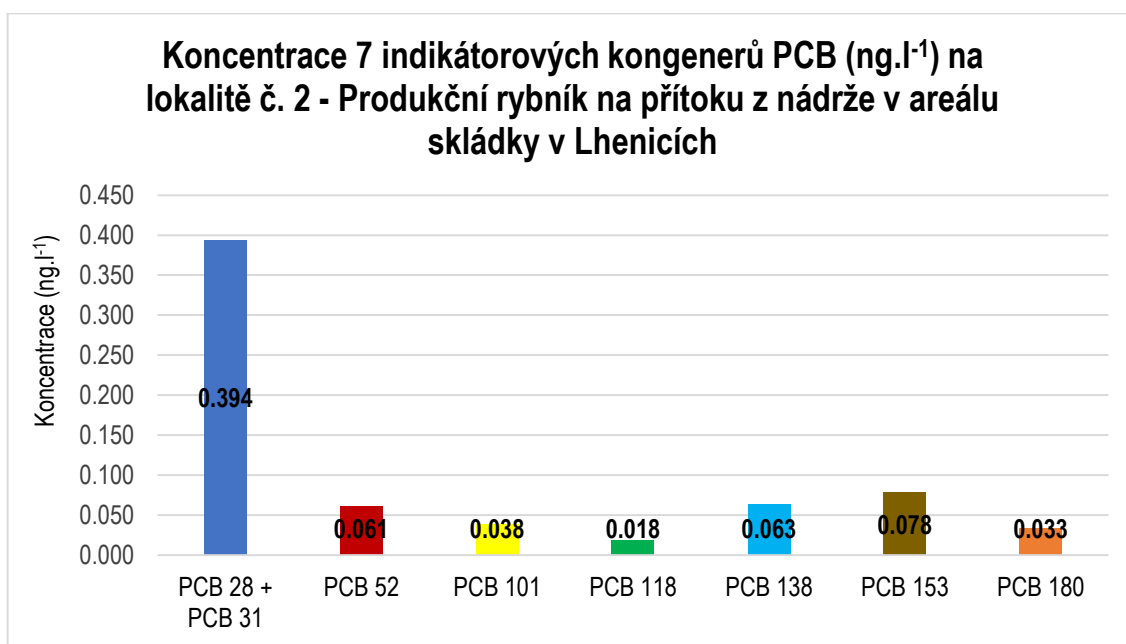
Zdroje PCB je možné identifikovat pomocí tzv. kongenerového profilu, což je relativní zastoupení jednotlivých PCB kongenerů v jejich sumě. Na zatížené lokalitě č. 1 (Graf 2) převažují níže chlorované bifenyly. Trichlorobifenyly (Tri-CB) (PCB 28 a PCB 31) zde zastupují téměř 80 % ze sumy 7 indikátorových kongenerů PCB a spolu s tetrachlorobifenyly (Tetra-CB) (PCB 52) tvoří přes 90 % těchto kongenerů (Graf 8 a 9).



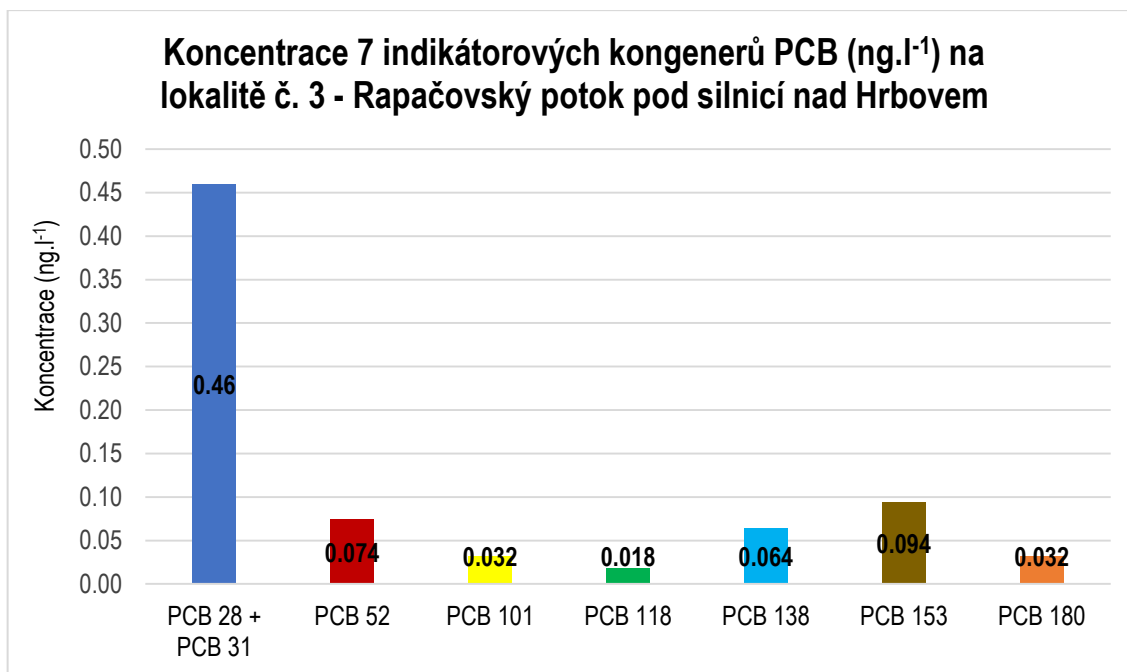
Graf 2: Koncentrace 7 indikátorových kongenerů PCB (ng.l⁻¹) na lokalitě č. 1

To koreluje s informací, že na skládce ve Lhenicích se nacházely převážně náplně transformátorů a kondenzátorů, pro něž je charakteristická technická směs Delor 103 (případně Delor 104), která obsahuje převážně níže chlorované bifenyly (Holoubek a kol., 2003a).

Kongenerový profil lokalit č. 2 a č. 3 je téměř shodný (Grafy 3, 4 a 9), což v tomto případě vypovídá o tom, že je zde s velkou pravděpodobností pouze jeden významný zdroj PCB a tím je skládka v bývalém ACHP v Lhenicích. Změny oproti lokalitě č. 1, které nastávají na lokalitách č. 2 a č. 3, jsou zejména kvantitativní, nicméně podíl Tri-CB a Tetra-CB zde tvoří dohromady pouze 65 % zastoupení, a čím jsou kongenery výše chlorované, tím jejich podíl na celkové sumě PCB vzrůstá (Grafy 3, 4 a 8).



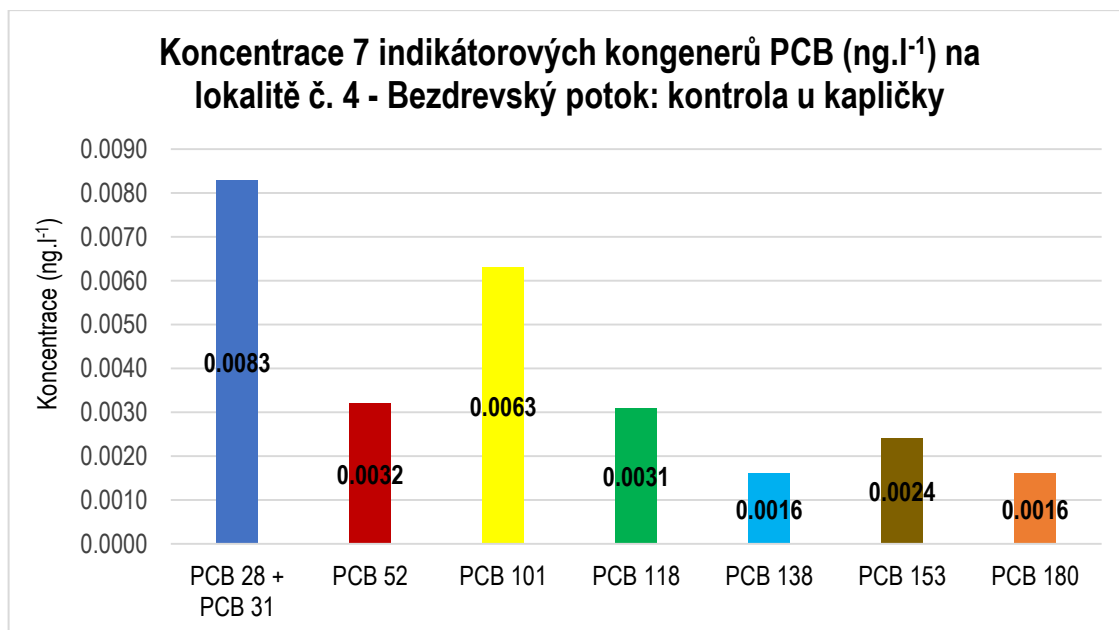
Graf 3: Koncentrace 7 indikátorových kongenerů PCB (ng.l⁻¹) na lokalitě č. 2



Graf 4: Koncentrace 7 indikátorových kongenerů PCB (ng.l⁻¹) na lokalitě č. 3

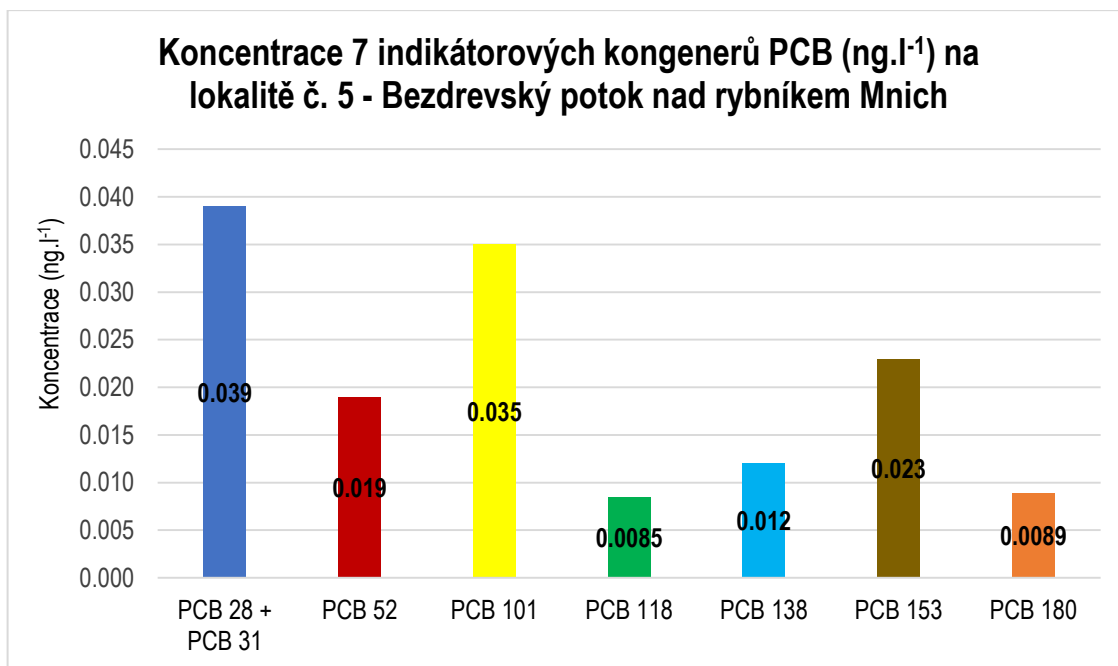
Tento trend odpovídá vyšší perzistenci a nižší těkavosti výše chlorovaných bifenyly. Rozdíly mezi lokalitou č. 1 a lokalitami č. 2 a 3 ukazují, že nejde o kontinuální únik PCB z nádrže – v opačném případě by byly kongenerové profily PCB identické. Jelikož se zde níže chlorované bifenyly nevyskytují v takové převaze, jedná se zřejmě o starší kontaminaci.

Kongenerový profil PCB v lokalitě č. 4 je odlišný (Graf 5 a Graf 9). Pentachlorobifenyly (Penta-CB) (PCB 101 a PCB 118) zde tvoří majoritní podíl (35,5 %), následovány jsou Tri-CB (31,5 %) a hexachlorobifenyly (Hexa-CB) (PCB 138 a PCB 153) (15,0 %), Tetra-CB (12,0 %) a heptachlorobifenyly (Hepta-CB) (PCB 180) (6,0 %) (Graf 8 a 9). Je tedy zřejmé, že se jedná o jiný zdroj PCB (nátěrové hmoty apod.), a tím pádem z části i o jiné technické směsi (Delor 103 s Delorem 106) (Holoubek a kol., 2003a).

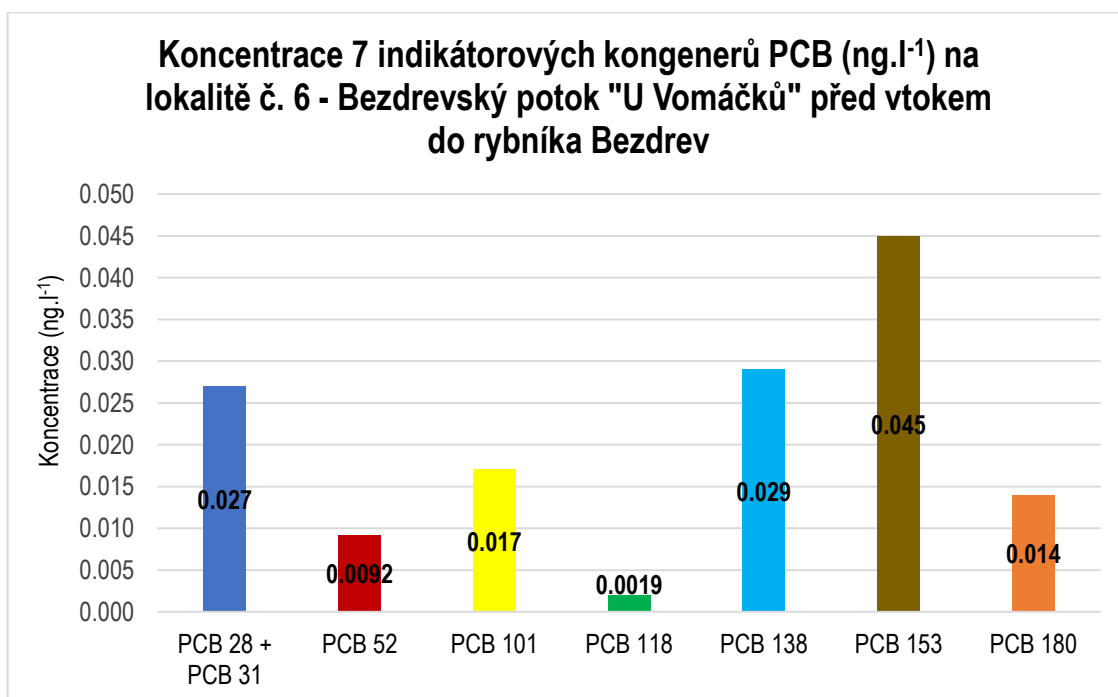


Graf 5: Koncentrace 7 indikátorových kongenerů PCB (ng.l⁻¹) na lokalitě č. 4

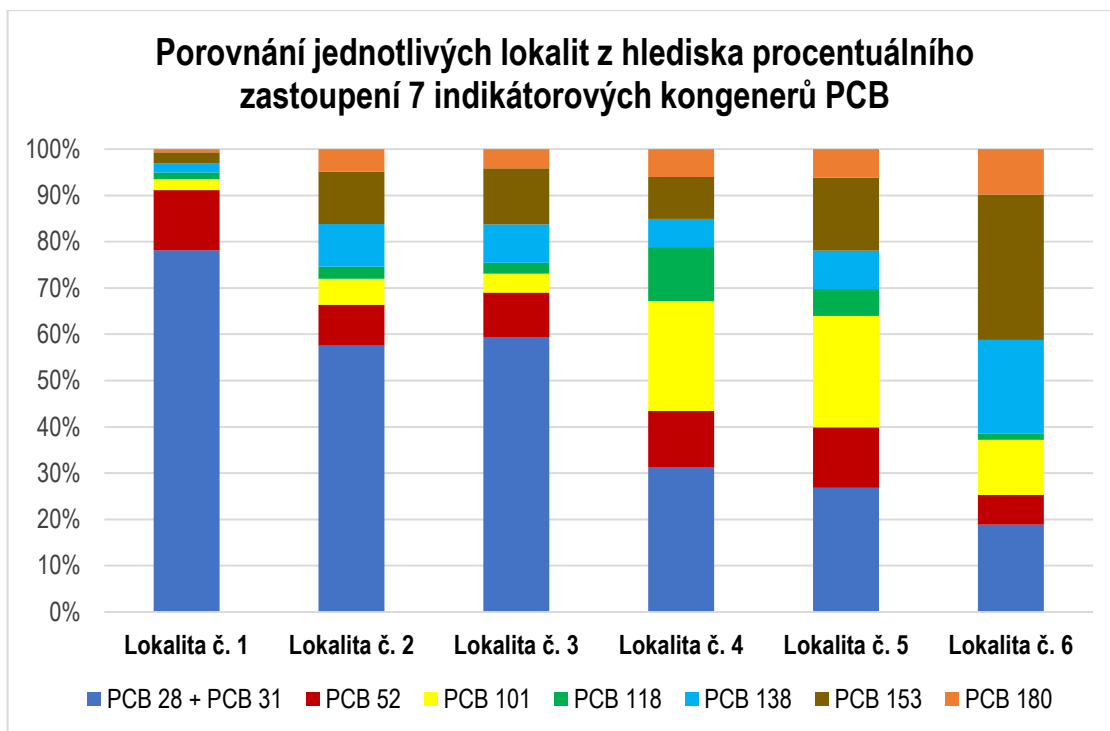
Na lokalitách č. 5 a č. 6 byla naměřená koncentrace sumy 7 indikátorových PCB stejná, ale jejich kongenerový profil se velmi liší. Lokalita č. 5 je svým kongenerovým zastoupením podobná lokalitě č. 4 – největšího zastoupení zde dosahují Penta-CB (30,0 %) spolu s Tri-CB (26,8 %), ale Hexa-CB zde tvoří ještě vyšší podíl (24,1 %) (Graf 9). Na lokalitě č. 6 bylo zjištěno dokonce až 52,0 % Hexa-CB, což jasně odpovídá jinému zdroji kontaminace, než jsou transformátorové oleje s obsahem Deloru 103. Zdrojem těchto kongenerů ve vodě mohou být například staré nátěry s obsahem Deloru 106 na mostech přes potok, skládky starého odpadu v blízkosti potoka apod.



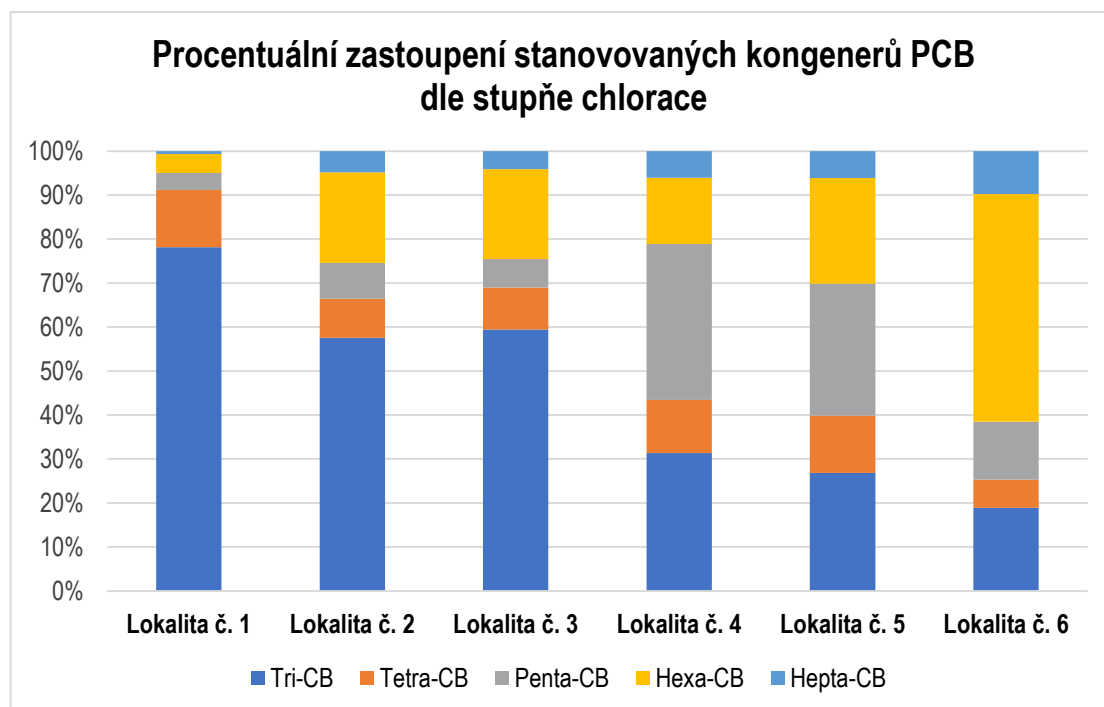
Graf 6: Koncentrace 7 indikátorových kongenerů PCB (ng.l⁻¹) na lokalitě č. 5



Graf 7: Koncentrace 7 indikátorových kongenerů PCB (ng.l⁻¹) na lokalitě č. 6



Graf 8: Procentuální zastoupení 7 indikátorových kongenerů PCB na jednotlivých lokalitách



Graf 9: Procentuální zastoupení stanovovaných kongenerů PCB dle úrovně chlorace

4.3. Porovnání kvantitativního zastoupení sumy indikátorových kongenerů na lokalitách v Lhenicích s daty laboratoře ALS Czech republic s.r.o.

Data, která se týkají lokalit č. 1 (nádrž v areálu skládky v Lhenicích) a č. 2 (produkční rybník na přítoku z nádrže ze skládky v Lhenicích) byla získána od starostky obce Lhenice. Jde o výsledky průzkumů a analýz provedených společností ALS Czech republic s.r.o. (2012). Lokality byly monitorovány nepravidelně od roku 1999 – 2012 technikou bodových odběrů a byla zde zjišťována značná variabilita v koncentracích naměřených PCB – například v roce 1999 byl na lokalitě č. 1 proveden odběr vzorků 5 × mezi měsíci dubnem a říjnem. Hodnoty koncentrace PCB se nacházely v rozmezí 17 – 150 ng.l⁻¹ (aritmetický průměr 70 ng.l⁻¹). V dalších letech bylo na této lokalitě analyzováno celkem 9 vzorků v sedmi časových intervalech (2004 – 2011) a hodnoty koncentrace PCB zde dosahovaly 18 – 349 ng.l⁻¹ (aritmetický průměr 128 ng.l⁻¹). V porovnání s hodnotou 100 ng.l⁻¹ sumy 7 indikátorových kongenerů, získanou za 18 dní expozice pasivního vzorkovače SPMD v červnu roku 2017, vykazují hodnoty bodových odběrů a jejich celkový průměr (107 ng.l⁻¹) relativně shodnou a stabilní úroveň kontaminace vody PCB v této nádrži. Nalezené koncentrace pak výrazně překračují stanovenou NEK pro PCB v povrchových vodách.

Na lokalitě č. 2 byla v roce 1999 – 2012 provedena měření celkem 10 ×, taktéž v nepravidelných intervalech. Výrazné překročení NEK pro PCB zde bylo potvrzeno 2 × z celkového počtu odebraných vzorků. Poprvé v říjnu roku 1999 (770 ng.l⁻¹) a podruhé v dubnu 2011 (52 ng.l⁻¹). Při odběrech v rámci této diplomové práce byla zjištěna hodnota koncentrace 7 indikátorových PCB pouze 0,69 ng.l⁻¹. Takto nízká koncentrace nebyla naměřena ani v jednom z 10 odběrů provedených v letech 1999 – 2012 (ALS Czech republic, 2012). Dá se pouze spekulovat o tom, co bylo příčinou tak vysokých koncentrací PCB v říjnu 1999. Únik PCB mohl být způsoben například neopatrnou manipulací se skladovanými odpady nebo vniknutím nepovolaných osob do areálu skládky a vylitím olejů z transformátorů v blízkosti rybníka.

Na základě námi provedeného vzorkování můžeme konstatovat, že koncentrace PCB v povodí Bezdrevského potoka pod areálem bývalého ACHP ve Lhenicích jsou výrazně nižší, než tomu bylo v období od roku 1999 – 2012.

4.4. Porovnání kvantitativního zastoupení sumy 7 indikátorových PCB v rámci vybraných lokalit v ČR

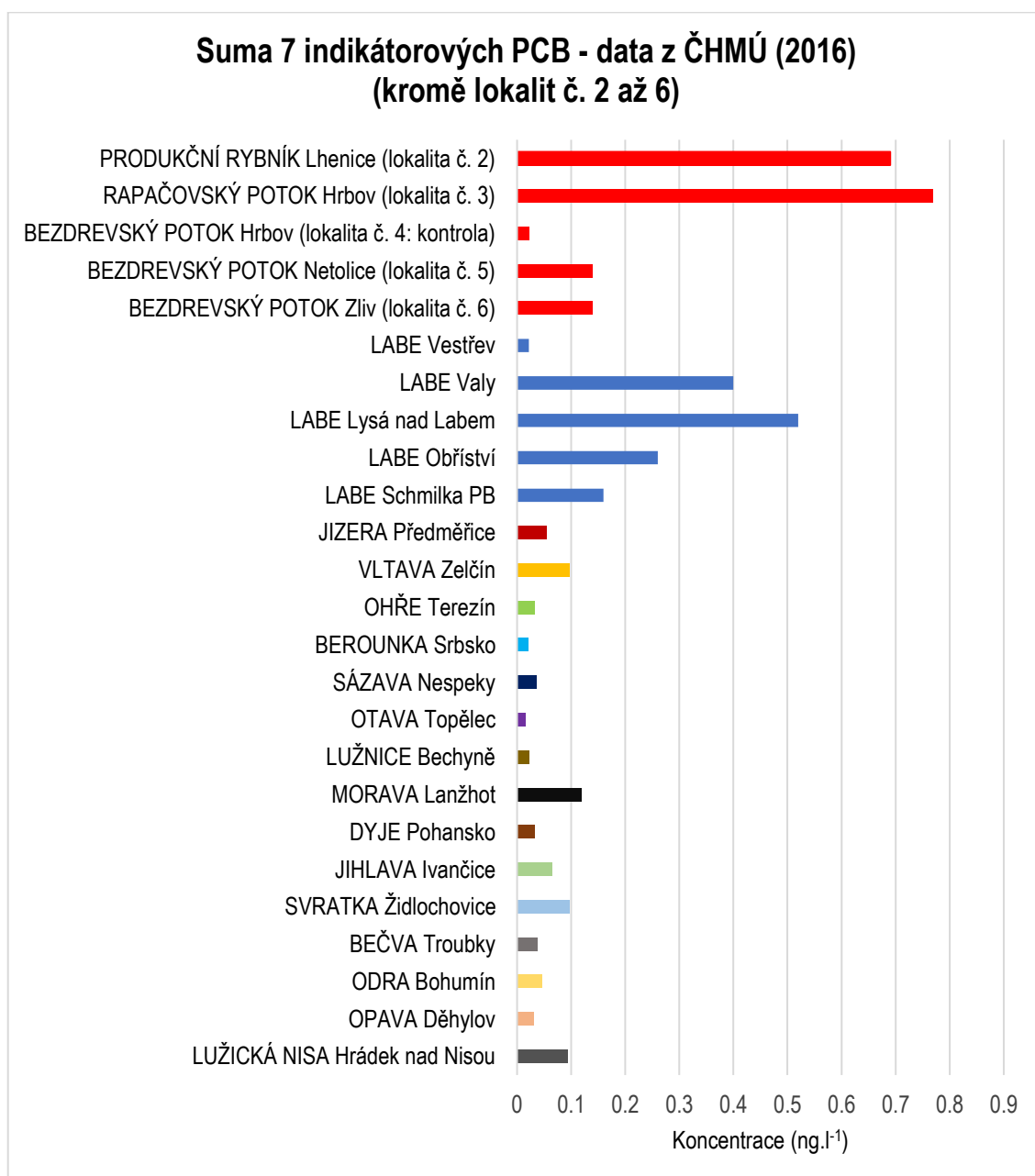
PCB byly v minulosti v Československé republice vyráběné a ve velkých množstvích i dovážené, a jelikož byly využívány jako přísady do řady nejrůznějších výrobků pro nejrůznější účely, jsou přítomné prakticky kdekoli na našem území (Petira a kol., 2003). V současnosti (Graf 10) jsou ve vodním prostředí jejich koncentrace obvykle jen ve stopových množstvích odpovídajících NEK (v řádu maximálně desetin nanogramů na litr), avšak je třeba si uvědomit, že tyto hodnoty se týkají pouze 7 indikátorových kongenerů z celkového počtu 209 kongenerů, takže mohou být některé důležité informace skryty.

V porovnání s daty, rovněž získanými pomocí pasivních vzorkovačů SPMD, které poskytl ČHMÚ (Graf 10) patří Bezdrevský potok pod přítokem Rapačovského potoka mezi kontaminovanější lokality. Rapačovský potok a produkční rybník na jeho bezejmenném přítoku jsou vůbec nejkontaminovanější lokalitami v grafu. Na druhou stranu všechny lokality, včetně výše uvedených, splňují nejnovější NEK. Bezdrevský a Rapačovský potok jsou malé vodní toky s nízkým průtokem, a zatížení PCB je v případě koncentrace vyšší, než by tomu bylo u větších toků v případě stejně velkých zdrojů PCB.

Dle Grafu 10 je na první pohled patrné, že nejkontaminovanější lokalitou (kromě lokality č. 2 a 3) je dolní a střední tok řeky Labe. Způsobeno je to zejména početným výskytem velkých měst na toku, dlouholetou průmyslovou činností a pravděpodobně i přítomností skládek s odpady s obsahem PCB v blízkosti toku, určitý negativní vliv na výši koncentrace PCB však může mít i absence velkých údolních nádrží, které jsou typické pro povodí Vltavy, Ohře, Dyje, Svratky a Jihlavy.

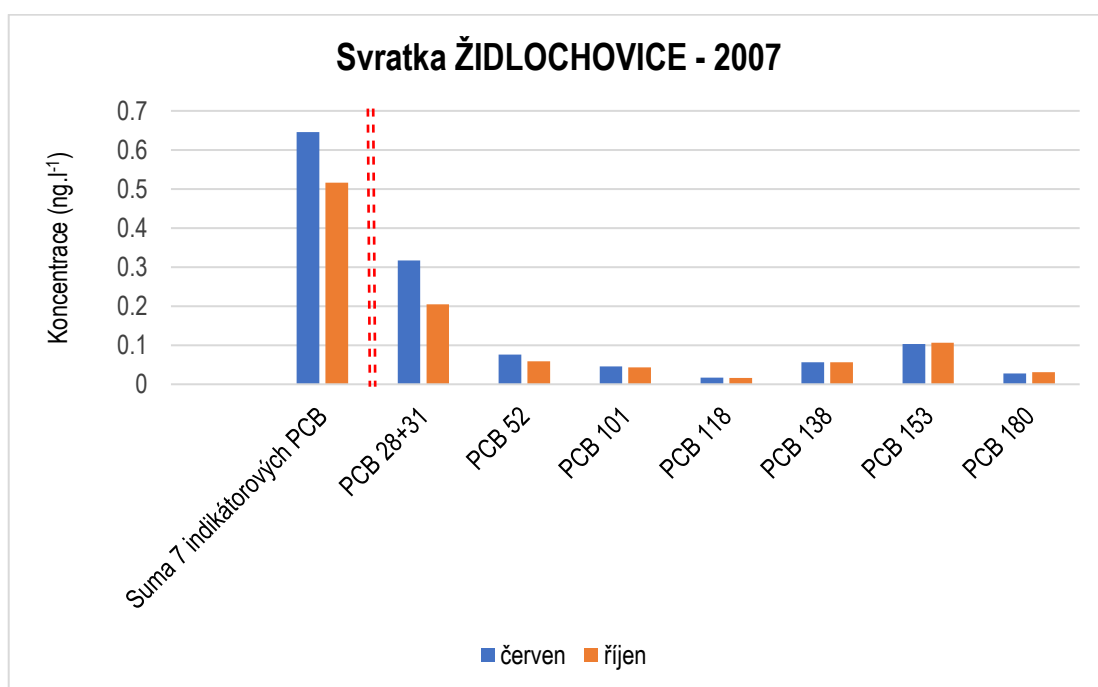
Oproti tomu lokalita na horním Labi ve Vestřevi vykazuje nízkou sumu stanovovaných PCB kongenerů (do $0,05 \text{ ng.l}^{-1}$) podobně jako lokality Otavy, Berounky, Lužnice, Dyje, Opavy, Ohře, Bečvy, Odry a Bezdrevského potoka (lokalita č. 4: kontrola). S výjimkou lokality v Bohumíně na Odře, jež se nachází bezprostředně pod Ostravou, kde by se dala předpokládat vyšší kontaminace (nicméně z těch nejčistějších lokalit je tato právě nejkontaminovanější), jsou ostatní zmiňované lokality poměrně daleko od významných průmyslových oblastí v relativně méně urbanizované krajině.

Lokality s koncentrací sumy 7 PCB nad $0,05 \text{ ng.l}^{-1}$ (na Jizeře, Jihlavě, Lužické Nise, Svratce, Vltavě, Moravě a Bezdrevském potoku – lokality č. 5 a 6) mají v zásadě společné to, že se v blízkosti těchto řek nacházejí staré komplexy továrních hal, a/nebo i skládky odpadů (které lze však nalézt i u lokalit s nižší kontaminací). Například v případě Svratky v Židlochovicích pod Brnem lze přisuzovat větší část znečištění splachům z průmyslových zón, kde se PCB ve velké míře využívaly.



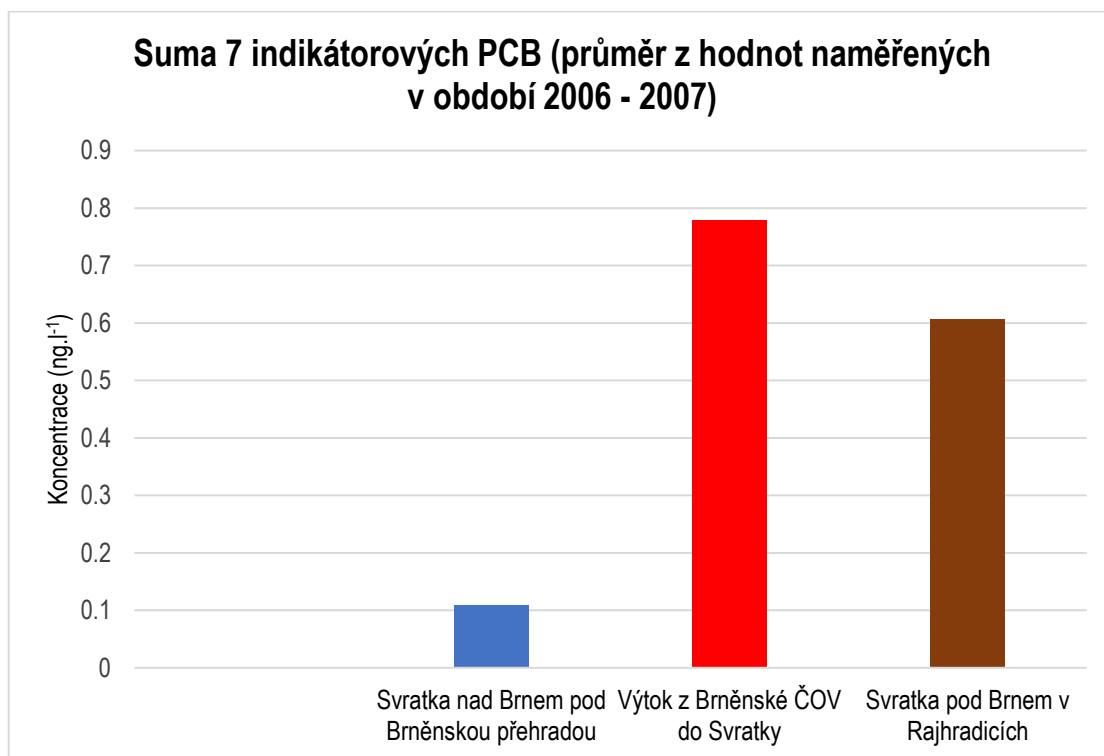
Graf 12: Suma 7 indikátorových kongenerů PCB na vybraných lokalitách v ČR

Přímo v Brně a jeho okolí byly v období mezi roky 2006 – 2007 PCB monitorovány pomocí SPMD vzorkovačů Grabicem a kol. (2010). V řece Svratce v Židlochovicích (červen a říjen 2007) byla tímto autorem zjištěna koncentrace sumy 7 indikátorových kongenerů PCB 0,646 a 0,516 ng.l⁻¹ (Graf 10). Dobrou zprávou je, že v současnosti, s odstupem deseti let (Graf 12), je koncentrace PCB ve stejné lokalitě 5 × až 6 × nižší.



Graf 10: Koncentrace sumy 7 indikátorových kongenerů PCB a koncentrace jednotlivých PCB v řece Svratce v Židlochovicích naměřené v červnu a říjnu 2007 (Grabic a kol., 2010)

V přečištěné odpadní vodě (OV), na výtoku z Brněnské čističky odpadních vod, byla za období 2006 – 2007 zjištěna průměrná koncentrace sumy PCB 0,779 ng.l⁻¹ (Graf 11). Přečištěné OV jsou odváděny do Svatky. Nad Brnem pod Brněnskou přehradou byla Grabicem a kol. (2010) ve stejném období naměřena průměrná koncentrace indikátorových PCB 0,109 ng.l⁻¹ (Graf 11).



Graf 11: Suma 7 indikátorových PCB v řece Svatce v nad a pod Brnem a ve výtoku z Brněnské ČOV (Grabic a kol., 2010)

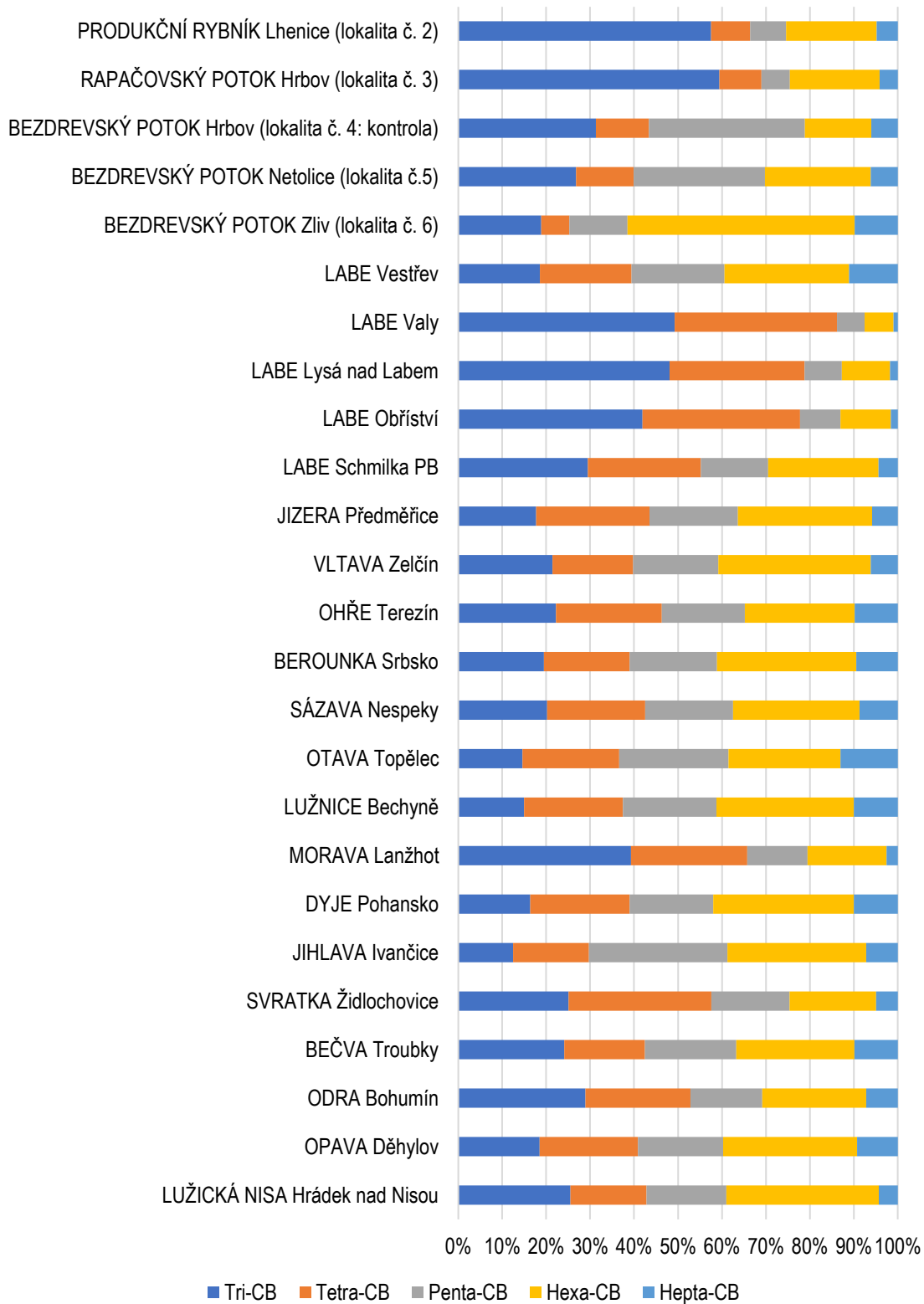
Z těchto výsledků je jasně patrný trend značného nárůstu koncentrace PCB v tocích protékajících velkými městy, kde probíhala průmyslová činnost, při které byly PCB široce užívané. Staré nevyužívané tovární haly a jiné opuštěné komplexy a skládky pak mohou být potenciálně ještě větším zdrojem znečištění, pokud se zde nezákonně ukrývají nebezpečné odpady. Často navíc bývají tyto komplexy vybaveny dešťovou kanalizací, a PCB (a jiné nebezpečné polutanty) se pak dostávají do vodních toků přímo.

4.5. Porovnání kvalitativního zastoupení PCB kongenerů v rámci vybraných lokalit v ČR

Je patrné, že u lokalit, jejichž celková koncentrace 7 indikátorových PCB je vyšší (lokality nad $0,1 \text{ ng.l}^{-1}$), převažují v kongenerovém profilu některé PCB. Na rozdíl od nejčistějších lokalit, kde jsou koncentrace jednotlivých stanovovaných kongenerů daleko vyrovnanější (Graf 11 a 12). Právě na nejvíce zatížených lokalitách Labe (Valy, Lysá n. Labem, Obříství a Schmilka PB) a Moravy (Lanžhot) zřetelně převažují níže chlorované bifenyly, podobně jako tomu je v případě Bezdrevského potoka – lokality č. 1, 2 a 3 (Graf 2, 3, 4, 8 a 9). Zdroji kontaminace v daných povodích budou tedy pravděpodobně z velké části nejrůznější technické směsi PCB na bázi Deloru 103 a Deloru 104. Tyto směsi se nacházely ve staré elektrotechnice (kondenzátorech a transformátorech) (Delor 103), v zařízeních pro výrobu papíru, asfaltových hmotách, v ocelárnách, hutích a v zařízeních dřevařského a gumárenského průmyslu (Delotherm DH a Delotherm DK), dále v hydraulických zařízeních (Hydelor 103) apod. (Holoubek a kol., 2003a). Lze tedy vyvodit předpoklad, že v místech s největší koncentrací starých průmyslových zón, což se týká především velkých měst, bude koncentrace PCB vyšší zejména ve prospěch níže chlorovaných kongenerů.

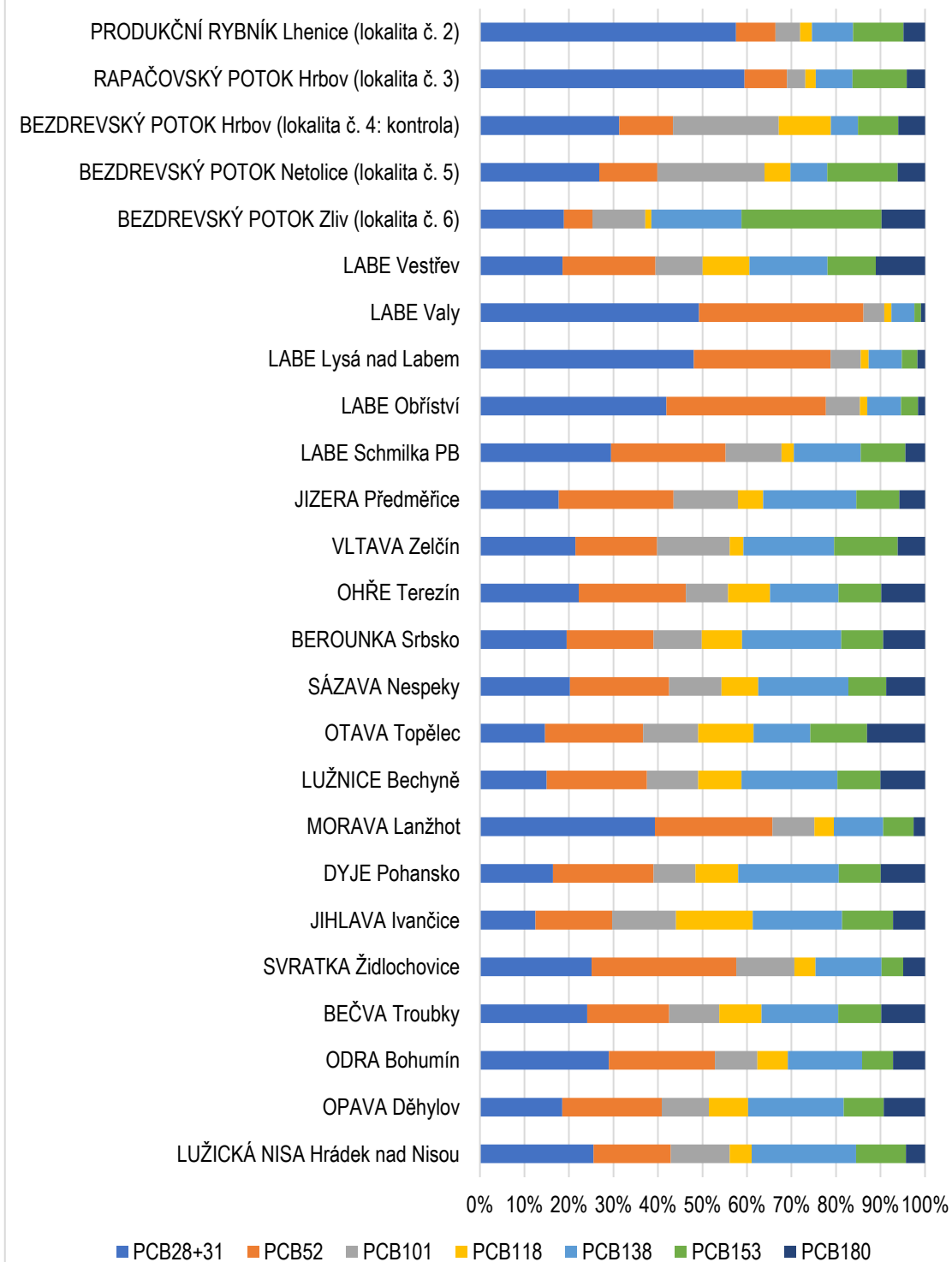
Co se týče ostatních více zatížených lokalit, nepřevažují zde níže chlorované bifenyly tak výrazně (Svratka: Židlochovice), nebo vůbec (Bezdrevský potok: Netolice – lokalita č. 5; Vltava: Zelčín; Lužická Nisa: Hrádek n. Nisou; Jizera: Předmětice), nebo převažují výše chlorované bifenyly (Jihlava: Ivančice; Bezdrevský potok: Zliv – lokalita č. 6). V případě lokalit, kde byla celková koncentrace stanovovaných PCB velmi nízká ($< 0,05 \text{ ng.l}^{-1}$), je zastoupení jednotlivých kongenerů rovnoměrné s výjimkou Odry v Bohumíně. Zde nepatrně převažují níže chlorované kongenery PCB 28 + 31 a PCB 52. Tento trend lze zdůvodnit průmyslovým využitím krajiny v dané oblasti.

Procentuální zastoupení stanovovaných PCB dle stupně chlorace



Graf 13: Procentuální zastoupení stanovovaných PCB dle stupně chlorace

Porovnání jednotlivých lokalit z hlediska procentuálního zastoupení 7 indikátorových kongenerů PCB



Graf 14: Procentuální zastoupení jednotlivých indikátorových kongenerů PCB

6. ZÁVĚR

Touto prací byl ověřen vliv starých zátěží PCB (transformátory a transformátorové oleje, kondenzátory a zeminy kontaminované PCB), které jsou uloženy v bývalém areálu ACHP Lhenice na Prachaticku, na výskyt PCB ve vodě v povodí Bezdrevského potoka. K tomuto účelu byly použity pasivní vzorkovače pro polární látky (membrány SPMD), jejichž použití má oproti klasickým bodovým odběrům mnohem lepší vypovídající hodnotu. Vzorkovače byly umístěny v červnu 2017 na 6 vybraných lokalitách po dobu 18 dní, přičemž 1 z lokalit se nacházela nad přítokem vody z areálu skládky a sloužila jako kontrola.

V laboratoři byl obsah membrán extrahován a tento extrakt byl zakoncentrován a přečištěn pro analýzu GC-MS/MS metodou vnitřního standardu. Byly stanoveny koncentrace indikátorových PCB 28 + 31, 52, 101, 118, 138, 153 a 180. Výsledky potvrdily zvýšenou koncentraci PCB v nádrži v areálu skládky, kde byla naměřena nadlimitní koncentrace PCB v hodnotě 100 ng.l^{-1} , která je v dobré shodě s předchozími měřeními. Ze stanovovaných kongenerů měly největší zastoupení níže chlorované bifenyly, PCB 28 + 31 a PCB 52, které mají největší podíl v technické směsi Delor 103 a Delor 104.

Na ostatních lokalitách nebyla limitní koncentrace ($\text{NEK} = 7 \text{ ng.l}^{-1}$) překročena a dále po proudu od skládky docházelo ke snižování podílu zastoupení níže chlorovaných kongenerů ve prospěch kongenerů PCB 138 a PCB 153 (Hexa-CB). Ty mají majoritní podíl ve výrobku Delor 106, jenž byl přidáván do nátěrových hmot.

Námi nalezené hodnoty v lokalitě č. 2 (produkční rybník bezprostředně pod nádrží v areálu skládky) byly výrazně nižší v porovnání s daty z předchozích měření. Změny v kongenerovém profilu mezi lokalitou č. 1 (nádrž v areálu skládky) a lokalitami č. 2 a 3 indikují rozdílné stáří kontaminace. V kombinaci s údaji o trendech koncentrační hladiny PCB na těchto lokalitách se můžeme domnívat, že PCB v lokalitách č. 2 a 3 jsou pozůstatky kontaminace z předchozích let a v současné době nedochází k masivnímu úniku PCB z areálu.

Koncentrační úroveň PCB Bezdrevského potoka je porovnatelná s průmyslově zatíženými toky v České republice, jako jsou střední a dolní části Labe, dolní část Moravy, Lužická Nisa a Svratka pod Brnem. Charakter kontaminace i její úroveň

pod rybníkem Naděje (lokality č. 5 a 6) odpovídají méně zatíženým lokalitám v ČR. Z námi provedených odběrů a analýz pak můžeme konstatovat, že PCB v povodí Bezdrevského potoka nepředstavují vyšší riziko pro chov ryb než PCB v povodích na většině území ČR.

7. PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY

- ALS Czech Republic s.r.o., 2012. EBC Lhenice – monitoring 2012, tabulka 5.: EBC Lhenice – vývoj kontaminace vod PCB (str. 9). České Budějovice. Laboratorní studie zaplacená obcí Lhenice (volně nedostupná studie).
- Alvarez, D. A., Petty, J. D., Huckins, J. N., Jones-Lepp, T. L., Getting, D. T., Goddard, J. P., Manahan, S. E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 1640–1648.
- Aoki, Y., 2001. Polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans as endocrine disruptors—what we have learned from Yusho disease. *Environmental research*. 86, 2–11.
- Baussant, T., Sanni, S., Jonsson, G., Skadsheim, A., Børseth, J. F., 2001. Bioaccumulation of polycyclic aromatic compounds: 1. Bioconcentration in two marine species and in semipermeable membrane devices during chronic exposure to dispersed crude oil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 1175–1184.
- Bláha, K., Podivínský, T. J., Skopcová, A., Čermák, L., Kozubek, P., Tylčer, J., Svoboda, D., 2013. Metodický pokyn MŽP – Indikátory znečištění. Operační program životního prostředí, Evropská unie: Fond soudržnosti, Evropský fond pro regionální rozvoj, 15 s.
- Blahová, J., Svobodová, Z. Chemický a biologický monitoring vodního prostředí. Ve: Velíšek, J., Svobodová, Z., Blahová, J., Máchová, J., Stará, A., Dobšíková, R., Šířoká, Z., Modrá, H., Valentová, O., Randák, T., Štěpánová, S., Kocour Kroupová, H., Maršálek, P., Grabic, R., Zusková, E., Bartošková, M., Stancová, V. *Vodní toxikologie pro rybáře*. Vodňany: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, s. 541–565, ISBN 978-80-87437-89-6.
- Bičovský, K., 2016. Znalecký posudek č. 191/16: Posouzení rizik vázaných na havarijný stav odpadů uložených v lokalitě bývalého ACHP Lhenice, Praha, 13 s.
- Blue-growth, 2017. Biomagnification [online]. Cleaner Oceans Foundation, Ltd. (COFL), Solar Studios, BN271RF, United kingdom [cit. 2018-18-02]. Dostupné na: <http://www.blue-growth.org/Plastics_Waste_Toxins_Pollution/Biomagnification_Bio_Accumulation.htm>.

- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M., Jones, K. C., 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—a mass balance approach: 2. Emissions. *Science of the Total Environment*, 290, 199-224.
- Chęć, E., Podgórska, B., Węgrzyn, G., 2008. Comparison of the use of mussels and semipermeable membrane devices for monitoring and assessment of accumulation of mutagenic pollutants in marine environment in combination with a novel microbiological mutagenicity assay. *Environmental monitoring and assessment*, 140, 83–90.
- Denison, M. S., Pandini, A., Nagy, S. R., Baldwin, E. P., Bonati, L., 2002. Ligand binding and activation of the Ah receptor. *Chemico-biological interactions*, 141, 3–24.
- Exposmeter sampling technologies, 2017. EWL – Exposmeter Lipophilic for water serie samplers [online]. Nya Exposmeter AB, Taveljöö, Sverige [cit. 2017-08-11] Dostupné na: <<http://www.exposmeter.com/images/public/content/PDF/ASPMD.PDF>>.
- Falck J, F., Ricci Jr, A., Wolff, M. S., Godbold, J., Deckers, P., 1992. Pesticides and polychlorinated biphenyl residues in human breast lipids and their relation to breast cancer. *Archives of Environmental Health*. 47, 143–146.
- Faroon, O., Ruiz, P, 2016. Polychlorinated biphenyls: New evidence from the last decade. *Toxicology and industrial health*, 32, 1825–1847.
- Grabic, R., 2014. Sledování chemického znečištění vody. Ve: Velíšek, J., Svobodová, Z., Blahová, J., Máchová, J., Stará, A., Dobšíková, R., Šíroková, Z., Modrá, H., Valentová, O., Randák, T., Štěpánová, S., Kocour Kroupová, H., Maršálek, P., Grabic, R., Zusková, E., Bartošková, M., Stancová, V. *Vodní toxikologie pro rybáře. Vodňany: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod*, s. 566–579, ISBN 978-80-87437-89-6.
- Grabic, R., Grabicová, K., Fedorova, G., Golovko, O., Randák, T., 2015. Metodika sledování kontaminace povrchových vod organickými cizorodými látkami pomocí pasivních vzorkovačů. *Edice Metodik, FROV JU, Vodňany*, č. 158, 33 s.
- Grabic, R., Juristicova, J., Tomsejova, S., Ocelka, T., Halirova, J., Hypr, D., Kodes, V., 2010. Passive sampling methods for monitoring endocrine disruptors in the Svatka and Svitava rivers in the Czech Republic. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29, 550–555.

- Holoubek, I., Matoušek, M., Matoušek, J., 2003a. Úvodní národní inventura POPs v ČR, Část II.: Inventura výroby, distribuce, použití, importu, exportu, hot spots, kontaminovaných míst a emisí POPs látek, 3. Předběžná inventura výroby, distribuce, použití, importu a exportu POPs látek [online]. Národní centrum pro toxické látky, Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, Masarykova univerzita, Brno, Česká republika [cit. 2018-24-02]. Dostupné na: <http://www.recetox.muni.cz/nc/res/file/2003/POPsINV_cast_II_Kapitola_3_Vyroba_pouziti.pdf>.
- Holoubek, I., Rieder, M., Kužílek, V., Čupr, P., 2003b. Úvodní národní inventura POPs v ČR, Část I.: Úvod, základní charakteristiky sledovaných látek, 2. Sledované látky [online]. Národní centrum pro toxické látky, Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, Masarykova univerzita, Brno, Česká republika [cit. 2017-08-11]. Dostupné na: <http://www.recetox.muni.cz/nc/res/file/2003/POPsINV_cast_I_Kapitola_2_Sledovane_latky.pdf>.
- Huckins, J. N., Petty, J. D., Booij, K., 2006. Monitors of organic chemicals in the environment: semipermeable membrane devices. Springer Science & Business Media, 213 pages, ISBN 978-0-387-35414-9.
- Huckins, J. N., Tubergen, M. W., Manuweera, G. K., 1990. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere*, 20, 533–552.
- Ke, R. H., Li, J., Qiao, M., Xu, Y., Wang, Z., 2007. Using semipermeable membrane devices, bioassays, and chemical analysis for evaluation of bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 53, 313–320.
- Kim, U. J., Kim, H. Y., Alvarez, D., Lee, I. S., Oh, J. E., 2014. Using SPMDs for monitoring hydrophobic organic compounds in urban river water in Korea compared with using conventional water grab samples. *Science of the Total Environment*, 470, 1537–1544.

- Kužílek, V., Rieder, M., Čupr, P., Holoubek, I., 2003. Úvodní národní inventura POPs v ČR, Část III: Výskyt POPs ve složkách životního prostředí ČR, 6.3 Hydrosféra [online]. Národní centrum pro toxické látky, Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, Masarykova univerzita, Brno, Česká republika [cit. 2017-08-11]. Dostupné na: <http://www.recetox.muni.cz/nc/res/file/2003/POPsINV_cast_III_Kapitola_6_3_Hydrosfera.pdf>.
- Larsen, M. M. (2009). Evaluation of passive samplers for the monitoring of contaminants in sediment and water: Monitoring of POPs and PCBs in international monitoring programmes. Nordic Council of Ministers, 101 pages, ISBN 978-92-893-1914-0.
- Lebedev, A. T., Mazur, D. M., Polyakova, O. V., Hänninen, O. 2015. Snow samples as markers of air pollution in mass spectrometry analysis. In: Armon, R. H., Hänninen, O. (Eds.). Environmental Indicators. Netherlands: Springer, pp. 515–541, ISBN 978-94-017-9499-2.
- Mapy.cz, 2018. OpenStreetMap [online]. Seznam.cz, a. s., Praha, Česká republika [cit. 2018-20-03]. Dostupné na: <<https://mapy.cz/zakladni>>.
- Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění platném k 25. 9. 2017.
- Niimi, A. J., 1996. Evaluation of PCBs and PCDDFs retention by aquatic organisms. Science of the Total Environment, 192, 123–150.
- OECD, 2018. OECD Guidelines for The Testing of Chemicals [online]. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), Paris, France [cit. 2018-18-02]. Dostupné na: <<http://www.oecd.org/chemicalsafety/testing/oecdguidelinesforthetestingofchemicals.htm>>.
- Petira, O., Holoubek, I., Čupr, P., Kužílek, V., Rieder, M., 2003. Úvodní národní inventura POPs v ČR, Část II.: Inventura výroby, distribuce, použití, importu, exportu, hot spots, kontaminovaných míst a emisí POPs látek, 4. Hot spots, skládky, kontaminované lokality [online]. Národní centrum pro toxické látky, Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, Masarykova univerzita, Brno, Česká republika [cit. 2017-08-11]. Dostupné na: <http://www.recetox.muni.cz/nc/res/file/2003/POPsINV_cast_II_Kapitola_4_Hot_spots.pdf>.
- Pitter, P. 2009. Hydrochemie. Praha: VŠCHT Praha, s. 315–327, ISBN 978–80–7080–701–9.

- Randak, T., Zlabek, V., Pulkrabova, J., Kolarova, J., Kroupová, H., Siroka, Z., Velisek, J., Svobodova, Z., Hajslova, J., 2009. Effects of pollution on chub in the River Elbe, Czech Republic. *Ecotoxicology and environmental safety*, 72, 737–746.
- Safe, S., 1993. Toxicology, structure-function relationship, and human and environmental health impacts of polychlorinated biphenyls: progress and problems. *Environmental health perspectives*, 100, 259–268.
- Schulz, D. E., Petrick, G., Duinker, J. C., 1989. Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. *Environmental Science & Technology*, 23, 852–859.
- Správa odběrových protokolů ČHMÚ, 2018. Odběrové protokoly, Správa odběrových protokolů ČHMÚ-2018 [online]. Český hydrometeorologický ústav (správce serveru), Česká republika [cit. 2018-02-05]. Dostupné na: <<http://hydro.chmi.cz/odbp/index.php?fmatrice=&fdtmod=&fdtmdo=&fvzorkar=&fsubj=&fvzorekyn=&fid=&fobjekt=&fprevzato=&startpos=120&recnum=30>>.
- Srinivasan, A., Lehmler, H. J., Robertson, L. W., Ludewig, G., 2001. Production of DNA strand breaks in vitro and reactive oxygen species in vitro and in HL-60 cells by PCB metabolites. *Toxicological Sciences*, 60, 92–102.
- Stenberg, M., Hamers, T., Machala, M., Fonnum, F., Stenius, U., Lauy, A. A., van Duursen, M. B. M., Westerink, R. H. S., Fernandes, E. C. A., Andersson, P. L. 2011. Multivariate toxicity profiles and QSAR modeling of non-dioxin-like PCBs—an investigation of in vitro screening data from ultra-pure congeners. *Chemosphere*. 85, 1423–1429.
- Stockholmská úmluva, 2017. Stockholm Convention-2017 [online]. Secretariat of the Stockholm Convention, Châtelaine, Switzerland [cit. 2017-31-10]. Dostupné na: <<http://chm.pops.int>>.
- Široká, Z., Dobšíková, R., Blahová, J., 2014a. Perzistentní organické polutanty. Ve: Velíšek, J., Svobodová, Z., Blahová, J., Máchová, J., Stará, A., Dobšíková, R., Široká, Z., Modrá, H., Valentová, O., Randák, T., Štěpánová, S., Kocour Kroupová, H., Maršálek, P., Grabic, R., Zusková, E., Bartošková, M., Stancová, V. *Vodní toxikologie pro rybáře. Vodňany: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod*, s. 362–383, ISBN 978-80-87437-89-6.

- Šíroká, Z., Dobšíková, R., Blahová, J., 2014b. Stockholmská úmluva o perzistentních organických polutantech (POPs). Ve: Velíšek, J., Svobodová, Z., Blahová, J., Máchová, J., Stará, A., Dobšíková, R., Šíroká, Z., Modrá, H., Valentová, O., Randák, T., Štěpánová, S., Kocour Kroupová, H., Maršálek, P., Grabic, R., Zusková, E., Bartošková, M., Stancová, V. Vodní toxikologie pro rybáře. Vodňany: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, s. 359–361, ISBN 978-80-87437-89-6.
- Taniyasu, S., Kannan, K., Holoubek, I., Ansorgova, A., Horii, Y., Hanari, N., Yamashita, N., Aldous, K. M., 2003. Isomer-specific analysis of chlorinated biphenyls, naphthalenes and dibenzofurans in Delor: polychlorinated biphenyl preparations from the former Czechoslovakia. *Environmental Pollution*, 126, 169-178.
- Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J. & Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24, 845–868.
- Vrana B., Klucarova V., Benicka E., Abou-Mrad N., Amdany R., Horakova S., Draxler, A., Humer, F., Gans, O., 2014. Passive sampling: An effective method for monitoring seasonal and spatial variability of dissolved hydrophobic organic contaminants and metals in the Danube river. *Environmental pollution*, 184, 101–112.
- Vyhláška č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, ve znění platném k 25. 9. 2017.
- Vyhláška č. 98/2011 Sb., o způsobu hodnocení stavu útvarů povrchových vod, způsobu hodnocení ekologického potenciálu silně ovlivněných a umělých útvarů povrchových vod a náležitostech programů zjišťování a hodnocení stavu povrchových vod, ve znění platném k 25. 9. 2017.
- Wikipedia, 2015. Structures of dioxin-like PCBs based on Van den Berg, M., Birnbaum, L. S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakanson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R. E., 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological sciences*, 93, 223–241. [online] Wikipedia fundation, Inc. [cit. 2018-15-02]. Dostupné na: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polychlorinated_biphenyl#/media/File:DL-PCB_beschriftet.svg>.

Zákon 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), ve znění platném k 25. 9. 2017.

Zpráva Lhenice, 2004. „Lhenice bojují s nebezpečným odpadem“(autor: Českobudějovické listy)-2004 [online]. EnviWeb.cz, EnviWeb s.r.o., Brno, Česká republika [cit. 2017-08-11]. Dostupné na: <<http://www.enviweb.cz/46309>>.

Zpráva Lhenice, 2017. „Ze Lhenic po 20 letech zmizely stovky tun nebezpečného odpadu“(autor: Cibulková Vokatá, J.)-2017 [online]. Český rozhlas, Praha, Česká republika [cit. 2018-02-05]. Dostupné na: <<https://budejovice.rozhlas.cz/ze-lhenic-po-20-letech-zmizely-stovky-tun-nebezpecneho-odpadu-7037948?print=1>>.

8. SEZNAM ZKRATEK

AhR	Receptor pro aromatické uhlovodíky
ACHP	Agrochemický podnik
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
ČKD Praha	Českomoravská-Kolben-Daněk (strojírenský československý podnik)
ČSN	Česká technická norma
ČSN EN	Převzatá (harmonizovaná) Evropská norma
Di-CB	Dichlorobifenily
EBC	Ekologické a biotechnologické centrum Lhenice
EC ₅₀	Efektivní koncentrace, způsobující úmrtnost nebo znehybnění 50 % testovaných organismů
EDC	Endokrinní disrupce
EPA	Agentura pro ochranu životního prostředí (USA)
ETT	Firma Enviro Technology Today s.r.o.
GC-MS/MS	Plynový chromatograf s tandemových hmotnostním spektrometrem
Hepta-CB	Heptachlorobifenily
Hexa-CB	Hexachlorobifenily
IS	Vnitřní standart
K _{ow}	Rozdělovací koeficient: n-oktanol/voda
K _{sw}	Rozdělovací koeficient: zemina/voda
LC ₅₀	Letální koncentrace, způsobující úmrtnost 50 % testovaným organismům

LD ₅₀	Letální dávka, způsobující úmrtnost 50 % testovaným organismům
LDPE	Polyetylen o nízké hustotě
Mono-CB	Monochlorbifenyly
MŽP	Ministerstvo životního prostředí České republiky
NCE	Normalizovaná kolizní energie
NEK	Norma environmentální kvality
Octa-CB	Okachlorobifenyly
PCB	Polychlorované bifenyly
PCB 101	2,2',4,5,5'-pentachlorobifenyl
PCB 118	2,3',4,4',5-pentachlorobifenyl
PCB 138	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobifenyl
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-hexachlorobifenyl
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobifenyl
PCB 28	2,4,4'-trichlorobifenyl
PCB 31	2,4',5-trichlorobifenyl
PCB 52	2,2',5,5'-tetrachlorobifenyl
PCDD	polychlorované dibenzo- <i>p</i> -dioxiny
PCDF	polychlorované dibenzofurany
Penta-CB	Pentachlorobifenyly
POP	Perzistentní organické polutanty
PRC	Performance reference compounds (izotopicky značené PAH nebo PCB, které jsou ve známém množství obsažené v pasivním vzorkovači, sloužící ke zjištění vzorkovací rychlosti)
RS-Standard	Recovery standart

RT	Retenční čas
SPMD	Rozdělovací vzorkovače na principu polopropustné membrány
TEF	Ekvivalentní faktor toxicity
TEQ	Toxický ekvivalent
Tetra-CB	Tetrachlorobifenyly
Tri-CB	Trichlorobifenyly
UNEP	Program OSN pro životní prostředí
USGS	Americká vědeckovýzkumná vládní agentura
ZEZ Žamberk	Závody elektrotepelných zařízení Žamberk (bývalý státní podnik)

8. SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1	Příprava ochranné klece a nosiče pro SPMD
Příloha 2	SPMD natažená mezi vzpěry nosiče pomocí pružinky
Příloha 3	Instalace ochranné klece s SPMD na lokalitě č. 1
Příloha 4	Nádrž v areálu skládky v Lhenicích
Příloha 5	Pohled do části areálu skládky v Lhenicích
Příloha 6	Kontrolní lokalita č. 4 – Přírodní koryto Bezdrevského potoka
Příloha 7	Regulovaný úsek Rapačovského potoka
Příloha 8	Přírodní koryto Bezdrevského potoka nad rybníkem Mnich
Příloha 9	SPMD po 18-ti denní expozici
Příloha 10	Kolony pro preparativní chromatografii
Příloha 11	Rotační vakuová odparka
Příloha 12	Přístroj DryWap tm Concentrator Systém
Příloha 13	Plynový chromatograf (GC) TRACE TM Ultra s tandemovým hmotnostním spektrometrem (MS/MS) s trojitým kvadrupólem TSQ Quatum XLS

9. PŘÍLOHY



Příloha 1: Příprava ochranné klece a nosiče pro SPMD (foto M. Let)



Příloha 2: SPMD natažená mezi vzpěry nosiče pomocí pružinky (foto M. Let)



Příloha 3: Instalace ochranné klece s SPMD na lokalitě č. 1 (nádrž v areálu skládky v Lhenicích) (foto M. Let)



Příloha 4: Nádrž v areálu skládky v Lhenicích (v pozadí nadzemní laminátové nádrže se skladovanými oleji s obsahem PCB) (foto M. Let)



Příloha 5: Pohled do části areálu skládky v Lhencích (foto M. Let)



Příloha 6: Kontrolní lokalita č. 4 – Přírodní koryto Bezdrevského potoka nad přítokem Rapačovského potoka (foto M. Let)



Příloha 7: Regulovaný úsek Rapačovského potoka (lokalita č. 3) (foto M. Let)



Příloha 8: Přírodní koryto Bezdrevského potoka nad rybníkem Mnich (lokalita č. 5) nedaleko Netolic – na druhém snímku je pohled na polorozpadlou konstrukci (pozůstatek grafitových závodů) (foto M. Let)



Příloha 9: SPMD po 18-ti denní expozici (foto M. Let)



Příloha 10: Kolony pro preparativní chromatografii (foto M. Let)



Příloha 11: Rotační vakuová odparka Heidolph Instruments (foto M. Let)



Příloha 12: Přístroj DryWaptm Concentrator System (foto M. Let)



Příloha 13: Plynový chromatograf (GC) TRACE™ Ultra s tandemovým hmotnostním spektrometrem (MS/MS) s trojitým kvadrupólem TSQ Quatum XLS (firma Thermo Fisher Scientific) (foto M. Let)

10. ABSTRAKT

Sledování kontaminace Bezdrevského potoka polychlorovanými bifenyly

Cílem této práce bylo ověřit potencionální vliv starých zátěží polychlorovaných bifenyly (PCB) na jejich výskyt v povodí Bezdrevského potoka. Odpady s obsahem PCB byly nelegálně skladovány v areálu bývalého agrochemického podniku (ACHP) v obci Lhenice. Odběr vzorků z 6 vybraných lokalit byl proveden pomocí pasivních vzorkovačů vody SPMD, jejichž vypovídající hodnota je lepší oproti běžným bodovým odběrům. Pasivní vzorkovače byly na jednotlivých lokalitách exponovány přibližně 18 dní v červnu 2017, poté byla v Laboratoři environmentální chemie a biochemie FROV provedena jejich extrakce s následným čištěním a přípravou extraktů pro analýzu na plynovém chromatografu s tandemovým hmotnostním spektrometrem (GC-MS/MS). Získané údaje o množství PCB ve vzorcích byly přepočteny na koncentraci ve vodě. Stanovena byla koncentrace 7 indikátorových PCB kongenerů: PCB 28 + 31, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 a PCB 180. Tyto kongenery jsou typické pro technické směsi PCB vyráběné a používané v minulosti v Československu. Z jejich relativního zastoupení byly odhadnuty původ a stáří kontaminace. Jejich celková suma indikovala výrazné překročení limitů pouze v první lokalitě, v nádrži v areálu skládky, kde byla zjištěna koncentrace sumy 7 indikátorových PCB 100 ng.l^{-1} . Na ostatních lokalitách koncentrace splňovala předepsané limity a pohybovala se v setinách až desetínách ng.l^{-1} . V porovnání se staršími údaji, získanými od zastupitelstva obce Lhenice se koncentrace PCB v první lokalitě výrazně nezměnila, zatímco koncentrace PCB níže po proudu na druhé lokalitě je v současné době podle našich výsledků nižší. Data byla srovnána s nejnovějšími údaji o koncentraci PCB na vybraných lokalitách v ČR, které byly získány od Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ). Z naměřených údajů lze konstatovat, že povodí Bezdrevského potoka a jeho rybníční soustavy není v současné době významně zatíženo PCB. Pouze dvě lokality v blízkosti zdroje znečištění jsou koncentračně srovnatelné se znečištěnými lokalitami v ČR, které jsou zatíženy dlouholetou průmyslovou činností.

Klíčová slova: Polychlorované bifenyly (PCB), pasivní vzorkovače SPMD, kongenery, koncentrace, Bezdrevský potok

11. ABSTRACT

Monitoring of polychlorinated biphenyls contamination in Bezdrevsky stream

The aim of this study was to investigate a potential impact of the old polychlorinated biphenyls (PCBs) dump on their occurrence in Bezdrevsky stream basin. Wastes, containing PCBs, were illegally stored in the area of ex-agrochemical factory in Lhenice village. Six localities were chosen for sampling by the method of integrative passive samplers SPMD, which provides more valuable information about contamination than commonly used grab samples. Passive samplers were exposed for 18 days in June 2017. The samples extraction was performed at the Laboratory of environmental chemistry and biochemistry (Faculty of fisheries and protection of waters), followed by clean up and preparation of these extracts for analysis with gas chromatograph coupled to tandem mass spectrometer (GC-MS/MS). Obtained data on PCBs amount in the samples were recalculated to their concentration in water. Concentration of seven indicator PCBs congeners (PCB 28 + 31, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 a PCB 180) was determined. These congeners are typical for technical PCBs mixtures which were produced in Czechoslovakia in the past. From their relative abundance, the potential source and an age of the contamination were estimated. Their total sum indicated significant exceedance of the limit only for the first locality, in the reservoir draining the dump area. There was found the concentration of 100 ng.l^{-1} of the 7 indicator PCBs sum. Concentrations at other localities complied with required limits and varied between hundredths to tenths of ng.l^{-1} . In comparison with older data acquired from this area, the concentration at the first locality did not change, whereas PCBs concentration at the second and third locality downstream is currently lower than in past. Our data were compared to the latest data of PCBs concentrations in selected localities in CZ, which were received from Czech hydrometeorological institute. From measured values can be stated, that the basin of Bezdrevsky stream and its fish pond system are not endangered by the presence of PCBs. Only two localities situated near the source of PCBs are comparable with localities in CZ which are influenced by the long term industry presence.

Keywords: Polychlorinated biphenyls (PCBs), passive samplers SPMD, congeners, concentration, Bezdrevsky stream