

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Fakulta rybářství a ochrany vod

Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

bakalářská práce

**Výskyt perfluorovaných sloučenin v rybách  
z volných vod ČR**

Autor: Viktor Holaň

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Tomáš Randák, Ph. D.

Konzultant: Oksana Golovko, MSc. a Ganna Fedorova, MSc.

České Budějovice 2013

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Viktor HOLAŇ**  
Osobní číslo: **V10B019P**  
Studijní program: **B4103 Zootechnika**  
Studijní obor: **Rybářství**  
Název tématu: **Výskyt perfluorovaných sloučenin v rybách z volných vod ČR**  
Zadávací katedra: **Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Cíl práce: Cílem práce bude posoudit výskyt perfluorovaných sloučenin v tkáních ryb odlovených v 10 lokalitách ČR.

Metodický postup: Perfluorované sloučeniny (PFCs) (kyseliny, alkoholy, sulfonové kyseliny a jejich soli) jsou vyráběny již několik desítek let. Odpuzují vodu i tuky. Mají široké použití v textilním, elektrotechnickém i potravinářském průmyslu. Jsou však vysoce stabilní v životním prostředí a kumulují se v organismech. Byla u nich prokázána schopnost narušovat hormonální funkce, teratogenita i kancerogenita. V roce 2012 budou odloveny indikátorové ryby (jelec tloušť) v 6 vybraných lokalitách ČR. Ryby budou odloveny pomocí elektrických agregátů. Následně budou odebrány vzorky svaloviny, jater a krevní plazmy. Tyto vzorky budou analyzovány pomocí kapalinové chromatografie (HPLC-MS/MS) na přítomnost 10 sloučenin ze skupiny PFCs. Výsledky budou statisticky zpracovány a konfrontovány s údaji v literatuře.

Rozsah grafických prací: 4 - 7 tabulek a grafů

Rozsah pracovní zprávy: 20 - 30 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam odborné literatury:

Hill, M.K., 2004. Understanding Environmental Pollution. Cambridge University Press, 468 s., ISBN 0 521 527260

Kalač, P., Tříška, J., Kolář, L., Jírovcová, E., 2010. Chemie životního prostředí. JU v Českých Budějovicích, ZF, 171 s. ISBN 978-80-7394-232-8

McMaster, M.C., 2007. HPLC a practical user's guide - 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 238 s. ISBN 978-0-471-75401-5

Vedoucí bakalářské práce:

**doc. Ing. Tomáš Randák, Ph.D.**

Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Konzultant bakalářské práce:

**Oksana Golovko, MSc.**


Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Datum zadání bakalářské práce: **2. prosince 2011**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30. dubna 2013**

U.Š.   
prof. Ing. Otomar Linhart, DrSc.  
děkan

L.S.

  
doc. Ing. Pavel Kozák, Ph.D.  
ředitel

V Českých Budějovicích dne 3. února 2012

### **Anotace**

Tato práce se zabývá hodnocením kontaminace ryb vybranými cizorodými látkami z řád perfluorovaných sloučenin. Pro účely hodnocení kontaminace byly vybrány tyto lokality Bečva - Dluhonice, Labe - Přelouč, Bílina - Ústí nad Labem, Jizera - Předměřice, Sázava – Nespeky a Otava – Topělec. Odlovy ryb byly provedeny pomocí elektrického agregátu. Sledování obsahu cizorodých látek bylo provedeno ze vzorků svaloviny a jater. Analýza byla provedena pomocí kapalinové chromatografie (HPLC – MS/MS). Ve vzorcích byly sledovány tyto sloučeniny PFOS, PFNA, PFOA, PFHxS a PFHpS.

## **Abstract**

The object of this thesis is the assessment of fish contamination by selected foreign substances as perfluorinated compounds. these sites were selected for the thesis' purpose: Bečva - Dluhonice, Elbe - Přelouč, Bílina - Usti nad Labem, Jizera - Předměřice, Sázava - Nespeky and Otava - Topělec. Fish were caught by electrofishing. The concentrations of contaminants were measured in fish muscle and liver. The analysis were performed using liquid chromatography (HPLC - MS / MS). Concentrations of PFOS, PFNA, PFOA, PFHxS and PFHpS in fish muscle and liver tissues were monitored.

Prohlašuji, že svoji bakalářskou 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 bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě případně v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných FROV JU (viz. opatření rektora R 83). Zveřejnění je elektronickou formou v databázi STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách. 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.

.....  
Viktor Holaň

V Českých Budějovicích dne 29.dubna 2013

## **Poděkování**

Děkuji panu doc. Ing. Tomáši Randákovi, Ph.D. za velmi užitečnou a profesionální metodickou pomoc, kterou mi poskytl při zpracování mé práce.

Také bych rád poděkoval M.Sc. Ganně Fedorové za pomoc při přípravě vzorků na analýzu.

Rovněž chci poděkovat své rodině a přítelkyni za podporu, trpělivost a pochopení, kterých bylo zapotřebí při zpracovávání mé bakalářské práce.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>Úvod</b> .....	10
<b>2</b>	<b>Teoretická část</b> .....	11
<b>2.1</b>	<b>Obecná charakteristika perfluorovaných sloučenin (PFCs)</b> .....	11
<b>2.1.1</b>	<b>Vliv na organismy:</b> .....	11
<b>2.1.2</b>	<b>Stabilita v prostředí:</b> .....	12
<b>2.1.3</b>	<b>Průnik do prostředí:</b> .....	12
<b>2.1.4</b>	<b>Použití PFCs v současnosti:</b> .....	14
<b>2.1.5</b>	<b>Dělení PFCs:</b> .....	15
<b>2.2</b>	<b>Přehled studovaných látek:</b> .....	16
<b>2.2.1</b>	<b>PFOA ( Perfluorooktanová kyselina)</b> .....	17
<b>2.2.2</b>	<b>PFOS (Perfluorooktansulfonát)</b> .....	18
<b>2.2.3</b>	<b>PFNA (perfluorononanová kyselina)</b> .....	19
<b>2.2.4</b>	<b>PFHxS (Perfluorohexansulfonát)</b> .....	19
<b>2.2.5</b>	<b>PFHpS (perfluoroheptansulfonát)</b> .....	20
<b>2.3</b>	<b>Přehled výskytu vybraných polutantů ve světě</b> .....	20
<b>3</b>	<b>Materiál a metodika</b> .....	25
<b>3.1</b>	<b>Lokality</b> .....	25
<b>3.2</b>	<b>Příprava vzorků</b> .....	29
<b>3.3</b>	<b>Analýza vzorků</b> .....	30
<b>3.4</b>	<b>Statistická analýza</b> .....	32
<b>4</b>	<b>Výsledky a diskuze</b> .....	32
<b>4.1</b>	<b>PFNA (perfluorononanová kyselina)</b> .....	32
<b>4.2</b>	<b>PFOA (Perfluorooktanová kyselina)</b> .....	34
<b>4.3</b>	<b>PFHxS (Perfluorohexansulfonát)</b> .....	35



<b>4.4</b>	<b>PFOS (Perfluorooktansulfonát)</b> .....	35
<b>4.5</b>	<b>PFHpS (perfluoroheptansulfonát)</b> .....	38
<b>5</b>	<b>Závěr</b> .....	41
	<b>Přehled literatury</b> .....	42

## 1 Úvod

S rostoucí životní úrovní lidí se zvyšuje potřeba vysoce specializovaných výrobků, látek a materiálů. Tyto látky nám můžou zjednodušovat práci, avšak mají i svou stinnou stránku. Jedná se o povrchově aktivní látky odpuzující vodu, olej a nečistoty jako jsou PFCs látky. Mnohé z těchto látek jsou toxické či méně toxické, čímž narušují vodní ekosystém jako takový. Perfluorované látky (PFCs) jsou vysoce persistentní organické polutanty. Díky spojení vazby uhlíku a fluoru se jedná o látky vysoce stabilní, nepodléhající chemickému, fotochemickému, termickému a biochemickému rozkladu. Jedná se o poměrně nové sloučeniny, které se začaly vyrábět v 50. letech 20. století a díky jejich častému používání dochází ke zhoršení kontaminace životního prostředí. V současné době se vlivem dálkového přenosu prakticky vyskytují ve všech oblastech světa, kde nebyly nikdy vyráběny.

V květnu roku 2001 byla ve Stockholmu podepsána úmluva, která řadí PFCs látky mezi persistentní organické polutanty, jelikož splňují následující podmínky. Vykazují toxické vlastnosti (přestože toxikologický účinek není zcela objasněn), mají schopnost bioakumulace a projevuje u nich škodlivý vliv na lidské zdraví a životní prostředí.

Cílem této práce je zmapovat hodnoty různých cizorodých látek z řad PFCs, kterými byli perfluoroheptansulfonát (PFHpS), Perfluorooktansulfonát (PFOS), Perfluorohexansulfonát (PFHxS), Perfluorooktanová kyselina (PFOA) a perfluorononanová kyselina (PFNA). Obsah těchto polutantů byl sledován ve svalovině a játrech ryb z předem vybraných šesti lokalit, a to: Sázava – Nespeky, Bílina – Ústí nad Labem, Otava – Topělec, Jizera – Předměřice, Bečva – Dluhonice a Labe – Přelouč.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Obecná charakteristika perfluorovaných sloučenin (PFCs)

Perfluorované sloučeniny (PFCs) jsou uměle vyráběné povrchově aktivní látky, které se vyznačují hydrofobními vlastnostmi. Jsou ideální pro použití v široké škále spotřebitelských a průmyslových výrobků. Obecně jsou fluorované organické sloučeniny chemické látky, kde je jeden nebo více atomů vodíku vázán na atomy uhlíku, které jsou nahrazeny atomy fluoru. Uhlík – fluor vazba je jednou z nejsilnějších známých chemických vazeb. To je předpokladem pro vysokou tepelnou, chemickou a biologickou stabilitu těchto sloučenin (Järnberg a kol., 2005). PFCs jsou používány jako emulgátory, maziva, složky pěnových hasicích přístrojů, nátěrových materiálů, v textilním průmyslu (např. Gore-Tex, čalounění, koberce, kůže) a jako pomocné látky v nádobách potravinářských, papírových, na vaření, zdravotnických pomůckách, plastech, výrobcích pro osobní hygienu, v elektronice, fotografickém průmyslu, jako inertní složky pesticidů a přísad do cementu (Nania a kol., 2009). Perfluorované sloučeniny (PFCs) jsou všudypřítomné v životním prostředí (Giesy a Kannan, 2001).

#### 2.1.1 Vliv na organismy:

Vlastnosti, pro které jsou tak užitečné ve výše zmíněných aplikacích, jsou zároveň důvodem, proč jsou tyto látky tak nebezpečné pro životní prostředí, pokud dojde k jejich průniku. V běžných podmínkách nepodléhá perfluorovaný řetězec fotolýze, hydrolyze ani biodegradaci (Jandová a kol., 2006). Bylo zjištěno, že na rozdíl od klasických více lipofilních perzistentních organických polutantů (POPs) jako jsou dioxiny, polychlorované bifenyly (PCB), nebo brómované zpomalovače hoření (BFR) se obvykle PFCs nehromadí v tukových tkáních, ale vážou se na krevní bílkoviny a hromadí se v játrech a žlučníku (Ericson a kol., 2008, Del Gobbo a kol., 2008). Mezi škodlivé účinky sledované na vodních i suchozemských organismech při příjmu vyšších dávek patří hepatotoxicita, negativní vliv na gastrointestinální trakt, úbytek tělesné váhy, křeče, dále vliv na reprodukční cyklus a poruchy vývoje plodu, v krajním případě až smrt. Epidemiologické studie naznačují souvislost mezi expozicí a incidencí rakoviny močového měchýře u lidí exponovaných PFOS (Jandová a kol., 2006). PFCs

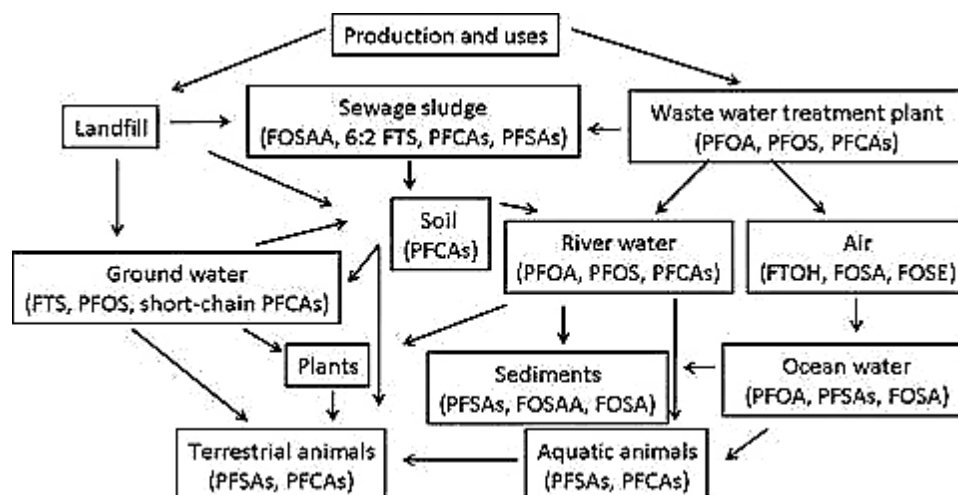
byly detekovány v séru a játrech mnoha druhů ptáků, savců, ryb a po celém světě (Giesy a Kannan, 2001).

### **2.1.2 Stabilita v prostředí:**

Perzistenci a bioakumulaci PFCs lze vysvětlit tím, že nepodléhá hydrolyze, n-fotolýze, biologickému rozkladu a metabolismu. Vazba C – F (uhlík a fosfor) uděluje PFCs látkám tepelnou a chemickou stabilitu, která je nerozložitelná v přírodě. Na opačné straně jejich druhá funkční skupina bude snadněji transformována v životním prostředí a v organismech, a proto jsou sloučeniny nakonec degradovány na konečné perfluorované sulfonáty (např. PFOS) a karboxyláty (např. PFOA), které za normálních okolností přetrvávají v prostředí. (Del Gobbo a kol., 2008)

### **2.1.3 Průnik do prostředí:**

V důsledku lidské výroby a použití, jsou PFCs uvolňovány do prostředí různými způsoby v průběhu syntézy, přimíchání do konečných výrobků, distribuce produktů pro spotřebitele a při likvidaci. Fluorované látky obvykle dosáhnou vodního prostředí buď prostřednictvím svého propuštění do řek, nebo prostřednictvím vypouštění odpadních vod do recipientu. Převážně jsou však absorbovány v kalu (Hrádková a kol., 2011). Používání kalů pro úpravu půdy nebo její odstranění na skládky vede k remobilizaci těchto sloučenin. Jejich polarita a mobilita ve vodě a půdě mohou dosáhnout až k mořím nebo podzemním vodám v nepostižených nebo nedegradovaných oblastech. V důsledku toho, že tyto sloučeniny byly objeveny ve vodním prostředí se ukázalo, že jsou globálně distribuovány (Karrman a kol., 2009, Hrádková a kol., 2010). Popis cirkulace PFCs je uveden v obrázku 1.



Obrázek 1: Cirkulace PFCs v přírodě (Hrádková a kol., 2010)

Tabulka 1: Popis obrázku č. 1 (Hrádková a kol., 2010)

Název	Molekulární vzorec	Zkratka
<b>Perfluoroalkylcarboxylic acids (PFCAS)</b>		
Perfluoro-n-butanoic acid	C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	PFBA
Perfluoro-n-pentanoic acid	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	PFPeA
Perfluoro-n-hexanoic acid	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	PFH <sub>x</sub> A
Perfluoro-n-heptanoic acid	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	PFHpA
Perfluoro-n-octanoic acid	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	PFOA
Perfluoro-n-nonanoic acid	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	PFNA
Perfluoro-n-decanoic acid	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	PFDA
Perfluoro-n-undecanoic acid	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	PFUdA
Perfluoro-n-dodecanoic acid	C <sub>12</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>2</sub>	PFDoA
Perfluoro-n-tridecanoic acid	C <sub>13</sub> HF <sub>25</sub> O <sub>2</sub>	PFTTrDA
Perfluoro-n-tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> HF <sub>27</sub> O <sub>2</sub>	PFTeDA
Perfluoro-n-pentadecanoic acid	C <sub>15</sub> HF <sub>29</sub> O <sub>2</sub>	PFPeDA
<b>Perfluorinated sulfonates (PFSAs)</b>		
Potassium perfluoro-1-butanesulfonate	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> Na	L-PFBS
Sodium perfluoro-1-hexanesulfonate	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> Na	L-PFH <sub>x</sub> S
Sodium perfluoro-1-octanesulfonate	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> Na	L-PFOS
Sodium perfluoro-1-decanesulfonate	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> Na	PFDS

<b>Non-ionic PFCs</b>		
Perfluorinated sulfonamides (FOSA)		
N-Methyl fluorobutane sulfonamide	C5H4F9NO2S	N-MeFBSA
Perfluoro-1-octansulfonamide	C8H2F17NO2S	FOSA
N-Methylperfluoro-1-octanesulfonamide	C9H4F17NO2S	N-MeFOSA
N-Ethylperfluoro-1-octanesulfonamide	C10H6F17NO2S	N-EtFOSA
Perfluorooctanesulfonamidoacetic acid	C10H4F17NO4S	FOSAA
Perfluorinated sulfonamidoethanols (FOSE)		
N-Methyl perfluorobutane sulfonamidoethanol	C7H8F9NO3S	N-EtFBSE
2-(N-methylperfluoro-1-octanesulfonamido)-ethanol	C11H8F17NO3S	N-MeFOSE
2-(N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamido)-ethanol	C12H10F17NO3S	N-EtFOSE
Fluorinated Telomer Alcohols (FTOHs)		
2-Perfluorohexylethanol	C8H5F13O	6:02:00 FTOH
2-Perfluorooctylethanol	C10H5F17O	8:02:00 FTOH
2-Perfluorodecylethanol	C12H5F21O	10:02:00 FTOH
2-Perfluorododecylethanol	C14H5F25O	12:02:00 FTOH
Perfluoroalkylphosphonic acids (PFPA)		
Perfluorohexylphosphonic acid	C6H2F13PO3	PFH <sub>x</sub> PA
Perfluorooctylphosphonic acid	C8H2F17PO3	PFOPA
Perfluorodecylphosphonic acid	C10H2F21PO3	PFDPA

#### 2.1.4 Použití PFCs v současnosti:

Perfluorované látky mají speciální fyzikální a chemické vlastnosti, které je činí cennými při použití v různých odvětvích. Jsou chemicky inertní, vysoce tepelně stabilní a snižují povrchové napětí. Odpuzují jak vodu, tak i olej, jedná se tedy o látky hydrofobní i oleofobní povahy (Wellington Laboratories, 2009).

V současné době se tyto látky většinou stále ještě používají:

- jako aditiva do hasicích pěn a do hydraulických tekutin
- ve fotografickém průmyslu
- při výrobě pokovovaných předmětů

- při výrobě polovodičů
- ve fotolitografii
- v papíru a lepence
- zlepšují mastnot oleje a vody odpudivost pro balení potravin
- v cihlách, dlaždicích a cementu
- jako přísada do kosmetických krémů
- v textilním průmyslu: zušlechťování prádla (Järnberg a kol., 2005).

### 2.1.5 Dělení PFCs:

PFCs jsou rozdělovány do několika skupin. Jedná se o perfluoroalkylkarboxylové kyseliny (PFCAs), perfluoroalkylsulfonany (PFASs), fluorované telomerní alkoholy (FTOHs), perfluorooktansulfonamidy (FOSAs), perfluorooktansulfonamidoethanoly (FOSEs), fluorované telomerní kyseliny (FTAs), fluorované telomerní nenasycené kyseliny (FTUAs), perfluoroalkyl-sulfináty (PFASis), perfluoroalkylfosfonové kyseliny (PFAPAs), perfluorooktansulfonamido-octové kyseliny (FOSAAs) (Kissa, 2001).

V této práci nás zajímají hlavně 2 skupiny a to:

Perfluoroalkylkarboxylové kyseliny (PFCAs)

Perfluoroalkylsulfonany (PFASs)



Obrázek 2: PFCAs a PFASs skupiny (Wellington Laboratories, 2009)

Perfluoroalkylované sloučeniny (PFAS) je společný název pro skupinu syntetických fluorovaných látek, včetně jejich oligomerů a polymerů. Tato skupina zahrnuje několik set sloučenin rozdělených do 23 kategorií (NCEHS, 2001).

PFAS (RX) jsou sloučeniny obsahující hydrofobní alkylové řetězce (R) o různé délce a hydrofilní koncové skupiny (X) (De Voogt a Sáez., 2006).

Hydrofilní koncová skupina může být neutrální, kladně nebo záporně nabitá. Příkladem záporně nabitých skupin jsou  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{OPO}_3^-$ . Mezi kladně nabitě skupiny patří například kvartérní amoniová sůl  $-\text{NH}_4^+$  a neutrální koncové skupiny jsou například  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{NH}_2$  (Hekster a De Voogt, 2002)

Hydrofobní část molekuly je substituována různými funkčními skupinami. Tyto skupiny určují, v jaké formě se molekula vyskytuje – iontová, neiontová. V závislosti na přítomnosti skupiny nesoucí náboj jsou PFCs rozdělovány na:

- aniontové PFCs – hydrofobní část je aniont
- kationtové PFCs – hydrofobní část je kationt
- amfoterní PFCs – v izoelektrickém bodě mají jednu aniontovou a jednu kationtovou skupinu
- neiontové PFCs – nedisociující na ionty (Kissa 2001)

Důležitými podskupinami jsou perfluorované organické surfaktanty a fluorované organické polymery. V komerčních produktech kolísá délka alkylovaného perfluorovaného řetězce od 4 do 20 atomů uhlíku. Většina dostupných dat se však týká sloučenin s osmi atomy uhlíku (Hájková a kol., 2005).

Vzhledem k tomu, že se PFAS v prostředí degradují téměř výhradně na PFOS a PFOA, představují tyto dvě sloučeniny nejvýznamnější sloučeniny z celého spektra perfluorovaných látek (Hájková a kol., 2005). Perfluoro-oktansulfonát (PFOS) a perfluorovaná kyselina (PFOA) jsou konečnými produkty pouze částečné degradace ostatních perfluorovaných látek. V životním prostředí jsou obě tyto látky velmi perzistentní, PFOS má však na rozdíl od PFOA vysoký bioakumulační potenciál (Jandová a kol., 2006). Perfluorované alkylované kyseliny jsou považovány za nejstabilnější konečný produkt a mají toxikologické účinky (Järnberg a kol., 2005).

## 2.2 Přehled studovaných látek:

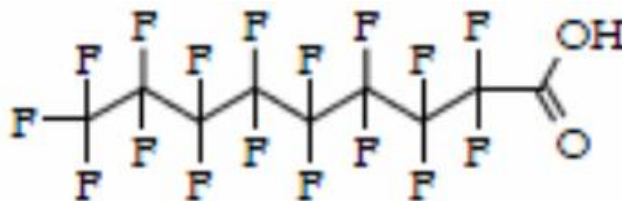
V tabulce 2. Jsou uvedeny látky, kterým se budeme věnovat v této práci a v následující části pak jejich fyzikální a chemické vlastnosti.

Tabulka 2: Přehled studovaných látek

Zkratka	Celý název	CAS	Molekulový vz.	Mol. hm..
<b>PFOS</b>	Perfluorooktansulfonát	2795-39-3	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H	499,120
<b>PFNA</b>	Perfluorononanová kys.	375-95-1	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	464,079
<b>PFOA</b>	Perfluorooktanová kys.	335-67-1	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	414,071
<b>PFHxS</b>	Perfluorohexansulfonát	432-50-7	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> H	399,107
<b>PFHpS</b>	Perfluoroheptansulfonát	nezjištěno	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> H	449,115



### 2.2.1 PFOA ( Perfluorooktanová kyselina)



Obrázek 3 Vzorec PFOA (De Voogt a Sáez., 2006)

Tabulka 3 Fyzikální a chemické vlastnosti PFOA (Hájková a kol., 2005)

Skupenství	Pevné
Barva	Bílá
Zápach	Štiplavý
Chemická charakteristika	Hořlavá, mírně rozpustná, hygroskopická
Bod tání	54,3 °C
Bod varu	192,4 °C
Hustota	1792 g.cm <sup>-3</sup> při teplotě 20 °C
Rozpustnost ve vodě	3,4 g.l <sup>-1</sup> při teplotě 20 °C
pH	2,6
Log Kow	6,3
Dynamická viskozita	5,72 mPa
Teplota rozkladu	300 °C

#### **Toxicita PFOA:**

PFOA je v akutní toxicitě prakticky netoxická pro následující sladkovodní organismy (ryby, bakterie a řasy). Z dostupných dat je dále zřejmé, že pro řasy a ryby není PFOA toxická subchronicky ani chronicky (Hájková a kol., 2005). Příklady koncentrací různých vzorků jsou uvedeny v tabulkách 6,7 a 8.

### 2.2.2 PFOS (Perfluorooktansulfonát)



Obrázek 4: Vzorec PFOS (De Voogt a Sáez., 2006)

Tabulka 4: Fyzikální a chemické vlastnosti PFOS (Hájková a kol., 2005))

Vlastnost	Hodnota
Forma za normální teploty a tlaku	Bílý prášek
Molekulová hmotnost	538,23 g.mol <sup>-1</sup>
Tenze par	3,31 x 10 <sup>-4</sup> Pa
Rozpustnost ve vodě	519 mg.l <sup>-1</sup> (20 ± 0,5 °C) 680 mg.l <sup>-1</sup> (24 – 25 °C)
Bod tání	> 400 °C
Bod varu	Nezměřitelný
Log KOW	Nezměřitelný
Rozdělovací koeficient vzduch-voda	< 2 x 10 <sup>-6</sup>

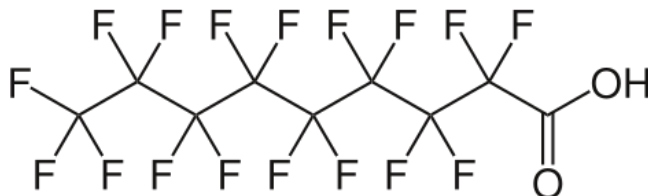
#### Toxicita pro vodní organismy:

PFOS je pro sladkovodní řasy a vyšší rostliny akutně netoxický. Z uvedených studií byly kritérii pro posouzení toxicity této látky rychlost a intenzita růstu.

Mírnou toxicitu pak tato látka vykazuje u bezobratlých. Pro ryby byla nejnižší spolehlivě naměřená hodnota LC50 7,8 mg.l<sup>-1</sup> (pstruh duhový). Stejně jako při testech akutní toxicity, také při hodnocení subchronické a chronické expozice PFOS se ukazuje, že ryby jsou mnohem citlivější na přítomnost této látky než bezobratlí a řasy. Při koncentraci PFOS 0,086 mg.l<sup>-1</sup> během 62denní expozice ryb nebyl pozorován žádný nepříznivý účinek, ryby však vykazovaly 100 % úmrtnost při koncentraci 0,87 mg.l<sup>-1</sup>

vody během 35 dní (Hájková a kol., 2005). Příklady koncentrací různých vzorků vody, ryb a sedimentů jsou uvedeny v tabulkách 6,7 a 8.

### 2.2.3 PFNA (perfluorononanová kyselina)



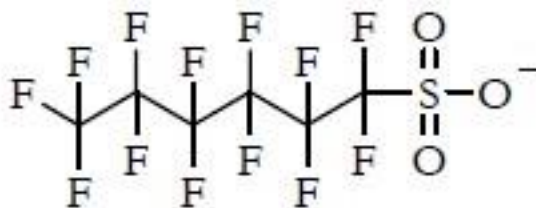
Obrázek 5: Vzorec PFNA (De Voogt a Sáez, 2006)

Tabulka 5: Fyzikální a chemické vlastnosti PFNA  
([https://en.wikipedia.org/wiki/Perfluorononanoic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Perfluorononanoic_acid))

Skupenství	Pevné
Barva	Bílá
Bod tání	59 – 62 °C
Bod varu	218 °C
Rozpustnost ve vodě	9,5 g.l <sup>-1</sup>

PFNA je v dnešní době obsažena ve většině říčních toků, kde byly provedeny studie. Podle Järnberga, (2005) se PFNA běžně vyskytuje ve Švédsku, kde přitom nejsou žádné primární zdroje výroby. Přitom dodává, že PFNA se vyskytuje na mnohem nižší úrovni než PFOS, přibližně v poměru 1:10. Další studie ukazují odlišné výsledky, podle Wanga, (2011) se v říční vodě na různých lokalitách v Číně detekují výsledky různé. Na řece Diluijan jsou hodnoty PFNA oproti PFOS v poměru 3:1. Příklady koncentrací různých vzorků vody, ryb a sedimentů jsou uvedeny v tabulkách 6,7 a 8.

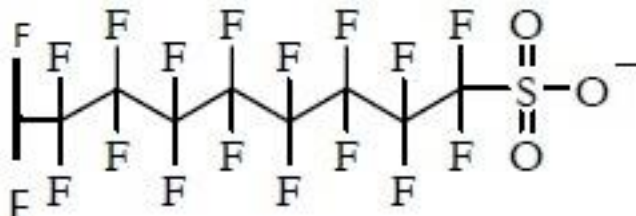
### 2.2.4 PFHxS (Perfluorohexansulfonát)



Obrázek 6: Vzorec PFHxS (De Voogt a Sáez, 2006)

K tomuto polutantu neexistuje dostatečná literaturaprakticky nejsou dostupné informace o jeho výskytu ve vodním prostředí. PFHpS (perfluoroheptansulfonát)

### 2.2.5 PFHpS (perfluoroheptansulfonát)



Obrázek 7: Vzorec PFHpS (De Voogt a Sáez, 2006)

K tomuto polutantu prakticky nejsou dostupné informace o jeho výskytu ve vodním prostředí.

## 2.3 Přehled výskytu vybraných polutantů ve světě

Tabulka 6: Koncentrace vybraných polutantů v říční vodě

matrice	lokalita	stanovené PFCs	koncentrace PFCs	reference
říční voda	Chaobai, Čína	PFO	0,74 ng.l <sup>-1</sup>	Wang a kol., 2011
		PFOA	7,80 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFNA	nezjištěno	
říční voda	Yongding, Čína	PFO	3,30 ng.l <sup>-1</sup>	Wang a kol., 2011
		PFOA	6,60 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFNA	nezjištěno	
říční voda	Haihe, Čína	PFO	10,00 ng.l <sup>-1</sup>	Wang a kol., 2011
		PFOA	12,00 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFNA	1,60 ng.l <sup>-1</sup>	
říční voda	Duliujian, Čína	PFO	1,60 ng.l <sup>-1</sup>	Wang a kol., 2011
		PFOA	11,00 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFNA	4,90 ng.l <sup>-1</sup>	
říční voda	Ziya, Čína	PFO	0,29 ng.l <sup>-1</sup>	Wang a kol., 2011
		PFOA	3,00 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFNA	nezjištěno	
říční voda	Roter Main, Německo	PFOA	10,00 ng.l <sup>-1</sup>	Becker a kol., 2008
		PFOS	1,70 ng.l <sup>-1</sup>	

říční voda	Bílovice nad Svitavou, ČR	PFOS	12,00 ng.l <sup>-1</sup>	Kovářová a kol., 2011
		PFNA	8,10 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFOA	8,10 ng.l <sup>-1</sup>	
říční voda	Svitava, ČR	PFOS	9,50 ng.l <sup>-1</sup>	Kovářová a kol., 2011
		PFNA	5,70 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFOA	9,10 ng.l <sup>-1</sup>	
říční voda	Kníničky, ČR	PFOS	0,65 ng.l <sup>-1</sup>	Kovářová a kol., 2011
		PFNA	0,24 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFOA	1,70 ng.l <sup>-1</sup>	
říční voda	Svratka, ČR	PFOS	0,60 ng.l <sup>-1</sup>	Kovářová a kol., 2011
		PFNA	4,50 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFOA	nezjištěno	
říční voda	Modřice, ČR	PFOS	12,30 ng.l <sup>-1</sup>	Kovářová a kol., 2011
		PFNA	4,50 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFOA	128,00 ng.l <sup>-1</sup>	
říční voda	Rajhradice, ČR	PFOS	3,60 ng.l <sup>-1</sup>	Kovářová a kol., 2011
		PFNA	0,50 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFOA	9,80 ng.l <sup>-1</sup>	
říční voda	Haihe, Čína	PFHxS	0,21 ng.l <sup>-1</sup>	Pan a kol., 2011
		PFOA	9,78 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFOS	1,58 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFNA	1,19 ng.l <sup>-1</sup>	
říční voda	Dagu Drainage	PFHxS	0,28 ng.l <sup>-1</sup>	Pan a kol., 2011
		PFOA	8,81 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFOS	2,21 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFNA	10,60 ng.l <sup>-1</sup>	
říční voda	Chentaizi Drainage	PFHxS	0,28 ng.l <sup>-1</sup>	Pan a kol., 2011
		PFOA	8,47 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFOS	1,99 ng.l <sup>-1</sup>	
		PFNA	1,12 ng.l <sup>-1</sup>	
říční voda	Glatt, Švýcarsko	PFHxS	12,00 ng.l <sup>-1</sup>	Huset a kol., 2008
povrchová voda	Etobicoke Creek, Toronto	PFHxS	0,01-2270 μg.l <sup>-1</sup>	Moody a kol., 2001

Tabulka 7: Koncentrace vybraných polutantů v rybách

lokality	matrice	druh ryby	stanovené PFCs	koncentrace PFCs	reference
Japonsko	játra	Kapr obecný ( <i>Cyprinus carpio</i> )	PFOS	56 – 69 ng.g <sup>-1</sup>	Murakami a kol., 2011
			PFOA	0,05 - 0,70 ng.g <sup>-1</sup>	
	svalovina	Kapr obecný ( <i>Cyprinus carpio</i> )	PFNA	0,1 – 0,9 ng.g <sup>-1</sup>	
			PFOS	5,10 – 22 ng.g <sup>-1</sup>	
Vietnam	Játra	Hadohlavec (druh neidentifikován)	PFOA	Ø 0,20 ng.g <sup>-1</sup>	Murakami a kol., 2011
			PFNA	2,6 – 3,8 ng.g <sup>-1</sup>	
	svalovina	Hadohlavec (druh neidentifikován)	PFOS	0,1 - 0,3 ng.g <sup>-1</sup>	
			PFOA	Ø 0,10 ng.g <sup>-1</sup>	
Indie	Játra	Hadohlavec ( <i>Channa striatus</i> )	PFNA	0,06 – 0,1 ng.g <sup>-1</sup>	Murakami a kol., 2011
			PFOS	Ø 0,50 ng.g <sup>-1</sup>	
	svalovina	Hadohlavec ( <i>Channa striatus</i> )	PFOA	0,2 - 0,70 ng.g <sup>-1</sup>	
			PFNA	0,3 - 1,50 ng.g <sup>-1</sup>	
Malajsie	játra	Hadohlavec (druh neidentifikován)	PFOS	Ø 0,1 ng.g <sup>-1</sup>	Murakami a kol., 2011
			PFOA	Ø 0,1 ng.g <sup>-1</sup>	
	svalovina	Hadohlavec (druh neidentifikován)	PFNA	Ø 0,06 ng.g <sup>-1</sup>	
			PFOS	1,1 – 3,6 ng.g <sup>-1</sup>	
	játra	Hadohlavec (druh neidentifikován)	PFOA	0,3 - 1,40 ng.g <sup>-1</sup>	Murakami a kol., 2011
			PFNA	Ø 0,20 ng.g <sup>-1</sup>	
Hong Kong, Čína	svalovina	Tolstolobik (druh neidentifikován)	PFOS	Ø 0,20 ng.g <sup>-1</sup>	Zhao a kol., 2011
			PFOA	Ø 1,4 ng.g <sup>-1</sup>	
	svalovina	Mandarinová ryba (druh neidentifikován)	PFNA	Ø 0,69 ng.g <sup>-1</sup>	Zhao a kol., 2011
			PFOS	Ø 4,5 ng.g <sup>-1</sup>	
	svalovina	Amur (druh neidentifikován)	PFOA	Ø 1,1 ng.g <sup>-1</sup>	Zhao a kol., 2011
			PFNA	Ø 0,89 ng.g <sup>-1</sup>	
	svalovina	Amur (druh neidentifikován)	PFOS	Ø 0,55 ng.g <sup>-1</sup>	Zhao a kol., 2011
			PFOA	nezjištěno	
			PFNA	nezjištěno	

Hong Kong, Čína	svalovina	Sumec (druh neidentifikován)	PFOS PFOA	Ø 0,51 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Zhao a kol., 2011
	svalovina	Tilapie (druh neidentifikován)	PFNA PFOS PFOA	nezjištěno Ø 0,64 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Zhao a kol., 2011
Xiamen, Čína	svalovina	Tolstolobik (druh neidentifikován)	PFOS PFOA	Ø 3,9 ng.g <sup>-1</sup> Ø 1,2 ng.g <sup>-1</sup>	Zhao a kol., 2011
	svalovina	Amur (druh neidentifikován)	PFNA PFOS PFOA	Ø 0,87 ng.g <sup>-1</sup> Ø 4,4 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Zhao a kol., 2011
	svalovina	Tilapie (druh neidentifikován)	PFNA PFOS PFOA	Ø 0,82 ng.g <sup>-1</sup> Ø 5,98 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Zhao a kol., 2011
Severní Amerika	Játra	Pstruh duhový ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	PFOS PFOA	5400 ng.g <sup>-1</sup> Ø 8 ng.g <sup>-1</sup>	Martin a kol., 2003
Ostravice, Paskov ČR (2008)	svalovina	Jelec tloušť ( <i>Squalius cephalus</i> )	PFOS PFOA	0,9–1,2 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Hrádková a kol., 2012
Odra, Ostrava ČR (2008)	svalovina	Karas stříbřitý ( <i>Carassius carassius</i> )	PFOS PFOA	0,8–1,3 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Hrádková a kol., 2012
	svalovina	Cejn velký ( <i>Abramis brama</i> )	PFOS PFOA	nezjištěno nezjištěno	
Labe, Obříství, ČR (2008)	játra	Cejn velký ( <i>Abramis brama</i> )	PFOS PFOA	Ø 105 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Hrádková a kol., 2012
Labe, Ústní nad Labem, ČR (2008)	svalovina	Jelec tloušť ( <i>Squalius cephalus</i> )	PFOS PFOA	1.1–1.6 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Hrádková a kol., 2012
	játra	Plotice obecná ( <i>Rutilus rutilus</i> )	PFOS PFOA	Ø 193 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Hrádková a kol., 2012
Bílina, ČR (2008)	svalovina	Cejn velký ( <i>Abramis brama</i> )	PFOS PFOA	Ø 34,5 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Hrádková a kol., 2012

Labe, Děčín, ČR (2008)	svalovina	Plotice obecná ( <i>Rutilus rutilus</i> )	PFOS PFOA	8,0-11,0 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Hrádková a kol., 2012
	játra	Cejn velký ( <i>Abramis brama</i> )	PFOS PFOA	Ø 56 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	
Labe, Obříství, ČR (2009)	svalovina	Cejn velký ( <i>Abramis brama</i> )	PFOS PFOA	2,0-177,0 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Hrádková a kol., 2012
Labe, Ústí nad Labem, ČR (2009)	svalovina	Cejn velký ( <i>Abramis brama</i> )	PFOS PFOA	7,0-18,0 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Hrádková a kol., 2012
Labe, Děčín, ČR (2009)	svalovina	Cejn velký ( <i>Abramis brama</i> )	PFOS PFOA	2,9-3,9 ng.g <sup>-1</sup> Ø 1,9 ng.g <sup>-1</sup>	Hrádková a kol., 2012
Svitava, Bílovice nad Svitavou, ČR	krevní plazma	Jelec tloušť ( <i>Squalius cephalus</i> )	PFNA	Ø 4,02 ng.ml <sup>-1</sup>	Kovářová a kol., 2012
			PFOS	Ø 59,12 ng.ml <sup>-1</sup>	
			PFOA	Ø 0,18 ng.ml <sup>-1</sup>	
Svratka, Kníčíčky, ČR	krevní plazma	Jelec tloušť ( <i>Squalius cephalus</i> )	PFNA	Ø 1,92 ng.ml <sup>-1</sup>	Kovářová a kol., 2012
			PFOS	Ø 68,1 ng.ml <sup>-1</sup>	
			PFOA	Ø 0,13 ng.ml <sup>-1</sup>	
Svratka, Modřice, ČR	krevní plazma	Jelec tloušť ( <i>Squalius cephalus</i> )	PFNA	Ø 1,95 ng.ml <sup>-1</sup>	Kovářová a kol., 2012
			PFOS	Ø 32,26 ng.ml <sup>-1</sup>	
			PFOA	Ø 0,49 ng.ml <sup>-1</sup>	
Svratka, Rajhradice, ČR	krevní plazma	Jelec tloušť ( <i>Squalius cephalus</i> )	PFNA	Ø 2,05 ng.ml <sup>-1</sup>	Kovářová a kol., 2012
			PFOS	Ø 35,14 ng.ml <sup>-1</sup>	
			PFOA	Ø 0,5 ng.ml <sup>-1</sup>	
Svratka, Židlochovice, ČR	krevní plazma	Jelec tloušť ( <i>Squalius cephalus</i> )	PFNA	Ø 2,01 ng.ml <sup>-1</sup>	Kovářová a kol., 2012
			PFOS	Ø 34,87 ng.ml <sup>-1</sup>	
			PFOA	Ø 0,45ng/ml <sup>-1</sup>	
Orge, u Paříže, Francie	svalovina	Jelec tloušť ( <i>Squalius cephalus</i> )	PFHpS	0,05 - 0,1 ng.g <sup>-1</sup>	Labadie a Chevreuril, 2010
			PFHxS	0,05 - 0,2 ng.g <sup>-1</sup>	
			PFOA	0,1 - 0,2 ng.g <sup>-1</sup>	
			PFNA	0,05 - 0,1 ng.g <sup>-1</sup>	
	játra	Jelec tloušť ( <i>Squalius cephalus</i> )	PFOS	24 - 75 ng.g <sup>-1</sup>	
			PFHpS	0,4 - 3,5 ng.g <sup>-1</sup>	
			PFHxS	0,8 - 4,7 ng.g <sup>-1</sup>	
			PFOA	0,07 - 0,2 ng.g <sup>-1</sup>	
			PFNA	0,05 - 0,2 ng.g <sup>-1</sup>	
			PFOS	155 - 500 ng.g <sup>-1</sup>	



Tabulka 8: Koncentrace vybraných polutantů v sedimentech

Matrice	lokalita	stan. PFCs	koncentrace PFCs	reference
Sediment	Chaobai, Čína	PFOS PFOA PFNA	nezjištěno 1,50 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Wang a kol., 2012
Sediment	Yongding, Čína	PFOS PFOA PFNA	0,94 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno nezjištěno	Wang a kol., 2012
Sediment	Haihe, Čína	PFOS PFOA PFNA	4,30 ng.g <sup>-1</sup> 0,81 ng.g <sup>-1</sup> 1,00 ng.g <sup>-1</sup>	Wang a kol., 2012
Sediment	Duliujiang, Čína	PFOS PFOA PFNA	0,53 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno nezjištěno	Wang a kol., 2012
Sediment	Ziya, Čína	PFOS PFOA PFNA	2,00 ng.g <sup>-1</sup> 0,94 ng.g <sup>-1</sup> nezjištěno	Wang a kol., 2012
Sediment	Roter Main, Německo	PFOA PFOS	18,00 ng.kg <sup>-1</sup> 72,00 ng.kg <sup>-1</sup>	Becker a kol., 2008
Sediment	Japonsko	PFOA PFNA PFHxS PFOS	2,90 ng.kg <sup>-1</sup> 2,50 ng.kg <sup>-1</sup> 2,02 ng.kg <sup>-1</sup> 2,97 ng.kg <sup>-1</sup>	Zhao a kol., 2012
kaly z ČOV	Španělsko	PFHxS PFOS PFOA PFNA	0,05 ng.g <sup>-1</sup> 286,81 ng.g <sup>-1</sup> 5,90 ng.g <sup>-1</sup> 10,23 ng.g <sup>-1</sup>	Navarro a kol., 2011

### 3 Materiál a metodika

#### 3.1 Lokality

V rámci studie byly sledovány tyto lokality: Bečva - Dluhonice, Labe - Přelouč, Bílina - Ústí nad Labem, Jizera - Předměřice, Sázava - Nespeky, Otava - Topělec. Tyto lokality byly vybrány z důvodu blízkosti větších měst či podniků, které mohly danou řeku znečistit odpadními vodami s obsahem PFCs látek. Zároveň se jednalo o profily monitorovací sítě Českého hydrometeorologického ústavu, tzn., že při výběru lokalit

jsme vycházeli i z databázových informací ČHMÚ o výskytu PFCs v monitorovaných indikátorových maticích.

Na obrázku č.8 v zelené barvě je znázorněna lokalita Bečva – Dluhonice. Je to mimopstruhový revír Moravskoslezského ÚS nacházející se v Olomouckém kraji, jeho název a označení jsou 471 003 BEČVA 1, Délka: 11,0 km, Rozloha: 36,00 ha. Řeka Bečva je největším levostranným přítokem Moravy. Šířka Bečvy na Přerovsku je na většině míst 35 až 45 metrů. Jelikož svádí vodu z území na horním toku silně zalesněného, z míst bohatých na dešťové srážky, významně ovlivňuje vodní režim i na toku Moravy. Lokalita Bečva – Dluhonice se nachází pod průmyslovým městem Přerov tudíž možné znečištění PFCs látkami by mohlo pocházet z místních velkých podniků. Těmi jsou například MEOPTA – optika, s.r.o. zabývající se výrobou optiky, optomechanických a optoelektronických systémů. PRECHEZA, a.s. podnikající ve výrobě anorganických chemických produktů, který je největším výrobcem a dodavatelem anorganických pigmentů v ČR. Následují PŘEROVSKÉ STROJÍRNY, a.s. podnikající ve strojním průmyslu a povrchovou úpravou. Posledním větším podnikem je OLYMPUS EUROPE, který je spojen s fotografickým průmyslem a výrobou elektroniky. Významným zdrojem kontaminace může být i komunální znečištění.

Další lokalita je znázorněna na obrázku č.8 v červené barvě Labe – Přelouč. Jedná se o mimopstruhový revír Východočeského ÚS ležící v Pardubickém kraji. Číslo a název revíru 451 030 LABE 27 s délkou 32,0 km a rozlohou 295,5 ha. Labe je největší řeka ČR. Pramení v Krkonoších na severu Čech. Odlov ryb byl proveden pod městem Pardubice, kde by se mohly PFCs látky kumulovat více než v jiných oblastech. Zde je seznam velkých podniků sídlících v Pardubicích s možností znečištění řeky. FOXCONN CZ s.r.o. je společnost zabývající se produkcí spotřební elektroniky až po výrobu součástek pro komunikační a elektronická zařízení. SYNTHESIA, a.s., jež se zabývá chemickou výrobou, konkrétně výrobou nátěrových hmot a tiskových barev, barviv pro textilní, papírenský a kožedělný průmysl. Dále se společnost řadí mezi významné výrobce produktů pro farmaceutické koncerny, zbrojařské firmy, producenty kosmetiky, či podniky z oblasti zemědělství. KIEKERT-CS, s.r.o. jako výrobce automobilových technologií. PANASONIC AUTOMOTIVE je společnost vyrábějící elektrotechniku pro řadu oblastí. Jako posledním zástupcem je Explosia a.s. výrobní a obchodní společnost působící především v oblasti výroby výbušnin a služeb spojených s

aplikací energetických materiálů pro civilní i vojenské použití. Významným zdrojem kontaminace může být i komunální znečištění.

Lokalita Bílina - Ústí nad Labem je uvedena v obrázku č.8 pod žlutou barvou je to mimopstruhový revír Severočeského ÚS spadající pod Ústecký kraj, Tato lokalita nese číslo 441 001 a název BÍLINA 1, Délka: 10,0 km, Rozloha: 26,00 ha. Řeka Bílina pramení na svazích Krušných hor. Protéká mezi Českým středohořím a Krušnými horami směrem na východ. Na horním toku protéká až do Mostu mezi povrchovými doly v umělém Ervěnickém koridoru, který byl vybudován při postupu okolních povrchových lomů. Koryto je hlinité, široké 5 až 10 metrů, z velké části regulované. Odlovy ryb byly uskutečněny v centru města Ústí nad Labem, jelikož řeka Bílina teče nejen přes Ústí nad Labem, ale i přes větší města jako Chomutov, Most, Litvínov a Teplice, je zde riziko znečištění o to větší. Možné zdroje jsou uvedeny níže. V Ústí nad Labem se vyskytují tyto podniky SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNÍ VÝROBU, a. s. je společnost vyrábějící syntetickou pryskyřici. Základní sortiment tvoří epoxidové pryskyřice a alkydové pryskyřice, včetně tvrdidel a rozpouštědel. DRINKS UNION (člen skupiny Heineken Česká republika), a. s. realizující se v potravinářském průmyslu konkrétně ve výrobě alkoholických nápojů a likérů. ARCELOR MITTAL - Stainless Automative Tubes Czech Republic, s.r.o, podnikající ve strojírenství a následně GREIFF Czech Republic, a. s. zabývající se výrobou kovových obalů. V Chomutově se nacházejí tyto podniky CHAMKO, s.r.o. - výroba zemědělských substrátů, NOCC TESWOR, a.s. - výroba olejů a maziv, FBT COLOR, s.r.o. - výroba a prodej nátěrových hmot. V Litvínově jsou možní znečišťovatelé tito EURO SUPPORT MANUFACTURING CZECHIA, s.r.o. - výroba chemických látek a přípravků, CHEMOPETROL LITVNÍNNOV - chemikálie a chemické výrobky, základní chemicko-farmaceutické látky pohonné hmoty, motorová paliva. A taktéž v Teplicích, konkrétně ENASPOL a.s. - výzkum a výroba tenzidů, prostředků pro stavební chemii a textilních pomocných přípravků.

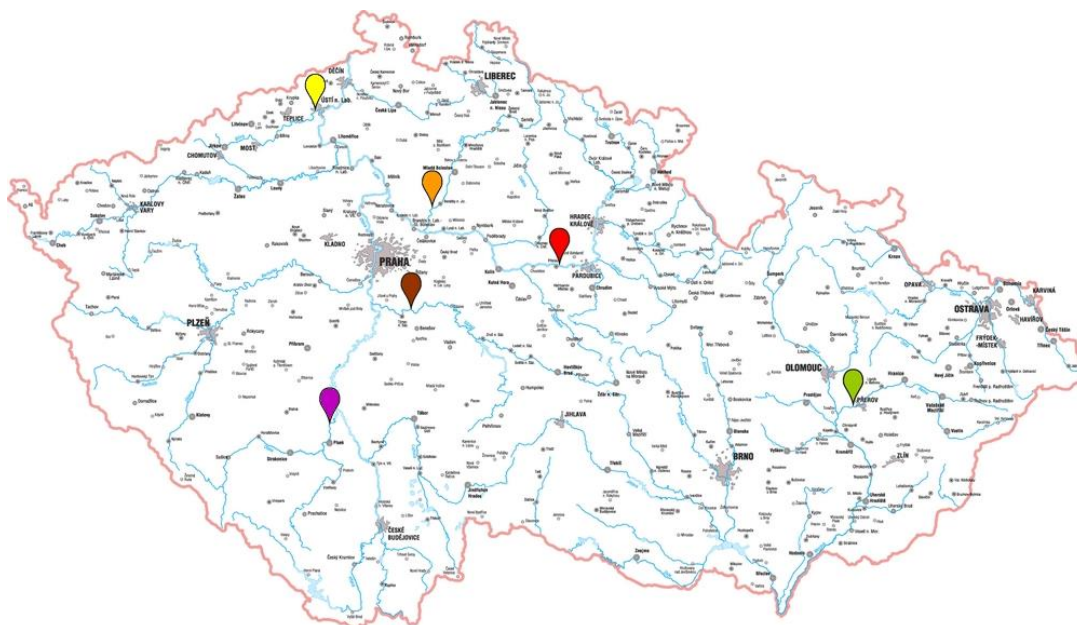
Lokalita Jizera – Předměřice je taktéž na obrázku č.8 a je uvedena oranžovou barvou. Je to mimopstruhový revír Středočeského ÚS spadající pod Středočeský kraj. Z hlediska rybářské evidence má číslo 411 024 a název JIZERA 1, Délka: 15,0 km, Rozloha: 41,00 ha. Jizera pramení v Polsku. Je to pravostranný přítok Labe. Zdrojem znečištění této řeky by mohlo být sice vzdálené, ale průmyslové město Mladá Boleslav. Sídlí zde několik podniků a to Škoda auto a.s. spadající pod automobilový průmysl.

CEWE COLOR, a.s. je firma, která podniká v oblasti zpracování fotografií. NEON - LAK, spol. s r.o. provozování průmyslové lakovny pro automobilový a jiný podobný průmysl průmysl. Předpokládáme, že velmi významným zdrojem kontaminace jsou i rozsáhlé areály pro lyžování v povodí horního toku řeky (PFCs jsou např. součástí lyžařských vosků).

Taktéž na obrázku č.8 je zachycená lokalita Sázava – Nespeky zvýrazněna hnědě, jedná se o mimopstruhový revír Středočeského ÚS a Středočeského kraje s rybářským označením 411 075 a názvem SÁZAVA 2, Délka: 12,0 km, Rozloha: 62,00 ha. Sázava pramení jako Stružný potok zhruba 1 km severozápadně od Šindelného vrchu. Jedná se o pravostranný přítok Vltavy. Jedná se o řeku často využívanou vodáky. V povodí řeky nepředpokládáme výskyt významných zdrojů PFCs.

Poslední lokalita je zobrazena na obrázku č.8 Otava – Topělec pod fialovou barvou, jedná se o mimopstruhový revír Jihočeského ÚS v Jihočeském kraji, revír s označením 421 053 a názvem OTAVA 1, Délka: 5,3 km, Rozloha: 20,00 ha. Otava je levostranný přítok Vltavy, vznikající soutokem Vydry a Křemelné na Šumavě u Čeňkovy Pily. Odlovy ryb byly provedeny pod městem písek Písek ve kterém sídlí několik podniků, které by mohly zhoršovat jakost vody. Jsou uvedeny zde. AISIN EUROPE MANUFACTURING CZECH s.r.o. je globálním dodavatelem pro automobilový průmysl. SCHNEIDER ELECTRIC a.s. vyrábí zařízení pro rozvod elektrické energie, pro automatizaci a řízení a pro slaboproudé systémy a přenos dat. BROTEX Z&J s.r.o výrobce příkrývek, polštářů, povlečení, matracových chráničů a prostěradel. Jako poslední zástupce ČESKÉ A MORAVSKÉ OBALOVNÝ s.r.o. Významným zdrojem kontaminace může být i komunální znečištění.

Odlovy byly provedeny pomocí elektrického agregátu. Cílem bylo odlovit takový druh ryby, který se nachází ve všech lokalitách. Tímto tzv. indikátorovým druhem byl zvolen jelec tloušť (*Squalius cephalus*), který je relativně hojnou rybou ve všech výše popsaných lokalitách. Z každé lokality bylo odloveno 6 jedinců ve hmotnostním rozmezí 25 – 1050 g (tab.3 v příloze). Ryby byly po odlovu transportovány do laboratoře, kde byly usmrceny, změřeny, zváženy, byly odebrány šupiny na určení věku a následně byly odebrány vzorky hřbetní svaloviny a jater pro následné analýzy. Všechny vzorky byly zvlášť zabaleny a označeny. Vzorky byly poté až do analýz uskladněny v mrazícím boxu při -18 °C.



Obrázek 8: Monitorované lokality

### 3.2 Příprava vzorků

Důležitým krokem pro vlastní analýzu je příprava vzorku. Příprava vzorku svaloviny a jater je identická. Skládá se z několika kroků. V první řadě je třeba odebrat vzorky svaloviny a jater z ryb. Ty se poté uchovávaly v mrazicím boxu při  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Po samovolném rozmrazení se vzorky nakrájely na malé kousky, vložily do vialek a na analytických váhách se odvážilo potřebné množství (0,5 g). Následně se přidal vnitřní standard (roztok izotopicky značených analogů cílových sloučenin) a extrakční rozpouštědlo (Acetonitril) pro izolaci látek z rybí tkáň. Každý desátý vzorek se opakoval pro kontrolu analytické metody. Poté proběhla extrakce. Vzorky se vložily do přístroje Tissuelyzer, který se používá k homogenizaci a zároveň extrakci vzorku tkáň. Přístroj může homogenizovat až 42 vzorků současně. Vlastní proces je založen na rozbití tkáň s použitím kovových kuliček při frekvenci 30 000 úderů za minutu. Následovalo odstředění vzorků v odstředivce. Vzorky byly vystaveny  $10\,000\text{ ot}\cdot\text{s}^{-1}$  po dobu 10 minut. Posléze byl z odstředěného vzorku pomocí injekční jehly a stříkačky odebrán extrakt, sediment zůstal ve vialce. Poté byla kapalina přefiltrována pomocí filtru z regenerované celulózy ( $0.45\text{ }\mu\text{m}$ ). Pak se vzorky nechaly odpařit pro zakoncentrování. Posledním krokem bylo přemístění vzorku do chromatografické

vialky, naředení vodou 1:1, umístění do robotického dávkovače a následná analýza v přístroji.

Účinnost extrakční metody byla zkontrolována na čtyřech koncentračních hladinách: 1, 5, 25 a 100 ng g<sup>-1</sup> (5 krát opakováno pro každou koncentrační hladinu).

Průměrné výtěžnosti a RSD jsou uvedeny v Tabulce č. 10.

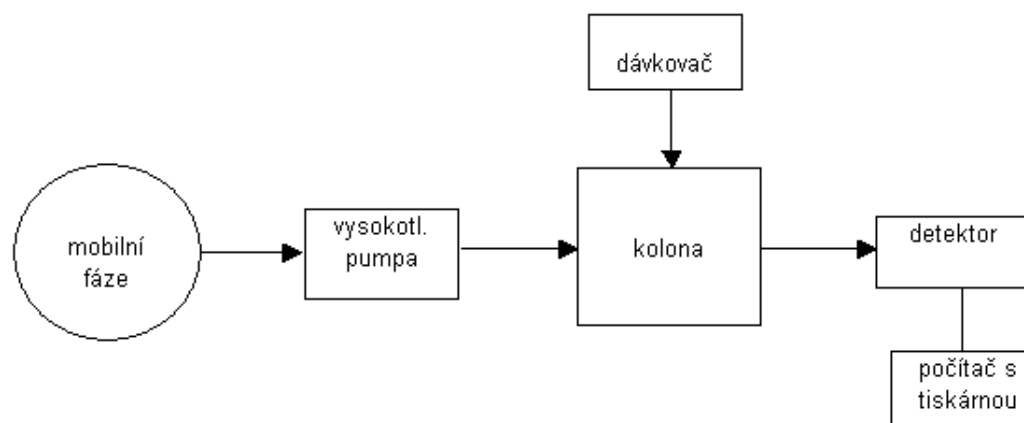
Tabulka 9: Účinnost extrakční metody

Analyt	Koncentrace (ng g <sup>-1</sup> )							
	1		5		25		100	
	Průměrná výtěžnost (%)	RSD (%)	Průměrná výtěžnost (%)	RSD (%)	Průměrná výtěžnost (%)	RSD (%)	Průměrná výtěžnost (%)	RSD (%)
PFHpS	92	8	98	3	103	1	123	5
PFHxS	130	11	94	7	95	3	114	13
PFOA	86	8	104	4	105	7	119	4
PFNA	130	10	102	9	89	9	104	3
PFOS	100	5	110	5	102	3	113	5

### 3.3 Analýza vzorků

Vlastní analýza byla provedena pomocí kapalinové chromatografie HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Je to metoda, která slouží k rozdělení složek vzorku, při níž můžou být změřeny nebo prokázány specifické polutanty. Používá se v analytické chemii a biochemii za účelem zjištění, kvantifikaci nebo čistotu různých složek směsi. Pomocí propojení této metody s tandemovou hmotnostní spektrometrií (Obr. 9) je možno analyzovat cílové polutanty. Hmotnostní spektrometr pracuje za vysokého vakua (řádově 10<sup>-3</sup> až 10<sup>-5</sup> Pa), zatímco na výstupu z kapalinového chromatografu jsou analyzované látky nesené v proudu kapaliny za atmosférického tlaku (průtoky většinou 0,5 až 2 ml.min<sup>-1</sup>) (Holčapek a Jandera, 1998). Metoda se označuje jako HPLC-MS/MS.

Přístroj, na kterém se provádí HPLC analýzy se nazývá kapalinový chromatograf. Jeho schéma můžeme vidět níže na obrázku č. 9.



Obrázek 9 Schématický náčrt kapalinového chromatografu

([http://www.old.lf3.cuni.cz/chemie/cesky/materialy\\_B/chromatografie.doc](http://www.old.lf3.cuni.cz/chemie/cesky/materialy_B/chromatografie.doc))

robotický dávkovač (autosampler) - zařízení pro dávkování vzorku

vysokotlaké pumpa- zařízení pro transport mobilní fáze

analytická kolona - zařízení pro separaci látek

detektor - zařízení pro měření odezvy signálu analytů

počítač - umožňuje provoz systému a zpracování dat

V rámci této studie byly analyzovány následující PFCs: perfluoro-hexanesulfonate (PFHxS), perfluoro-octanesulfonate (PFOS), perfluoro-n-heptanoic acid (PFHpS), perfluoro-n-octanoic acid (PFOA), perfluoro-n-nonanoic acid (PFNA). Směs třech izotopicky značených ( $^{13}\text{C}$ ) perfluorovaných kyselin ( $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_9$ ) a dvou izotopicky značených ( $^{18}\text{O}$  a  $^{13}\text{C}$ ) perfluorovaných sulfonátů ( $\text{C}_6$  a  $\text{C}_8$ ) byla použita jako vnitřní standard. Zásobní roztoky všech sloučenin v metanolu byly pořízeny od Wellington Laboratories Inc. (Guelph, ON, Canada).

Přístroj pro analýzu se skládal z: trojitého kvadrupolu MS/MS TSQ Quantum Ultra spárovaného s LC pumpou Accela 1250 (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA) a autosampleru HTS XT-CTC (CTC Analytics AG, Zwingen, Switzerland). Pro separace cílových látek byla použita analytická kolona Cogent bidentate (50 mm x 2.1 mm ID x 3  $\mu\text{m}$  částice).

## Účinnost metody

Šestibodová kalibrační křivka byla připravena v roztoku metanol/voda (1/1) v rozsahu 1 až 500 ng.g<sup>-1</sup>. LC/MS/MS metoda prokázala linearitu s průměrnou hodnotou  $R^2 = 0.9914$ .

Limity kvantifikace (LOQ) byly definované jako koncentrace nejnižšího bodu kalibrační křivky (relative standard deviation (RSD), průměrného faktoru odezvy < 30%) děleno čtyřmi. LOQ pro tuto metodu byly v rozsahu 0,27 až 10 ng.g<sup>-1</sup>. Matricový standard (extrakt „čisté“ rybí tkáně s definovaným přídavkem cílových sloučenin) se používal pro korekce faktoru odezvy kalibrační křivky.

### 3.4 Statistická analýza

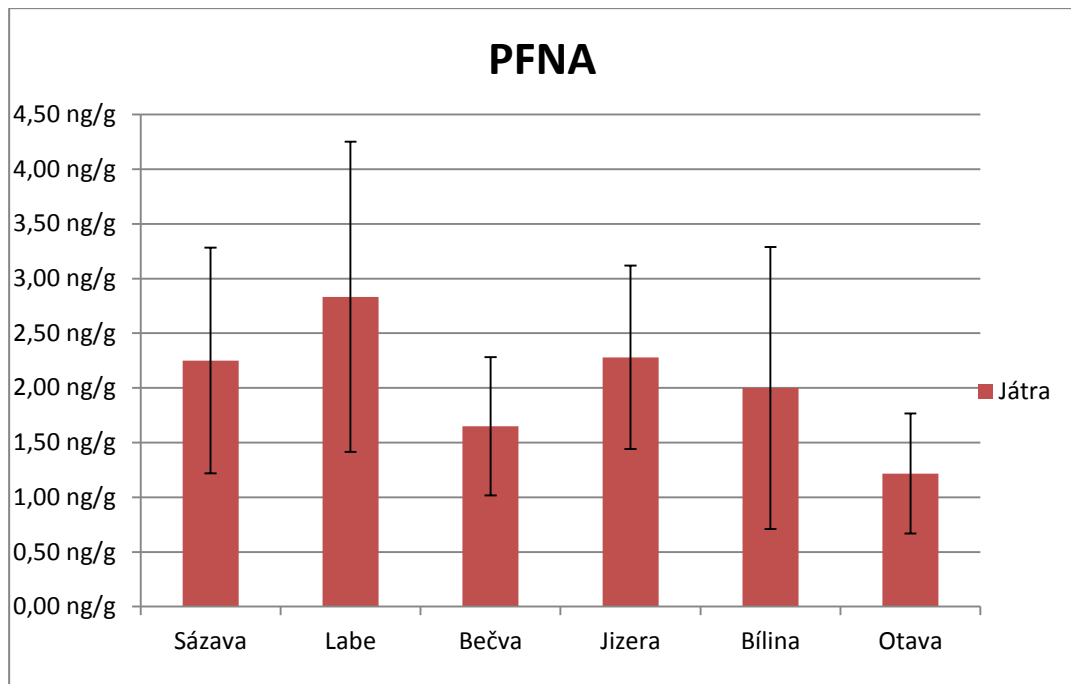
Veškerá nashromážděná data byla statisticky vyhodnocena pomocí analýzy variance (jednofaktorová anova – Tukeyův HSD test) z důvodu určení statistické významnosti zjištěných rozdílů mezi lokalitami. Pro statistický výpočet byl použit program Statistika 10.1

## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 PFNA (perfluorononanová kyselina)

Celkem bylo v každé lokalitě odloveno a analyzováno 6 jedinců. PFNA byla detekována v játrech ve všech vzorcích a lokalitách. Ve svalovině byly hodnoty obsahu PFNA ve všech vzorcích pod mezí detekce analytické metody. V případě jater byly nejvyšší hodnoty naměřeny u ryb pocházejících z lokality Labe – Přelouč 2,833 ng.g<sup>-1</sup> a nejnižší v Bečvě – Dluhonicích 1,65 ng.g<sup>-1</sup>. Mezi sledovanými lokalitami nebyl prokázán statisticky významný rozdíl v případě obsahu PFNA v játrech analyzovaných ryb. Všechny hodnoty jsou uvedeny v grafu 1.



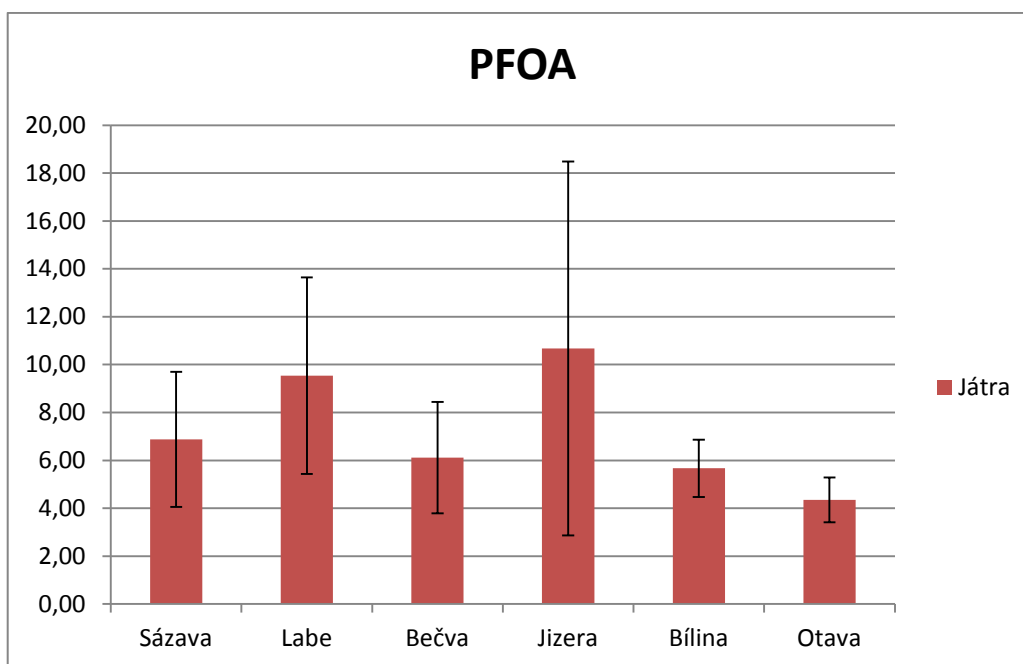


Graf 1: Průměrný obsah PFNA v játrech analyzovaných ryb

V České Republice v lokalitách Svitava - Bílovice nad Svitavou, Svatka - Kníčičky, Modřice, Rajhradice a Židlochovice analyzovala Kovářová a kol. (2012) krevní plazmu jelce tloušť (*Squalius cephalus*) s následujícími výsledky. V řece Svitavě u Bílovic nad Svitavou byl naměřen polutant PFNA v průměrné koncentraci  $4,02 \text{ ng.ml}^{-1}$ , ve Svatce – Kníčičkách v průměru  $1,92 \text{ ng.ml}^{-1}$ , Modřicích v průměru  $1,95 \text{ ng.ml}^{-1}$ , Rajhradících  $1,95 \text{ ng.ml}^{-1}$  v průměru a Židlochovicích při průměrné koncentraci  $2,01 \text{ ng.ml}^{-1}$ . Dále Murakami a kol. (2011) naměřili v Japonsku u kapra obecného (*Cyprinus carpio*) koncentrace PFNA ve svalovině  $0,1 - 0,9 \text{ ng.g}^{-1}$  a v játrech  $0,6$  až  $1,60 \text{ ng.g}^{-1}$ . Ve Vietnamu pak u hadohlavce našli hodnoty ve svalovině  $0,06 - 0,1 \text{ ng.g}^{-1}$  a v játrech  $2,6 - 3,8 \text{ ng.g}^{-1}$ , poté v Malajsii taktéž u hadohlavce  $0,05 - 0,08 \text{ ng.g}^{-1}$  ve svalovině a průměrně  $0,2 \text{ ng.g}^{-1}$  v játrech. Z výsledku je patrné, že koncentrace PFNA jsou v Japonských a Malajsijských řekách nižší než v námi analyzovaných lokalitách, u výsledků z Vietnamu je tomu opačně. Podobná analýza byla provedena také ve Francii na řece Orge v blízkosti Paříže, kde Labadie a Cheuvreuil, (2010) analyzovali PFNA v jelci tloušťovi (*Squalius cephalus*) a dosáhli následujících výsledků. Ve svalovině ryb naměřili koncentraci  $0,05 - 0,1 \text{ ng.g}^{-1}$  a v játrech  $0,05 - 0,2 \text{ ng.g}^{-1}$ . Tento výsledek udává, že ryby v námi měřených lokalitách vykazovali vyšší koncentrace PFNA v játrech.

## 4.2 PFOA (Perfluorooktanová kyselina)

Koncentrace perfluorooktanové kyseliny (PFOA) ve svalovině byly pod mezí detekce analytické metody. V játrech byly zjišťovány měřitelné koncentrace PFOA. Nejnižší průměrná koncentrace byla zjištěna v lokalitě Bílina – Ústí nad Labem (5,67 ng.g<sup>-1</sup>), nejvyšší pak v Jizeře – Předměřicích (10,68 ng.g<sup>-1</sup>). Mezi sledovanými lokalitami nebyl prokázán statisticky významný rozdíl v případě obsahu PFOA v játrech analyzovaných ryb. Detailní výsledky jsou uvedeny v grafu 2.



Graf 2: Průměrný obsah PFOA ve svalovině a v játrech analyzovaných ryb

K porovnání výsledků s jinými studiemi lze uvést práci Murakamiho a kol. (2011), který analyzoval ryby v Japonsku a okolních státech. V kaprovi obecném (*Cyprinus carpio*) zjistil ve svalovině průměrnou koncentraci 0,05 ng.g<sup>-1</sup> a v játrech v rozmezí 0,05 - 0,7 ng.g<sup>-1</sup>. V hadohlavci (*Channa stratus*) v Indii se zjistila koncentrace v průměru 0,1 ng.g<sup>-1</sup> ve svalovině a v játrech v rozmezí 0,2 - 0,7 ng.g<sup>-1</sup>. O něco vyšší koncentrace byly zjištěny v Severní Americe, kde se dle Martina kol. (2003) hodnoty PFOA ve vzorcích jater pstruha duhového (*Oncorhynchus mykiss*) pohybovaly kolem 8 ng.g<sup>-1</sup>. Na základě dostupných výsledků lze konstatovat, že koncentrace PFOA v tkáních ryb zjištěné v Japonsku a v Indii (Murakami a kol., 2011) byly v porovnání s našimi výsledky nižší a v Severní Americe pak přibližně srovnatelné. V České Republice pak Kovářová a kol. (2012) analyzovali krevní plazmu jelce tlouště (*Squalius*

*cephalus*) v lokalitách Svitava - Bílovice nad Svitavou, Svratka - Kníčíčky, Modřice, Rajhradice a Židlochovice s následujícími výsledky. V řece Svitavě u Bílovic nad Svitavou byl naměřen polutant PFOA v průměrné koncentraci  $0,18 \text{ ng.ml}^{-1}$ , ve Svratce – Kníčíčkách v průměru  $0,13 \text{ ng.ml}^{-1}$ , Modřicích v průměru  $0,49 \text{ ng.ml}^{-1}$ , Rajhradících  $0,5 \text{ ng.ml}^{-1}$  v průměru a Židlochovicích při průměrné koncentraci  $0,45 \text{ ng.ml}^{-1}$ . Labadie a Chevreuil, (2010) analyzovali řeku Orge v blízkosti Paříže ve Francii. Odběry byly provedeny na jelci tlušťovi (*squalius cephalus*) a dopracovali se k těmto výsledkům. Koncentrace PFOA ve svalovině činila  $0,1 - 0,2 \text{ ng.g}^{-1}$  a játrech  $0,07 - 0,2 \text{ ng.g}^{-1}$ . Z výsledků je patrné, že koncentrace PFOA v rybách řeky Orge (Labadie a Chevreuil, 2010) byly obecně nižší oproti koncentracím zjištěným v naší studii.

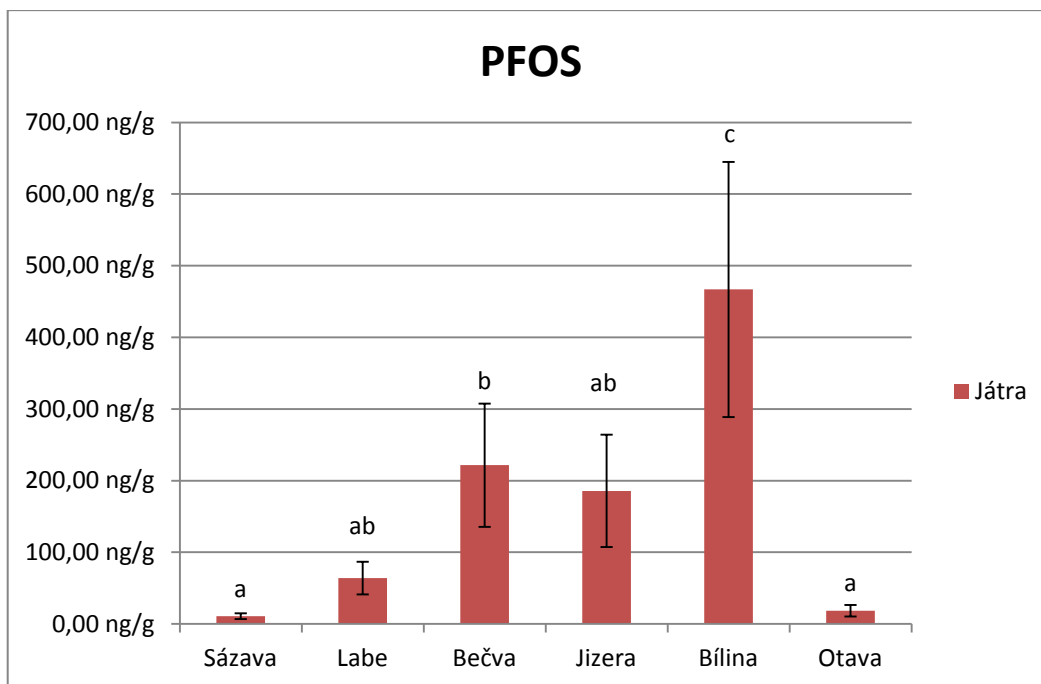
#### 4.3 PFHxS (Perfluorohexansulfonát)

Při analýze ryb na tento polutant byly koncentrace ze všech vzorků jater a svaloviny pod mezí stanovitelnosti analytické metody. Tomuto polutantu není zatím věnována ve vědeckých pracích dostatečná pozornost, tudíž ke srovnání výsledků s jinými pracemi nebyla přílišná možnost. Mezi sledovanými lokalitami nebyl prokázán statisticky významný rozdíl v případě obsahu PFHxS ve svalovině a v játrech analyzovaných ryb.

Nicméně Kovářová a kol. (2012) analyzovala krevní plazmu ryb z lokalit Svitava – Bílovice nad Svitavou a Svratka – Kníčíčky, Modřice, Rajhradice a Židlochovice. Vzorky byly odebrány z jelce tluště (*Squalius cephalus*), při měření koncentrace PFHxS byly všechny vzorky pod mezí stanovitelnosti analytické metody. Dále Labadie a Chevreuil, (2010) analyzovali jelce tluště (*Squalius cephalus*) v řece Orbe v blízkosti Paříže ve Francii a dosáhli následujících výsledků. Koncentrace PFHxS byla ve svalovině v rozmezí  $0,05 - 0,2 \text{ ng.g}^{-1}$  a v játrech  $0,8 - 4,7 \text{ ng.g}^{-1}$ .

#### 4.4 PFOS (Perfluorooktansulfonát)

Jako jediný polutant byl spolehlivě naměřen v obou analyzovaných tkáních ve všech sledovaných lokalitách. Nejvyšší koncentrace polutantu ve svalovině i v játrech byly naměřeny v lokalitě Bílina – Ústí nad Labem ( $38 \text{ ng.g}^{-1}$  ve svalovině a  $466,83 \text{ ng.g}^{-1}$  v játrech). Naopak nejnižší koncentrace byly naměřeny v lokalitě Sázava – Nespeky ( $3,19 \text{ ng.g}^{-1}$  ve svalovině a  $12,27 \text{ ng.g}^{-1}$  v játrech). Výsledné koncentrace vzorků jater a svaloviny jsou uvedeny v grafu 3. a 4.

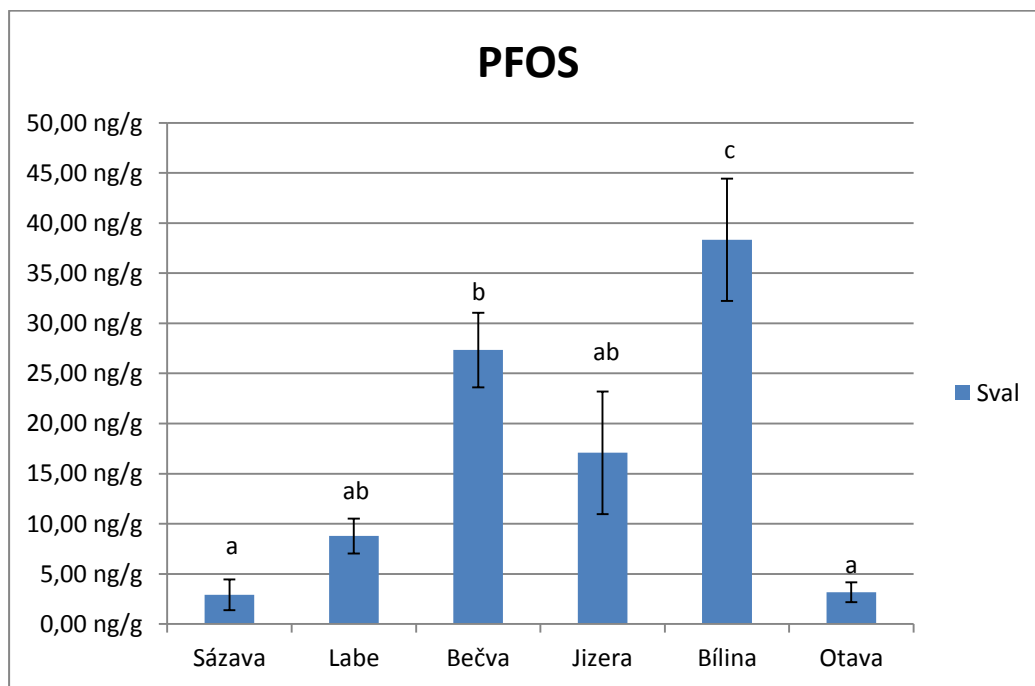


Graf 3: Průměrný obsah PFOS v játrech analyzovaných ryb

U PFOS byl v játrech zjištěn statisticky významný rozdíl u těchto lokalit: Sázava – Nespeky a Bečva – Dluhonice ( $p < 0,05$ ), Labe – Přelouč a Bílina – Ústí nad Labem ( $p < 0,01$ ), Sázava – Nespeky a Bílina – Ústí nad Labem ( $p < 0,01$ ), Bečva – Dluhonice a Bílina – Ústí nad Labem ( $p < 0,01$ ), Bečva – Dluhonice a Otava – Topělec ( $p < 0,05$ ), Jizera – Předměřice a Bílina – Ústí nad Labem ( $p < 0,01$ ) a jako poslední Bílina – Ústí nad Labem a Otava Topělec ( $p < 0,01$ ).

Zde jsou uvedeny další výsledky koncentrací PFOS v játrech z jiných lokalit České Republiky a světa. Hrádková a kol. (2012) analyzovali řeku Labe na více lokalitách. Celkem zkoumali 3 lokality, jmenovitě Labe – Obříství, Labe – Ústí nad Labem a Labe – Děčín. Všechny vzorky byly odebrány z jelce tlouště (*Squalius cephalus*). V lokalitě Labe – Obříství naměřili průměrnou hodnotu  $105 \text{ ng.g}^{-1}$ , Labe – Ústí nad Labem průměrně  $195 \text{ ng.g}^{-1}$  a Labe – Děčín v průměru  $56 \text{ ng.g}^{-1}$ . Při tomto porovnání můžeme konstatovat, že koncentrace PFOS v játrech ryb z naší lokality Labe – Přelouč je nižší než v Labi – Ústí nad Labem a Labi – Obříství. Z dalších studií Murakami a kol. (2011) provedli analýzu v Japonsku, kde zjistili koncentraci v játrech kapra obecného (*Cyprinus carpio*) v rozmezí  $56 - 69 \text{ ng.g}^{-1}$ . Dále ve Vietnamu v hadohlavci rozmezí  $5,2 - 12 \text{ ng.g}^{-1}$ . V Indii opět v játrech hadohlavce v průměru  $0,5 \text{ ng.g}^{-1}$  a Malajsii také v hadohlavci rozmezí  $1,1 - 3,6 \text{ ng.g}^{-1}$ . Z uvedených výsledků je patrné, že koncentrace polutantu PFOS je v Japonsku, Indii, Vietnamu a Malajsii oproti našim lokalitám nižší.

Martin a kol. (2003) uvádí, že koncentrace PFOS u jater pstruha duhového chovaného na rybí farmě v Severní Americe byla stanovena v průměru na 5400 ng.g<sup>-1</sup>, což je mnohem vyšší koncentrace než u našich lokalit. Labadie a Chevreuil, 2010 provedli studii na řece Orge v blízkosti Paříže ve Francii, kde dosáhli takové výsledku. Koncentrace PFOS v játrech jelce tlouště (*Squalius cephalus*) dosahovalo rozmezí 155 – 500 ng.g<sup>-1</sup>, což odpovídá přibližně našim výsledkům.



Graf 4: Průměrný obsah PFOS ve svalovině analyzovaných ryb

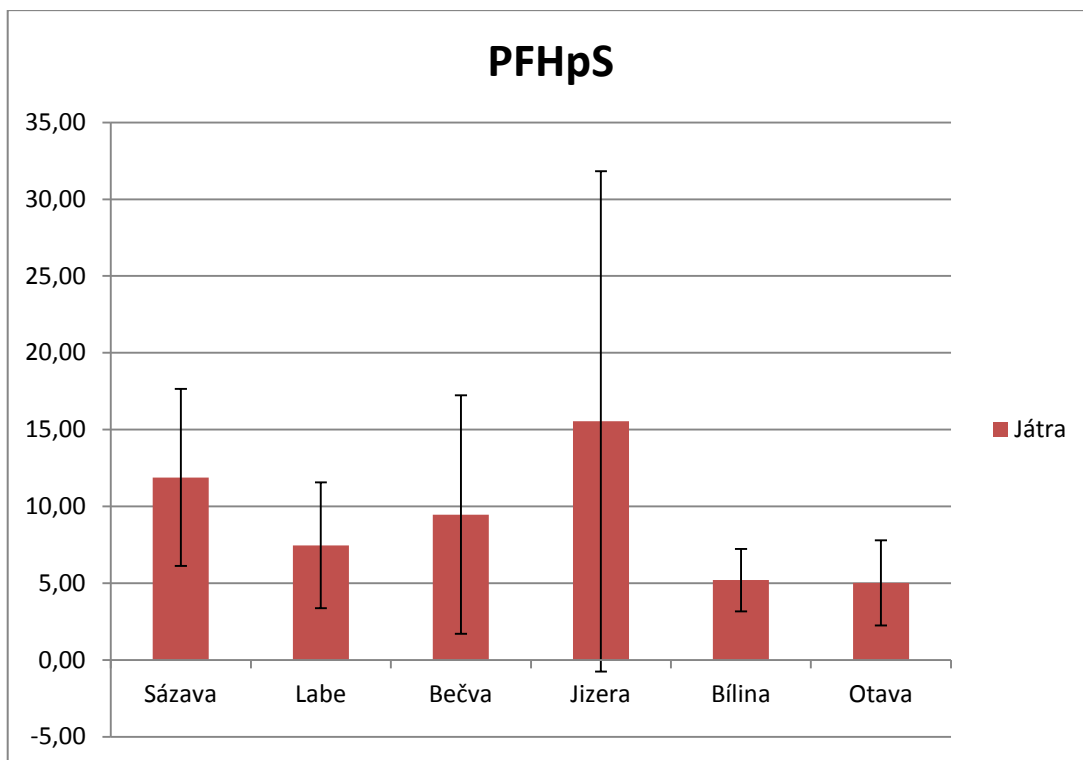
U PFOS byl ve svalovině zjištěn statisticky významný rozdíl u těchto lokalit: Sázava – Nespeky a Bečva – Dluhonice ( $p < 0,05$ ), Labe – Přelouč a Bílina – Ústí nad Labem ( $p < 0,01$ ), Sázava – Nespeky a Bílina - Ústí nad Labem ( $p < 0,01$ ), Bečva – Dluhonice a Bílina – Ústí nad Labem ( $p < 0,01$ ), Bečva – Dluhonice a Otava – Topělec ( $p < 0,05$ ), Jizera – Předměřice a Bílina – Ústí nad Labem ( $p < 0,01$ ) a jako poslední Bílina – Ústí nad Labem a Otava Topělec ( $p < 0,01$ ).

K porovnání výsledků lze uvést práci Hrádkové a kol. (2011) která byla zaměřena na analýzu PFOS svaloviny ryb v těchto lokalitách Labe - Ústí nad Labem, Labe – Děčín, Ostravice – Paskov, Odra – Ostrava, Bílina, Labe – Obříství. V lokalitě Labe – Obříství naměřili koncentraci v rozmezí 2,0 – 177 ng.g<sup>-1</sup>, v Labi – Ústí nad Labem provedli měření dvakrát, a to v letech 2008 a 2009. V roce 2008 byla naměřená koncentrace v rozmezí 1,1 – 1,6 ng.g<sup>-1</sup> a v roce 2009 v rozmezí 7,0 – 18,0 ng.g<sup>-1</sup>, taktéž

tomu bylo v lokalitě Labe – Děčín, kde v roce 2008 byla stanovena koncentrace 8 – 11 ng.g<sup>-1</sup> a v roce 2009 2,9 – 3,9 ng.g<sup>-1</sup>, Ostravici – Paskově 0,9 a 1,2 ng.g<sup>-1</sup>, v řece Odře v Ostravě 0,8 – 1,3 ng.g<sup>-1</sup> a řece Bílině v průměru 34 ng.g<sup>-1</sup>. Z uvedených výsledků je patrné, že koncentrace polutantu PFOS v játrech ryb z lokalit Odra – Ostrava, Labe – Děčín, Labe – Ústí nad Labem a Ostravice - Paskov jsou nižší než u námi měřených. Co se týká řeky Bíliny, tak koncentrace PFOS v játrech z této řeky je podobná té naší a při porovnání Labe – Obříství je koncentrace PFOS vyšší. Dále podle Zhaoa a kol. (2011), který prováděl analýzy u několika druhů ryb v Xiamenu v Číně je patrné, že hodnota PFOS ve svalovině tilapie obsahovala v průměru 5,98 ng.g<sup>-1</sup>, u amura (druh nspecifikován) v průměru 4,4 ng.g<sup>-1</sup> a u tolstolobika (druh nspecifikován) taktéž v průměru 3,9 ng.g<sup>-1</sup>. Výsledkem je, že průměrná koncentrace polutantu PFOS ve svalovině je ve 4 lokalitách vyšší než v řece Xiamen v Číně. Jsou jimi Labe - Přelouč, Bečva - Dluhonice, Bílina – Ústí nad Labem a Jizera – Předměřice. Dále Murakami a kol. (2011) prováděl rozborů v Japonsku, kde zjistil hodnoty obsahu tohoto polutantu ve svalovině kapra obecného (*Cyprinus carpio*) v rozmezí 5,1 – 22 ng.g<sup>-1</sup>. Závěrem lze říci, že tři lokality vykazovaly vyšší koncentraci PFOS než v Japonsku, jmenovitě jsou to Bečva - Dluhonice, Bílina – Ústí nad Labem a Jizera - Předměřice. Další analýza byla provedena na řece Orge v blízkosti Paříže ve Francii, kde Labadie a Chevreuil, (2010) provedli analýzu jelce tlouště (*Squalius cephalus*) a zjistili, že koncentrace PFOS ve svalovině byla v rozmezí 24 – 75 ng.g<sup>-1</sup>, což odpovídá vyšším koncentracím než v našich lokalitách.

#### **4.5 PFHpS (perfluoroheptansulfonát)**

Při analýze ryb na tento polutant byly koncentrace ze všech vzorků jater a svaloviny pod mezí stanovitelnosti analytické metody. Tomuto polutantu není zatím věnována ve vědeckých pracích dostatečná pozornost, tudíž ke srovnání výsledků s jinými pracemi nebyla přílišná možnost.



Graf 5: Průměrný obsah PFHpS ve svalovině a v játrech analyzovaných ryb

Nicméně Labadie a Chevreuil, (2010) provedli analýzu PFHpS na řece Orge v blízkosti Paříže ve Francii. Odběry byly provedeny z jelce tlouště (*Squalius cephalus*). Zjistili, že koncentrace PFHpS v játrech je v rozmezí 0,4 – 3,5 ng.g<sup>-1</sup> a svalovině 0,05 – 0,1 ng.g<sup>-1</sup>, což může zřejmě odpovídat i koncentračním hladinám v našich rybách.

Na základě výsledků této studie lze konstatovat, že koncentrace sledovaných polutantů ve svalovině analyzovaných ryb se prakticky u všech vzorků pohybovaly pod mezí stanovitelnosti analytické metody, až na PFOS, který ve svalovině detekován ve všech sledovaných lokalitách. V játrech byly koncentrace sledovaných PFCs obvykle dobře detekovatelné. Při porovnání všech 6 lokalit je zřejmé, že nejvíce zatíženou lokalitou PFCs je Jizera – Předměřice. Je to z možného důvodu znečištění z rozsáhlých lyžařských areálů, které se nachází v Jizerských horách, kde řeka protéká. Nedílnou součástí je také město Mladá Boleslav, kde je zastoupen automobilový průmysl, dle Järnberga a kol. (2005) se v dnešní době tyto látky používají při výrobě pokovovaných předmětů a polovodičů, což by mohlo mít spojitost s tímto podnikem. V rybách z řeky Jizery byly stanoveny nevyšší koncentrace z těchto polutantů PFHpS (15,54 ng.g<sup>-1</sup>) v játrech, PFOA (10,68 ng.g<sup>-1</sup>) v játrech a PFHxS (4,72 ng.g<sup>-1</sup>) taky v játrech. V lokalitě

Sázava - Nespeky se nepředpokládalo výrazné znečištění recipientu sledovanými látkami. Tento předpoklad potvrzují i naměřené hodnoty PFOS, které jsou oproti ostatním lokalitám nízké. Hladina ve svalovině u PFOS je  $3,19 \text{ ng.g}^{-1}$  a v játrech  $12,27 \text{ ng.g}^{-1}$ . V řece Labi v Přelouči byly zjištěny nevyšší koncentrace PFNA v játrech ze všech analyzovaných vzorků a to  $2,83 \text{ ng.g}^{-1}$ . Toto zjištění může souviset s městem Pardubice, které se nachází nad Přeloučem a kde sídlí několik velkých závodů např. v komplexu chemických podniků (dříve Synthestia, a.s.), kde se vyrábí nátěrové hmoty, tiskové bary a barviva pro textilní, papírenský a kožedělný průmysl, mohou být podle Järnberga a kol. (2005) PFCs široce používány. Další lokalitou je Bečva - Dluhonice, v této řece byly naměřeny druhé nejvyšší koncentrace PFOS ( $221,5 \text{ ng.g}^{-1}$ ) v játrech. Tento výsledek mohly zapříčinit podniky z blízkého města. Zejména se může jednat o fotografický průmysl a výrobu elektroniky, jejíž průmysl a výroba je taktéž považována za možné riziko v produkci PFCs látek. Na opačné straně bylo stanoveno, že PFNA je v tomto místě nejnižší  $1,65 \text{ ng.g}^{-1}$  v játrech ve srovnání s ostatními. V Bílině – Ústí nad Labem byly zjištěny velké výkyvy v koncentracích jednotlivých sloučenin. Za příklad lze uvést koncentrace PFOS v játrech, kde maximální naměřená koncentrace byla  $466,83 \text{ ng.g}^{-1}$ , což je velmi byla velmi vysoká hodnota oproti ostatním lokalitám. Možné způsobení tohoto efektu je kaskáda měst, kterou tato řeka protéká v čele s Ústím nad Labem, Chomutovem, Mostem, Litvínovem a Teplicemi. V oblasti se nachází prakticky všechny typy průmyslu, které mohou být zdroji PFCs. Nečekaným jevem je naopak nejnižší koncentrace ze všech odběrů u některých polutantů v játrech ryb PFHpS ( $5,2 \text{ ng.g}^{-1}$ ), PFHxS ( $1,67 \text{ ng.g}^{-1}$ ) a PFOA ( $5,67 \text{ ng.g}^{-1}$ ).



## 5 Závěr

Za účelem sledování PFCs bylo odloveno a analyzováno v šesti lokalitách celkem 36 ryb. Koncentrace polutantů PFNA, PFOA, PFHxS, PFOS a PFpS byly ve svalovině analyzovaných ryb ve všech lokalitách pod mezí detekce analytické metody až na polutant PFOS. U jater byly koncentrace stanoveny spolehlivě až na polutant PFHpS. Nejvyšší koncentrace ze sledovaných polutantů byly zjištěny v případě PFOS. V řece Bílině – Ústí nad Labem se jeho koncentrace vyšplhala na  $466,83 \text{ ng.g}^{-1}$  v játrech, což je nejvyšší koncentrace ze všech sledovaných polutantů. Nejnižší koncentrace byly zjištěny v případě PFHpS a PFHxS. Z důvodů plošného používání, nedostatku informací o chování PFCs v životním prostředí, o jejich vlivu na organismy a také z důvodu chybějící legislativy, která by omezovala vypouštění těchto látek do recipientů, lze v budoucnu předpokládat výskyt rizik spojených s přítomností těchto látek v životním prostředí včetně vodních ekosystémů. Je proto nutné se těmito látkami zabývat a snažit se identifikovat tato rizika.

## **Přehled literatury**

- Becker M.A., Gerstmann S., Frank H., (2008): Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in the sediment of the Roter Main river, Bayreuth, Germany, 156, s. 818 – 820
- De Voogt P., Sáez M., (2006): Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances, Trac-Trends in Analytical Chemistry
- Del Gobbo L., Tittlemier S., Diamond M., Pepper K., Tague B., Yeudall F., Vanderlinden L., (2008): Cooking decreases observed perfluorinated compound concentrations in fish. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56, s. 7551–7559
- Ericson I., Marti-Cid R., Nadal M., Bavel van B., Lindstrom G., Domingo J.L., (2008): Human exposure to perfluorinated chemicals through the diet: Intake of perfluorinated compounds in foods from the Catalan (Spain) market. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56, s. 1787–1794
- Giesy J.P., Kannan K., (2001): Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. Env. Sci. Tech., 35, s. 1339-1342
- Hájková K., Tomaniová M., Hajšlová J., (2005): Perfluorované perzistentní kontaminanty v potravních řetězcích, Výzkumný ústav rostlinné výroby, Praha, s. 1-47
- Hekster F. M., De Voogt P. (2002): Perfluoroalkylated substances – Aquatic environmental assessment. RIKZ and University of Amsterdam. Report RIKZ/2002.043
- Holčápek M. a Jandera P. (1998): Spojení kapalinové chromatografie a hmotnostní spektrometrie (HPLC/MS). Chem. Listy 92, 278 - 286

- Hrádková P., Poustka J., Hloušková V., Pulkrabová J., Tomaniová M., Hajšlová J., (2010): Perfluorinated Compounds: Occurrence of Emerging Food Contaminants in Canned Fish and Seafood Products, Vol. 28, No. 4, s. 333–342
- Hrádková P., Pulkrabová J., Kalachová K., Hloušková V., Tomaniová M., Poustka J., Hajšlová J., (2011): Occurrence of Halogenated Contaminants in Fish from Selected River Localities and Ponds in the Czech Republic, Arch Environ Contam Toxicol, 62, s. 85–96
- Huset, C.A., a kol., (2008): Occurrence and mass flows of fluorochemicals in the Glatt Valley watershed, Switzerland. Environmental Science & Technology, 42, s. 6369-6377
- Jandová V., Křivánková H., Hašková J., Hájková K., Kamberská Z., Ruprich J., Šrám R., (2006): Statistical environmental yearbook of the Czech Republic. MŽP ČR, Prague
- Järnberg U., Holmström K. Bavel B., Kärrman A., (2005): Perfluoroalkylated acids and related compounds (PFAS) in the Swedish environment, 75, s. 1 – 75
- Kärman A., Harada K.H., Inoue K., Takasuga T., Ohi E., Koizumi A., (2009): Relationship between dietary exposure and serum perfluorochemical (PFC) levels – A case study. Environment International, 35, s. 712–717
- Kissa E., (2001): Fluorinated surfactants and repellents. Vol. 607., New York
- Kovářová J., Maršálek P., Bláhová J., Jurčíková J., Kasíková B., Svobodová Z., (2012): Occurrence of Perfluoroalkyl Substances in Fish and Water from the Svitava and Svratka Rivers, Czech Republic, Bull Environ Contam Toxicol, 88, s. 456–460
- Labadie P. a Chevreuil M., (2010): Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France), Université Pierre et Marie Curie, Paris, pp. 391 - 397

- Martin JW, Mabury SA, Solomon KR, Muir DCG (2003) Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Toxicol Chem* 22, s. 196–204
- Moody, C.A., a kol., (2001): Determination of perfluorinated surfactants in surface water samples by two independent analytical techniques: Liquid chromatography/tandem mass spectrometry and F-19 NMR. *Analytical Chemistry*, 73, s. 2200-2206
- Murakami M., Adachi N., Saha M., Morita C., Takada H., (2011): Levels, Temporal Trends, and Tissue Distribution of Perfluorinated Surfactants in Freshwater Fish from Asian Countries, *Arch Environ Contam Toxicol*, 61, s. 631–641
- Nania V., Pellegrini G.E., Fabrizi L., Sesta G., Sanctis De P., Lucchetti D., Pasquale Di M., Coni E., (2009): Monitoring of perfluorinated compounds in edible fish from the Mediterranean Sea. *Food Chemistry*, 115, s. 951–957
- Navarro I., Sanz P., Martínez Á.M., (2011): Analysis of perfluorinated alkyl substances in Spanish sewage sludge by liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem*, 400, s. 1277–1286
- NCEHS, National Centre for Ecotoxicology & Hazardous Substances (2001): Review of occurrence and hazards of perfluoroalkylated substances in the UK, Environment Agency, Wallingford, United Kingdom
- Pan Y., Shi Y., Wang J., Jin X., Cai Y., (2011): Pilot Investigation of Perfluorinated Compounds in River Water, Sediment, Soil and Fish in Tianjin, China, *Bull Environ Contam Toxicol*, 87, s.152–157
- Reference and Handling Guide, (2009): Perfluoroalkyl Compounds, Wellington Laboratories

Villagrasa M., Alda de M.L., Barcelo D., (2006) : Environmental analysis of fluorinated alkyl substances by liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386, s. 953–972

Učební text (online): (15.9.2004) Dostupné na [http://www.old.lf3.cuni.cz/chemie/cesky/materialy\\_B/chromatografie.doc](http://www.old.lf3.cuni.cz/chemie/cesky/materialy_B/chromatografie.doc)

Wang T., Lu Y., Chen C., Naile E. J. Khim S. J., Giesy P. J., (2012): Perfluorinated compounds in a coastal industrial area of Tianjin, China, *Environ Geochem Health*, 34, s. 301 – 311

Wikipedia – The Free Encyclopedia [online], Perfluorononanoic acid. Dostupné na [https://en.wikipedia.org/wiki/Perfluorononanoic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Perfluorononanoic_acid)

Zhao G. Y., Wana T. H., Law S., Y. A., Wei X., Huang Q. Y., Giesy P. J., Wonga H. M. (2011): Risk assessment for human consumption of perfluorinated compound-contaminated freshwater and marine fish from Hong Kong and Xiamen, *Chemosphere* 85, s. 277–283

Zhao L., Zhu L, Yang L., Liu Z., (2012): Distribution and desorption of perfluorinated compounds in fractionated sediments, *Chemosphere*, 88, s. 1390–1397

# Příloha

Tabulka 1: Přehled průměrných koncentrací ve svalovině a směrodatných odchylek v lokalitách

Sval	Sázava Nespeky	Labe Přelouč	Bečva Dluhonice	Jizera Předměřice	Bílina Ústí n. Labem	Otava Topělec
<b>Polutant</b>	<b>Průměr SD</b>	<b>Průměr SD</b>	<b>Průměr SD</b>	<b>Průměr SD</b>	<b>Průměr SD</b>	<b>Průměr SD</b>
<b>PFHpS</b>	< 3,53 0,38	< 3,60 0,16	< 3,43 0,56	< 3,25 0,49	< 2,92 0,45	< 2,42 0,57
<b>PFHxS</b>	< 0,68 0,06	< 0,77 0,04	< 0,75 0,10	< 0,71 0,10	< 0,65 0,13	< 0,58 0,13
<b>PFOA</b>	< 3,38 0,45	< 3,67 0,24	< 3,37 0,44	< 3,10 0,50	< 2,88 0,50	< 2,50 0,48
<b>PFNA</b>	< 0,51 0,03	< 0,51 0,02	< 0,45 0,07	< 0,41 0,07	< 0,37 0,06	< 0,35 0,07
<b>PFOS</b>	2,92 1,54	8,78 1,74	27,33 3,73	17,08 6,11	38,33 6,10	3,18 0,99

SD ... Směrodatná odchylka

Tabulka 2: Přehled průměrných koncentrací v játrech a směrodatných odchylek v lokalitách

Játra	Sázava Nespeky	Labe Přelouč	Bečva Dluhonice	Jizera Předměřice	Bílina Ústí n. Labem	Otava Topělec
<b>Polutant</b>	<b>Průměr SD</b>	<b>Průměr SD</b>	<b>Průměr SD</b>	<b>Průměr SD</b>	<b>Průměr SD</b>	<b>Průměr SD</b>
<b>PFHpS</b>	11,88 5,76	7,47 4,10	9,47 7,77	15,54 16,29	5,20 2,04	5,02 2,77
<b>PFHxS</b>	< 4,20 2,51	< 3,70 2,07	< 2,20 0,86	< 4,72 3,28	< 1,67 0,27	< 1,48 0,34
<b>PFOA</b>	6,88 2,82	9,53 4,11	6,12 2,33	10,68 7,81	5,67 1,19	4,35 0,93
<b>PFNA</b>	2,25 1,03	2,83 1,42	1,65 0,63	2,28 0,84	2,00 1,29	1,22 0,55
<b>PFOS</b>	10,82 3,98	64,00 22,64	221,50 85,97	185,60 78,43	466,83 178,13	18,37 7,93

SD ... Směrodatná odchylka

Tabulka 3: Přehled odlovených a analyzovaných ryb (jelec tloušť)

lokality	Ryba	datum odlovu	SL mm	TL mm	hmotnost g	věk
Sázava - Nespeky	1	23.8.2012	250	303	325	4
Sázava - Nespeky	2	23.8.2012	180	224	155	3
Sázava - Nespeky	3	23.8.2012	170	219	90	3
Sázava - Nespeky	4	23.8.2012	181	220	95	3
Sázava - Nespeky	5	23.8.2012	180	218	115	3
Sázava - Nespeky	6	23.8.2012	155	186	65	3
Labe - Valy	7	21.8.2012	176	210	110	3

Labe - Valy	8	21.8.2012	106	130	20	2
Labe - Valy	9	21.8.2012	110	130	25	2
Labe - Valy	10	21.8.2012	119	145	30	2
Labe - Valy	11	21.8.2012	120	144	35	2
Labe - Valy	12	21.8.2012	206	254	185	3
Bečva - Dluhonice	13	21.8.2012	245	297	295	4
Bečva - Dluhonice	14	21.8.2012	250	300	345	4
Bečva - Dluhonice	15	21.8.2012	214	261	200	3
Bečva - Dluhonice	16	21.8.2012	199	230	140	3
Bečva - Dluhonice	17	21.8.2012	240	285	230	4
Bečva - Dluhonice	18	21.8.2012	252	303	320	4
Jizera - Předměřice	19	23.8.2012	375	444	1050	6
Jizera - Předměřice	20	23.8.2012	152	183	60	3
Jizera - Předměřice	21	23.8.2012	159	192	70	3
Jizera - Předměřice	22	23.8.2012	250	296	275	4
Jizera - Předměřice	23	23.8.2012	191	229	120	3
Jizera - Předměřice	24	23.8.2012	180	215	100	3
Bílina - Ústí nad Labem	25	22.8.2012	189	222	110	3
Bílina - Ústí nad Labem	26	22.8.2012	179	213	105	3
Bílina - Ústí nad Labem	27	22.8.2012	166	200	85	3
Bílina - Ústí nad Labem	28	22.8.2012	164	199	75	3
Bílina - Ústí nad Labem	29	22.8.2012	178	219	95	3
Bílina - Ústí nad Labem	30	22.8.2012	160	191	60	3
Otava - Topělec	31	23.8.2012	224	269	215	3
Otava - Topělec	32	23.8.2012	227	280	305	4
Otava - Topělec	33	23.8.2012	282	337	550	5



Otava - Topělec	34	23.8.2012	276	335	450	5
Otava - Topělec	35	23.8.2012	187	221	130	3
Otava - Topělec	36	23.8.2012	215	251	175	3