

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Fakulta agrobiologie,
potravinových a přírodních zdrojů**

**Výskyt polycyklických aromatických uhlovodíků v kalech
z čistíren odpadních vod, jejich rizika a možnosti
remediace**

Bakalářská práce

Lucie Coufalová

Ochrana krajiny a využívání přírodních zdrojů

Vedoucí práce: prof. Ing. Pavel Tlustoš, CSc., dr. h. c.

Konzultant: Abraham Demelash Chane

© 2023 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Výskyt polycyklických aromatických uhlovodíků v kalech z čistíren odpadních vod, jejich rizika a možnosti remediace" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 16.04.2023

Lucie Coufalová

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucímu bakalářské práce prof. Ing. Pavlu Tlustošovi, CSc., dr. h. c. za odborné vedení a rady při řešení dané problematiky. Konzultantovi Abrahamovi Chanovi děkuji za trpělivost a metodologickou pomoc. Také děkuji všem respondentům, kteří byli ochotni věnovat mi svůj čas a účastnit se na sběru dat. Velké poděkování patří zejména Mgr. Michalu Škodovi, Ph.D. za spolupráci a cenné připomínky. V neposlední řadě bych ráda poděkovala své rodině za pomoc, trpělivost a podporu nejen při zpracovávání této práce, ale i během celého studia.

Výskyt polycyklických aromatických uhlovodíků v kalech z čistíren odpadních vod, jejich rizika a možnosti remediac

Souhrn

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) jsou skupinou organických sloučenin s řadou toxických, negativních fyzikálně-chemických či environmentálně-chemických vlastností a různými vlivy na životní prostředí i zdraví člověka. Jedná se o všudypřítomné, bioakumulativní látky. Řada z nich je známá pro své karcinogenní a mutagenní vlastnosti. PAU tvoří skupinu polutantů, vstupujících do jednotlivých složek životního prostředí z přírodních, ale především antropogenních zdrojů a mají ustálený koloběh prostředím. Nebezpečnost polycyklických aromatických uhlovodíků vyžaduje, aby se jim věnovala vyšší pozornost.

Čistírenské kaly patří k nutričně bohatým materiálům vhodným ke hnojení zemědělských půd. Současně však obsahují řadu rizikových sloučenin, které mají negativní vlastnosti, mohou být zdraví nebezpečné až genotoxické, a proto je třeba se jim věnovat. Do této skupiny patří i polycyklické aromatické uhlovodíky. PAU jsou lipofilní sloučeniny s nízkou rozpustností ve vodě, díky čemu se snadno vstřebávají z trávicího traktu savců do těla a následně se rychle distribuují do tkání s výraznou tendencí k lokalizaci v tělesném tuku. Fyzikálně-chemické vlastnosti PAU jsou obecně podmíněny molekulovou hmotností, s jejíž růstem roste bod tání, bod varu i lipofilita, a naopak klesá rozpustnost ve vodě a tenze par.

Cílem experimentální části bylo prostřednictvím 120denního pokusu porovnat různé způsoby remediac půdy vyhnojené kalem z čistírny odpadních vod obsahujícím PAU. Porovnávala byla přirozená degradace v půdě, s účinky fyto-remediac kukuřicí, myko-remediac a současné působení kultur hub s rostlinou. Výsledky ukázaly, že přirozená degradace vedla k nízkému odstranění PAU. Pozitivní přínos přinesla remediac kukuřicí hybridu Coradi a houbovými kulturami *Pleurotus ostreatus* a *Phanerochaete chrysosporium*. Na různé polycyklické aromatické uhlovodíky bylo třeba využít různé postupy remediac pro dosažení jejich odstranění. Kombinace fyto-remediac kukuřicí a myko-remediac houbovou kulturou *Pleurotus ostreatus* byla nejefektivnější pro odstranění fluoranthenu, který byl odstraněn o 34,3 %, a benzo(a)antracenu odstraněného o 56,9 %. Pro benzo(a)pyren byla nejúčinnější metoda samostatné myko-remediac houbovou kulturou *Phanerochaete chrysosporium*, která ho dokázala v průběhu testu odstranit o 76,0 %.

Testoval se také vliv koncentrace PAU na hmotnost vzniklé biomasy. Hladina koncentrace PAU neprokázala negativní vliv na růst kukuřice ani na výnos biomasy. PAU byly ve větší míře detekovány v kořenech kukuřice než v nadzemní biomase.

Vzhledem k rizikovým vlastnostem PAU a jejich negativním dopadům na životní prostředí je potřeba více se zabývat hledáním účinného způsobu odstraňování nebo jejich co největší redukci. To bylo také cílem provedeného experimentu.

Klíčová slova:

toxická, životní prostředí, bioakumulace, degradace, myko-remediac

The occurrence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sewage Sludge, Their Risks and Possibilities of Remediation

Summary

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of organic compounds with a range of toxic, negative physico-chemical or environmental-chemical properties, and various environmental and human health effects. They are ubiquitous, bioaccumulative substances. Many of them are known for their carcinogenic and mutagenic properties. PAHs are a group of pollutants that enter the environment from natural but mainly anthropogenic sources that have a steady cycle through the environment. The risks of PAHs require increased attention.

Sewage sludge is one of the nutrient-rich materials used as fertiliser on agricultural soils. However, they contain a large number of hazardous compounds which have negative properties and we need to pay attention to them because they can be hazardous to human health or even genotoxic. These hazardous compounds include polycyclic aromatic hydrocarbons. As PAHs are lipophilic compounds with low water solubility, they are readily absorbed from the mammalian digestive tract into the body and then rapidly distributed into tissues with a marked tendency to localise in body fat. The physicochemical properties of PAHs are generally determined by molecular weight, with an increase in melting point, boiling point and lipophilicity, and a decrease in water solubility and vapour pressure.

The aim of the experimental part was to compare different methods of remediation of PAHs from soil contaminated with sewage sludge with PAHs through a 120-day experiment. The natural degradation in soil, with the effects of phytoremediation by corn, mycoremediation and the simultaneous action of fungal cultures with the plant were compared. The results showed that natural degradation removed a low amount of PAH. Remediation by corn hybrid Coradi and fungal cultures of *Pleurotus ostreatus* and *Phanerochaete chrysosporium* provided positive benefits. Different remediation procedures should be used on different PAHs to achieve their removal. The combination of phytoremediation with corn and mycoremediation with the fungal culture *Pleurotus ostreatus* was the most effective for the removal of fluoranthene, which was removed by 34.3 %, and benzo(a)anthracene, which was removed by 56.9 %. For benzo(a)pyrene, the most effective method was the separate mycoremediation with the fungal culture *Phanerochaete chrysosporium*, which was degraded by 76.0 % during the test. We also tested the effect of PAH concentration on the weight of produced biomass. Concentration levels of polycyclic aromatic hydrocarbons showed no negative effect on maize growth or biomass yield. More PAHs were detected in maize roots than above-ground biomass.

Because of the hazardous properties of PAHs and their negative environmental impacts it needs more research to find an effective way to remove PAHs or at least reduce them as much as possible. This was also the aim of the performer experiment.

Keywords:

toxicity, environment, bioaccumulation, degradation, mycoremediation

Obsah

1 Úvod	8
2 Cíl práce.....	9
3 Literární rešerše.....	10
3.1 Persistentní organické polutanty	10
3.2 Polycyklické aromatické uhlovodíky	10
3.2.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti PAU.....	12
3.2.2 Nomenklatura PAU	13
3.2.3 Nejvýznamnější zástupci PAU	15
3.2.4 Významné deriváty PAU	16
3.2.5 Využití PAU	16
3.2.6 Výskyt PAU.....	16
3.2.6.1 O vzduší.....	17
3.2.6.2 Voda	18
3.2.6.3 Půda.....	19
3.2.6.4 Rostliny	20
3.2.6.5 Živočichové.....	21
3.2.6.6 Potrava.....	22
3.2.7 Perzistence a bioakumulace PAU	23
3.3 Vlivy PAU na člověka	24
3.3.1 Akutní účinky PAU na zdraví.....	25
3.3.2 Chronické účinky PAU na zdraví	25
3.3.3 Karcinogenita.....	27
3.4 Limity pro polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)	28
3.4.1 Limity PAU a stav znečištění v České republice.....	28
3.4.1.1 Limity PAU pro ovzduší	28
3.4.1.2 Limity PAU pro vodu.....	28
3.4.1.3 Limity PAU pro půdu.....	28
3.4.1.4 Limity PAU pro odpady	29
3.4.1.5 Ostatní limity PAU	29
3.5 Odpadní vody.....	29
3.5.1 Složky průmyslových odpadních vod.....	30
3.5.2 Podmínky pro vypouštění odpadních vod do veřejné kanalizace.....	30
3.6 Kaly z čistíren odpadních vod.....	30
3.6.1 Právní a jiné úpravy	32
3.6.1.1 Monitoring kalů z ČOV.....	33

3.6.2	Klasifikace kalů	34
3.6.3	Technologie úprav kalů	34
3.6.4	Složení kalů.....	35
3.6.5	Využití kalů.....	36
3.7	Možnosti remediacce polycyklických aromatických uhlovodíků.....	37
3.7.1	Odstraňování PAU z životního prostředí.....	37
3.7.1.1	Fotolýza	38
3.7.1.2	Chemická degradace.....	38
3.7.1.3	Mokrý oxidace peroxidem vodíku.....	39
3.7.1.4	Pertrakce	39
3.7.1.5	Katalytická filtrace	39
3.7.1.6	Kombinovaná elektrochemická oxidace.....	40
3.7.2	Fytoremediace PAU.....	40
3.7.3	Bioremediace PAU	41
3.7.3.1	Biodegradace pomocí hub	42
3.7.3.2	Biodegradace pomocí směsných kultur mikroorganismů	44
4	Metodika	45
4.1	Zakládání experimentu.....	45
4.2	Půda.....	45
4.3	Kal.....	45
4.4	Upravený kal	45
4.5	Rostlinný materiál	46
4.6	Vzorkování.....	46
4.7	Laboratorní analýza PAU.....	46
5	Výsledky	48
5.1	Biomasa.....	48
5.2	Akumulace PAU	49
5.3	Odstranění PAU	50
6	Diskuze	54
7	Závěr.....	56
8	Literatura.....	57
9	Seznam použitých zkratk a symbolů	62

1 Úvod

Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků v různých složkách životního prostředí patří mezi jednu z významných analýz charakterizujících jeho znečištění. Koncentrace těchto organických látek je nejčastěji stanovována v půdách, sedimentech, kalech, v pitných vodách a v ovzduší. S ohledem na některé problematické fyzikální a chemické vlastnosti polycyklických aromatických uhlovodíků se dlouhodobá neregulovaná produkce těchto látek do prostředí považuje za neslučitelnou s konceptem trvale udržitelného rozvoje (Holoubek et al. 2003; Křížová 2010). Polycyklické aromatické uhlovodíky označované jako PAU jsou skupinou organických sloučenin se dvěma nebo více aromatickými kruhy, které jsou do životního prostředí uvolňované z petrogenních zdrojů a z nedokonalých spalovacích procesů. Jedná se o všudypřítomné, bioakumulativní látky, potenciálně škodlivé pro životní prostředí a biotu, včetně člověka (Kumar et al. 2016). PAU jsou sloučeniny s velkou škálou rizikových vlastností (Holoubek 1996). Řada z těchto látek, jsou potenciální karcinogeny a mutageny. Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) klasifikovala karcinogenitu několika jednotlivých sloučenin PAU (Kumar et al. 2016). Vyznačují se značnou variabilitou toxických, fyzikálně-chemických či enviromentálně-chemických vlastností, a různými vlivy na různé druhy organismů či rostlin. PAU tvoří skupinu látek, která představuje nebezpečí jak pro žijící organismy, tak pro následné generace. Tvoří skupinu vysoce rizikových polutantů, které vstupují do jednotlivých složek životního prostředí z mnoha přírodních, ale především antropogenních zdrojů, které mají ustálený koloběh prostředím. Rizikovitost této skupiny polutantů vyžaduje, aby se jim věnovala vyšší pozornost (Holoubek 1996).

Prakticky každý člověk se obává vzniku nádorového onemocnění, většina lidí je lhostejná k příjmu karcinogenních látek, a to zejména pro nízkou informovanost o jejich nebezpečném, skrytém, dlouhodobém, nebolestivém a nepozorovatelném působení. Pravidelný dlouhodobý příjem karcinogenních látek v některých potravinách, i když ve velmi malých množstvích, se sčítá a spolu s dalšími vnějšími a vnitřními prokarcinogenními faktory přispívá k maligní transformaci buněk, a tím indukci nádorů různých lokalit (Stratil & Kubáň 2005).

Čistírenské kaly patří k nutričně bohatým materiálům vhodným ke hnojení zemědělských půd. Současně však obsahují široké spektrum rizikových sloučenin, které mají negativní vlastnosti a kterým je třeba věnovat pozornost, protože mohou být zdraví nebezpečné až genotoxické. Mezi tyto sloučeniny patří právě i polycyklické aromatické uhlovodíky. S ohledem na jejich rizika je třeba hledat cesty vedoucí k jejich odstranění z kalů a z jednotlivých složek životního prostředí (Jevilevič 1984).

2 Cíl práce

Cílem teoretické části práce bylo popsat výskyt polycyklických aromatických uhlovodíků ve všech složkách životního prostředí, jejich vlastnosti, zdroje a vstupy do životního prostředí. Dále také stanovit jejich možná rizika pro živé organismy, zejména pro člověka, a popsat principy vedoucí k remediaci polycyklických aromatických uhlovodíků v jednotlivých složkách životního prostředí.

Cílem experimentální části bylo zjistit, jak polycyklické aromatické uhlovodíky přítomné v kalech z čistíren odpadních vod ovlivnily růst rostlin, zda byly v rostlinách akumulovány a degradovány.

3 Literární rešerše

3.1 Persistentní organické polutanty

Polycyklické aromatické uhlovodíky se řadí mezi perzistentní organické polutanty s lipofilním charakterem, který ovlivňuje mnoho fyzikálně-chemických vlastností (Holoubek 1996). Persistentní organické polutanty jsou často označovány zkratkou POPs, nebo také jako TOMPs neboli toxické organické mikropolutanty (Harrison 2001). Podle Ministerstva životního prostředí et al. (2001), dále MŽP, se POPs vyskytují jako jedna chemická látka nebo jako směs chemických látek, které společně tvoří specifickou skupinu s podobnými vlastnostmi a dostávají se do životního prostředí. Mezi persistentní organické polutanty patří tři skupiny látek. První skupinu tvoří pesticidy, a to zejména organochlorové pesticidy jako např. dichlordifenyltrichlorethan (označovaný DDT), jeho metabolity, a dichlordifenyltrichlorethan (označovaný DDE). Druhou skupinou jsou průmyslové a technické chemikálie, včetně polychlorovaných bifenyly (označovaných PCB), polybromovaných difenyletherů (PBDE) a perfluorooktansulfonátu (PFOS). Poslední, třetí skupinu, tvoří vedlejší produkty průmyslových procesů, včetně polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů (označovaných PCDD), polychlorovaných dibenzofuranů (PCDF) a polyaromatických uhlovodíků (PAU) (Yu et al. 2023). Tyto perzistentní organické znečišťující látky jsou kontrolovatelné a sledují se (Kos & Zwettler 2019).

Persistentní organické polutanty jsou skupinou organických látek, které se vyznačují řadou významných vlastností, mezi které se řadí persistence, bioakumulace, toxicita a účast na dálkovém přenosu v ovzduší (Harrison 2001). Dálkový transport je potenciál látky cestovat na vzdálenosti stovky až tisíce kilometrů od původního zdroje, na místa, kde se nikdy dané látky nevyráběly a nepoužívaly. U POPs také dochází k depozicím, u kterých je významný škodlivý vliv na lidské zdraví nebo škodlivé účinky na životní prostředí (MŽP 2001).

Řada persistentních organických polutantů má škodlivé účinky na různé organismy včetně člověka, což potvrzují experimenty publikované v odborné literatuře. Některé POPs způsobují vznik imunologických, reprodukčních a vývojových poruch. Mnohé z nich mohou poškozovat orgány jako játra, ledviny a žaludek, nebo mohou porušovat imunitní, nervový a dýchací systém. Mohou také působit na hladiny jaterních enzymů, narušovat hormonální rovnováhu, a způsobovat reprodukční poruchy jako poškození plodu, jeho sníženou hmotnost, či spontánní potraty. Některé z POPs dokonce u experimentálních zvířat vyvolávaly vznik zhoubných nádorů. Vzhledem k tomu, že jsou v současné době persistentní organické polutanty všudypřítomné a expozici živých organismů těmito látkami se nelze vyhnout, je nutné snažit se nejrozumnějšími cestami dosáhnout dodržení tolerované hranice (MŽP 2001).

3.2 Polycyklické aromatické uhlovodíky

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou označovány jako PAU, nebo z anglického polyaromatic hydrocarbons jako PAH, či PAHs. Rovněž jsou známé pod označením polykondenzované aromatické uhlovodíky nebo polycyklická aromatická hmota označovaná zkratkou POH, POM (Holoubek 1996). PAU jsou organické sloučeniny, které jsou většinou bezbarvé, bílé nebo světle žluté pevné látky (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Řadí se

do skupiny aromatických uhlovodíků, která se označuje jako areny (Červinka et al. 1970). Polycyklické aromatické uhlovodíky tvoří skupinu více jak sta látek tvořených pouze atomy uhlíku a vodíku ve formě benzenových jader (Abdel-Shafy & Mansour 2016; Havel & Válek 2022).

V 30. letech 19. století byly prokázány toxické účinky benzo(a)pyrenu díky čemuž byl rozšířen zájem o PAU i do oblasti biomedicíny (Křížová 2010). Dnes už je toxicita, mutagenita, nebo karcinogenita prokázána u mnoha PAU (Harrison 2001; Holoubek 1996; Abdel-Shafy & Mansour 2016), které jsou předmětem zájmu výzkumníků v posledních třech desetiletích kvůli jejich toxicitě a nebezpečnosti (Qiao et al. 2022).

PAU jsou v dnešní době jedny z nejběžnějších polutantů a tvoří běžnou složku životního prostředí (Havel & Válek 2022). Představují významná rizika vzhledem k jejich širokému rozšíření v životním prostředí, odolnosti vůči biologickému rozkladu, potenciálu k bioakumulaci a škodlivým mutagením a karcinogenním účinkům (Kadri et al. 2017). Přestože existují stovky polycyklických aromatických uhlovodíků, většina výzkumů se zaměřuje na 16 PAU uvedených jako prioritní znečišťující látky podle US EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (Feng et al. 2019).

Podle původu dělíme zdroje polycyklických aromatických uhlovodíků na antropogenní a přirozené (Havel & Válek 2022), přičemž dominují PAU antropogenního původu (Mirza et al. 2012). Mezi příklady přirozených zdrojů PAU řadíme především vulkanickou činnost, lesní a křovinaté požáry (Havel & Válek 2022), ale i biogenní činnost v tělech rostlin a mikrobiální aktivitu v půdě a sedimentech (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Velké množství PAU vzniká vždy současně se vznikem sazí a tmavého kouře při požárech (Havel & Válek 2022). Množství PAU v popelu z požárů ovlivňuje směr a rychlost větru, teplota plamene i chemické složení plamene. Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou přirozenou součástí uhlí i ropy, ze kterých se uvolňují, a dostávají se k zemskému povrchu (Holoubek 1996; Horák & Machálek 2008).

Mezi antropogenní zdroje PAU se řadí zejména výroba energie, vytápění obytných domů, výroba koksu a hliníku, činnosti v ropných rafineriích, krematoriích, spalování odpadů, ale i výfukové plyny motorových vozidel (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Tyto antropogenní činnosti produkují mimo PAU i další znečišťující látky, které představují vážné riziko pro lidské zdraví a životní prostředí (Mustafa et al. 2022). Polycyklické aromatické uhlovodíky se, až na výjimky, cíleně nevyrábí, ale vstupují do životního prostředí jako vedlejší produkty mnoha průmyslových výrobků, například nafty nebo asfaltu. Je tomu tak, protože PAU vznikají přirozeně při spalování jakékoliv organické hmoty (Havel & Válek 2022).

Antropogenní původce PAU lze rozdělit do dvou skupin. První skupinu původců označujeme jako velké bodové zdroje PAU, kam řadíme především spalování fosilních paliv, kdy se PAU uvolňují při nedokonalém spalovacím procesu. Druhou skupinu tvoří menší bodové zdroje, kam můžeme zařadit zejména automobilové emise, kouř z kamen na dřevo, výfukové plyny z tryskových letadel, cigaretový kouř a kouř z grilování (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Zvýšenou produkci PAU sledujeme u naftových motorů kvůli většímu množství vypouštění pevných částic a přidaným biopalivům. Biopaliva snižují teplotu hoření a tím zabraňují dokonalému vyhoření paliva (Barek et al. 1998).

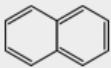
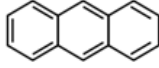
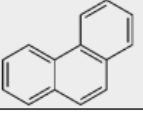
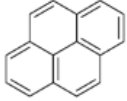
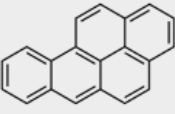
Podle studie provedené Abdel-Shafy a Mansour (2016) rozlišujeme tři antropogenní typy zdrojů PAU, a to pyrogenní, petrogenní a biologické. Pyrogenní PAU vznikají při procesu zvaném pyrolýza vždy, když jsou organické látky vystaveny vysokým teplotám (350–1200 °C)

za podmínek s nízkým obsahem kyslíku, nebo zcela bez kyslíku. Patří sem například destilace uhlí na koks a uhelný dehet, krakování ropných zbytků na lehčí uhlovodíky, spalování motorových paliv v automobilech, nedokonalé spalování dřeva v krbech a lesních požárech, či neúplné spalování topných olejů. Pyrogenní PAU se obecně vyskytují ve větších koncentracích v městských oblastech a v lokalitách v blízkosti velkých zdrojů emisí PAU. Kromě toho mohou polycyklické aromatické uhlovodíky vznikat i při nižších teplotách. Například surové oleje vznikající během zrání ropy obsahují PAU, které vznikaly po miliony let při teplotách 100–150 °C a nazývají se petrogenní. Některé z hlavních zdrojů petrogenních PAU jsou oceánské a sladkovodní úniky ropy, podzemní a nadzemní skladovací nádrže, úniky motorového oleje a příbuzných látek souvisejících s automobilovou dopravou. Méně známe zdroje PAU jsou zdroje biologické, kdy mohou být PAU například syntetizovány některými rostlinami a bakteriemi, nebo vznikají při rozkladu rostlinných látek (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

3.2.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti PAU

Čisté sloučeniny PAU jsou bílé až nažloutlé krystalické pevné látky. Jsou to lipofilní sloučeniny s nízkou rozpustností ve vodě (Havel & Válek 2022) a díky své hydrofobní povaze a vyšší afinitě k pevným částicím se rychle ukládají v sedimentech (Kumar et al. 2016), a také v mlácích a dalších mořských bezobratlých (Mirza et al. 2012). Fyzikálně-chemické vlastnosti PAU jsou obecně podmíněny molekulovou hmotností (tabulka č.1), s jejíž růstem roste bod tání, bod varu i lipofilita, a naopak klesá rozpustnost ve vodě a tenze par (Holoubek 1996; Kadri et al. 2017). V článku Kadri et al. (2017) je uvedena hodnota bodu tání pyrenu 393 °C. Tato teplota se liší od hodnot, které uvádí ostatní zdroje. Holoubek (1996) uvádí bod tání pyrenu 156°C. Teplota, kterou uvádí Kadri et al. (2017) nezapadá do podmíněnosti růstu bodu tání s rostoucí molární hmotností. Ostatní hodnoty se shodují s jinými autory. Literární údaje je třeba ověřovat z více zdrojů.

Tabulka č.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných PAU, modifikováno podle Kadri et al. (2017).

Sloučenina	Sumární vzorec	Molární hmotnost (g/mol)	Bod varu (°C)	Bod tání (°C)	Strukturální vzorec
Naftalen	$C_{10}H_8$	128	218	80,2	
Antracen	$C_{14}H_{10}$	178	340	216,4	
Fenanthren	$C_{14}H_{10}$	178	339-340	100,5	
Pyren	$C_{16}H_{10}$	202	360-404	393	
Benzo(a)pyren	$C_{20}H_{12}$	252	495	179	

Rozpustnost PAU ve vodě klesá s každým dalším jádrem ve struktuře sloučeniny (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Cyklickým uzavřením řetězce se zmenší pohyb těchto molekul. K zacyklení dochází přiblížením dvou atomů téhož řetězce na vzdálenost vazby. Nejsnadněji vznikají kruhy pěti a šestičetné (Červinka et al. 1970).

Díky tomu, že jsou PAU vysoce rozpustné v tucích, se snadno vstřebávají z trávicího traktu savců do těla. Rychle se distribuují do nejrůznějších tkání s výraznou tendencí k lokalizaci v tělesném tuku (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

Na základě různých fyzikálně-chemických vlastností, jako je rozpustnost ve vodě a výpary se PAU dělí na nízkomolekulární, které se z anglického názvu označují jako LMW PAU a vysokomolekulární označované jako HMW PAU. LMW PAU zahrnují polycyklické aromatické uhlovodíky se dvěma a třemi kruhy a HMW PAU ty uhlovodíky, které mají čtyři, pět nebo šest jader. Různé charakteristiky LMW a HMW PAU vedou k rozdílnému způsobu degradace mikroorganismy, rozdílnému způsobu přenosu i mechanismu odstraňování (Feng et al. 2019).

V životním prostředí podléhají polycyklické aromatické uhlovodíky odpařování, fotooxidaci, chemické oxidaci, adsorpci na půdních částicích a vyplavování. V přírodě se obtížně rozkládají a jejich perzistence narůstá se zvyšující se molekulovou hmotností (Kadri et al. 2017).

„Obecně jsou PAU reaktivnější než benzen, na jejich reaktivitu mají vliv teplota, světlo, kyslík, ozon, další chemické reagenty a druh a velikost povrchu částic, na kterých mohou být PAU sorbovány“ (Holoubek 1996). Některé PAU jsou polotěkavé, ale většina z nich se spíše adsorbují na organické částice (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

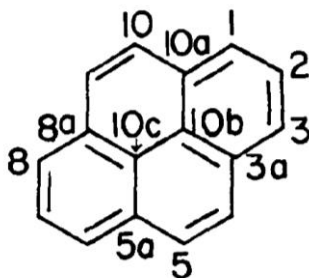
PAU se také projevují různými vlastnostmi jako je citlivost na světlo, tepelná odolnost, vodivost, odolnost proti korozi a fyziologické působení (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Mají velmi charakteristická absorpční spektra UV záření díky dokonalé konjugaci jader. Každá struktura PAU má jedinečné UV spektrum, tedy každý izomer má jiné UV absorpční spektrum. To je velice užitečné při identifikaci polycyklických aromatických uhlovodíků. Většina PAU je také fluorescenčních, to znamená že vyzařují charakteristické vlnové délky světla, když molekuly absorbují světlo (Holoubek 1996; Abdel-Shafy & Mansour 2016).

Z chemických vlastností jsou pro PAU, stejně jako pro ostatní aromatické sloučeniny, typické elektrofilní substituční reakce i vstup do reakcí s radikálovým mechanismem. Dále to mohou být adiční reakce, jejichž pravděpodobnost se zvyšuje s rostoucím počtem jader v důsledku vzrůstající stability vznikajících derivátů (Holoubek 1996).

3.2.2 Nomenklatura PAU

Chemické názvosloví je nezbytné pro přesné poskytnutí informací o chemických látkách. Tato pravidla vypracovaná mezinárodní komise pod záštitou Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (International Union of Pure and Applied Chemistry neboli IUPAC) (Traynham 1986).

Nomenklatura vychází z triviálních názvů základních arenů (Červinka et al. 1970). Pravidla IUPAC pro pojmenování polycyklických aromatických uhlovodíků stanovují základní názvy 35 mateřských neboli výchozích sloučenin. Tím jsou například fenantren, antracen a chrysen. Jejich přednostní určení při pojmenovávání molekul se sloučenými kruhy je podstatné. Mateřské složky jsou podle IUPAC seřazeny na základě preferencí z čehož se poté vychází při tvorbě názvů. Koncovka „o“ nebo „a“ předponového názvu se píše pouze před další samohláskou v úplném názvu sloučeniny. Systematická pravidla pro číslování PAU uvádějí, že má být při pojmenovávání sloučeniny ze strukturního vzorce co největší počet kruhů v pravém horním kvadrantu, a také ve vodorovné řadě. Při číslování je poloha 1 na nejbližším nezapojeném místě ve sloučení kruhů nejvíce proti směru hodinových ručiček. Číslování pozic postupuje ve směru hodinových ručiček a atomy společné více než dvěma jádry se vynechávají. Pozice vynechané v hlavním číslování se označují přidáním malých písmen (a, b, c...) k číslu pozice, která mu bezprostředně předchází. Vnitřní atomy jsou číslovány v co nejdelší souvislé cestě následující po co nejvyšším čísle předchozí pozice, ve směru hodinových ručiček, jak je znázorněno na obrázku č.1. Pokud je k základní sloučenině vázáno více komponentů, jsou pojmenovány předponami seřazenými v abecedním pořadí. Při tvorbě názvosloví se v závorkách za předponou uvádí písmenko označující místo připojení. Případné substituenty se uvádí v části jako předpony obvyklým způsobem pro názvy substituovaných mateřských sloučenin. Důležité je nezapomenout na lokanty (Traynham 1986).



Obrázek č.1 Číslování strukturního vzorce pyrenu podle pravidel IUPAC, Traynham (1986).

PAU jejichž molekuly obsahují tři až šest aromatických kruhů jsou často označovány jako "malé" PAU, a ty, které obsahují více než šest sloučených aromatických kruhů, se označují jako "velké" PAU (Abdel-Shafy & Mansour 2016; Kadri et al. 2017).

Podle Holoubka (1996) je způsob klasifikace polycyklických aromatických uhlovodíků založen na rozdělení na anelované a perikondenzované systémy. Zatímco v anelovaných molekulách jsou terciární uhlíky centry dvou jader zároveň, u perikondenzovaných molekul jsou některé terciární uhlíky centry tří kondenzovaných kruhů (Holoubek 1996).

Polycyklické aromatické uhlovodíky se vyskytují ve třech typech uspořádání. Jsou to lineární, angulární a klastrové, považováno ze nejstabilnější. U klastrového uspořádání je ve strukturním vzorci 1 z benzenových jader obklopeno alespoň 3 dalšími jádry. Méně stabilní je angulární uspořádání a nejméně stabilní pak uspořádání lineární, kdy jsou jádra na sebe navázána do přímky (Holoubek 1996).

V přírodě vykazují PAU největší strukturní rozmanitost v porovnání s jakoukoli jinou třídou nehalogenovaných molekul v ekosféře a biosféře (Kadri et al. 2017).

3.2.3 Nejvýznamnější zástupci PAU

International Agency for Research on Cancer definuje jako nejjednodušší polycyklické aromatické uhlovodíky sloučeniny, které obsahují tři aromatické kruhy, např. fenantren a antracen (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Podle MŽP (2021) a Havel & Válek (2022) je mezi PAU řazen také naftalen, ačkoliv je složen pouze ze dvou aromatických kruhů sdílejících jednu hranu. Menší molekuly, jako např. benzen, už bezpochyby nejsou polycyklickými aromatickými uhlovodíky (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

Agentura pro ochranu životního prostředí USEPA (United States Environmental Protection Agency označovaná zkratkou USEPA) klasifikovala 16 PAU jako nejvýznamnější znečišťující látky, kvůli jejich riziku pro životní prostředí, možné karcinogenitě a potenciální toxicitě pro člověka i další organismy. Tyto PAU jsou sepsány v seznamu, ve kterém je vždy uveden název látky, její zkratka, případně více možných zkratek, a číslo CAS, které látku či směs označuje jednoznačným číselným kódem. Patří sem naftalen (NAP (NA), 91-20-3), acenaftylen (ACL, 208-96-8), acenaften (ACE (AC), 83-32-9), fluoren (FLE (FL), 86-73-7), fenantren (PHE, 85-01-8), antracen (ANT (AN), 120-12-7), fluoranten (FLU (FA), 206-44-0), pyren (PYR (PY), 129-00-0), benzo(a)antracen (BaA, 56-55-3), chrysen (CHR, 218-01-9), benzo(b)fluoranten (BpF (BbFA), 205-99-2), benzo(k)fluoranten (BkF (BkFA), 207-08-9), benzo(a)pyren (BaP, 50-32-8), indeno(123cd)pyren (IP, 193-39-5), dibenzo(ah)antracen (DBA (DBaA), 53-70-3) a benzo(ghi)perylene (BPE (BghiP), 191-24-2) (Havel & Válek 2022).

Naftalen patří do 16 základních zkoumaných PAU, je z nich nejjednodušší a nejlépe biologicky odbouratelný (Mustafa et al. 2022). Při vdechnutí nebo požití může způsobit rozpad červených krvinek (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Podle Scientific Committee on Food (2002) není naftalen považován za karcinogenní látku. Naftalen se obvykle vyskytuje s dalšími, složitějšími, PAU sloučeninami v důsledku přirozených rozkladných procesů. Vzhledem k vysokému rozšíření je naftalen využíván jako dobrá modelová sloučenina pro studium bioremediace PAU (Mustafa et al. 2022).

Fenantren je nízkomolekulární PAU se třemi benzenovými jádry. Vysoké hladiny fenanthrenu byly nalezeny v silně znečištěných vodách, jako jsou například ropné odpadní vody (Mustafa et al. 2022).

Benzo(a)pyren označovaný často zkratkou BaP je zajímavý tím, že byl objeven jako první chemický karcinogen. Také je nejčastějším PAU, který podle studií způsobuje rakovinu u zvířat (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Kvůli vysokým rizikům byl benzo(a)pyren zařazen na seznam prioritních látek, kterým věnuje pozornost U.S. Environmental Protection Agency neboli US EPA (Havel & Válek 2022). Benzo(a)pyren je produktem nedokonalého spalování při teplotách 300 až 600 °C, proto se mezi jeho nejvýznamnější zdroje řadí spalování pevných paliv v kotlích a domácích topeništích (Český hydrometeorologický ústav 2020).

Ve srovnání s benzo(a)pyrenem mají některé další PAU ještě větší genotoxickou aktivitu. Dibenz[a,h]antracen je dokonce 5× toxicitější. Naopak pyren, fluoren a fenanthren jsou až 1000× méně toxické (Stratil & Kubáň 2005). Nízkomolekulární polycyklické aromatické uhlovodíky, jako fluoren, jsou hlavní složky PAU ve vodě, zatímco vysokomolekulární PAU jako pyren, fluoranthen a benzo(k)fluoranthen, se nejvíce vyskytují v sedimentech (Kumar et al. 2016).

3.2.4 Významné deriváty PAU

Nejčastěji se vyskytující deriváty polycyklických aromatických uhlovodíků jsou amino-, halogen-, sulfo-, a nitroderiváty. Dále to mohou být například hydroxyderiváty, formy karbonylových a karboxylových derivátů, či chinony (Holoubek 1996).

Za nejvýznamnější skupinu derivátů PAU jsou považovány jejich nitroderiváty neboli nitro-PAU. Je tomu tak, protože zejména pro svoje mutagenní a karcinogenní účinky se považují za nejrizikovější deriváty polycyklických aromatických uhlovodíků. Tyto deriváty vznikají interakcí polycyklických aromatických uhlovodíků s oxidy dusíku, které jsou přítomny v atmosféře. Už koncentrace kolem 1ppm NO₂ ve vzduchu dokáže zapříčinit reakci PAU a jejich přeměnu na nitroderiváty (Holoubek 1996).

Substituce na benzenovém jádře obecně významně ovlivňuje genotoxické vlastnosti PAU, což můžeme uvést na příkladu s pyrenem. Pyren je nekarcinogenní a nemutagenní sloučenina, avšak jeho deriváty 1-nitro – a 1,8-dinitro – vykazují vysoký mutagenní potenciál a podobně tomu je u chlorderivátů, kdy 1-chlor a zejména 4-chlorpyren vykazují negativní vlastnosti (Holoubek 1990).

Oxygenované polycyklické aromatické uhlovodíky, označované OPAU, jsou detekovány v atmosféře a půdě, i vodním prostředí, přičemž některé z nich vykazují vyšší koncentrace, toxicitu a genotoxicitu než mateřské PAU. Ve vodě mají OPAU tendenci se akumulovat ve vodních organismech, a představují tak nezanedbatelné ekologické riziko pro ekosystémy povrchových vod (Qiao et al. 2022).

3.2.5 Využití PAU

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou využívány ve farmaceutickém průmyslu, zemědělství, fotografických produktech, termosetových plastech, mazivech a dalších odvětvích chemického průmyslu. Nejčastěji využívané PAU jsou antracen, který se používá jako ředidlo pro konzervační prostředky na dřevo a na výrobu barviv a pigmentu, a fluoranthen, který se využívá na výrobu agrochemikálií, barviv, pigmentů i léčiv. Dále je to také fluoren, který je využíván na výrobu léčiv, pigmentů, barviv, pesticidů a termosetových plastů, fenantren k výrobě pryskyřic a pesticidů, a pyren pro výrobu pigmentů. Další PAU mohou být obsaženy v asfaltu používaném při stavbě silnic. Kromě toho se používají produkty obsahující PAU také v oblasti elektroniky a plastů (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

3.2.6 Výskyt PAU

PAU jsou v prostředí široce rozšířeny. Přítomnost polycyklických aromatických uhlovodíků v životním prostředí sleduje americký úřad pro ochranu životního prostředí USEPA od 70. let 20. století (Mustafa et al. 2022). Výzkumy je objevily prakticky ve všech biotických i abiotických částech, v průmyslových oblastech, ale i ve venkovských oblastech vzdálených od průmyslových a městských center (Holoubek 1996; Havel & Válek 2022). Jsou tedy běžně detekovány v ovzduší, půdě a vodě (Abdel-Shafy & Mansour 2016). PAU jsou geochemicky stabilní sloučeniny, které mají vysokou tendenci ke kumulaci v sedimentech a sedimentovaných horninách, tento faktor hrozbu PAU ještě zvyšuje (Holoubek 1996).

Rozšířenost a perzistenci PAU v životním prostředí podporuje jejich omezená rozpustnost ve vodě (Mustafa et al. 2022).

3.2.6.1 Ovzduší

K nejvýznamnějšímu šíření PAU dochází v atmosféře (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Podle Světové zdravotnické organizace (World Health Organization) neboli WHO (2003) se většina z přímých úniků PAU do životního prostředí dostává do atmosféry, a to jak z přírodních, tak i antropogenních zdrojů, přičemž emise z lidské činnosti převažují. Obecně se vyskytují ve větších koncentracích v městských oblastech a v lokalitách v blízkosti velkých zdrojů emisí PAU (Abdel-Shafy & Mansour 2016). „PAU jsou díky svým malým přírodním emisím dobrými indikátory antropogenních vstupů do vzdálených, relativně čistých oblastí“ (Holoubek 1996). V ovzduší bylo zjištěno přibližně 500 PAU (WHO 2003). Přibližně 80 % celkových ročních emisí PAU tvoří stacionární zdroje, kde převažují zdroje antropogenní, a z přírodních zdrojů jsou primárními zdroji PAU v ovzduší lesní požáry a sopky. Kolem 20 zbylých procent pochází z mobilních zdrojů, z nichž nejvýznamější jsou výfukové plyny z benzinových motorů a dieselových motorů (WHO 2003).

V zimě jsou koncentrace PAU v ovzduší několikanásobně vyšší než v létě (Havel & Válek 2022) což souvisí s emisemi ze sezonních antropogenních zdrojů a se zhoršenými rozptylovými podmínkami (Český hydrometeorologický ústav 2020). Transport PAU v atmosféře je ovlivněn také jejich těkavostí (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

Ve vyšších koncentracích se PAU vyskytují v městském prostředí než na venkově, protože většina zdrojů PAU se nachází v centrech měst nebo v jejich blízkosti (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Z obytných budov je největším zdrojem PAU v ovzduší zejména spalování dřeva, tabákový kouř a nevětraná topná tělesa (WHO 2003).

Po vstupu do atmosféry se PAU nacházejí v plynné fázi, pevné fázi, nebo často ve formě aerosolů, tedy jako pevné či kapalně částice v plynu (Holoubek 1996; Abdel-Shafy & Mansour 2016; Havel & Válek 2022). Těžší molekuly PAU, s 5 a více aromatickými kruhy, se v ovzduší převážně spojují s malými pevnými částicemi, jako je popílek a saze, takže zde je hlavní cestou kontaminace atmosférický spad. Naopak PAU se 2 nebo 3 kruhy jsou téměř výhradně v plynné fázi, a PAU se 4 kruhy jsou v mezipoloze (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Polycyklické aromatické uhlovodíky v plynné fázi začínají od teploty cca 150 °C kondenzovat na prachové částice. Celkově je vysoké procento PAU v atmosféře vázáno na prach (Havel & Válek 2022). Z toho vyplývá, že pasoucí se dobytek a drůbež, které mohou pozřít částice z půdy, a také zelenina s velkými listy, jsou náchylné ke kontaminaci PAU adsorbovanými na částice, které se účastní atmosférického spadu. Koncentrace PAU jsou obecně vyšší na povrchu rostlin (s lupka, vnější listy) než ve vnitřní tkáni (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

Výsledky studie zabývající se vlivem PAU na životní prostředí a zdravotními riziky v prachu v okolí železářského a ocelářského podniku prováděné v roce 2021 ukázaly, že větší důraz by měl být kladen na částice PAU menších velikostí (Wei et al. 2021).

Znečištění ovzduší benzo(a)pyrenem patří k hlavním problémům kvality ovzduší v ČR. Oproti desetiletému průměru z let 2010 až 2019 došlo v roce 2020 k poklesu koncentrací benzo(a)pyrenu v průměru o cca 30 %. Kraji s nejvyššími hodnotami koncentrací benzo(a)pyrenu z dlouhodobého hlediska jsou kraje Moravskoslezský, Zlínský a Olomoucký.

Nejnižší průměrné roční koncentrace benzo(a)pyrenu byly naměřeny na regionální stanici Košetice (nedaleko města Humpolec), a to 0,3 ng/m³. Regionální stanice jsou voleny na takových místech, aby nebyly ovlivněny tanními emisními zdroji, ale pouze dálkovým transportem znečišťujících látek v kombinaci s meteorologickými a rozptylovými podmínkami. Nízké koncentrace benzo(a)pyrenu lze očekávat v přírodních horských oblastech i v místech vzdálených od přímého působení emisních zdrojů, které jsou zároveň na dobře provětrávaných lokalitách. Roční měsíční koncentrace benzo(a)pyrenu kopírují emise z lokálního vytápění, jejichž intenzitu ovlivňuje počet topných dnů během topné sezony. Na základě toho je zřejmé, že v letním období dochází k poklesu koncentrací, a to i díky zlepšení rozptylových podmínek a zvýšení chemického a fotochemického rozkladu PAU za vyšší intenzity slunečního záření a vysokých teplot. V roce 2020 byl imisní limit benzo(a)pyrenu překročen na 4,6 % plochy území ČR, což značí snižování plochy s překročením limitu ve srovnání s předchozími lety (Český hydrometeorologický ústav 2020).

Podle studie vytvořené World Health Organization et al. (2003) byla expozice člověka vdechováním okolního vzduchu odhadnuta na 0,16 µg/den s rozmezím 0,02-3 µg/den. Kouření jedné cigarety denně zvyšuje expozici o dalších 2-5 µg/den (WHO 2003).

3.2.6.2 Voda

Voda může obsahovat některé polycyklické aromatické uhlovodíky, protože tyto chemické látky se mohou vyluhovat z půdy do vody nebo se do vody mohou dostat z průmyslových odpadních vod a z mořských úniků při přepravě ropy (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Znečištěné odpadní vody z městských a průmyslových oblastí představují jednu z hlavních mechanismů jimiž se znečišťující látky z jiných, než bodových zdrojů dostávají do vodních recipientů. Mezi různými kontaminanty v městských odpadních vodách jsou PAU hlavními znečišťujícími látkami (Kumar et al. 2016).

Do povrchové vody se dostávají menší částice s adsorbovanými PAU spadem z atmosféry a větší částice PAU ve vodě pochází z městského splachu a z otěru asfaltu. Z povrchové vody jsou dále transportovány v suspenzi na zemský povrch (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

Distribuci ve vodním ekosystému ovlivňuje rozpustnost látek a jejich derivátů. Rozpustnost ovlivňuje zejména teplota a přítomnost dalších rozpuštěných látek. Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou sloučeniny s hydrofobní povahou, což zapříčiňuje, že jsou adsorbovány hlavně na organických sedimentech (Holoubek 1996; Havel & Válek 2022).

Ve vodě se PAU mohou dispergovat ve vodním sloupci, ukládat v sedimentech, vypařovat, koncentrovat ve vodní biotě (Holoubek 1996) a vázat se na částice kalu (Havel & Válek 2022). Atmosférický spad PAU a splach částic do odtokových a drenážních vod vede ke zvýšení koncentrace PAU v kalech z čistíren odpadních vod (Holoubek 1996).

Z meziročního srovnání vytvořeného pro rok 2020 Ministerstvem zemědělství (2021), dále MZe, vyplývá, že sedimenty jsou setrvale v různé míře kontaminovány jak prioritními látkami, tak potenciálně nebezpečnými látkami. Z dvaceti pěti sledovaných prioritních látek, podle Modré zprávy za rok 2020, byly celoplošně a v nejvyšších koncentracích měřeny látky skupiny polyaromatických uhlovodíků (PAU) a ftaláty (DEHP). Koncentrace polyaromatických uhlovodíků rok od roku kolísají, ale na řadě profilů zejména v povodí Horní Odry, Dyje a Moravy stále dosahují velmi vysokých hodnot a překračují limity v měřených

hodnotách antracenu, flurantenu a sumě 5 PAU, která zahrnuje sumu benzo(a)pyrenu s karcinogenními účinky, benzo(b)fluorantenu, benzo(g,h,i)perylenu, benzo(k) fluorantenu a indeno (1,2,3-cd)pyrenu (MZe 2021).

Ve studii, kterou provedl Hlavínek et al. (2022) byly sledovány polycyklické aromatické uhlovodíky v odpadní vodě na přítoku a odtoku ČOV Brno-Modřice. Odpadní vody zde obsahují široké spektrum různých druhů znečištění, kdy se tyto látky do kanalizace dostávají zejména skrze splaškové vody, které jsou znečištěny zejména lidskou činností, průmyslovými odpadními vodami a splachy povrchů při srážkách. V období monitoringu byly v odpadní vodě detekovány látky PAU, a to v průměru 0,412 µg/l. Technologie čištění dokázala přibližně 97 % tohoto znečištění odstranit, a to na koncentraci 0,011 µg/l. Nejčastěji se vyskytující PAU v odpadních vodách, v rámci podrobných rozborů na síti, byly identifikovány zejména fenantren, benzo(ghi)perylen a fluoren (Hlavínek et al. 2022).

Slávky a ústřice v těle akumulují PAU, protože mají nízkou metabolickou kapacitu pro PAU a filtrují velké objemy vody. To tvoří hlavní cestu expozice pro člověka sedimentárním PAU, které se prostřednictvím mořských živočichů, kteří tvoří část lidské stravy, dostávají do lidského organismu. Sedimentární PAU jsou přijímány bentickými organismy, jimiž jsou např. humři, svalovci a škeble, které jsou konzumovány přímo lidmi nebo vyššími predátory, jako jsou olihně a chobotnice, kteří jsou poté součástí lidské stravy (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

3.2.6.3 Půda

Půda je esenciální část ekosystému, protože na její kvalitě závisí růst rostlin a biogeochemické kolování živin. Dobrý stav půdy je důležitý pro produkci jídla, rostlin a dřeva. Znečištění společně s dalšími typy degradace jako eroze a urbanizace, ohrožují udržitelnost půdních zdrojů (Harrison 2001). Polycyklické aromatické uhlovodíky se do půdy dostávají nejčastěji skrze sedimenty. Na povrchu jezer, potoků a oceánů se usadí částice, které jsou rozptýleny proudy vod, a nakonec začleněny do sedimentů. Jakmile se PAU dostanou do sedimentů, jsou nepohyblivé, protože jejich nepolární struktura jim znesnadňuje rozpouštění ve vodě (Abdel-Shafy & Mansour 2016). V půdě je většina PAU málo pohyblivá (Havel & Válek 2022). U některých PAU převládá zpětný odpar do ovzduší (Havel & Válek 2022).

Znečištění půdy též ohrožuje lidské zdraví, protože toxické látky se prostřednictvím potravy, nebo vody dostávají do organismu. Půda má v porovnání s vodou a se vzduchem proměnlivější a složitější složení, a funguje jako sorbent znečišťujících látek, filtr, který brání průniku chemických látek do podzemních vod, a bioreaktor, v němž se může rozkládat mnoho organických znečišťujících látek (Harrison 2001).

Značné množství PAU v lesních půdách pochází z vegetačního opadu, protože sloučeniny jako PAU se adsorbují ze vzduchu na organické hmoty, jako jsou listy a jehličí (WHO 2003). Do půdy se tak PAU mohou vracet po odumření a rozkladu rostlin, či jejich částí (Holoubek 1996). Podle Abdel-Shafy a Mansour (2016) je původ PAU v půdách především z leteckého spadu.

Holoubek (1996) udává, že v druhé polovině 20. století patřilo použití kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství k významným zdrojům polutantů v půdách. V řadě zemí to byl, a stále je, hlavní způsob využití kalů.

Ze zjištění ve studii Ličbínský et al. (2012), která se zabývala sledováním redukce znečištění povrchových smyvů parkovišť a komunikací retenčními a vsakovacími objekty vyplývá, že filtrační prostředí zasakovacích průlehlů mají poměrně vysokou účinnost zadržet PAU. Studie uvádí výsledky výzkumu zaměřeného na sledování znečištění povrchového smyvu z parkovacích ploch a z komunikací v letech 2008 až 2009. Byla sledována účinnost redukce koncentrace těžkých kovů, ropných látek a polutantů ze skupiny PAU při průchodu vody filtračním prostředím, představovaným různými směsmi materiálů, a to pískem, zeminou, či štěrkem. Sledovaná lokalita byla parkovací plocha v areálu kampusu v Brně Bohunicích. Zjištěné koncentrace PAU byly vždy pod mezí stanovitelnosti, což odpovídá teprve se rozbíhajícímu využití parkoviště (Ličbínský et al. 2012).

Metropolitní oblasti mají vyšší koncentrace PAU v půdě než půda na venkově. Většina koncentrací v městské půdě spadá do rozmezí 600 - 3 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Vyšší hodnoty jsou měřené v blízkosti oblastí industrializace a s intenzivní dopravou. U silničního prachu byly zaznamenány vysoké hodnoty, a to až v rozmezí 8 000 - 336 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (WHO 2003).

Obsah jednoho z nejvýznamnějších PAU, benzo(a)pyrenu, v půdách se běžně pohybuje v rozmezí 10 – 1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Havel & Válek 2022).

3.2.6.4 Rostliny

Vysoké množství polycyklických aromatických uhlovodíků se dostává z atmosféry do půdy nebo na povrch vegetace. Z povrchu půdy jsou vymývány do hlubších vrstev, odkud mohou být vstřebávány kořenovým systémem rostlin (Slovák 1993). Koncentrace PAU ve vegetaci je obecně výrazně nižší než v půdě (WHO 2003). Přes kořeny mohou být přijaté PAU postupně transportovány do dalších částí rostlin. Míra absorpce se řídí koncentrací PAU, jejich rozpustností ve vodě, fyzikálně-chemickým stavem, a také typem půdy (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

Pro důkladné posouzení vlivu sloučenin PAU na růst rostlin je nutné studovat problematiku nejen jejich příjmu a translokace, ale i metabolismus na úrovni rostlinných orgánů a pletiv, i na úrovni subcelulárních struktur (Holoubek 1996).

Wang et al. (2020) provedli výzkum s cílem studovat distribuci a akumulaci polycyklických aromatických uhlovodíků v ozimé pšenici v okolí uhelné elektrárny. Výsledky výzkumu ukazují, že s rostoucí vzdáleností od uhelné elektrárny je zřetelný prostorově klesající trend koncentrace $\Sigma 15$ PAU v rhizosférické půdě i zrnu pšenice. Do $\Sigma 15$ PAU v tomto výzkumu byly zahrnuty acenaftalen (ACY), acenaften (ACE), fluoren (FLO), fenantren (PHE), antracen (ANT), fluoranthen (FLA), pyren (PYR), benzo(a)antracen (BaA), chrysen (CHR), benzo(b)fluoranthen (BbF), benzo(k)fluoranthen (BkF), benzo(a)pyren (BaP), indeno (1,2,3-c,d)pyren (IcdP), dibenzo(a,h)-antracen (DahA) a benzo(g,h,i)perylene (BghiP). Vzorky byly odebírány na šestnácti místech na dvou polích v okolí elektrárny. Na nejbližším místě odběru u elektrárny bylo v 1kg sušiny půdy naměřeno 1711-2015 μg $\Sigma 15$ PAU. Tyto hodnoty byly výrazně vyšší než na ostatních vzdálenějších odběrových místech. V této studii byl také vytvořen závěr, že fyzikálně-chemické vlastnosti PAU hrají klíčovou roli při přenosu PAU z kořene do vegetativních pletiv a poté do zrna.

Fytotoxicita vyvolaná účinky PAU je podle studie provedené Abdel-Shafy a Mansour (2016) vzácná. Některé rostliny obsahují látky, které je mohou před účinky PAU chránit,

naopak jiné rostliny je mohou syntetizovat, a poté PAU působí jako růstové hormony. Plodiny, které mohou PAU syntetizovat, nebo je absorbovat prostřednictvím vody, vzduchu nebo půdy, jsou např. pšenice, žito a čočka.

3.2.6.5 Živočichové

Polycyklické aromatické uhlovodíky se do organismu savců dostávají inhalací, pokožkou či zažívacím traktem. Mnoho živočichů má schopnost PAU akumulovat. Bioakumulace PAU terestrickými i vodními organismy závisí na řadě abiotických i biotických faktorů. Mezi nejzásadnější faktory patří fyzikálně-chemické a environmentálně-chemické vlastnosti polutantů, teplota a základní charakteristiky složek prostředí, jako např. obsah nerozpuštěných látek ve vodách. U biotických faktorů má rozhodující vliv stav organismu, příjem a akumulace ve vztahu k obsahu tuků, tělesné hmotnosti a k parametrům vztaženým k věku organismu (Holoubek 1996).

Vodní organismy, jako jsou řasy, měkkýši a primitivnější bezobratlí, kteří metabolizují PAU v malé nebo dokonce žádné míře, akumulují vysoké koncentrace PAU. Naopak živočichové jako jsou vyšší bezobratlí akumulují PAU jen málo nebo vůbec (WHO 2003). Pro schopnost akumulace jsou známy především mušle, ústřice, dešťovky a různé druhy červů (Holoubek 1996). Ve výzkumu, který provedl Roldán-Wong et al. (2020) byl měřen celkový obsah PAU v sušině mušlí na několika místech v Mexiku s výsledky 97–209 $\mu\text{g}/\text{kg}$ v Las Pacas, 37–355 $\mu\text{g}/\text{kg}$ v Punta Prieta a 205–321 $\mu\text{g}/\text{kg}$ v Pichilingue. V 15 druzích volně žijících mořských organismů z Jihočínského moře byla naměřena koncentrace 16 prioritních PAU v sušině podle USEPA v rozmezí od 94,88 do 557,87 $\mu\text{g}/\text{kg}$, s průměrem 289,86 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ke et al. 2017).

Bioakumulace neboli hromadění látek v živých organismech je proces během kterého živé organismy zachytávají a koncentrují chemické látky buď přímo z okolního prostředí, ve kterém žijí, nebo nepřímo z jejich potravy (MŽP 2001). Hlavní cestou příjmu polutantů je u vodních organismů příjem z vody, menší část pochází z potravy. Naopak u terestrických organismů je příjem polutantů především potravou.

Ryby jsou schopny polycyklické aromatické uhlovodíky rychle metabolizovat, poločas eliminace se pohybuje mezi <2 až 9 dny, a tak v jejich organismech nebyly nalezeny ve významnějších koncentracích. Dokonce v rybách z neznečištěných oblastí nebyla naměřena ani detekovatelná množství PAU (Holoubek 1996).

Toxicita PAU pro vodní organismy je ovlivněna jejich metabolismem a fotooxidací. Obecně jsou toxičtější v přítomnosti ultrafialového světla. PAU mají střední až vysokou akutní toxicitu pro vodní organismy a pro ptáky. V půdě jsou toxické účinky PAU na suchozemské bezobratlé živočichy nepravděpodobné, s výjimkou případů, kdy je půda silně kontaminovaná. Studie na zvířatech prokázaly nepříznivé účinky na tyto organismy, které zahrnují vznik nádorů, sníženou imunitu (Abdel-Shafy & Mansour 2016), snížení plodnosti a vývojové vady potomků v prenatálním i postnatálním vývoji (Havel & Válek 2022).

Eliminace PAU a jejich metabolitů probíhá v krevním systému a zažívacím traktu. U savců je do metabolismu PAU zapojen především systém cytochromů P450, jejichž primární funkcí je převod lipofilních, málo rozpustných organických sloučenin včetně PAU na hydrofilní, rozpustné produkty. Některé polycyklické aromatické uhlovodíky jsou ale takto

přeměněny na metabolity, které jsou toxičtější a s významnějšími genotoxickými vlivy, než původní sloučenina (Holoubek 1996).

3.2.6.6 Potrava

Holoubek (1996) udává, že prakticky všechny druhy lidské potravy jsou kontaminovány polycyklickými aromatickými uhlovodíky v nanogramových, nebo i vyšších koncentracích.

Na obiloviny, zeleninu a ovoce se PAU dostávají především spadem z atmosféry. Většina PAU zůstává na povrchu rostlin, proto je dobrým opatřením omytí ovoce a zeleniny, čímž je možné PAU z větší části odstranit. Ve vnitřních částech rostlin je obsažena jen asi 1/6 až 1/10 z jejich celkového množství. V potravinách se sleduje obsah čtyř hlavních karcinogenních sloučenin. Jsou to benzo(a)antracen, benzo(a)pyren, benzo(e)pyren a chrysen (Stratil & Kubáň 2005). Zelenina může být jednak kontaminována usazováním částic ze vzduchu, ale i růstem v kontaminované půdě. Hladiny jednotlivých PAU v mase, rybách, mléčných výrobcích, zelenině, ovoci, sladkostech, nápojích, obilovinách a výrobcích z nich, v živočišných a rostlinných tucích a olejích jsou měřeny v rozmezí 0,01-10 µg/kg (WHO 2003). Ke kontaminaci zeleninových olejů včetně zbytkových olivových olejů obvykle dochází při technologických procesech, jako je sušení přímým ohněm (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

Výzkumy stále více poukazují na to, že strava v hospodářsky vyspělých zemích je nejvýznamnějším faktorem, který působí při vzniku nádorových onemocnění. Při karcinogenezi se uplatňuje několika odlišnými mechanismy, které se dělí na prokarcinogenní a antikarcinogenní. Nejvýznamnější prokarcinogenní faktor je zejména celkově nadměrný energetický příjem, který může mimo jiné ovlivňovat aktivitu jaterních detoxikačních enzymů, podíl tuků, snížený příjem některých minerálních prvků a vitamínů, nedostatečný příjem některých biologicky aktivních přírodních látek a obsah karcinogenních látek. Typickými antikarcinogenními látkami jsou ochranné látky, zejména polyfenolové, obsažené v zelenině a ovoci, ale i v obilovinách a luštěninách. Sloučeniny s karcinogenním potenciálem se dnes v některých skupinách potravin vyskytují poměrně pravidelně. Nejnebezpečnější známé karcinogenní sloučeniny vznikají při nadměrné tepelné přípravě masa zejména vypékáním, rožněním a grilováním, ale velmi silné karcinogeny vznikají také uzením, kdy se do potravin dostávají společně s dehtovými látkami (Stratil & Kubáň 2005). V uzeném mase byly zjištěny koncentrace vyšší než 100 µg/kg, v uzených rybách až 96 µg/kg a uzené obiloviny obsahovaly až 160 µg/kg (WHO 2003). Obsah karcinogenních PAU může tvořit okolo 10 % všech PAU, tedy cca 10 až 40 µg/kg. V uzených rybách bylo identifikováno přes 100 sloučenin PAU. V uzeninách z domácích udíren by zjištěn obsah PAU až 10× vyšší než ve většině uzenin vyráběných masným průmyslem. Pro uzeniny platí, že čím je více vyuzená, tmavší, tím více obsahuje karcinogenních sloučenin (Stratil & Kubáň 2005). Srovnání obsahu PAU v steacích z kachních prsou, které prošly procesem různým zpracováním a tepelnou úpravou po dobu 0,5-1,5 h, ukázalo, že vzorky grilované na dřevěném uhlí bez kůže obsahovaly nejvyšší množství celkových PAU (320 µg/kg), následně grilované na dřevěném uhlí s kůží (300 µg/kg), uzené (210 µg/kg), pečené (130 µg/kg), dušené (8,6 µg/kg) a nejméně PAU obsahovala prsa uzená tekutým kouřem (0,3 µg/kg) (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

PAU jsou obsaženy i v jiných poživatinách, které jsou zpracovávány při vysokých teplotách. Patří sem například pražená zrnková káva, karamelizovaný cukr, ale i cigaretový

kouř a parafinový olej. Určitým problémem je, že potraviny jako uzeniny, smažené potraviny a pražené kávy provází chuťové látky, které jsou lidmi, a často i dětmi, oblíbeny (Stratil & Kubáň 2005). U dětí je tento problém ještě zásadnější, neboť jsou mnohem citlivější na účinek karcinogenních látek (Stratil & Kubáň 2005; Abdel-Shafy & Mansour 2016). Škodlivost PAU snižuje vitamín C (Stratil & Kubáň 2005).

Průměrný příjem benzo(a)pyrenu potravou se ve střední Evropě odhaduje na 0,3–1,2 mg/rok. Při přepočtení na hlavní karcinogenní deriváty je to 1,5–6 mg za rok a 100–420 mg za dobu průměrného života (70 let). Z průměrného příjmu pochází kolem 40 % z obilných potravin, 20 % z tuků, 10 % z uzenin, 10 % listové zeleniny a 10 % ovoce (Stratil & Kubáň 2005).

3.2.7 Perzistence a bioakumulace PAU

Persistence označuje schopnost látky zůstat v životním prostředí po dlouhou dobu beze změny. Persistentní látky jsou odolné vůči chemickému, fotochemickému, termickému i biochemickému rozkladu, což umožňuje jejich snadný koloběh v prostředí a kumulaci v půdách, sedimentech i živých organismech (MŽP 2001).

Podle Holoubka (1996) lze konstatovat, že při studiu degradace PAU je nutné pracovat s faktem, že roste rychlost transformace s vyšší počáteční koncentrací a zároveň se rychlost snižuje s rostoucím počtem kondenzovaných jader v molekule. V tabulce č.2 nalezneme průměrný poločas rozpadu ve dnech, po kterou jednotlivé PAU setrvávají v jednotlivých složkách životního prostředí. Počty dní se mohou měnit v rozmezí několika až tisíců dní se zvyšující se dobou setrvání v prostředí. Snížení koncentrace PAU je podmíněno fyzikálně-chemickými vlastnostmi prostředí, ale i biochemickými ději (Holoubek 1996). Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou v životním prostředí středně perzistentní a mohou se dobře bioakumulovat (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Poločas rozpadu PAU v různých částech prostředí závisí na vlastnostech dané sloučeniny a na vlastnostech okolního prostředí. V sedimentech setrvávají PAU nejdéle, proto zde jejich obsah velmi dobře charakterizuje celkové dlouhodobé zatížení prostředí (Holoubek 1996).

Tabulka č.2 Přibližný poločas rozpadu PAU v jednotlivých složkách prostředí, modifikováno podle Holoubka (1996).

PAU	Poločas rozpadu (dny)			
	Ovzduší	Voda	Půda	Sediment
Naftalen	1	7	62	245
Fluoren	2	21	245	730
Fenantren	2	21	245	730
Antracen	2	21	245	730
Pyren	7	62	730	2 190
Fluoranten	7	62	730	2 190
Chrysen	7	62	730	2 190
Benzo(a)antracen	7	62	730	2 190
Benzo(a)pyren	7	62	730	2 190

Zjištěné koncentrace PAU v rybách a měkkýších jsou podle očekávání mnohem vyšší než v prostředí, z něhož byly odebrány. Bioakumulace byla prokázána také u suchozemských

bezobratlých. Nicméně, jejich metabolismus PAU je dostatečný k tomu, aby se zabránilo bioakumulaci (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

3.3 Vlivy PAU na člověka

Podle Holoubka (1996) představují polycyklické aromatické uhlovodíky největší skupinu chemických karcinogenů produkovaných během spalování, pyrolýzy a pyrosyntézy organické hmoty. Člověk je těmito polutantům vystavován v různých místech jejich koloběhu prostředím, a to prostřednictvím půd, rostlin, ovzduší a vody, jež jsou kontaminovány nejrozličnějšími druhy lidské činnosti. Nejpotentnější karcinogeny ze skupiny PAU jsou benzo(a)pyrene, benzofluoranthén, benzo(a)antracén, dibenzo(ah)antracén a ideno(1,2,3-cd)pyren (Harrison 2001).

Expozice PAU nikdy není expozicí pouze jednotlivou sloučeninou, protože se vždy vyskytují jako skupina více látek společně. Člověk přichází do styku s PAU v pracovním i mimopracovním prostředí. K profesní expozici dochází zejména u pracovníků, kteří dýchají výfukové plyny, např. mechanici, pouliční prodavači, řidiči motorových vozidel, horníci, pracovníci pracující s odpady a ropou. U zmíněných profesí dochází k expozicím vysokým hladinám PAU, které často vedou k podráždění očí, nevolnosti, zvracení, průjmů, zmatenosti (Abdel-Shafy & Mansour 2016) a v některých případech až ke vzniku rakoviny (WHO 2003). Expozice PAU je kontinuální a jejich škodlivost pro lidský organismus se kumuluje (Yang et al. 2022).

Již počátkem 19. stol. prokázali japonští vědci souvislost mezi aplikací extraktu z uhelného dehtu na králičí kůži a výskytem rakoviny kůže. Později byl ze surovin jako dehet izolován benzo(a)pyren jakožto hlavní nositel karcinogenity (Holoubek 1996).

Do lidského organismu se PAU dostávají dermální absorpcí, požitím či vdechováním (Yang et al. 2022). Dýchacími cestami k tomu dochází po vdechnutí aerosolů nebo částic obsahujících PAU, gastrointestinálním traktem po požití kontaminované potravy nebo vody, a kůží skrze emise obsahujícími PAU. K velmi vysoké expozici PAU dochází při používání mastí nebo šamponů z uhelného dehtu u pacientů s ekzémem nebo lupénkou. Studie dokazují, že se BaP u lidí perorálně vstřebává. Po požití stravy obsahující nízké množství BaP byl zjištěn metabolit 1-hydroxypyren v moči. Perkutánní absorpce BaP u myši, potkanů, opic a morčat je velmi rychlá a vysoká. Důkazy o perkutánní absorpci PAU byly získány také u lidí *in vivo*, kdy při lokální aplikaci 2 % uhelného dehtu ve vazelině byly následně ve vzorcích krve zjištěny fenantren, antracén, pyren a fluoranthen. Antracén, fluoranthen a fenantren jsou látky, které i po dermální aplikaci vyvolaly kožní reakce a BaP vyvolal neoplastické proliferace neboli hojné množení buněk (WHO 2003).

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou metabolizovány enzymem mikrosomální oxidasou CYP 1A1 a epoxidhydrasou na karcinogeny, které vytvářejí objemné adukty s DNA, a to zejména na atomu N-2 guaninu a N-7 guaninu. S DNA také reagují kyslíkové radikály, které vznikají při metabolické aktivaci benzo(a)pyrenu (Stratil & Kubáň 2005). Průměrný poločas rozpadu polycyklických aromatických uhlovodíků v lidském těle je méně než 30 h. Během této doby se metabolizují v játrech a poté se většina metabolitů vylučuje močí a stolicí (Yang et al. 2022). Zřídka dochází k úplnému odbourávání aromatických kruhů, kdy

se objeví jako konečný produkt metabolismu oxid uhličitý ve vydechovaném vzduchu (WHO 2003).

Jednou z hlavních negativních vlastností PAU je schopnost reaktivních metabolitů vázat se na buněčné proteiny a DNA, což vede ke vzniku mutací, malformací a nádorů (Zhang & Tao 2009; Manciulea & Dumitrescu 2018).

Vědecké výzkumy prokázaly, že detekovatelné hladiny PAU se vyskytují téměř ve všech vnitřních orgánech, zejména pak v orgánech bohatých na tukovou tkáň (Abdel-Shafy & Mansour 2016), protože PAU jsou látky vysoce rozpustné v tucích a díky tomu se mohou přenášet přes vnější a vnitřní lipoproteinové membrány savčích buněk. Vazba na bílkoviny může umožnit hromadění BaP a jeho metabolitů v určitých tkáních, tím se zvyšuje pravděpodobnost cytotoxicity, mutagenity a karcinogenity (WHO 2003). Tyto orgány bohaté na tukovou tkáň poté slouží jako zásobárny, ze kterých se uhlovodíky mohou postupně uvolňovat (Abdel-Shafy & Mansour 2016). U člověka jsou těmito orgány absorpce PAU plíce a střeva (WHO 2003).

3.3.1 Akutní účinky PAU na zdraví

Akutní, tedy krátkodobý, vliv polycyklických aromatických uhlovodíků na lidské zdraví závisí na délce, dráze expozice, koncentraci PAU, jejich relativní toxicitě a faktorech organismu mezi které patří zejména zdravotní stav a věk jedince. Podle Abdel-Shafy a Mansour (2016) není schopnost PAU vyvolat akutní zdravotní účinky u lidí zcela probádaná a jasná.

Při expozici PAU často dochází k podráždění kůže a očí (Havel & Válek 2022). PAU mohou mimo jiné v těle vyvolat zánětlivou reakci, včetně zvýšení hladiny C-reaktivního proteinu neboli markeru odrážejícího systémový zánět v organismu (Yang et al. 2022).

Výzkum ukázal, že po požití naftalenu se rychle projeví jeho negativní účinky. Vážnější následky se projevují u dětí. Pro dospělé je smrtelná perorální dávka naftalenu 5000-15 000 mg a pro děti 2000 mg při expozici po dobu 2 dnů. Typickými následky po dermální nebo orální expozici naftalenu je akutní hemolytická anémie (IARC 2010; Manciulea & Dumitrescu 2018), která může postihnout i plod transplacentárně cestou (WHO 2003).

3.3.2 Chronické účinky PAU na zdraví

Chronické, dlouhodobé, působení PAU na lidské zdraví vede ke snížení funkce imunitního systému, k poškození ledvin a jater (např. žloutenka), způsobuje dlouhodobé problémy s dýcháním, astma a abnormalitám plicní funkce. Opakovaný kontakt s kůží může vyvolat její zánětlivé změny (IARC 2010; Manciulea & Dumitrescu 2018). U pracovníků hliníkáren se vyskytují příznaky podobné astmatu, abnormality plicních funkcí a v četných případech byly pozorovány chronické bronchitidy. U pracovníků koksoven bylo zjištěno snížení hladin imunoglobulinu a tím snížené imunitní funkce. Pracovní expozice naftalenu po dobu 5 let byla zjištěna jako příčina šedého zákalu (WHO 2003).

PAU potlačují reakce imunitního systému u hlodavců. Z tohoto zjištění byl učiněn závěr, že do mechanismů, kterými PAU vyvolávají rakovinu, je zapojena imunosuprese. Imunosuprese je spojována se zvýšenou náchylností exponovaných jedinců ke vzniku onemocnění rakoviny nebo infekčních onemocnění. U většiny imunotoxických účinků, které

jsou u PAU uváděny, se nepředpokládá, že by byly způsobeny mateřskými sloučeninami, ale jsou způsobeny jejich metabolity (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

Existující důkazy ukázaly, že expozice polycyklickým aromatickým uhlovodíkům zvyšuje riziko vzniku mnoha chronických onemocnění, např. kardiovaskulárních onemocnění, cukrovky a respiračních onemocnění (Yang et al. 2022).

Podle americké agentury Food and Drug Administration (FDA) patří do skupiny PAU s chronickou toxicitou fluoranten, pyren, chrysen, benzo(a)antracen, benzo(a)fluoranthén, benzo(a)pyren, indeno(1,2,3-cd)pyren, benzo(gh)perylene a dibenzo(ah)antracen. Relativně vysokou genotoxicitu v testech s *Escherichia coli* mají fluoranthén, benzo(ghi)fluoranthén, benzo(j)fluoranthén, benzo(c)fenanthren, benzo(a)pyren, dibenzo(a,l)pyren, chrysen a trifenylen. Současně s PAU mohou při hoření nebo v ovzduší vznikat jejich substituční nitroderiváty, které jsou přímo genotoxické a nevyžadují metabolickou aktivaci jako nesubstituované PAU (Stratil & Kubáň 2005).

Benzo(a)pyren a dimethylbenzo(a,h)antracen způsobují poškození buněk cévního endotelu, a tím přispívají k vývoji arterosklerózy, což je chronické progresivní onemocnění cévní stěny (Stratil & Kubáň 2005).

Ve studii Yang et al. (2022) byl zkoumán vzájemný vztah mezi stárnutím, vlivem PAU na organismus a životním stylem. Konečný analytický vzorek zahrnoval 2 579 účastníků ve věku 20–84 let z celostátně reprezentativního vzorku odebíraného každé dva roky v okresech po celé USA. Byl sestaven index životního stylu založený na pěti složkách, mezi které patří pití alkoholu, kouření, index tělesné hmotnosti, fyzická aktivita a stravování. Analýzy zahrnovaly osm jednotlivých monohydroxypolycyklických aromatických uhlovodíků (OH-PAU). Závěrem lze říci, že mezi OH-PAU, životním stylem a fenotypovým stárnutím byly zjištěny statisticky významné interakce. Výsledky naznačují, že zdravý životní styl by mohl oslabit účinky OH-PAU na lidské zdraví, a tedy i stárnutí. Navíc po zahrnutí dalšího aspektu, a to spánku, do konstrukce nového indexu životního stylu byly také zjištěné podobné interakce mezi OH-PAU a fenotypovým stárnutím. Zjištění této studie zdůrazňují důležitost dodržování zdravého životního stylu, zejména u žen, které jsou vystaveny vysokým koncentracím PAU (Yang et al. 2022).

Teratogenita polycyklických aromatických uhlovodíků, tedy jejich embryotoxické účinky, byly popsány na experimentálních zvířatech vystavených PAU, jako benzo(a)antracen, benzo(a)pyren a naftalen. Laboratorní studie provedené na myších prokázaly, že požití vysokého množství benzo(a)pyrenu během březosti vedlo k vrozeným vadám a snížení tělesné hmotnosti potomků. Není známo, zda se tyto účinky mohou vyskytnout u lidí. Nicméně bylo prokázáno, že expozice znečištěnému vzduchu PAU během těhotenství souvisí s nepříznivým průběhem porodu, včetně předčasného porodu, nízké porodní hmotnosti a vzniku srdečních vad novorozence. Vysoká prenatální expozice PAU je rovněž spojena s nižším IQ ve věku tří let, se zvýšenými problémy s chováním ve věku šesti až osmi let, a astmatem rozvinutým v dětství. Pupečnicková krev odebraná u exponovaných dětí vykazuje poškození DNA spojené s rakovinou (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

3.3.3 Karcinogenita

Polycyklické aromatické uhlovodíky představují hlavní třídu chemických karcinogenů přítomných v životním prostředí (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Karcinogenita jakožto nejzávažnější negativní vlastnost PAU, byla prokázána u cigaretového kouře či sazí. Nejznámější z karcinogenních polycyklických aromatických uhlovodíků je benzo(a)pyren, který přímo poškozují genetickou informaci buněk. Benzo(a)pyren je spolu s ostatními PAU přítomen v kouři ze spalování uhlí, dřeva, ve výfukových plynech a v cigaretovém kouři, kde jsou přítomny ve formě velmi jemných částic, které jsou nejnebezpečnější, protože pronikají při vdechnutí až do plicních sklípků, kde se zachycují (Havel & Válek 2022). Právě s velikostí částic souvisí možné účinky na lidské zdraví, protože velikost určuje, jak hluboko mohou částice proniknout skrze dýchací systém člověka do těla (Ličbinský et al. 2012).

S ohledem na možnou expozici a následné nepříznivé účinky na zdraví člověka bylo identifikováno, jako nejvíce znepokojující, 17 sloučenin PAU. Zdravotní účinky jednotlivých PAU však nejsou stejné. International Agency for Research on Cancer (Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny) klasifikuje některé PAU podle karcinogenity pro člověka jako známé (skupina 1), možné (skupina 2 B) nebo pravděpodobné (skupina 2 A) karcinogeny. Mezi tyto PAU patří např. benzo(a)pyren (skupina 1), naftalen, chrysen, benzo(a)antracen, benzo(a)pyren (skupina 2 A), benzo(k)fluoranthen a benzo(b)fluoranthen (skupina 2 B) (Abdel-Shafy & Mansour 2016). IARC definuje také skupinu 3, která zahrnuje dalších 20 sloučenin, které jsou neklasifikovatelné jako lidský karcinogen (Havel & Válek 2022).

Americká agentura Environmental Protection Agency zařadila mezi pravděpodobně lidské karcinogeny následujících sedm sloučenin PAU: benzo(a)antracen, benzo(a)pyren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, chrysen, dibenzo(ah)antracen a indeno (1,2,3-3-cd)pyren (Zhang & Tao 2009; Manciulea & Dumitrescu 2018). Podle studie, kterou provedli Stratil a Kubáň (2005) by se PAU mohly podílet na vzniku 6–14 nádorů na milion obyvatel.

Karcinogenita PAU obecně stoupá se vzrůstajícím počtem jader. Maximální karcinogenity dosahují PAU s pěti kondenzovanými jádry, poté se zvyšujícím se počtem jader karcinogenita opět klesá (Havel & Válek 2022). Zároveň je také společným znakem karcinogenních PAU uspořádání tří benzenových jader do cis konfigurace (Stratil & Kubáň 2005). Protože karcinogenita jednotlivých látek je odlišná, byl pro jednotlivé látky vyvinut systém toxických ekvivalentních faktorů, označovaný TEFs, který ale podle Vědeckého výboru pro potraviny (SCF) vede k podcenění rizikovitosti látek. Tyto hodnoty ukazují karcinogenní potenciál látky vztažený ke karcinogenním hodnotám benzo(a)pyrenu (Havel & Válek 2022).

Výsledky odhadu přírůstkového celoživotního rizika vzniku rakoviny (Incremental lifetime cancer risk) ukázaly, že PAU mají tendenci způsobovat největší zdravotní riziko při více vstupech do organismu najednou, tj. při kontaktu s kůží, následované požitím a vdechnutím. Wei et al. ve studii (2021) zjistili, že silniční prach vykazoval větší karcinogenní rizika než prach střešní.

Karcinogenní efekty polycyklických aromatických uhlovodíků se projevují především lokálně v místě aplikace. Při aplikaci na kůži vyvolávají PAU nádory kůže, při požívání nádory mléčné žlázy, plic, žaludku a leukémii (Stratil & Kubáň 2005). Plíce jsou nyní hlavním místem výskytu rakoviny vyvolané působením PAU a nejvyšší riziko plicních nádorů bylo zjištěno u pracovníků koksárenských pecí (WHO 2003). PAU přijaté s potravou působí rakovinu

zažívacího traktu a v případě kožního kontaktu rakovinu kůže (Havel & Válek 2022). U některých PAU byly prokázány genotoxické účinky jak u hlodavců, tak u savců. Většina PAU nejsou genotoxické samy o sobě, ale až jejich metabolity, které reagují s DNA, čímž vyvolávají genotoxické poškození, což hraje důležitou roli v procesu karcinogenity a může být také příčinou některých forem vývojové toxicity (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Genotoxické účinky PAU byly stanoveny testy mutagenity v moči a stolici (WHO 2003).

3.4 Limity pro polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

3.4.1 Limity PAU a stav znečištění v České republice

Vládní agentury USA mají vytvořené limity, které se týkají expozice PAU na pracovišti, v životním prostředí a také normu pro PAU v pitné vodě. Tato norma vyžaduje, aby u specifických profesí se zvýšeným rizikem expozice PAU, zaměstnavatelé pravidelně kontrolovali výši expozice zaměstnanců emisím, prováděli technické kontroly, a stanovovali vhodné osobní ochranné pracovní prostředky, tak aby se expozice snížila na přípustnou hodnotu nebo pod ni (Abdel-Shafy & Mansour 2016). V České republice jsou tyto limity upravovány zákony a vyhláškami pro jednotlivé složky životního prostředí.

3.4.1.1 Limity PAU pro ovzduší

Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší, v aktuálním znění, stanovuje obsah PAU v ovzduší jako imisní limit pro průměrný obsah benzo(a)pyrenu v částicích ve vzduchu na 1 ng/m^3 za 1 kalendářní rok (Parlament České republiky 2012).

V České republice byla v roce 2013 největším znečišťovatelem ovzduší společnost SYNTHOS Kralupy, a. s., kde do ovzduší během roku uniklo více jak 12 ohlášených tun PAU. Toto množství bylo změřeno jako suma hodnot benzo(a)pyrenu, benzo(b)fluoranthenu, benzo(k)fluoranthenu a indeno(1,2,3-cd)pyrenu (Havel & Válek 2022).

3.4.1.2 Limity PAU pro vodu

Ministerstvo zdravotnictví, dále MZ, ve vyhlášce č. 252/2004 Sb., v aktuálním znění, určuje nejvyšší mezní hodnotu v pitné vodě ve výši $0,1 \text{ } \mu\text{g/l}$ pro součet kvantitativně stanovených PAU, a to benzo(b)fluoranthenu, benzo(k)fluoranthenu, benzo(ghi)perylenu a indeno (1,2,3-cd)pyrenu. Jsou-li zjištěny ve vzorku další polycyklické aromatické uhlovodíky, jejich hodnota se nezahrnuje do ukazatele PAU. Výjimku tvoří benzo(a)pyren, pro který je stanovena limitní hodnota zvlášť a to na $0,01 \text{ } \mu\text{g/l}$ (MZ 2004). Benzo(a)pyren je považován za referenční ukazatel pro ostatní PAU, proto je třeba ho důkladně monitorovat (Havel & Válek 2022).

3.4.1.3 Limity PAU pro půdu

Vyhláška 153/2016 Sb., v aktuálním znění, stanovuje tzv. preventivní limity rizikových látek a prvků v zemědělské půdě. Překročení těchto limitů je rizikovým faktorem a mělo by vést k přijetí preventivních opatření a tím zejména ke snížení vstupů rizikových látek do půdy. V půdě je sledováno 12 PAU mezi které patří antracen, benzo(a)antracen,

benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, benzo(ghi)perylene, fenantren, fluoranthen, chrysen, indeno(1,2,3-cd)pyren, naftalen, pyren. Preventivní limity ΣPAU jsou stanoveny na 1 000 µg/kg sušiny. Hodnota PAU, při jejímž překročení dochází k ohrožení zdraví lidí a zvířat je 30 000 µg/kg sušiny (Havel & Válek 2022).

3.4.1.4 Limity PAU pro odpady

Vyhláška MŽP č. 273/2021 Sb., v aktuálním znění, stanovuje limit pro sumu polycyklických aromatických uhlovodíků, které lze uložit na skládku odpadu, ve výši 80 000 µg/kg sušiny. Stejná vyhláška stanovuje obsah nejvýše přípustné koncentrace PAU v sušině v odpadech využívaných na zasypávání, a to ve výši 6 000 µg/kg sušiny. Polycyklické aromatické uhlovodíky sledované v odpadech jsou definovány jako suma antracenu, benzo(a)antracenu, benzo(a)pyrenu, benzo(b)fluoranthenu, benzo(ghi)perylenu, benzo(k)fluoranthenu, fluoranthenu, fenanthrenu, chrysenu, indeno(1,2,3-cd)pyrenu, naftalenu a pyrenu (MŽP 2021).

3.4.1.5 Ostatní limity PAU

Pneumatiky, které byly vyrobeny s použitím olejů s vysokým obsahem PAU se od 1. ledna 2010 nesmí dodávat na evropský trh. V souvislosti s tímto zákazem je také omezeno používat i plnicí oleje s vysokým obsahem PAU (Havel & Válek 2022).

Od 10. srpna 2022 platí v ČR nový limit týkající se maximálního množství PAU obsažených v granulích nebo mulčích využívajících se jako výplňový materiál na hřištích nebo sportovištích. Limit zajistí bezpečnost osob a především dětí, které na hřištích tráví čas. Tyto materiály se nesmějí uvádět na trh, pokud obsahují více než 20 000 µg/kg PAU (přepočteno na 0,002 % hmotnostních) (Odbor průmyslové ekologie 2022).

3.5 Odpadní vody

Odpadní vody jsou komplexem suspendovaných a rozpuštěných částic, kdy obě tyto části tvoří organické znečištění (Harrison 2001). Největší zdroj znečištění přírodních vod představují odpadní vody produkované průmyslovými závody a provozovnami. Do přírodních vod jsou tyto znečišťující vody vypouštěny dvěma způsoby, a to buď přímo, nebo prostřednictvím veřejných kanalizací jako městské odpadní vody společně s domácími odpadními vodami (Malý & Hlavínek 1996). Odpadní vody z domácností obsahují 1 000 mg/l nečistot ze kterých je jich více než 2/3 organických. Hlavní organické složky jsou dusíkaté sloučeniny (proteiny a močovina), sacharidy (cukry, škroby a celulóza) a tuky (mýdla, kuchyňské oleje a tuky). Mezi anorganické složky patří zejména chloridy a kovy. Tato odpadní voda je složena z 99,9 % z vody a 0,1 % pevných látek (Harrison 2001).

Znečištění odpadních vod se ve Velké Británii řeší už od roku 1850, kdy se objevilo první řešení, a to vytvoření kanalizací. Hlavním důvodem pro čištění vod bylo ochránit lidi před morem, jinými chorobami a chránit zásobování domácností vodou (Harrison 2001). Odpadním vodám je potřeba věnovat pozornost i dnes, neboť jsou významným faktorem, který negativně ovlivňuje životní prostředí (Malý & Hlavínek 1996).

3.5.1 Složky průmyslových odpadních vod

Z průmyslových závodů jsou vypouštěny odpadní vody, které obsahují splaškové vody od zaměstnanců závodu a z jídelen, a také odpadní vody srážkové, kterých kvalita je dána znečištěním povrchu areálu závodu, intenzitou a dobou trvání srážky. V průmyslových závodech jsou významnou složkou odpadní vody technologické, které vznikají při technologických procesech. Látky ve vodách z technologií tvoří svým množstvím i charakterem nejvýznamnější složku celkového znečištění. V některých závodech průmyslovým odpadním vodám řadí i chladicí odpadní vody, které tvoří často významný podíl z celkového objemu vypouštěné odpadní vody. Chladicí vody jsou jen málo znečištěné, a proto je snaha o jejich recirkulaci (Malý & Hlavínek 1996).

3.5.2 Podmínky pro vypouštění odpadních vod do veřejné kanalizace

Podmínky vypouštění odpadních vod do veřejné kanalizace stanovuje kanalizační řád, který vytváří správce veřejné kanalizace a také kontroluje jeho dodržování (Malý & Hlavínek 1996).

Kanalizační řád upravuje vyhláška Ministerstva zemědělství č. 428/2001 Sb., v aktuálním znění, kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů. Kanalizační řád z hlediska odpadních vod upravuje základní bilanční parametry odváděné odpadní vody, odtokové poměry v obci, stručný popis vodního recipientu, přibližný počet osob čistící odpadní vody v septicích a domovních čistírnách odpadních vod, přibližný počet osob shromažďující odpadní vody v žumpách, cíle kanalizačního řádu pro danou lokalitu, přehled hlavních producentů odpadních vod, typ a objemy vypouštěných odpadních vod do kanalizace v jednotlivých hodinách dne a dní v roce včetně specifik znečištění (MZe 2022).

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou rozebírány v příloze č. 1 k zákonu č. 254/2001 Sb., v aktuálním znění, v části kanalizačního řádu společně se seznamem látek, které nejsou odpadními vodami a jejichž vniknutí do kanalizace musí být zabráněno v souladu se zvláštním zákonem (MZe 2022).

Požadavky na jakost surové povrchové vody pro úpravu na vodu pitnou z hlediska PAU jsou vyjádřeny jako součet koncentrací benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(ghi)perylenu a indeno (1, 2, 3 - cd) pyrenu. Mezní hodnoty pro součet PAU jsou stanoveny na 0,1 µg/l pro první a druhou jakost vody, a 0,2 µg/l pro třetí jakost (MZe 2001).

Přípustné hodnoty znečištění vypouštěných odpadních vod z vybraných průmyslových a zemědělských odvětví PAU jsou pod 10 µg/l. Tyto hodnoty se vyjadřují jako součet koncentrací šesti sloučenin a to fluoranthenu, benzo(b)fluoranthenu, benzo(k)fluoranthenu, benzo(a)pyrenu, benzo(ghi)perylenu a indeno(1,2,3-cd)pyrenu. Pro účely ohlašování prostřednictvím integrovaného systému plnění ohlašovacích povinností podle § 126 odst. 6 zákona se uvádějí i koncentrace jednotlivých výše uvedených látek (Nařízení vlády 2015).

3.6 Kaly z čistíren odpadních vod

Čistírenské kaly jsou vedlejším produktem procesu čištění odpadních vod v městských i průmyslových čistírnách odpadních vod a při úpravách vod (Feng et al. 2019). Vzniklé kaly

jsou různorodou suspenzí látek anorganického i organického složení (MZe 2022). Tvoří je kombinace produktů primární sedimentace, a sekundárního (biologického) i terciárního (chemického) čistícího procesu (Harrison 2001).

Základní charakteristikou kalu je obsah vody a sušiny. Sušinu tvoří látky stanovené odpařením při 105 °C. Část sušiny tvoří látky rozpuštěné ve vodě, včetně koloidních látek, které při zahušťování a odvodňování kalu zůstávají v kalové vodě. Další část sušiny tvoří látky suspendované, které tvoří většinu kalové sušiny a mají při zpracování kalu rozhodující význam (Malý & Hlavínek 1996).

Kaly tvoří přibližně 1–2 % z celkového objemu čistěných vod. Z celkového znečištění je ho v kalech transformováno 50–80 %. Vzhledem k faktu, že každý kal obsahuje jiné koncentrace prospěšných, ale i znečišťujících složek je před dalším využitím kalu nutná jeho úprava (Kubík 2010). Zpracování a využití, či případné odstranění kalů je jedním z nejdůležitějších a nejkritičtějších problémů čistíren odpadních vod. Množství vyprodukovaných kalů z čistíren odpadních vod závisí především na typu kanalizační sítě a na použité technologii čištění. Důležitým faktorem je také způsob zpracování kalů, který závisí zejména na veřejné fyzikálních, chemických a biologických vlastnostech kalů a na konečném využití kalů (Černík et al. 2004). Zpracování a recyklace nebo likvidace kalů je také významnou součástí nákladů na čištění odpadních vod i na stavbu, kde představuje přibližně 40 % všech nákladů (Harrison 2001).

Složení kalů se oproti minulosti zásadně liší, to vyvolává postupné zpřísnování požadavků na kvalitu kalů z hlediska obsahu znečišťujících látek, a to zejména kovů, specifických organických polutantů, mezi které patří i PAU, a hygienických parametrů (Kos & Zwettler 2019). Produkci kalů nelze zcela zabránit. Výběrem vhodné technologie lze pouze zmenšit jeho množství a snížit koncentraci znečišťujících látek v něm obsažených. Požadavky na vyšší kvalitu vypouštěné vody zvyšují množství produkovaných kalů (Černík et al. 2004). Ačkoli většina organických znečišťujících látek a část anorganických jsou během procesu čištění vody odstraněny, stále v nich zůstává množství zbytkových znečišťujících látek (Feng et al. 2019). Přítomnost toxických znečišťujících látek v odpadní vodě vždy byla a bude důvodem k obavám (Harrison 2001). Čištění odpadních vod je koncipováno tak, aby se nežádoucí složky z vody odstraňovaly a koncentrovaly se do kalu (Černík et al. 2004). Při použití kalů jako hnojiv je třeba počítat s aktivitou zbytkových znečišťujících látek v systému půda-rostlina. Mezi zbytkové znečišťující látky patří také právě polycyklické aromatické uhlovodíky (Feng et al. 2019).

Mezi nejdůležitější technologické operace k úpravě kalů patří snižování množství vody v nich, tj. zahušťování a odvodňování kalu, tedy sušení (Černík et al. 2004). Odvodňování kalů je počátkem jeho transformace na zdroj energie a hnojiva (Kos & Zwettler 2019). Pro tvorbu kalů budou v budoucnu potřeba více vyspělé technologie schopné zajistit odstranění většího množství druhů patogenů a znečišťujících látek nebo produkovat kal s vysokým obsahem sušiny, díky čemuž se zvýší možnosti využití kalu jako paliva nebo aditiva do půdy (Černík et al. 2004).

Kaly jsou považovány za organické hnojivo, které zlepšuje úrodnost půdy díky vysokému obsahu rostlinných živin a organického uhlíku. Využívání kalu jako hnojiva je výhodným způsobem likvidace kalu odpadních vod, protože má pozitivní vliv na zlepšení chemických a biologických vlastností půd. Recyklací organických látek a minerálních živin dojde

ke zlepšení podmínek pro růst rostlin v půdě (Feng et al. 2019). Kaly jsou jak zdrojem organické hmoty, základních živin, stopových prvků, tak i rizikových prvků, nebezpečných sloučenin a mikroorganismů (MZe 2022). Současně je zde snaha zabránit nepříznivým dopadům na životní prostředí a lidské zdraví, a to snížením koncentrací znečišťujících složek v kalu, tím pádem snížením zdravotních rizik s nimi spojených. Koncentrace znečišťujících složek v kalu závisí na počátečním složení vody a na typu použité technologie (Černík et al. 2004).

Likvidace a využití kalů je důležitou otázkou s ohledem na ochranu životního prostředí, i na recyklaci odpadních látek (Jevilevič 1984). Do konce roku 1998 bylo možné kaly ukládat do moře. V některých zemích Evropy je hlavním výstupem zpracovávání kalů jejich ukládání na skládky, ale tento způsob je považován za neudržitelný (Černík et al. 2004). V České republice je skládkování kalů zakázáno (Kubík 2010). Mimo zpracovávání kalů pro využití prospěšných složek se také využívají pro výrobu energie (Černík et al. 2004). Kalové hospodářství hraje a bude hrát hlavní roli ve vývoji čistíren odpadních vod (Kos & Zwettler 2019).

3.6.1 Právní a jiné úpravy

Zákon č. 541/2020 Sb., v aktuálním znění, tedy zákon o odpadech § 67, definuje kal jako

- „kal z čistíren odpadních vod zpracovávajících městské odpadní vody nebo odpadní vody z domácností a z jiných čistíren odpadních vod, které zpracovávají odpadní vody stejného složení jako městské odpadní vody a odpadní vody z domácností“
- „kal ze septiků sloužících k čištění odpadních vod z domácností před jejich vypouštěním do vod povrchových nebo podzemních“
- „kal z čistíren odpadních vod zpracovávajících odpadní vody a materiály, které svými vlastnostmi odpovídají odpadním vodám, zejména odpadní vody a materiály, které mají původ v potravinářském průmyslu a zemědělství“ (Parlament České republiky 2020).

Tento zákon také definuje termín upravený kal, což je kal, který byl podroben biologické, chemické, či tepelné úpravě, dlouhodobému skladování nebo jinému vhodnému procesu díky čemuž dojde k významnému snížení obsahu patogenních organismů v kalech, a tím ke snížení zdravotních rizik spojených s jeho aplikací (Svoboda 2017). Upravuje také, jaké kaly mohou být využívány za podmínek tohoto zákona a prováděcího právního předpisu (Kubík 2010).

Až do okamžiku předání kalu zemědělci k přímé aplikaci na zemědělskou půdu je nutno s kalem nakládat jako s odpadem, tudíž lze kaly předávat pouze zařízením oprávněným k nakládání s odpady podle zákona. Po technologické úpravě odpadu je nutno vypracovat program aplikace kalu na zemědělskou půdu (Kubík 2010). Veškerou produkci kalů lze zařadit do různých druhů odpadů podle Katalogu odpadů v návaznosti na jednotlivá výrobní odvětví. Kaly lze zařadit také do podskupiny 19 08, tedy jako „odpady z čistíren odpadních vod jinde neuvedené“, do které patří i „kaly z čištění komunálních odpadních vod“ s kat. č. 19 08 05. Takovéto druhy odpadů jsou v našem státě nejvíce produkovaným zástupcem organických kalů (Černík et al. 2004).

Vyhláška č. 382/2001 Sb., tedy vyhláška Ministerstva životního prostředí o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě upravovala technické podmínky použití kalů

na zemědělské půdě (Malý & Hlavínek 1996). Později byla vyhláška zrušena a nahrazena vyhláškou 437/2016 Sb. a aktuálně tuto problematiku upravuje zákon 541/2020 Sb. V zákonu jsou mimo jiné definovány limitní hodnoty koncentrací vybraných rizikových látek a prvků v kalech, a mikrobiologická kritéria pro použití kalů na zemědělské půdě. Zákon také upravuje postupy odběru vzorků kalu a půdy, metody analýzy kalu a půdy, a obsah programu použití kalů na zemědělskou půdu. Každý projekt čištění odpadních vod tedy musí obsahovat způsob zpracování kalů včetně jeho finálního využití. Zpracovávání kalu je zaměřeno na zmenšení jeho objemu, zlepšení jeho hygienických vlastností a vytvoření podmínek pro jeho skládkování, využití nebo likvidaci.

Zákon č. 299/2021 Sb. o hnojivech, ve znění pozdějších předpisů, § 9 upravuje používání hnojiv, pomocných půdních látek, substrátů, upravených kalů a sedimentů (Kubík 2010).

Dále je využívání kalů ovlivněno těmito právními úpravami:

- Vyhláška č. 273/2021 Sb., v aktuálním znění, o podrobnostech nakládání s odpady (MŽP 2021)
- Vyhláška č. 153/2016 Sb., v aktuálním znění, o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy (MZe 2022)
- Nařízení komise ES 1881/2006, o stanovení maximálních limitů některých kontaminujících látek v potravinách (Kubík 2010)
- Vyhláška č. 377/2013 Sb., v aktuálním znění, o skladování a způsobu používání hnojiv (Svoboda 2017)
- Zákon č. 334/1992 Sb., zákon České národní rady o ochraně zemědělského půdního fondu v aktuálním znění (Česká národní rada 1992).

Příprava nových evropských směrnic i směrnic jednotlivých států EU o hnojivech je založená na tvorbě preventivních opatření reagujících na nevyhovující kvalitu kalu (Kos & Zwettler 2019).

3.6.1.1 Monitoring kalů z ČOV

Na základě zákona č. 147/2002 Sb., ve znění pozdějších předpisů, o Ústředním kontrolním a zkušebním ústavu zemědělském jsou kaly monitorovány jako jeden z významných vstupů nežádoucích látek do životního prostředí. Vyhodnocuje se kvalita kalů vstupujících na půdu, kvalita půdy po aplikaci kalů a kvalita rostlinné produkce na půdě s aplikovanými kaly (MZe 2022).

V České republice je každý rok vzorkováno přibližně 80 čistíren odpadních vod. Monitoring je zaměřen na ČOV, u nichž je určitá část produkce kalů v konečné fázi aplikována na zemědělskou půdu. V laboratořích Ústředního kontrolního a zkušebního ústavu zemědělského jsou ve vzorcích stanovovány rizikové prvky zejména As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn, a u vybraných vzorků také organické polutanty PCB tedy polychlorované bifenyly, PAU, a AOX neboli adsorbovatelné, organicky vázané halogeny. Odběry vzorků zemědělských půd se provádí na pozemcích, na kterých byl aplikován kal v posledních pěti letech a vzorky rostlin jsou odebírány z těch pozemků, na nichž bylo po aplikaci kalů zjištěno překročení preventivní hodnoty některého z ukazatelů. Vzorky jsou odebírány před sklizní nebo při sklizni ze stejné plochy, ze které se odebírá vzorek jednoho půdního vzorku. Upřednostňován je odběr

hlavních zemědělských komodit, tedy obilovin, brambor, víceletých píceňin, kukuřice, olejnin (řepka, slunečnice, mák, hořčice), hrachu atd (MZe 2022).

3.6.2 Klasifikace kalů

Rozlišujeme kaly surové, které jsou vyloučené z odpadní vody bez podrobení dalšímu zpracování, kaly stabilizované, které prošly anaerobním zpracováním ve vyhnívajících nebo v aerobních stabilizačních nádržích, kaly zahuštěné, které byly zahuštěné na hranici tekutosti do vlhkosti 90 až 85 %, kaly odvodněné, které byly zahuštěné v přírodních podmínkách nebo uměle do vlhkosti 60 až 40 %, a kaly vysušené, podrobené sušení teplem do vlhkosti 5 až 20 % (Jevilevič 1984).

Zvláštním typem kalových suspenzí jsou vláknité kaly, obsahující vysoký podíl vláken, které se produkují zejména v papírnách a výrobcích buničiny (Malý & Hlavínek 1996).

V závislosti na metodách čištění a zároveň na fázově disperzním stavu částic se kaly dělí na ty s hrubými dispergovanými částicemi, označované jako primární kaly, a na kaly sekundární, ty s jemně dispergovanými částicemi. Do primárních kalů patří kaly, které se vylučují z vody při mechanické úpravě jako je filtrace, flotace nebo usazování. Rozměry částic, které tvoří příměsi primárních kalů jsou větší než 10-5 cm. Do sekundárních kalů řadíme kaly, které jsou ve vodě ve formě koloidní, molekulární a iontové fáze, a které mohou změnit skupenství na pevné. Tyto kaly lze odstranit z odpadní vody pouze biologickou nebo fyzikálně-chemickou koagulací. Rozměry částic příměsí sekundárních kalů jsou v rozmezí 10–5(7) cm (Jevilevič 1984).

3.6.3 Technologie úprav kalů

Neupravený kal není vhodný pro další využívání nebo odstranění, protože obsah znečišťujících látek v něm je nebezpečný pro ovzduší i pro vodní útvary, a také velké množství vody, které surový kal obsahuje, brání spalování, ke kterému by bylo potřebné vysoké množství energie. Kaly pocházející z odpadních vod chemického průmyslu se nesmí používat k zemědělským účelům kvůli obsahu těžkých kovů a perzistentních složek kalů. Čištění takovýchto odpadních vod se provádí především termální stabilizací, anaerobní digescí, aerobní digescí, nebo dvojitou stabilizací kalu. Obecně se ke snižování kalové zátěže používají mechanické, tepelné, nebo chemické techniky s cílem snížit množství upraveného kalu, dosáhnout lepší odvodnitelnosti kalu, odstranit vláknité mikroorganismy odpovědné za bobtnání kalů (Brinkmann et al. 2016).

Důležitým procesem úprav kalů odpadních vod je jejich stabilizace. Pro kaly s určitým podílem biologicky přístupné organické hmoty je tento proces vhodný, a pro kaly hygienicky závadné, tedy s přítomností patogenních organismů, je dokonce nezbytný a podmiňuje možnost jeho dalšího zpracování a využití. Stabilizace odstraňuje nepříznivé pachové vlastnosti a zlepšuje fyzikální vlastnosti. Kal po stabilizaci je snadněji odvodnitelný, snižuje se v něm obsah organických látek, a tedy i sušiny celkově a u anaerobní stabilizace se získává energeticky cenný bioplyn. Stabilizace kalu může být aerobní nebo anaerobní biologická, chemická, nebo termická (Malý & Hlavínek 1996).

Mezi nejčastěji používané operace čištění kalů z čistíren odpadních vod patří:

- Přípravné operace jako mletí, smíchávání nebo míchání, skladování, či odstraňování hrubých nečistot.
- Zahušťování kalu jako například gravitační zahušťování, odstředivé, flotační a gravitační pásové zahušťování, či zahušťování rotačním bubnem.
- Stabilizace kalu, která se provádí například chemickou stabilizací vápnem.
- Odvodňování kalů, mezi které patří odstředivé odvodňování, tlakové pásové lisy a filtrační lisy.
- Sušení, které je prováděno například rotačním sušením, sušením rozprašováním, ve vzosu, či odpařováním.
- Tepelná oxidace kalu, jenž probíhá pomocí technik, jako jsou spalování ve fluidním loži, sušení/spalování v násobných topeništích, oxidace vzduchem za mokra, oxidace v hluboké šachtě, spalování s jiným odpadem (Brinkmann et al. 2016).

3.6.4 Složení kalů

Chemické a biologické složení čistírenských kalů závisí na složení odpadní vody, využívaných technologiích v ČOV a na procesech ošetření kalů (Svoboda 2017).

Vícestupňové čištění odpadní vody produkuje z každého stupně kaly odlišného složení. Například čistírny odpadních vod masného průmyslu v prvním stupni flotací oddělují především tukové látky. Získaným produktem je kal složený především z organických sloučenin s vysokým podílem tuků, které vytvářejí kompaktní mazlavou hmotu. V dalším stupni čištění jsou zbytkové tuky částečně rozloženy a je produkován aktivovaný kal, ve kterém také převažují organické látky, ale mají zcela jiné fyzikální vlastnosti než kal z flotace (Malý & Hlavínek 1996).

Kaly obsahují mimo rozpuštěných látek i nerozpuštěné příměsi, ke kterým patří zejména suspendované látky a koloidní částice (Jevilevič 1984). Afinita suspendovaných částic je rozhodující vlastností při zahušťování a odvodňování kalů. Z tohoto hlediska se rozlišují kaly hydrofilní, kde povrch částic vytváří vazby s molekulami vody a kaly hydrofobní bez afinity částic (Malý & Hlavínek 1996). Suspendované příměsi všech rozměrů tvoří základní hmotu kalů odpadních vod. Tyto suspendované látky jsou zachycovány v usazovaných nádržích. V závislosti na rozměrech částic, hmotnosti a podmínkách usazování tyto látky klesají na dno nádrže, stoupají na povrch vody nebo zůstávají ve vodě ve formě suspenze. Usazené látky tvoří tedy jen část celkových suspendovaných látek. Poměr rozpuštěných a nerozpuštěných látek příměsi se liší v závislosti na složení odpadních vod. Porovnáním kalů z průmyslových odpadních vod a kalů z městských odpadních vod se došlo k závěru, že kaly z městských odpadních vod vykazují větší stejnorodost (Jevilevič 1984).

Organické látky v kalové suspenzi lze dělit na látky biologicky rozložitelné a látky vůči tomuto rozkladu odolné. Některé látky jsou rozložitelné velice pomalu, proto je těžké definovat přesnou hranici mezi látkami biodegradabilními a odolnými vůči rozkladu. Mikrobiální rozklad organických materiálů probíhá často za tvorby zapáchajících látek. Takovéto kaly je proto nutné před dalším zpracováním stabilizovat (Malý & Hlavínek 1996). Ve stabilizovaném kalu již neprobíhají intenzivní biologické pochody, které mohou způsobovat hygienické problémy (Svoboda 2017).

Důležitými ukazateli ve složení kalů jsou také jejich hygienické vlastnosti, které sledují zejména obsah patogenních zárodků, tedy bakterií, virů, protozoí, červů a jejich vajíček. Při procesu stabilizace kalu je snaha o usmrcení těchto patogenů nebo alespoň o výrazné snížení jejich počtů. Hygienické hledisko se zabývá také přítomností toxických látek v kalu, zejména takových látek, které ohrožují životní prostředí (Malý & Hlavínek 1996). Mezi ně se řadí těžké kovy (zejména As, Cd, Co, Cr, Hg, Pb), PCB a PAU. Pro všechny tyto látky jsou stanoveny limitní hodnoty stanovující podmínky pro jejich využívání či odstraňování (Svoboda 2017).

3.6.5 Využití kalů

Mezi možnosti nakládání s kaly z čistíren odpadních vod patří energetické a materiálové využití. Energetickým využitím kalů jsou destrukční metody a recyklace. Destrukční metody zahrnují spalování, zplyňování a použití kalu jako procesního paliva. Spalování lze provést dvěma způsoby, a to bez nebo s využitím energie (Černík et al. 2004). Mezi nejčastější možnosti recyklace patří využívání upraveného kalu k přímé aplikaci na zemědělskou půdu, kompostování, rekultivace, využití kalů k výrobě hnojiv (organická nebo organominerální hnojiva) a energetické využití (zplyňování prostřednictvím bioplynových stanic) (Svoboda 2017). Nejvýznamější materiálové využití kalů z čistíren odpadních vod je jejich využití jako cenného hnojiva, které zvyšuje výnosy pěstovaných plodin (Jevilevič 1984).

Aplikace upravených kalů je podle zákona o odpadech zakázána na půdu, která je součástí chráněných území, v pásmu ochrany vodních zdrojů, na zamokřených a zaplavovaných půdách, pokud je překročen obsah rizikových látek v půdě nebo v aplikovaných kálech, v intenzivních plodících ovocných výsadbách, na pozemcích využívaných k pěstování polních zelenin v roce jejich pěstování a v roce předcházejícím, a na půdách s pH půdní reakce nižší než 5,6, která je nižší na 20 % zemědělských půd (Svoboda 2017).

Podle údajů Českého statistického úřadu je v ČR více než jedna třetina z celkové produkce kalů využívána pro přímou aplikaci v zemědělství, třetina se kompostuje a zbytek skládkuje, spaluje nebo jinak termicky zpracovává. Limitujícími faktory přímé aplikace kalů na zemědělskou půdu jsou zvýšené koncentrace rizikových prvků v kálech a nedodržení mikrobiologických kritérií (MZ et al. 2022). Pokud kvalita kalu nevyhovuje podmínkám aplikace do půdy nebo nejsou k dispozici vhodné pozemky, má prioritu některý ze způsobů termického zpracování. Jednou z těchto způsobů je metoda spalování, kdy se kaly přidávají do cementářské pece jako přídavek k palivu. Tato metoda představuje bezodpadovou metodu odstraňování kalů. Spalování kalů s sebou ale nese řadu problémů. Při procesu spalování vznikají emise, které vyžadují nákladné a složité technologie na jejich zachycování. Vznikající emise v mnoha zemích často vyvolávají nepříznivé stanovisko veřejnosti proti spalovnám. Je nutné vyřešit také otázku, zda spalovat přímo surový kal nebo až kal po anaerobní stabilizaci. Tuto otázku je nutno posuzovat ze tří hledisek a to ekologického, energetického a ekonomického. Při anaerobní stabilizaci dochází k přeměně většiny rozložitelných organických látek na bioplyn za současné stabilizace a hygienizace kalu. Anaerobní stabilizace kalů a následné využívání bioplynu v kogeneračních jednotkách se vyznačuje svým ekologickým přínosem, který napomáhá ke snížení „skleníkového efektu“, a také je ekonomickým přínosem pro čistírnu. Známá je také metoda tzv. „mokrého spalování“, u které nejsou známé nepříznivé vlivy na životní prostředí (Černík et al. 2004).

3.7 Možnosti remediace polycyklických aromatických uhlovodíků

V lokalitách, kde koncentrace polutantů překročí limity, je nutné vyhodnotit jejich možná rizika a najít metody čištění nebo remediace (Harrison 2001). Známe různé postupy k prevenci dalších hospodářských důsledků, zhoršování stavu půd a kvalit vod. Mezi takovéto postupy patří aktuálně zejména iniciativy v oblasti bioremediace, které mají větší míru úspěšnosti než syntetické metody (Kadri et al. 2017).

Většina studií využívá jako výzkumný materiál sušené kaly nebo komposty, a to především kvůli vysokému obsahu vlhkosti čistírenských kalů a kompostů. Využití čerstvého kalu nebo kompostu může být volbou pro sanaci půdy kontaminované PAU (Feng et al. 2019).

Rozlišujeme remediace označované *ex situ* a *in situ*, tedy remediace prováděné mimo lokalitu a přímo v lokalitě. Metoda *ex situ* je využívána v případech, kdy se jedná o velmi znečištěnou půdu, kterou je nutno odtěžit a remediovat na zařízení mimo lokalitu výskytu (Harrison 2001). Místem pro bezpečné uložení půdy do doby remediace bývá skládka, která je pro tyto účely vhodná a zabezpečená.

3.7.1 Odstraňování PAU z životního prostředí

Polycyklické aromatické uhlovodíky se ze životního prostředí odstraňují několika způsoby. Nejvýznamnějšími z nich jsou biodegradace a fotolýza. Dalšími cestami degradace PAU jsou chemická oxidace, adsorpce na půdní částice, vyplavování či bioakumulace. Každý z těchto procesů působí na jednotlivé PAU odlišným způsobem, a to zejména z toho důvodu, že každý PAU má jedinečnou strukturu i soubor fyzikálních, chemických a biologických vlastností (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Polycyklické aromatické uhlovodíky s více jak třemi aromatickými kruhy jsou odolné vůči biodegradaci (Havel & Válek 2022).

Z povrchu plodin lze odstranit až 50 % PAU důkladným omytím. Polycyklické aromatické uhlovodíky vázané na částice se z povrchu snadno smyjí, zatímco ty, které se nacházejí ve voskové vrstvě, se odstraňují hůře (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

V letech 2008-2010 ve studii Cabeza Y et al. (2012) byl prokázán výskyt 166 nových sloučenin a 4 těžkých kovů v čištěných odpadních vodách a v podzemní vodě. Toto zjištění vyvolalo zájem o další výzkum a monitorování těchto látek. Ve výzkumu se po dobu 3 let sledovala léčiva, prostředky osobní hygieny, dioxiny a polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU). Analýza se prováděla v terciárně vyčištěné odpadní vodě po dodatečné úpravě ultrafiltrací, osmózou a UV dezinfekcí. Zkoumány byly také podzemní vody z hluboké uzavřené vodonosné vrstvy, které byly uměle doplňovány odpadními vodami prostřednictvím injektážních vrtů. I přes pokročilé úpravy vody bylo zjištěno 38 léčivých látek, 9 pesticidů, a 7 PAU stále vykazovalo četnost detekce vyšší než 25 %. Ne všechny účinné látky nalezené v terciárně vyčištěné odpadní vodě byly přítomny v podzemní vodě, což naznačuje možnou degradaci ve vodonosném prostředí po injektáži. Řada chemických látek, zejména 10 pesticidů a 10 léčivých látek, bylo naopak přítomno pouze ve vzorcích podzemní vody, což potvrzuje, že v podzemní voda je pravděpodobně ovlivněna zemědělskou činností a infiltrací špatně odváděných vod. V analyzovaných vzorcích byly ze sledovaných PAU nalezeny ve více

než 25 % fluoren, fenantren, pyren a benzo(k)fluoranthren, vždy v koncentracích nanogramů na litr (Cabeza Y et al. 2012).

3.7.1.1 Fotolýza

Fotolýza je definována jako destrukce sloučeniny reakcí iniciovanou absorpcí světla. Tyto reakce nastávají, když absorbované světlo excituje elektrony v molekulách a tím vytváří nestabilní strukturní uspořádání. V malé míře dochází k fotodegradaci, když PAU sorbují na částice v atmosféře nebo v půdě. U fotolýzy také silně závisí na struktuře dané látky, tedy na struktuře rozkládaného PAU. Obecně platí, že lineární, dvoukruhové PAU jako naftalen a některé klastrové PAU se rozkládají rychle pod přímým světlem a naopak úhlové, jako např. fenantren a dibenzo(a,h)antracen, se rozkládají nejpomaleji (Abdel-Shafy & Mansour 2016). „Atmosférická doba života PAU je obecně kratší než 30 dnů“ (Holoubek 1996). Poločas rozpadu plynných PAU bývá kratší než jeden den (Havel & Válek 2022). Reakce fotolýzy probíhají lépe na světle zbarvených částicích, jako je silikagel nebo oxid hlinitý než na tmavších částicích, jako jsou saze. Například antracen má poločas rozpadu 0,5 h na oxidu hlinitém a 310 h na sazích (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

3.7.1.2 Chemická degradace

Pro odstraňování polycyklických aromatických uhlovodíků se stále více pozornosti dostává chemickým oxidačním metodám (Mustafa et al. 2022). Proces chemické oxidace je založen na přeměně znečišťujících látek chemickými oxidačními činidly jinými než kyslík nebo bakterie. Chemická oxidace se používá v případech, kdy odpadní voda obsahuje kontaminanty, které se těžko biologicky degradují nebo dokonce nejsou vůbec biodegradabilní. Takovéto znečišťující látky jsou například oleje a tuky, fenoly, monocyklické aromatické uhlovodíky, polycyklické aromatické uhlovodíky, halogenované organické sloučeniny, pesticidy, kyanidy, sulfidy či komplexy těžkých kovů (Brinkmann et al. 2016). Rozlišujeme oxidaci přirozenou, nebo jako součást ošetření technologií. Rychlost oxidace PAU závisí na vlastnostech systému jako je molekulová hmotnost, struktura sloučenin, fyzikální stav, teplota, a síla oxidačního činidla (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Oxidační činidla mají často nebezpečné vlastnosti, proto musí být skladovány ve speciálních skladovacích zařízeních. Jako chemicko-oxidační činidla jsou zde využívány látky jako chlór, chlornan sodný nebo vápenatý, manganistan, ozon (často zároveň s UV světlem), peroxid vodíku, hydroxylové radikály generované peroxidem vodíku často v kombinaci s železitými solemi. Použití chloru jako oxidačního činidla vyžaduje speciální vybavení, zejména nádoby vyrobené z titanu a další zařízení. Přeměnou látek vznikají podobné, ale méně škodlivé a nebezpečné sloučeniny, nebo kratší řetězce organických sloučenin, které jsou snadněji odbouratelné nebo biologicky rozložitelné (Brinkmann et al. 2016).

Hodnoty účinnosti zachytu PAU chemickou oxidací pomocí technik na bázi chloru či chlornanu se pohybuje v rozmezí 30–55 %, kdy je koncentrace chlornanu 1-2 mg/l (Brinkmann et al. 2016). Ačkoli oxidací lze dosáhnout vysoké degradace PAU, mohou být chemikálie potřebné v těchto procesech zdrojem sekundárního znečištění a také finančně náročnější než fyzikální a biologické metody (Mustafa et al. 2022).

3.7.1.3 Mokr  oxidace peroxidem vodíku

Mokr  oxidace peroxidem vodíku je technika, kter  se pou z v  k čištění odpadních vod, jež jsou kontaminovány organickými sloučeninami. Tato metoda se vyu z v  za  celem redukce chemick  spotřeby kyslíku nebo zvyšení biologick  rozložitelnosti zne iřt uj c ch látek obsažených v odpadních vodách. Reakce probíhá v kysel m prostredí, za teploty 100–150  C, tlaku 2–4 bar a za pou it  katalyzátoru a peroxidu vodíku jako oxidantu. Technika mokr  oxidace je založena na oxidaci organických látek v odpadních vodách hydroxylovými radikály, kter  vznikají předchozí reakcí peroxidu vodíku s katalyzátorem na bázi Fe²⁺ iontů. Mokrou oxidaci peroxidem vodíku je mo n  pou it  k úpravě různých organických odpadních vod. Metoda je zam rena na nerozlo iteln  sloučeniny jako jsou halogenovan  organick  látky, chloraminy, tuky a maziva, fenoly, monocyklick  a polycyklické aromatické látky, naftalen, polychlorované bifenyly, barviva, pesticidy a herbicidy. Mokr  oxidace peroxidem vodíku se vyu z v  v chemických v robn ch provozech, v petrochemických závodech, p  výrobě barviv, plastů a kaučuků, ale také v za izen ch v jejichž provozu vznikají špatn  biologicky rozlo iteln  odpadní vody (např. lou en  skládek a odpadní vody z provozů na zpracování odpadu). Tuto techniku je mo n  pou it  samostatn  nebo v kombinaci s biologick m zpracováním (Brinkmann et al. 2016).

3.7.1.4 Pertrakce

Technologick  nebo odpadní vody kontaminovan  organickými látkami, jako jsou aromatické látky nebo chlorovan  uhlovodíky, je mo n  čistit pertrakc . Tato metoda funguje na principu absorpce zne iřt uj c ch látek do organického extrakc n ho činidla nebo extraktantu. Ve srovnání s konvenc n  extrakcí je hlavním důvodem zav d n  pertrakce menř  množství použitého extrakc n ho činidla a také se v procesu pertrakce extraktant nep rid v  p mo do odpadní vody, což sk yt  d le it  výhody oproti konvenc n  extrakci. Jednou z výhod je, že n rocn  odd len  mezi vodn  f z  a f z  extraktantu zde není nutn . Také je možné upravit toky odpadních vod a extrakc n ho činidla nezávisle na sobě, což umo n uje vysoce  inn  kontakt mezi velk m objemem odpadní vody a velmi mal m množstvím extrakc n ho činidla. Zreagovan  extrakc n  činidlo se po reakci musí regenerovat. Technika pertrakce snižuje emise organických látek ve vypouřt n ch vodách. Metodu lze pou it  k odstranění velkého množství organických sloučenin a to např. pesticidů, monocyklických aromatických sloučenin, i polycyklických aromatických uhlovodíků. Odstraňování uhlovodíků pertrakc  je obecně  inn  na více než 99,5 %. Obecně je metoda  inn jř pro n zk  koncentrace zne iřt n  (Brinkmann et al. 2016).

3.7.1.5 Katalytick  filtrace

Katalytick  filtrace se pou z v  k odd len  tuhých zne iřt uj c ch látek přes katalytick  filtry a k odstranění nebezpečných zne iřt uj c ch látek z plynn  fáze. Katalytick  filtry jsou naplněny katalyzátory obvykle na bázi titanu či vanadu, kter  ni i zne iřt uj c  látky katalytickou plynovou reakcí. Katalyz torov  filtr se může skládat nap říklad z expandovan  polytetrafluorethenov  membrány na katalytick m plst n m substrátu. Katalytick  filtr je vložen do pytlových filtrů jako modul, tak, aby jej bylo možné snadno namontovat

do stávajícího zařízení. Oddělený prach je jediným zbytkem, pro který se vyžaduje odstranění. Vzniklý prach se klasifikuje jako odpad, který není nebezpečný, a podle toho se s ním musí nakládat. Hlavními látkami, pro které se katalytická filtrace používá, jsou PCDD a PCDF. U těchto látek je účinnost zachytu přes 99 %, dokonce byly pozorovány hodnoty až 99,8 %. Metodu lze využít také pro odstraňování znečišťujících látek, jako jsou polycyklické aromatické uhlovodíky, polychlorované benzeny, polychlorované bifenyly, těžké organické látky a chlorované fenoly. Účinnost odstraňování PAU prostřednictvím katalytické filtrace je nižší, než u PCDD a PCDF, ale obecně je vysoká (Brinkmann et al. 2016).

3.7.1.6 Kombinovaná elektrochemická oxidace

Kombinovaná elektrochemická oxidace umožňuje přeměnu toxických organických znečišťujících látek a biologicky nerozložitelných látek na snadněji biologicky rozložitelné organické sloučeniny nebo jejich celkovou mineralizaci. Elektrochemické metody jsou bezpečné, protože probíhají ze relativně nízké teploty, tlaku a malého množství chemikálií. Cílem kombinovaných elektrochemických oxidačních procesů je vytvoření hydroxylových radikálů. Kombinované procesy elektrochemické oxidace jsou kombinací elektrochemické, fotochemické a katalytické oxidace. Kombinací různých typů oxidací se dosáhne optimálních výsledků při rozkladu toxických a biologicky nerozložitelných organických látek. Nejpoužívanější kombinace jsou anodická oxidace a katodické generování peroxidu vodíku, katodická generace peroxidu vodíku a UV záření, katalytická elektrochemická oxidace (generování peroxidu vodíku a specifických katalyzátorů in situ). Hlavní výhodou elektrochemické oxidace odpadních vod je využití odpadní vody jako elektrolytu. Tato technika může být využívána pro čištění odpadních vod, které jsou zatíženy perzistentními organickými látkami, jako jsou pesticidy a herbicidy, polycyklické aromatické uhlovodíky, těžké organické látky a chelatační činidla (Brinkmann et al. 2016).

3.7.2 Fytoremediace PAU

Fytoremediace je termín označující proces degradace znečišťujících látek z životního prostředí skrze zelené rostliny.

Ve výzkumu zabývajícím se rozptylem polycyklických aromatických uhlovodíků v půdě s čistírenskými kaly a kalovým kompostem byly provedeny skleníkové pokusy za různých poměrů přídatku kalů a jejich změn u výsadby kostřavy vysoké (*Festuca arundinacea*). Výzkum se zabývá chováním PAU v systému půda-rostlina po aplikaci kalů nebo kompostu na půdu. Poměry přídatku čistírenských kalů nebo kalového kompostu k půdě byly 0, 10, 25 a 50 objemových %. Navzdory stejnému poměru kalu a kompostu, byly koncentrace PAU v upravených půdách různé, a to kvůli rozdílné vlhkosti kalu a kompostu. Po 126denním experimentu byly zjištěny různé účinnosti odstraňování PAU u různých ošetření kalů a kompostu. Odstraňování PAU vykazovalo lepší účinnost v půdě s kompostem než v půdě s kalem. Vlastnosti polycyklických aromatických uhlovodíků určují, že aby bylo u vysokomolekulárních sloučenin dosaženo stejného poměru odstranění jako u nízkomolekulárních, tak odstraňování za stejných podmínek vyžaduje více času. Odstraňování LMW PAU v půdě ošetřené kompostem má stejný trend kolísání jako HMW PAU, ale míra odstranění LMW PAU v půdě s kaly se zvyšuje s rostoucí počáteční koncentrací.

Je tomu tak proto, že v kalové půdě je větší podíl LMW PAU než v půdě kompostové. Kromě toho bylo odstraňování PAU v kompostových půdách účinnější než v kalové půdě. Z těchto poznatků lze vyvodit závěr, že odstraňování PAU v upravených půdách, souvisí s rozdíly mezi kalem a kompostem. Během kompostování se projevuje vysoký růst mikrobiální biomasy, houbové složení a převažující bakterie se aktivně podílejí na procesu degradace PAU. Akutní toxicita, genotoxicita a endokrinní disrupce způsobené PAU se po kompostování snížily. Odstranění PAU lze zefektivnit kostrávou vysokou, díky tomu, že absorpce rostlin a rhizosférická mikrobiální degradace podporují odstraňování PAU z půdy. Výsadba vegetace by tedy mohla zlepšit odstraňování PAU a zvýšit jejich rozptyl. U tohoto výzkumu výsadba významně zvýšila rychlost odstraňování PAU, zejména LMW PAU (Feng et al. 2019).

Podle Košnáře et al. (2020) lze jako proveditelný a ekologicky šetrný přístup k orné půdě zasažené popílkem kontaminovaným PAU použít fytořemediaci pomocí *Salix smithiana* neboli vrby Smithovy. Celkové odstranění PAU z popílku při fytořemediačním ošetření činilo po třech letech 50,9 %, zatímco v samotné půdě došlo na konci pokusu ke snížení PAU z popílku o 9,9 % (Košnář et al. 2020).

3.7.3 Bioremediace PAU

Bioremediace neboli biodegradace je způsob odstraňování znečišťujících látek z životního prostředí pomocí mikroorganismů, nejčastěji bakteriemi, houbami, nebo řasami (Kadri et al. 2017). Bioremediace je způsob dlouhodobé, levné (Kadri et al. 2017), bezpečné a účinné degradace polycyklických aromatických uhlovodíků (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

První studie biodegradace PAU byly zaměřeny na aerobní rozklad, ale později byla prokázána i účinnost anaerobní degradace za denitrifikačních podmínek (Abdel-Shafy & Mansour 2016). Dnes je biodegradace nejčastěji studovaný degradační proces PAU popisovaný v literatuře. Je tomu tak zejména díky tomu, že biologickou degradační úpravu lze považovat za nejúčinnější a k životnímu prostředí nejšetrnější způsob rozkladu PAU (Mustafa et al. 2022).

Biologicky dostupnými se PAU stávají, když se nacházejí buď v rozpuštěných formách, nebo v parách. PAU sorbované na půdních částicích nejsou bakteriemi rozkládané, protože jsou odděleny od enzymů, které bakterie používají k jejich rozkladu. Rychlost rozkladu PAU se může snížit, pokud bakterie, které se podílejí na rozkladu PAU, naleznou chemickou látku, která je snadněji rozložitelná a tím snadněji využitelná jako zdroj potravy. V tom případě kvůli této chemické látce zůstanou PAU zachovány (Abdel-Shafy & Mansour 2016).

Během procesu biodegradace jsou molekuly PAU mineralizovány na oxid uhličitý, vodu, minerální soli a plyny pomocí jediného kmene nebo smíšenou kulturou mikroorganismů. Přirozeně se vyskytující mikrobiální druhy izolované z kontaminovaných lokalit mohou využívat PAU jako jediný zdroj uhlíku a energie, a přeměnit je na neškodné látky. Ačkoli čisté kmeny mohou PAU také snadno biologicky rozkládat, vyšší účinnosti bývá dosaženo, pokud se použijí smíšené bakteriální kultury. Směsné kultury mikroorganismů mohou zvýšit účinnost biodegradačního ošetření, protože metabolické meziprodukty jednoho druhu mohou být využity jako vstupní substrát jinými druhy. Většina nejnovějších studií přikládá význam rozkladu PAU prostřednictvím smíšených bakteriálních kultur (Mustafa et al. 2022).

Rychlost bioremediace znečišťující látky závisí především na mikroorganismech, prostředí, typu polutantu, jeho vlastnostech, chemické struktúře a koncentraci. Proto je pro vývoj bioremediačního procesu třeba brát v úvahu řadu faktorů. Mikroorganismy obecně vyžadují vhodné růstové podmínky, ze kterých nejdůležitějšími jsou zdroj uhlíku, živiny, teplota, pH, redoxní potenciál a obsah kyslíku. Rychlost rozkladu lze zlepšit předúpravou při vysoké teplotě, což vede k odpařování a rozpouštění znečišťujících látek, a ke zvýšení rychlosti rozkladu (Kadri et al. 2017).

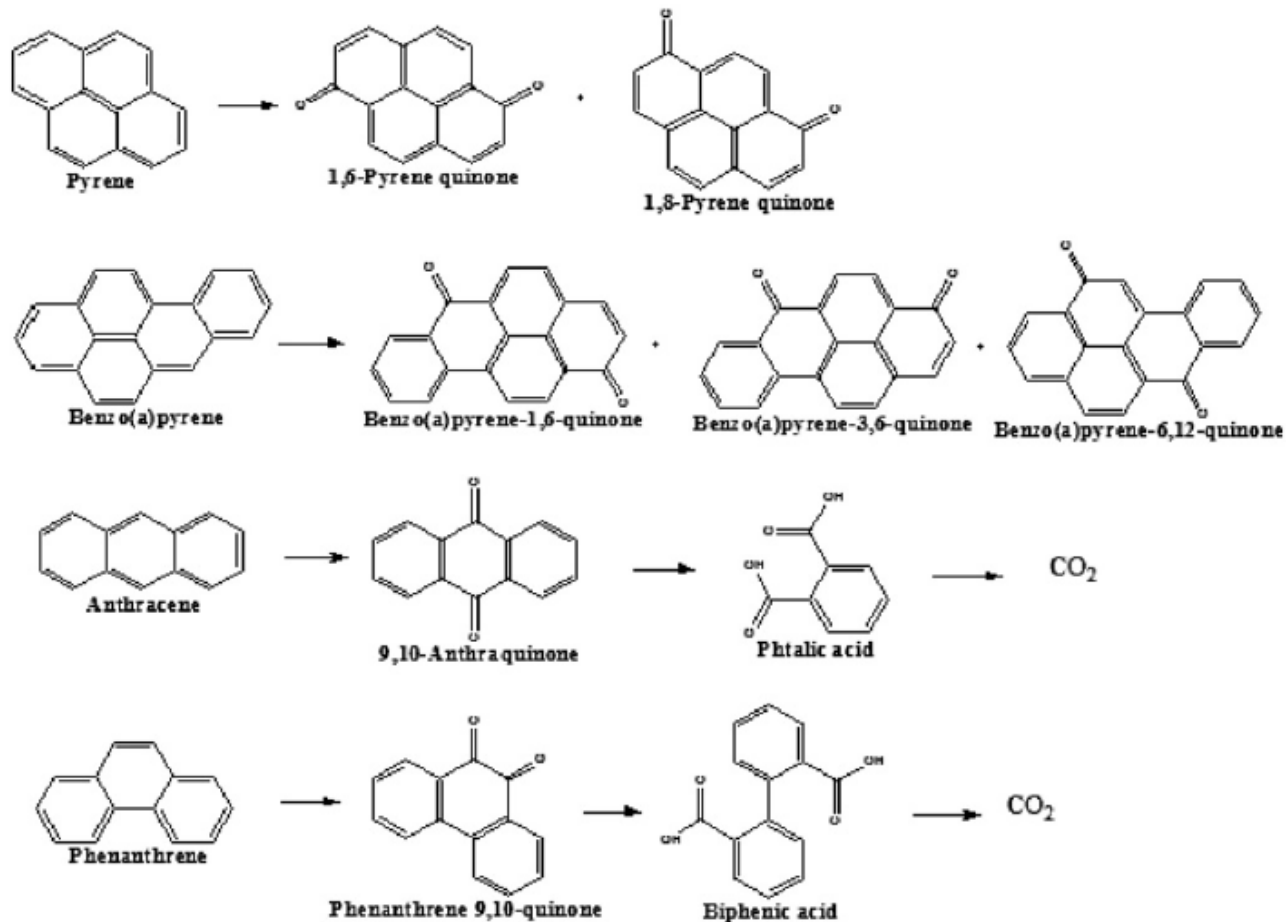
3.7.3.1 Biodegradace pomocí hub

Enzymatická bioremediace je nástrojem k přeměně PAU na méně škodlivé látky. Houby prokazují svou účinnost při bioremediaci odpadů kontaminovaných PAU prostřednictvím enzymů. Výkonná a nákladově efektivní bioremediace by měla zahrnovat buď úplnou mineralizaci PAU, nebo jejich biotransformaci na méně škodlivé sloučeniny ekologicky šetrným způsobem. Obecně je houbová degradace PAU, v porovnání s bakteriemi, pomalá a neúčinná (Kadri et al. 2017).

Řada hub má schopnost hydroxylovat širokou škálu PAU, a proto je jejich ekologické působení na životní prostředí velmi významné. Kromě toho mají houby výhodu oproti bakteriím, protože houbové mycelium může prorůst do půdy, šířit se a rozkládat PAU. Úroveň a rychlost biodegradace PAU houbovými enzymy závisí na podmínkách prostředí, růstových faktorech, jako jsou kyslík, dostupnosti živin, počtu a druhu mikroorganismů, vlastnostech prostředí a optimálních podmínkách pro enzymy, jako je pH, teplota, chemická struktura sloučenin, transportní schopnosti buněk, a na typu chemické sloučeniny, která se má rozložit. Zejména uhlík a dusík jsou nezbytné pro aktivitu enzymu a následně ovlivňují rozklad PAU. Vlastnosti půdy určují rozmanitost a aktivitu její mikroflóry, která je zodpovědná za rozklad polycyklických aromatických uhlovodíků. Kromě toho vlastnosti půdy ovlivňují sílu interakcí mezi PAU a jednotlivými půdními sloučeninami. Většina enzymů má nejvyšší aktivitu při teplotách mezofilních a klesá při velmi vysokých a snížených teplotách. Účinnost bioremediace závisí na výběru druhu s odpovídajícími vlastnostmi. Schopnosti hub metabolizovat PAU byly prozkoumány do struktury sloučenin o velikosti šesti jader. *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus* a *Bjerkandera adusta* se díky jejich produkci ligninolytických enzymů pro rozklad PAU sloučenin používají nejčastěji (Kadri et al. 2017).

Ligninolytické enzymy mohou být regulovány aromatickými sloučeninami, jako jsou různá barviva a PAU, čímž mohou houby využívat tyto aromatické sloučeniny jako jedinečný zdroj uhlíku. Samotné PAU mohou být použity jako substrát a zároveň jako zdroj živin pro enzymy, což zvyšuje enzymovou aktivitu a snižuje náklady na kultivaci. Ligninolytický systém obsahuje tyto hlavní skupiny enzymů – ligninovou peroxidázu, peroxidázu závislou na manganu, fenoloxidasu, kam patří i lakasa, a enzymy produkující H_2O_2 . Ligninolýza je proces rozkladu za přítomnosti vysokého obsahu kyslíku v kultivačním médiu a je součástí sekundárního metabolismu organismu. Houbové ligninové peroxidázy oxidují řadu polycyklických aromatických uhlovodíků přímo, zatímco houbové manganové peroxidasy je kooxidují nepřímo prostřednictvím enzymově zprostředkované peroxidace ligninu. Průběh oxidace vybraných PAU ligninolytickými houbami znázorňuje obrázek číslo 2. Například

antracén se při využití kultury *Phanerochaete chrysosporium* degraduje na antrachinon, který je dále degradován na kyselinu ftálovou a na oxid uhličitý (Kadri et al. 2017). Obdobně probíhá několikastupňový proces degradace i u ostatních PAU. Z obrázku je zřetelné, že antracén a fenantren se degradují snadněji, zatímco pyren a benzo(a)pyren se degradují na stále složitější sloučeniny a jejich úplný rozklad je mnohem delší.



Obrázek č.2 Oxidace polycyklických aromatických uhlovodíků ligninolytickými houbami, Kadri et al. (2017).

Bylo zjištěno, že degradace antracenu a pyrenu v kontaminované půdě pomocí hub *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor* a *Pleurotus ostreatus* závisí na tom, zda se v půdě vyskytují manganové peroxidasy, a na množství lakázy vylučované do půdy. Z těchto důvodů není biodegradace PAU houbami tak rychlá nebo účinná jako bakteriemi. Krom výše uvedených enzymů se v houbách vyskytují i další enzymy, jako jsou cytochrom P450 monooxygenázy, epoxidové hydrolázy, lipázy, proteázy a dioxygenázy, které byly také intenzivně studovány pro svou schopnost degradovat PAU. Ze všech studovaných hub vykazujících lignolytickou aktivitu prokázaly nejvyšší potenciál degradovat PAU houby bílé hniloby *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus* a *Bjerkandera adusta*. Houba bílé hniloby *Pleurotus ostreatus* štěpí širokou škálu PAU, včetně fenanthrenu. V první řadě fenantren metabolizuje na trans-9,10dihydrodiol fenanthrenu a 2,2'-difenovou kyselinu, a nakonec jej mineralizuje na CO₂. Pomocí *Pleurotus ostreatus* je rozloženo 43 % fluorenu a 60 % antracenu již po 3 dnech inkubace. Pyren se tímto způsobem rozkládá rovnoměrně, ale na nižší úrovni než fluoren a antracén, a to maximálně v 15 %. Houba *Bjerkandera adusta*

rozkládá již do 3 dnů 56 % fluorenu a 38 % antracenu, a ostatní PAU odstraňuje dlouhodobě, rovnoměrně ale v nižší míře (Kadri et al. 2017).

3.7.3.2 Biodegradace pomocí směsných kultur mikroorganismů

Ve studii zabývající se biodegradací polycyklických aromatických uhlovodíků pomocí směsných kultur mikroorganismů z čistírenských kalů s použitím umělých neuronových sítí se zaměřili na zkoumání tolerance smíšené kultury mikroorganismů izolovaných z odpadních vod k rozkladu vysokých koncentrací polyaromatických uhlovodíků, naftalenu a fenanthrenu. Umělá neuronová síť zde byla využívána pro předpověď a simulaci experimentálních výsledků biodegradace. Umělá neuronová síť označovaná ANN jsou výpočetní nástroje, které napodobují síť neuronů v lidském mozku. ANN se dokáže naučit chování procesu a objevovat vztahy mezi množinami dat. Hlavní výhodou použití modelování pomocí ANN je, že se při něm nevyžaduje matematický popis procesu. Chování mikroorganismů je během četných interakcí ovlivněno různými proměnnými, a proto je nutné použít výkonnou modelovací techniku, jako je ANN, která umožňuje popis těchto nelineárních procesů. Mnoho studií tedy aplikovalo ANN k předpovídání výkonnosti biologických systémů (Mustafa et al. 2022).

Směsná kultura mikroorganismů byla izolována z odpadních kalů a použita k biodegradaci naftalenu a fenanthrenu v různých koncentracích od 100 do 1000 mg/l. Výsledky této studie ukazují, že naftalen o koncentracích 100, 300, 700 a 1000 mg/l byl zcela vyčerpán po inkubaci se smíšenou kulturou po dobu 6, 8, 14 a 16 dnů. V případě fenanthrenu došlo k vyčerpání koncentrací 100, 300, 600, a 1000 mg/l po 8, 11 a 16 dnech inkubace. Výsledky prokazují, že smíšená kultura mikroorganismů z odpadních kalů účinně spotřebovává naftalen a fenantren jako zdroje uhlíku a energie. Ve studii byly jako zdroje směsných kultur mikroorganismů použity kaly ze sušáren kalů v čistírně odpadních vod Al-Rustamiyah v Bagdádu v Iráku (Mustafa et al. 2022).

Průběžný pokles koncentrace naftalenu s časem až do vyčerpání naznačoval že aklimatizovaná směsná kultura z odpadních vod kalů úspěšně využívala naftalen jako jediný zdroj uhlíku a energie. Koncentrace fenanthrenu také s časem kontinuálně klesala až do vyčerpání což naznačuje, že aklimatizovaná smíšená kultura z kalů z čistíren odpadních vod také účinně rozkládá fenantren. Doba potřebná k rozkladu naftalenu a fenanthrenu se zvyšuje s počáteční koncentrací těchto sloučenin. Rychlost rozkladu naftalenu je rychlejší než fenanthrenu, protože fenanthren je méně rozpustný ve vodě a tím snižuje svou biologickou dostupnost vůči mikroorganismům, čímž se stává obtížněji biologicky odbouratelnou sloučeninu.

Smíšené kultury mají širší spektrum metabolických vlastností, které jsou zapotřebí k zamezení produkce toxických metabolitů během procesů biodegradace (Mustafa et al. 2022).

4 Metodika

4.1 Zakládání experimentu

Experiment byl proveden v Praze 6 v Suchdole o souřadnicích 50°7'53''s.š., 14°22'13''v.d. a v nadmořské výšce 286 m n. m. Využit byl zastřešený venkovní prostor. Průměrná roční teplota v tomto místě činí 9,1 °C a průměrné roční srážky 495 mm. V průběhu experimentu byla průměrná teplota 19,1°C.

Celkem bylo připraveno 24 nádob. Základní obsah každé nádoby tvořila směs složená ze 4 kg půdy a 1 kg kalu z čistírny odpadních vod. Do 12 z nich byla zasazena kukuřice a 12 bylo ponecháno bez rostlin. 12 nádob, osázených i neosázených, obsahovalo 4 nádoby pouze s půdou a kalem, 4 s půdou, kalem a *Pleurotus ostreatus* substrátem, a zbylé 4 s půdou a kalem doplněné o *Phanerochaete chrysosporium* substrát. Množství použitého houbového substrátu bylo 0,2 kg. Vzorky, které obsahovaly substrát složený z půdy a kalu byly označeny jako A, vzorky se substrátem s půdou, kalem a houbovou kulturou *Pleurotus ostreatus* jako B, a vzorky se substrátem s půdou, kalem a houbovou kulturou *Phanerochaete chrysosporium* jako C.

Každá nádoba se skládala ze dvou plastových otevřených kýblů uložených v sobě. Vnitřní část byla na dně perforovaná a vnější plná, která sloužila k zachycení případné přebytečné tekutiny, která byla vrácena zpět do půdy.

4.2 Půda

Použitá půda pocházela z dlouhodobě využívaného stanoviště nedaleko města Humpolec (49°55'39''s.š., 15°34'89''v.d.). Celkový vzorek půdy byl získán smícháním dílčích vzorků odebraných z různých míst polní plochy, v hloubce 0-20 cm. Nesterilizovaná půda byla homogenizována, vysušena na vzduchu při pokojové teplotě a přeseta přes síto z nerezové oceli o průměru ok 5 mm. Odebraná půda byla typu kambizem, tedy nejrozšířenější půdní typ v České republice, s písčito-hlinitou texturou půdních částic. Průměrné hodnoty pH půdy byly 5,40 a elektrická vodivost 329,25 µS/cm.

4.3 Kal

Využitý kal pocházel z čistírny odpadních vod, která je postavena na maximální počet 198 000 ekvivalentních obyvatel. V době odběru kalu bylo využíváno 38 % této kapacity. Na dané čistírně odpadních vod je doba zdržení kalu ve stabilizačním segmentu čistírny 35 dní.

4.4 Upravený kal

V tomto experimentu byly využity dva typy houbového substrátu, při jejichž aplikaci bylo zásadní důkladné smíchání s půdou a kalem.

Prvním typem houby byla *Pleurotus ostreatus* neboli hlíva ústříčná. Je to jedlá a léčivá houba, která se často využívá v potravinářském a farmaceutickém průmyslu.

Druhou využitou houbou byla *Phanerochaete chrysosporium* neboli kůrovka. Tato houba bíle hniloby je v mnoha experimentech využívána díky svým degradačním schopnostem nejrozličnějších znečišťujících látek.

4.5 Rostlinný materiál

Testovanou rostlinou pro tento experiment byla kukuřice. Byla vybrána díky její schopnosti růst na půdách kontaminovaných PAU.

Na počátku experimentu bylo do každé z 12 nádob, určených k osázení, zasazeno 8 semen kukuřice hybridu Coradi. Semena byla sazena přímo do půdy, do hloubky 2–3 cm. Po 2 týdnech, až byly rostliny cca 10 cm vysoké, byla v každé nádobě provedena redukce, kde se vždy ponechaly pouze 4 rostliny. Nádoby se pravidelně zalévaly.

Během růstu kukuřice byla odstraňována plevel, aby se zabránilo konkurenci mezi rostlinami.

4.6 Vzorkování

Po 120 dnech od založení experimentu se nadzemní části rostliny ostříhaly a zvážily v čerstvém stavu. Biomasa se umístila do sušárny a vysušila se za teploty 45 °C, po kterém se opět zvážila. Pro získání menších částic, vhodných k laboratorní analýze, byly vzorky drceny v laboratorním drtiči. Následně byly umístěny do skleněných širokohrdlých laboratorních lahvíček se šroubovacím plastovým uzávěrem o objemu 100 ml.

Kořeny z každé nádoby zvlášť se důkladně omyly destilovanou vodou, tak aby nedošlo ke kontaminaci dalšími vzorky. Omytí kořenů bylo provedeno za účelem zbavení přichycených půdních částic. Takto připravené vzorky se nechaly sušit na vzduchu po dobu několika dní. Po vysušení na vzduchu se zvážily, a daly dosušit do sušárny na 45 °C. Poté se kořeny znovu zvážily, a drtily v laboratorním drtiči na požadovanou velikost částic. Vzorky rozdrcené kořenné biomasy byly také skladovány ve skleněných laboratorních lahvíčkách se šroubovacím plastovým uzávěrem o stejném objemu.

Vzorky půdy byly odebrány z nádob, zahradnickým vyrývačem kořínků, vpichem do tří náhodných míst. Vzorky byly vysušeny mrazem, rozmělněny v hmoždíři, přesety přes síto s 2mm otvory a vloženy do stejného typu laboratorních lahvíček jako nadzemní biomasa a kořeny. Do analýzy PAU byla půda uchovávána při -20°C. Tímto způsobem byly vzorky půdy odebrány v 0. a 120. dni experimentu.

4.7 Laboratorní analýza PAU

Pro analýzu PAU v kořenech, nadzemní biomase i půdě byly použity vzorky o hmotnosti 5 g (s přesností $\pm 0,001$ g), které byly naváženy na analytické váze do skleněných baněk.

Extrakce polycyklických aromatických uhlovodíků ve vzorcích byla provedena za použití ultrazvukové lázně s průběžnými třemi reextrakčními cykly. Ultrazvuková extrakce vzorku probíhala v ultrazvukové lázni (Bandelin Sonorex Digitec DT510/H, Německo) s 30 ml směsi hexan-acetonu (v poměru 1:1) po dobu 30 min, při teplotě lázně 35°C. Reakční směs byla následně přefiltrována přes filtrační papír a propláchnuta 5 ml hexanu. Vzorek byl dvakrát reextrahován stejným postupem.

Všechny extrakty byly následně odpařeny na rotační odparce (Büchi rotavapor R-300, Švýcarsko) při 40 °C téměř do sucha (>1 ml) a rozpuštěny v 5 ml hexanu.

V konečném extraktu byla provedena analýza jednotlivých PAU pomocí plynové chromatografie ve spojení s hmotnostním spektrometrem (tento druh analýzy je označován

GC/MS). Použit byl plynový chromatograf Agilent HP 6890 N připojený k inertnímu hmotnostně selektivnímu detektoru Agilent HP 5975, který byl vybaven detektorem Agilent 7683B, autosamplerem a DBEUPAH kapilární kolonou. Jako nosný plyn bylo použito čisté helium s konstantní průtokovou rychlostí 1,0 ml/min.

PAU v půdních extraktech byly identifikovány na základě retenčních časů a kvantifikovány pomocí odezvy na pětibodový test kalibrační křivky (10-1000 µg/l) pro každou jednotlivou sloučeninu PAU (Košnář et al. 2018, Košnář et al. 2019).

5 Výsledky

5.1 Biomasa

Na konci 120denního experimentu bylo sledováno složení a hmotnost biomasy kukuřice v čerstvém i vysušeném stavu. Hmotnosti biomasy byly porovnávány ve všech třech typech substrátu.

Hmotnosti biomasy uvedené v tabulce č.3 se u jednotlivých vzorků výrazně neliší. Pro lepší přehlednost je uveden graf (obrázek č.3), který znázorňuje celkové součty hmotností vzorků vysušené biomasy pro každý typ substrátu. Vzorky biomasy rostlé v substrátu A i substrátu C měly téměř totožné výsledné hmotnosti (1,32 a 1,38 kg). Kukuřice vyrostlé v substrátu B tedy vzorky s přidanou houbovou kulturou *Pleurotus ostreatus* byly cca o 0,2 kg nižší (1,09 kg). Rozdíly hmotností byly jak v kořenech (o 0,09 a 0,08 kg) tak v nadzemní biomase (o 0,15 a 0,2 kg).

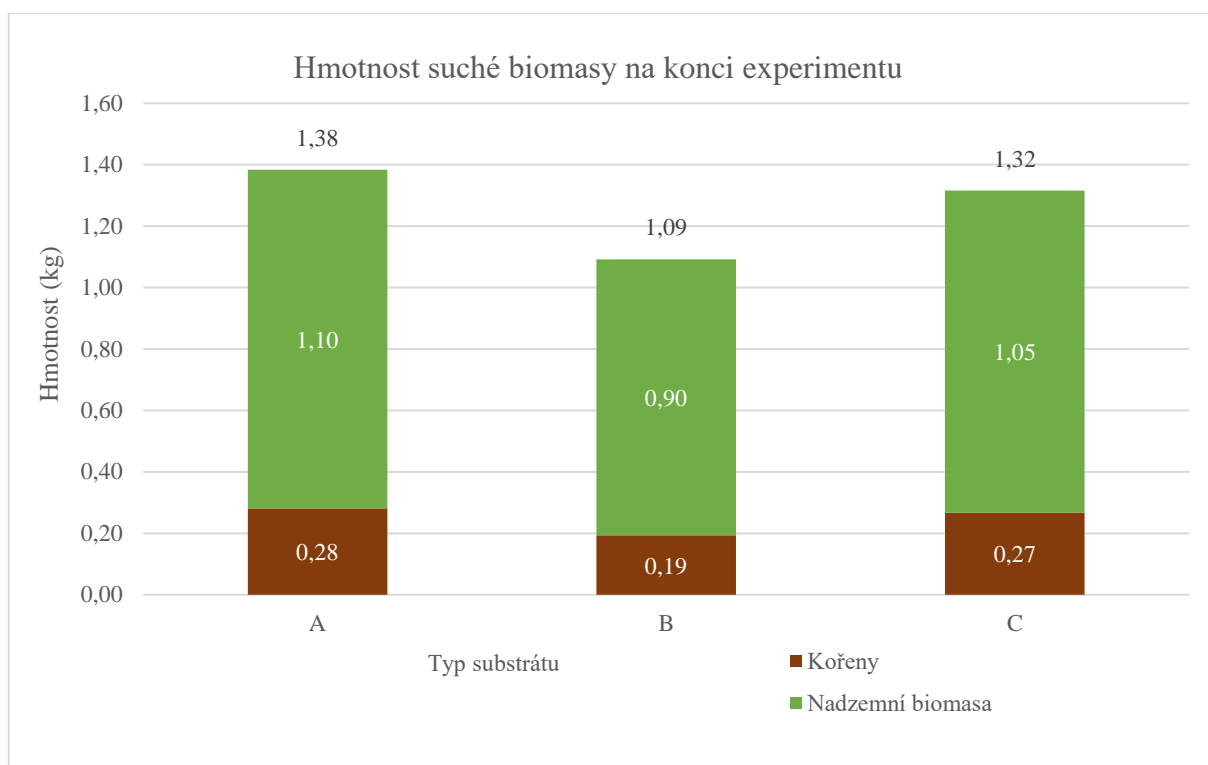
Tabulka č. 3 Hmotnost biomasy za čerstvého i vysušeného stavu – kořenů a nadzemních částí zvlášť. Vzorky A obsahovaly substrát složený z půdy a kalu, vzorky B substrát z půdy, kalu a houbové kultury *Pleurotus ostreatus*, vzorky C substrát z půdy, kalu a houbové kultury *Phanerochaete chrysosporium*.

Vzorek	Kořeny (kg)		Nadzemní biomasa (kg)	
	čerstvé	vysušené	čerstvé	vysušené
A1	0,178	0,048	0,641	0,262
A2	0,317	0,073	0,923	0,279
A3	0,285	0,083	0,961	0,290
A4	0,262	0,077	0,825	0,272
B1	0,146	0,044	0,601	0,206
B2	0,205	0,054	0,776	0,229
B3	0,171	0,054	0,855	0,262
B4	0,138	0,042	0,701	0,202
C1	0,211	0,065	0,896	0,259
C2	0,211	0,055	0,937	0,274
C3	0,308	0,068	0,898	0,261
C4	0,345	0,080	0,893	0,255

Porovnání celkového obsahu PAU zjištěného v biomase s hmotností biomasy kořenů a nadzemních částí zvlášť jsou vypsány v tabulce č. 4.

Tabulka č. 4 Celkový obsah PAU v kukuřici v porovnání s hmotností biomasy.

Porovnání obsahu PAU s hmotností biomasy		
Typ substrátu	Celkem PAU (µg/g)	Hmotnost biomasy po vysušení (g)
	Kořeny	Kořeny
A - půda + kal	0,0687	281,3
B - půda + kal + <i>Pleurotus</i>	0,0564	193,6
C - půda + kal + <i>Phanerochaete</i>	0,0509	267,4
	Nadzemní biomasa	Nadzemní biomasa
A - půda + kal	0,0108	1102,9
B - půda + kal + <i>Pleurotus</i>	0,0091	898,7
C - půda + kal + <i>Phanerochaete</i>	0,0068	1049,0



Obrázek č.3 Graf hmotností suché biomasy z konce experimentu pro vzorky každého substrátu celkem.

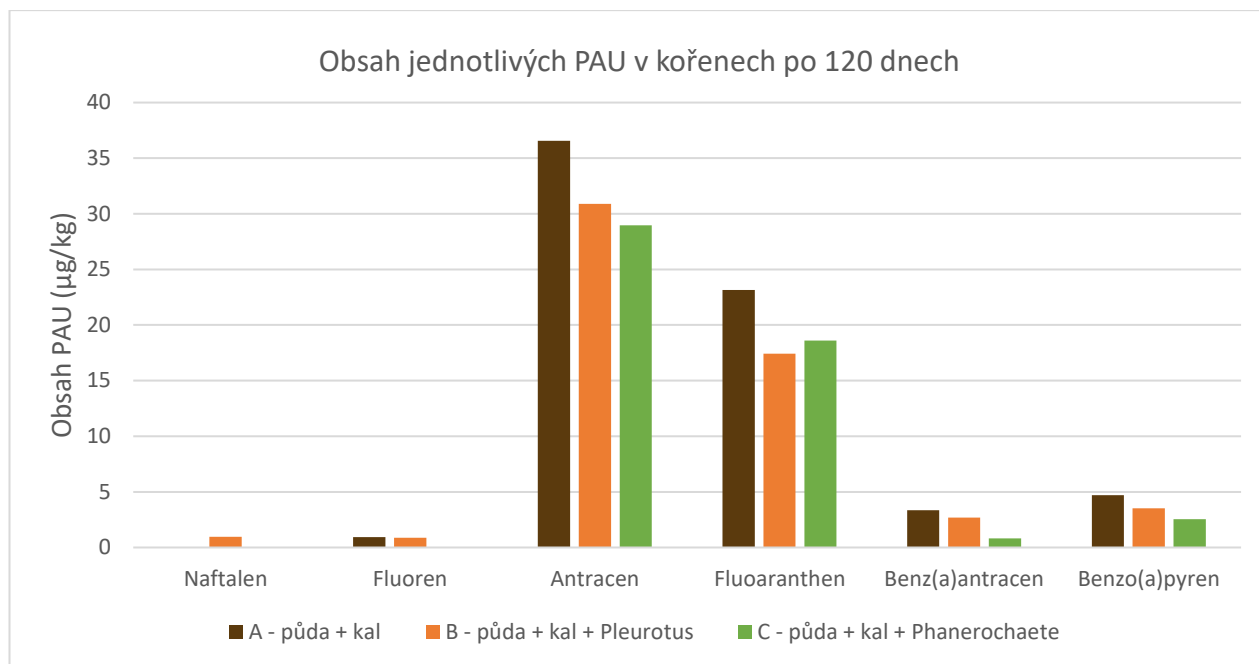
5.2 Akumulace PAU

Vyšší tendenci k akumulaci PAU byly měřeny v rostlinách pěstovaných v substrátu A obsahujícím pouze půdu s kalem, bez přidané houbové kultury. Naopak nejnižší obsah PAU byl měřen v substrátu C s houbovou kulturou *Phanerochaete chrysosporium*, a to u všech sledovaných PAU jak v kořenech, tak v nadzemních částech biomasy.

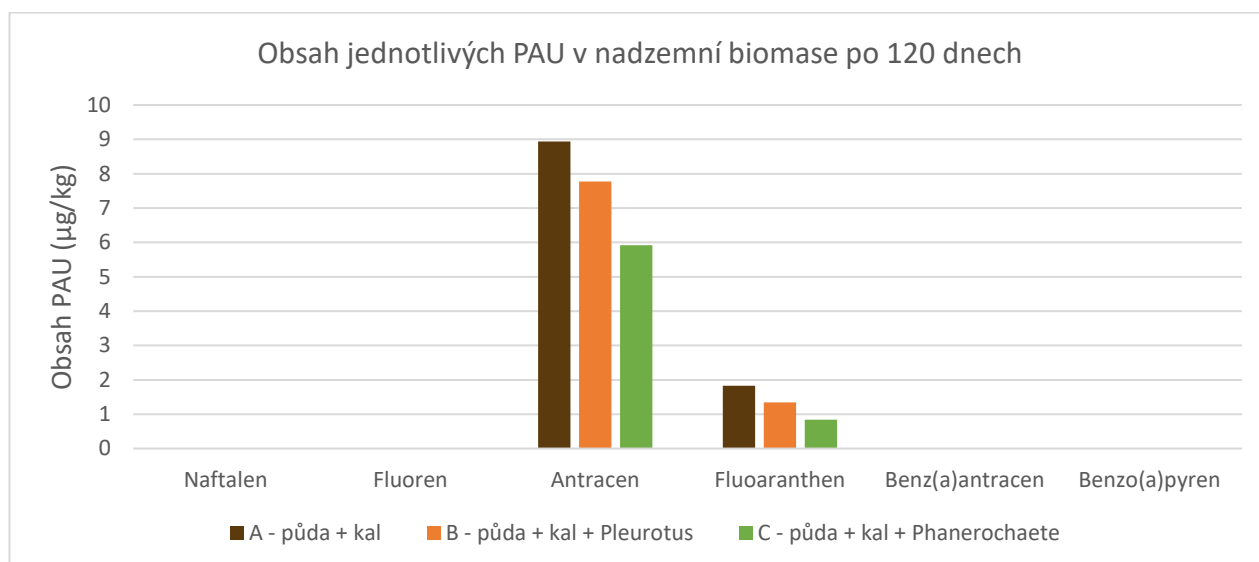
Po 120denním testu byly v kořenech substrátu A měřeny všechny PAU vyjma naftalenu, který nebyl naměřen ani v substrátu C. Fluoren nebyl naměřen v substrátu C a v B a A pouze v nízkých koncentracích. Nejvyšších hodnot obsahu PAU v kořenech ve všech případech dosahoval antracen a fluoranthen. Na grafu (obrázek č.4) jsou znázorněny koncentrace jednotlivých PAU v kořenech. Celkově nejvyšší hodnoty byly měřené v substrátu A u antracenu (36,55 µg/kg).

Obsah PAU v nadzemních částech biomasy na konci experimentu je znázorněn na obrázku č. 5. Naftalen, fluoren, benzo(a)antracen a benzo(a)pyren nebyly naměřeny v žádné nadzemní části kukuřice. Nejvyšších hodnot dosahoval u kukuřice rostlé v substrátu A (půda a kal) antracen (8,93 µg/kg).

Podle koncentrace polycyklických aromatických uhlovodíků v kořenech a nadzemní biomase se PAU hromadí ve větších koncentracích v kořenech, než aby se přenášely do nadzemní biomasy.



Obrázek č. 4 Graf obsahu jednotlivých PAU v kořenech kukuřice po 120 dnech v µg/kg.



Obrázek č. 5 Graf obsahu jednotlivých PAU v nadzemní biomase kukuřice po 120 dnech v µg/kg.

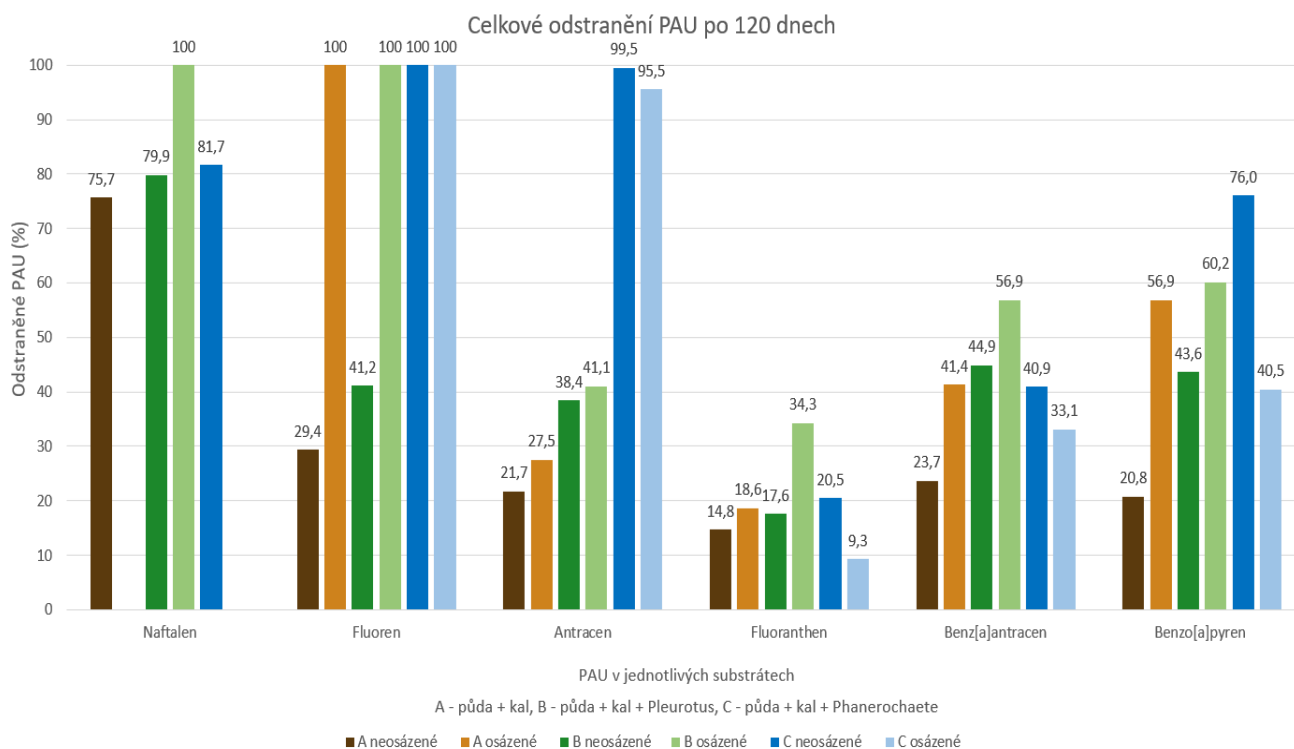
5.3 Odstranění PAU

Dále byla v experimentu sledována degradace PAU. V tabulce č. 5 jsou uvedené průměrné hodnoty měřených PAU v 0. a 120. dni pokusu. Průměrné hodnoty byly vytvořeny z hodnot naměřených ve 4 nádobách se stejným substrátem. V tabulce jsou zohledněny směrodatné odchylky odhadnuté ze čtyř opakování, za nimiž následují malá písmena označující rozdíly ($p < 0,05$) mezi jednotlivými ošetřeními stanovené Tukeyho testem. Průměry měřených PAU \pm směrodatné odchylky. Procentuální odstranění jednotlivých PAU ve všech typech půdy jsou uvedeny na grafu přiloženém níže (obrázek č. 6). K nejvyššímu odstranění v procentech došlo u fluorenu, kde se ve čtyřech případech v průběhu testu odstranil na 100 %.

Naopak nejméně degradovaný byl ve všech případech fluoranthen. Podrobnější odstraňování PAU podle substrátu znázorňují obrázky č. 7, 8 a 9.

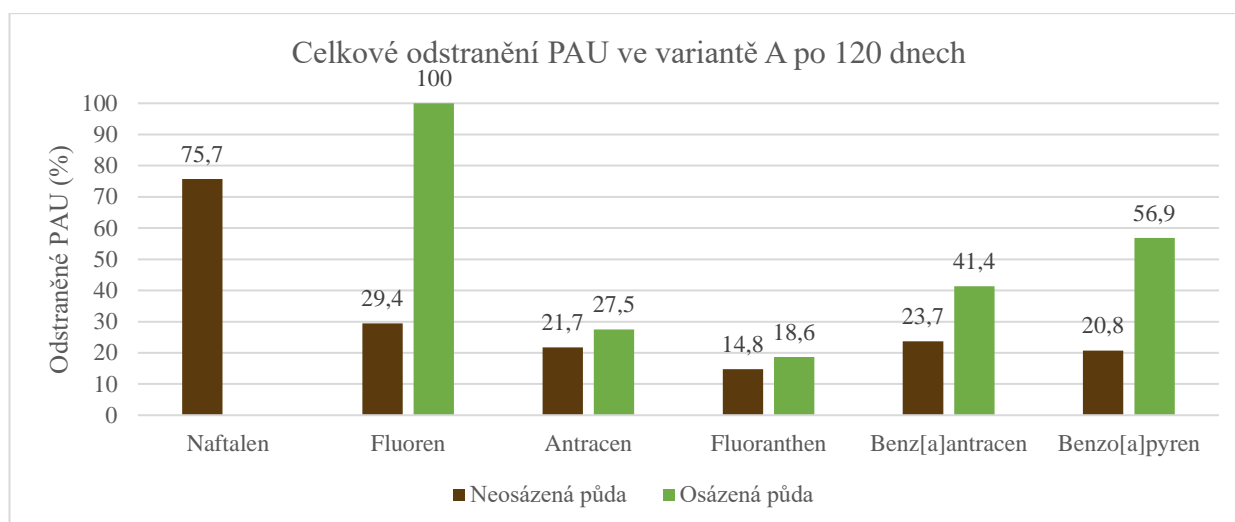
Tabulka č. 5 Hodnoty měřených PAU v kontaminované půdě v 0. a 120. dni pokusu (průměrné hodnoty ± směrodatné odchylky; n = 4).

Hodnoty měřených PAU v kontaminované půdě v 0. a 120. dni pokusu							
Typ ošetření	Dny	Fluoren	Naftalen	Antracen	Fluoranthen	Benz[a]anthracen	Benzo[a]pyren
Kal	0	3.6±7.9a	9.9±0.8ab	58.8±17.3a	150.1±16.8a	179.2±231.6a	58.6±7.0a
	120	2.4± 5.2b	2.6±0.4a	45.3±16.1a	125.8±14.4ab	138.7±185.0a	46.0±4.0a
Pleurotus	0	3.5±5.9a	18.3±0.6ab	70.9±6.4a	145.0±19.8a	61.1±6.8a	56.1±8.4a
	120	2.0±5.2c	2.6±0.2a	43.3±3.7a	117.1±20.6a	33.3±7.8a	31.0±5.7a
Phanerochaete	0	3.7±7.8a	8.4±0.8c	82.2±12.5a	239.9±77.2a	98.3±30.3a	154.7±138.7a
	120	0±5.2a	2.6±0a	0,4±0,8b	182.2±26.6bc	58.4±29.7a	34.8±34.3a
Kal + kukuřice	0	1.3±0a	0±1.8a	75.2±13.1a	156.8±35.9a	66.5±12.5a	64.7±18.9a
	120	0±0a	0±0a	53,5±18,2a	125.7±15.9ab	37.9±2.9a	26.3±2.6a
Pleurotus + kukuřice	0	2.5±5.0a	2.5±3.8a	102.5±38.0a	386.1±327.4a	143.2±110.0a	106.3±66.7a
	120	0±0a	0±0a	58.1±11.4a	162.0±45.9abc	44.7±14.8a	33.2±12.6a
Phanerochaete + kukuřice	0	1.8±0a	0±3.5a	94.5±23.1a	231.8±24.8a	67.6±7.2a	52.2±2.2a
	120	0±0a	0±0a	4,3±2,6b	210.9±33.8c	46.2±16.2a	31.1±4.2a



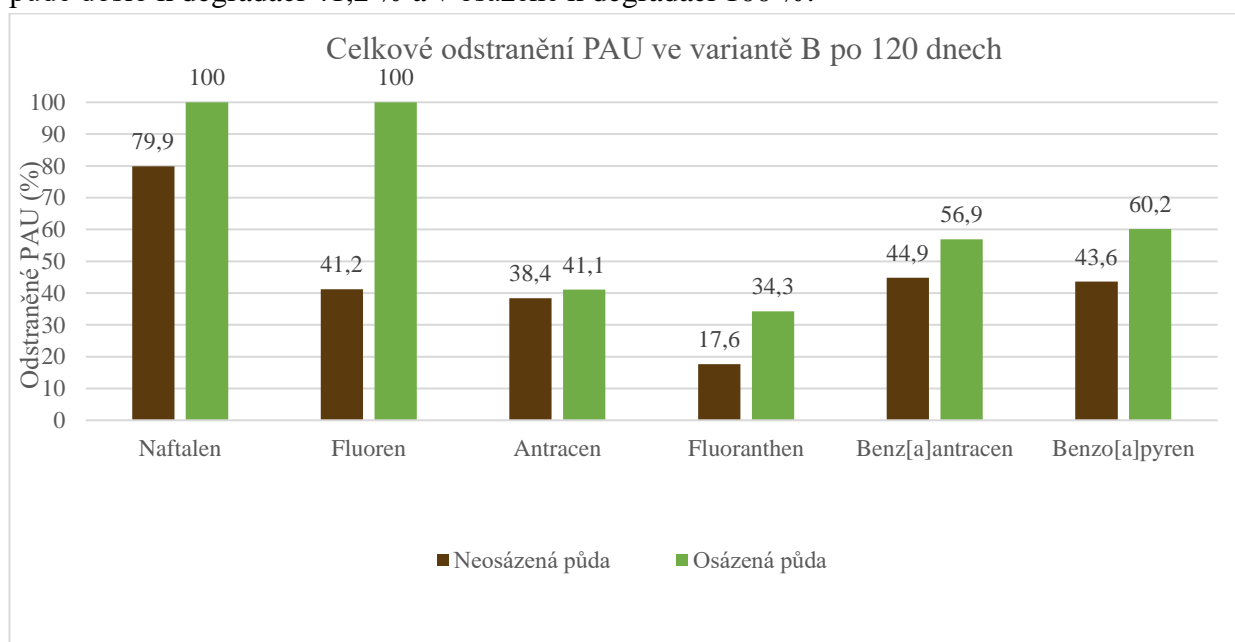
Obrázek č. 6 Graf znázorňující celkové odstranění PAU po 120 dnech experimentu.

Ve variantě A (obrázek č. 7) tedy v tom, kde byla smíchána pouze půda s kalem, došlo k nejvyššímu odstranění fluorenu (100 %) v osázené půdě. V případě měření naftalenu v osázené půdě nebyl měřitelný jeho obsah ani na začátku experimentu. K vyšším hodnotám degradace PAU došlo ve všech případech v půdě osázené kukuřicí. Největší rozdíl odstranění v osázené a neosázené půdě byl měřen u fluorenu, kde v neosázené půdě došlo k degradaci 29,4 % a v osázené k degradaci 100 %.



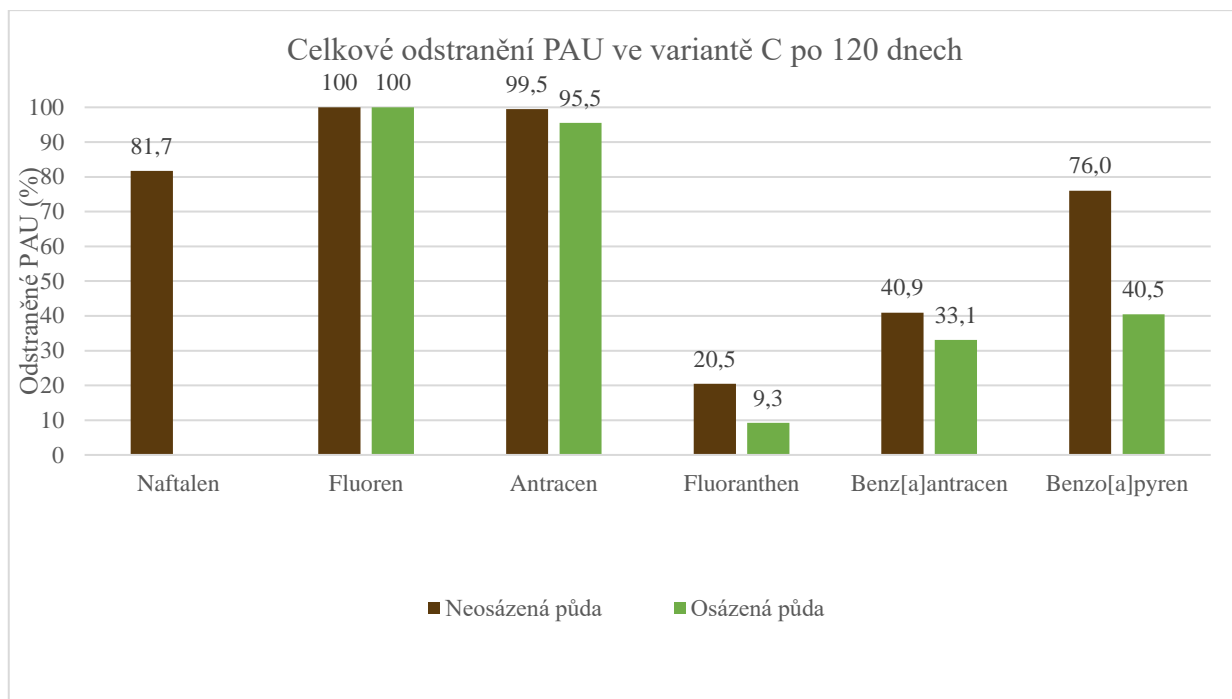
Obrázek č. 7 Celkové odstranění PAU ve variantě A po 120 dnech.

Ve variantě B (obrázek č. 8) s půdou, kalem a houbovou kulturou *Pleurotus ostreatus*, došlo v nejvyšší míře k odstranění naftalenu a fluorenu (100 %) v osázené půdě. K procentuálně vyšším degradacím u všech PAU došlo vždy v půdě osázené. Největší rozdíl degradace mezi měřeními v osázené a neosázené půdě byl měřen u fluorenu, kde v neosázené půdě došlo k degradaci 41,2 % a v osázené k degradaci 100 %.



Obrázek č. 8 Celkové odstranění PAU ve variantě B po 120 dnech.

Ve variantě C (obrázek č. 9) s půdou, kalem a houbovou kulturou *Phanerochaete chrysosporium*, došlo v porovnání s ostatními substráty v nejvyšší míře k odstranění všech sledovaných PAU v neosázené půdě. Fluoren byl na 100 % odstraněn jak v osázené půdě, tak v neosázené. Antracen, který byl ze substrátu A i B odstraněn v rozmezí 21,7 – 41,1 % byl zde odstraněn podstatně více, a to konkrétně v neosázené půdě o 99,5 % a v osázené o 95,5 %. Největší rozdíl mezi degradací v osázené a neosázené půdě byl zjištěn u benzo(a)pyrenu, kde v osázené půdě došlo k degradaci 40,5 % a v neosázené k degradaci 76,0 %.



Obrázek č. 9 Celkové odstranění PAU ve variantě C po 120 dnech.

6 Diskuze

Jedním z cílů experimentu bylo zjistit, jak a jestli vůbec polycyklické aromatické uhlovodíky přítomné v kalech z čistíren odpadních vod ovlivňují růst rostlin. Dále bylo zkoumáno, do jaké míry jsou PAU akumulovány v biomase a zda to bylo ovlivněno použitými houbovými kulturami. Poslední část experimentu byla zaměřena na degradaci PAU s využitím kombinací fytoremediace a mykoremediace. V experimentu byly využity tři typy substrátu. První substrát (A) obsahoval půdu s kalem, druhý substrát (B) půdu s kalem a houbovým substrátem *Pleurotus ostreatus*, třetí (C) obsahoval půdu, kal a houbový substrát *Phanerochaete chrysosporium*. Celkem byl pokus proveden na 24 vzorcích, ze kterých 12 bylo osázeno kukuřicí a 12 neosázeno.

Výsledky experimentu ukazují, že výnosy suché biomasy ve vzorcích A a C nebyly významně odlišné (1,32 a 1,38 kg). Z toho lze usoudit, že nedocházelo ke konkurenci růstu mezi houbovou kulturou *Phanerochaete chrysosporium* a kukuřicí. Větší rozdíly v hmotnosti vytvořené biomasy, i když ne významné, byly sledované u vzorků B s houbovou kulturou *Pleurotus ostreatus*, z čeho vyplývá, že zde k slabé konkurenci došlo. Hmotnost vysušené biomasy celkem byla cca o 0,2 kg nižší (1,09 kg). Rozdíly hmotností byly zjištěny jak v kořenech (o 0,09 kg od vzorků A a 0,08 kg od vzorků C) tak v nadzemní biomase (o 0,2 kg od vzorků A a 0,15 kg od vzorků C). Celková hmotnost biomasy kukuřice podle výsledků není přímo závislá na celkovém množství PAU.

Nejvyšší tendenci k akumulaci PAU v biomase měly podle výsledků rostliny pěstované v substrátu A (obrázky č. 4 a 5), který obsahoval pouze půdu s kalem bez přidané houbové kultury. Naopak nejméně se PAU akumulovaly v substrátu C s houbovou kulturou *Phanerochaete chrysosporium*, a to u všech sledovaných PAU jak v kořenech, tak v nadzemních částech biomasy, s výjimkou fluoranthenu v kořenech. Ve větších koncentracích se PAU hromadily v kořenech, než aby se přenášely do nadzemní části kukuřice. Transport PAU přes kořeny postupně do dalších částí rostlin popisuje i Abdel-Shafy & Mansour (2016) a v našem experimentu je potvrzen. V nadzemních částech kukuřice byly ze studovaných PAU měřeny koncentrace pouze antracenu a fluoranthenu. Bylo tomu tak i při využití obou druhů houbových kultur. Celkově nejvyšší hodnoty ze všech PAU byly naměřeny v kořenech u antracenu (36,55 µg/kg) ve vzorcích A, což znovu poukazuje na pozitivní vliv houbových kultur.

Tento experiment porovnával různé přístupy k bioremediaci půdy kontaminované PAU. Celkové odstranění PAU po 120 dnech (obrázek č. 6) ve všech typech substrátu v osázených variantách bylo 57 %. V případě neosázených nádob došlo k degradaci pouze 48,3 % veškerých PAU. Feng et al. (2019) uvádí, že odstranění PAU lze zefektivnit výsadbou vegetace, díky tomu, že absorpce rostlin a rhizosférická mikrobiální degradace podporují odstraňování PAU z půdy. Tento závěr se potvrdil i v našem experimentu a výsledky ukazují, že pěstování kukuřice lze využít jako účinnou fytoremediaci PAU in situ. Feng et al. (2019) popisuje, že vlastnosti PAU mají za následek, že pro dosažení odstranění stejného poměru vysokomolekulárních sloučenin PAU jako u nízkomolekulárních, za stejných podmínek vyžaduje více času. Tyto poznatky jsou potvrzeny i v našem výzkumu, kdy nízkomolekulární PAU (naftalen, fluoren a antracen) byly na konci experimentu odstraněny ve větší míře než vysokomolekulární (fluoranthen, benzo(a)antracen a benzo(a)pyren).

Ve variantě A došlo k vyšším úbytkům PAU v osázených nádobách kukuřicí než v nádobách neosázených. Kukuřice představují nízkonákladovou a k životnímu prostředí šetrnou strategii degradace PAU.

Naftalen byl ve všech typech substrátů odstraněn ve vysokých procentech. Ve variantě A o 75,7 % v neosázené půdě a v osázené nebyl na začátku měřený. Ve variantě B byl naftalen snížen v neosázené půdě o 79,9 % a v osázené o 100 %, a ve variantě C v neosázené 81,7 % a v osázené nebyl ani na začátku měřitelný. K vysokým procentům odstranění došlo díky jeho krátkému poločasu rozpadu. Je tedy možné, že na degradaci naftalenu má větší vliv čas než typ substrátu. Výsledky ukázaly, že pro odstranění fluoranthenu houbovou kulturou *Pleurotus ostreatus*, je nejúčinnější souběžné působení fyto-remediace a myko-remediace, která dokázala fluoranthenu snížit o 34,3 %. Využití houbové kultury *Phanerochaete chrysosporium* je účinnější při využití myko-remediace v neosázené půdě. Tato metoda vedla k odstranění fluoranthenu o 20,5 %.

Použití houbových substrátů při myko-remediaci ve vzorcích B (obrázek č. 8) byly významně odstraněny benzo(a)antracen v porovnání s dalšími substráty. Kadri et al. (2017) provedli výzkum, kde houba bílé hniloby *Pleurotus ostreatus*, využitá i v našem experimentu, štěpí širokou škálu PAU, včetně fluorenu a antracenu. To bylo potvrzeno i ve výsledcích našeho výzkumu.

V osázené půdě došlo k celkové degradaci 56,9 % PAU a v neosázené k 44,9 %. Při použití substrátu C (obrázek č. 9) se také významně snížil obsah zejména benzo(a)pyrenu (76,0 %), fluorenu (100 %) a antracenu (99,5 %) v neosázených nádobách. Tyto výsledky značí o schopnostech hub rozkládat PAU. Závěry tohoto experimentu potvrzují výsledky výzkumu popisovaného Kadri et al. (2017) podrobněji popisovaného v literární rešerši. Na základě těchto výsledků lze říci, že současné působení fyto-remediace a myko-remediace při celkové degradaci PAU dosahují výsledků podle typu využitých houbových kultur.

7 Závěr

Hodnocení expozice polycyklickým aromatickým uhlovodíkům je zásadní vzhledem k jejich rozsáhlé přítomnosti v životním prostředí a toxickým vlastnostem. Zejména je důležité věnovat pozornost expozici PAU na pracovištích, a ještě více na pracovištích se zvýšeným rizikem výskytu PAU. Vzhledem k imunotoxickým a karcinogenním účinkům PAU by expozice měla být co nejvíce minimalizována. Pokud není možné snižovat emise, je nutné zajistit kvalitní a účinné osobní ochranné pracovní prostředky. Nezanedbatelný význam má informovanost a vzdělávání veřejnosti o zdrojích a negativních zdravotních účincích PAU. Zároveň by se měla zlepšit ochrana nekuřáků a zvýšit informovanost o negativních vlivech pasivního kouření.

Biologický dopad z hlediska celkového příjmu PAU by měl být přesně monitorován. Vstupy PAU do těla člověka jsou pokožkou, respirační a gastrointestinální cestou. Často využívané uhelné dehtové šampony k terapii proti lupům by měly být, vzhledem k prokázaným imunotoxickým účinkům, používány pouze v případě, že žádné jiná léčebná metoda není k dispozici, nebo není účinná. Expozici PAU potravou lze snížit omezením příjmu uzených a spálených potravin, potravin opékaných nad otevřeným ohněm za nedokonalého spalování, a důkladným omytím konzumované zeleniny a ovoce. Nekouřit, nezdržovat se v zakouřených prostorách a také si vybírat místo oddechu a sportování co nejdál od frekventovaných cest, spaloven a skládek odpadů je důležitým bodem v ochraně lidského zdraví (MŽP 2001).

Vzhledem k faktu, že PAU jsou obsaženy v rostlinách, vstupují do potravinového řetězce a tím i do lidského organismu. To byl jeden z důvodů ke vzniku experimentální části této práce. V experimentu byla zkoumána účinnost fytoremediace kukuřicí a mykoremediace houbovými kulturami *Pleurotus ostreatus* a *Phanerochaete chrysosporium*, které by do budoucna mohly představovat cestu k ekologickému řešení degradace PAU. Výsledky provedeného experimentu potvrdily, že kukuřice je vhodnou rostlinou pro ekologicky šetrnou fytoremediaci PAU a prospívá v půdě těmito látkami kontaminované. Polycyklické aromatické uhlovodíky neovlivnily produkci biomasy kukuřice. Houbové kultury mohou být využívány jako dobrý způsob odstraňování látek ze znečištěných půd. Při aplikaci houbových kultur do půdy se ukázalo, že je méně PAU transformováno z kořenů do nadzemní biomasy.

Ze zkoumaných PAU v provedeném experimentu jsou nejproblematictější fluoranthen, benzo(a)antracen a benzo(a)pyren. Práce se zabývala možnostmi remediace PAU. K odstranění fluoranthenu byl nejúčinnější způsob fytoremediace kukuřicí a mykoremediace houbovou kulturou *Pleurotus ostreatus*. Tato metoda odstranila fluoranthen ze 34,3 %. Stejná kombinace byla shledána nejúčinnější také pro odstranění benzo(a)antracenu, a to o 56,9 %. Pro benzo(a)pyren byla nejúčinnější metoda samostatné mykoremediace houbovou kulturou *Phanerochaete chrysosporium*, která ho dokázala v průběhu testu degradovat ze 76,0 %.

Provedený experiment potvrdil pozitivní přínos remediace kukuřicí a houbovými kulturami. Poukázal na to, že na různé polycyklické aromatické uhlovodíky je třeba využít různé postupy remediace pro dosažení jejich odstranění. Podle mého názoru je potřeba se remediací PAU více věnovat v dalších výzkumech, protože představují významná rizika pro životní prostředí, zdraví člověka a jsou všudypřítomné. Využití houbových kultur by mohlo být vhodnou cestou, jak toho dosáhnout.

8 Literatura

- Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* **25(1)**: 107-123. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.03.011.
- Barek J., Bencko V., Cvačka J., Šuta M. 1998. Znečištění životního prostředí automobilovými emisemi. *Chemické listy, Praha* **92**: 794–798.
- Brinkmann T., Santonja G. G., Yükseler H., Roudier S., Sancho L.D. 2016. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector. EUR 28112 EN. DOI:10.2791/37535.
- Cabeza Y., Candela L., Ronenb D., Teijona G. 2012. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). *Journal of Hazardous Materials*, **239**: 32-39. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.07.032.
- Černík B., Tichá M., Procházka O. 2004. *Odpadové fórum* **5/2004**: 8-29.
- Červinka O., Dědek V., Ferles M. 1970. *Organická chemie*. SNTL, Praha. 1072 s.
- Česká národní rada. 1992. Zákon č. 334 ze dne 12. května 1992 o ochraně zemědělského půdního fondu. Částka 68/1992. Česká republika. Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/1992-334> (accessed 03/2023).
- Česká společnost chemická et al. 2010. České chemické názvosloví. Available from https://czwiki.cz/Lexikon/%C4%8Cesk%C3%A9_chemick%C3%A9_n%C3%A1zvoslov%C3%AD (accessed 10/2022).
- Český hydrometeorologický ústav. 2020. Znečištění ovzduší benzo[a]pyrenem v roce 2020. Kvalita ovzduší v České republice. Available from <https://info.chmi.cz/rocnka/ko2020/4-2.php> (accessed 10/2022).
- Feng L.J., Zhang L.Q., Feng L., Li J.L. 2019. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil amended with sewage sludge and sludge compost. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**: 34127-34136. DOI: 10.1007/s11356-018-3383-2.
- Harrison R.M. 2001. *Pollution: Causes, Effects and Control*. The Royal Society of Chemistry, The University of Birmingham, UK. 579 s.
- Havel M., Válek P. 2022. *Polycyklické aromatické uhlovodíky*. Arnika, Praha. Available from <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/polycyklicke-aromaticke-uhlovodiky-pahs> (accessed 09/2022).
- Hlavínek P. et al. 2022. Závěrečná zpráva č. HS122060025 Za zdravější a lepší vodu v Brně. VUT, Fakulta stavební, Centrum AdMaS, Brno. Available from <https://paro.damenavas.cz/wp-content/uploads/2022/05/Z%C3%A1v%C4%9Bre%C4%8Dn%C3%A1-zpr%C3%A1va->

[projektu-Za-zdrav%C4%9Bj%C5%A1%C3%AD-a-lep%C5%A1%C3%AD-vodu-v-Brn%C4%9B.pdf](#) (accessed 11/2022).

Holoubek I. 1996. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí. Ministerstvo životního prostředí ČR, odbor ekologických rizik a monitoringu, Praha. 136 s.

Holoubek I. et al. 2003. Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice. Projekt GF/CEH/01/003: Enabling activities to facilitate early action on the implementation of the Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs) in the Czech republic. TOCOEN, Brno. No. **249**.

Horák J. & Machálek P. 2008. Emise POP a těžkých kovů z malých zdrojů a jejich emisní faktory. Repronis, Ostrava. Díl **1**.

IARC (International Agency for Research on Cancer). 2010. Some nonheterocyclic PAHs and some related exposures. Monogr Eval Carcinog Risks Hum 92.

Jevilevič A.Z. 1984. Využití kalů z odpadních vod. SNTL, Praha. 94 s.

Kadri T., Rouissi T., Brar S.K., Cledon M., Sarma S., Verma M. 2017. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by fungal enzymes: A review. Journal of Environmental Sciences, **51**: 52-74. DOI: 10.1016/j.jes.2016.08.023.

Ke C. L., Gu Y. G., Liu Q., Li L. D., Huang H. H., Cai N., Sun Z. W. 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wild marine organisms from South China Sea: Occurrence, sources, and human health implications. Marine Pollution Bulletin, **117(1-2)**: **507-511**. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.02.018.

Kos M., Zwettler O. 2019. Moderní technologie zpracování kalů s využitím tepla. Vodovody-kanalizace, Praha.

Košnář Z., Částková T., Wiesnerová L., Praus L., Jablonský I., Koudela M., Tlustoš P. 2019. Comparing the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil after different bioremediation approaches in relation to the extracellular enzyme activities. Journal of Environmental Sciences, **76**: **249-258**. DOI: 10.1016/j.jes.2018.05.007.

Košnář Z., Mercl F., Tlustoš P. 2018. Ability of natural attenuation and phytoremediation using maize (*Zea mays* L.) to decrease soil contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) derived from biomass fly ash in comparison with PAHs-spiked soil. Ecotoxicology and environmental safety, **153**: **16-22**. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.01.049.

Košnář Z., Mercl F., Tlustoš P. 2020. Long-term willows phytoremediation treatment of soil contaminated by fly ash polycyclic aromatic hydrocarbons from straw combustion. Environmental Pollution, **264**: **114787**. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114787.

Křížová B. 2010. Příjem a transport polycyklických aromatických uhlovodíků vegetací [Bakalářská práce]. Masarykova univerzita, Brno.

Kubík L. 2010. Monitoring kalů a jejich použití v zemědělství. Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Brno.

- Kumar B., Verma V.K., Sharma C.S., Akolkar A.B. 2016. Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Distribution, Possible Sources and Toxicity Equivalency in Urban Drains. *Polycyclic Aromatic Compounds* **36(4)**: 342-363. DOI: 10.1080/10406638.2014.984857.
- Ličbinský R., Jandová V., Zedková I. 2012. Doprava, zdraví a životní prostředí. V. česko-slovenská konference, Blansko.
- Malý J., Hlavínek P. 1996. Čistění průmyslových odpadních vod. NOEL 2000, Brno. 255 s.
- Manciulea I., Dumitrescu L. 2018. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) [Erasmus +]. Transylvánská Univerzita v Brašově. Available from http://moodle.toxoer.com/pluginfile.php/5028/mod_page/content/1/U5_Polycyklick%C3%A9%20aromatické%C3%A9%20uhlovod%C3%ADky.pdf (accessed 10/2022).
- Ministerstvo zdravotnictví. 2004. Vyhláška MZ č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Pages 5402-5422 in *Sbírka předpisů České republiky, 2004, částka 82/2004*. Česká republika.
- Ministerstvo zemědělství et al. 2022. Monitoring kvality kalů z ČOV a půd a rostlin po aplikaci kalů. ÚKZÚZ, Brno. Available from <https://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/100053275.html> (accessed 10/2022).
- Ministerstvo životního prostředí et al. 2001. Persistentní organické polutanty. *Odborný časopis pro životní prostředí edice Planeta* **2/2001**.
- Ministerstvo životního prostředí. 2021. Látky v Integrovaném registru znečišťování – Naftalen. Available from https://www.irz.cz/latky-v-irz/naftalen#field_content_h_a_p_vety (accessed 02/2023).
- Ministerstvo životního prostředí. 2021. Vyhláška č. 273/2021 Sb. ze dne 12. července 2021 o podrobnostech nakládání s odpady. Částka 119/2021. Česká republika. Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2021-273?text=upraven%C3%A9+kaly> (accessed 03/2023).
- Ministersvo zemědělství et al. 2001. Vyhláška 428/2001 Sb. ze dne 16. listopadu 2001, kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích). Částka 161/2001. Česká republika. Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-428> (accessed 03/2023).
- Ministersvo zemědělství. 2021. Zpráva o stavu vodního hospodářství české republiky v roce 2020. Available from https://eagri.cz/public/web/file/691951/Modra_zprava_2020_web.pdf (accessed 11/2022). ISBN 978-80-7434-626-2.
- Mirza R., Mohammadi M., Sohrab D. A., Safahieh A., Savari A., Hajeb P. 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater, sediment, and rock oyster *Saccostrea cucullata* from the northern part of the Persian Gulf (Bushehr Province). *Water, Air, & Soil Pollution*, **223**: 189-198. DOI 10.1007/s11270-011-0850-5.
- Mustafa Y.A., Mohammed S.J., Ridha M.J.M. 2022. Polyaromatic hydrocarbons biodegradation using mix culture of microorganisms from sewage waste sludge: application

of artificial neural network modelling. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* **20**: 405-418. DOI: 10.1007/s40201-022-00787-1.

Nářízení vlády. 2015. Nářízení vlády č. 401/2015 Sb. ze dne 14. prosince 2015 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. Částka 166/2015. Česká republika. Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401> (accessed 03/2023).

Odbor průmyslové ekologie. 2022. Omezení PAU v pryžových granulích. Available from <https://www.mpo.cz/cz/prumysl/chemicke-latky-a-smesi/reach-povinnosti-a-informace/omezeni-pau-v-pryzovych-granulich--269166/> (accessed 11/2022).

Parlament České republiky. 2012. Zákon č. 201/2012 Sb. ze dne 2. května 2012 o ochraně ovzduší. Částka 69/2012. Česká republika. Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-201?text=imisn%C3%AD+limity> (accessed 03/2023).

Parlament České republiky. 2020. Zákon č. 541/2020 Sb. ze dne 1. prosince 2020 o odpadech. Částka 222/2020. Česká republika. Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-541> (accessed 03/2023).

Qiao M., Qi W., Liu H., Qu J. 2022. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface water environment: Occurrence, ecotoxicity, and sources. *Environment International* **163**: 107-232. DOI: 10.1016/j.envint.2022.107232.

Roldán-Wong N. T., Kidd K. A., Ceballos-Vázquez B. P., Rivera-Camacho A. R., Arellano-Martínez M. 2020. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mussels (*Modiolus capax*) from sites with increasing anthropogenic impact in La Paz Bay, Gulf of California. *Regional Studies in Marine Science*, **33**: 100948. DOI: 10.1016/j.rsma.2019.100948.

Scientific Committee on Food. 2002. Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food. European commission, health and consumer protection directorate-general, SCF/CS/CNTM/PAH/29 Final.

Slovák L., Kummerová M., Holoubek I. 1993. Osud PAHs a jejich halogenderivátů v prostředí a jejich vliv na vegetaci. Tocoen report, Brno, Masarykova univerzita no. **96**.

Stratil P., Kubáň V. 2005. Exogenní karcinogeny v potravinách a karcinogeny vznikající při jejich technologickém zpracování. *Chemické listy*, **99**: 3-12.

Svoboda J. 2017. Možnosti využití kalů v zemědělství – podmínky pro aplikaci kalů na zemědělské půdě. Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Odbor kontroly zemědělských vstupů, Hroznová 2, 656 06 Brno.

Traynham J.G. 1986. A short guide to nomenclature of radicals, radical ions, iron-oxygen complexes and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Advances in Free Radical Biology & Medicine*, **2**: 191-209.

Wang J., Zhang H., Bao H., Li J., Li J., Xing W., Hong H., Wu F. 2020. Dynamic distribution and accumulation of PAHs in winter wheat during whole plant growth: Field investigation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **202**: 110886. DOI 10.1016/j.ecoenv.2020.110886.

Wei X., Ding Ch., Chen Ch., Zhu L., Zhang G., Sun Y. 2021. Environment impact and probabilistic health risks of PAHs in dusts surrounding an iron and steel enterprise. *Scientific Reports*, **11**: 1-11. DOI: 10.1038/s41598-021-85053-4.

World health organization, et al. 2003. Health risks of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution. WHO Regional Office for Europe.

Yang Z. et al. 2022. Does healthy lifestyle attenuate the detrimental effects of urinary polycyclic aromatic hydrocarbons on phenotypic aging? An analysis from NHANES 2001–2010. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **237**: 113542. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2022.113542.

Yu Y., Quan X., Wang H., Zhang B., Hou Y., Su C. 2023. Assessing the health risk of hyperuricemia in participants with persistent organic pollutants exposure-a systematic review and meta-analysis. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **251**: 114525. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2023.114525.

Zhang Y., Tao S. 2009. Global atmospheric emission inventory of PAHs for 2004. *Atmospheric Environment*.

9 Seznam použitých zkratek a symbolů

- AOX – adsorbovatelné, organicky vázané halogeny
BaP – benzo(a)pyren
ČOV – čistírna odpadních vod
HMW PAU – vysokomolekulární PAU
IARC – International Agency for Research on Cancer neboli Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry neboli Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
LMW PAU – nízkomolekulární PAU
MZ – Ministerstvo zdravotnictví
MZe – Ministerstvo zemědělství
MŽP – Ministerstvo životního prostředí
OPAU – oxygenované polycyklické aromatické uhlovodíky
PAH, PAHs – polycyclic aromatic hydrocarbons
PAU – polycyklické aromatické uhlovodíky
PCB – polychlorované bifenyly
PCDD – polychlorované dibenzodioxiny
PCDF – polychlorované dibenzofurany
POPs – persistentní organické polutanty
TOMPs – toxické organické mikropolutanty
ÚKZÚZ – Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský
USEPA – United States Environmental Protection Agency neboli Agentura pro ochranu životního prostředí
WHO – World Health Organization neboli Světová zdravotnické organizace