

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Možnosti degradace polychlorovaných bifenylů
pomocí rostlin**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí práce: Prof. Ing. Pavel Tlustoš, CSc.

Autor práce: Zdeněk Košnář

2010

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma: „Možnosti degradace polychlorovaných bifenylyů pomocí rostlin“ vypracoval samostatně a použil jen pramenů, které cituji a uvádím v příložené bibliografii.

V Praze dne:

Zdeněk Košnář

podpis autora práce:

Poděkování

Touto cestou bych velmi rád poděkoval vedoucímu své bakalářské práce Prof. Ing. Pavlu Tlustošovi, CSc. za odborné vedení a cenné připomínky, Mgr. Regině Kaliszové za odborné a metodické vedení v laboratoři, pomoc při zpracovávání experimentální části a konzultace. V neposlední řadě bych rád poděkoval všem členům katedry za vřelý přístup a své rodině za všestrannou podporu během celého studia.

Autorský referát

Polychlorované bifenyly (PCB) jsou uměle vytvořené chlorované cyklické sloučeniny. Kongenery PCB se liší svými fyzikálně – chemickými vlastnostmi a jsou řazeny do skupiny perzistentních organických látek. PCB jsou z důvodu vysoké perzistence přítomné ve všech složkách životního prostředí, kde se akumulují a mohou se dostávat do potravinového řetězce a ohrožovat tak zdraví všech živých organismů včetně člověka. Cílem literární rešerše bylo zaměřit se na možnosti akumulace a odstranění PCB pomocí rostlin. Mnohé druhy rostlin jsou využívány pro fytoemediace zejména fytoextrakce a fytodegradace, které představují možný způsob dekontaminace a degradace PCB z životního prostředí.

V experimentální části byly založeny vegetační nádobové pokusy s použitím rostlin ředkviček odrůd "Rota" (*Raphanus sativus* L. var. *sativus* "Rota"). Cílem bylo stanovit úroveň koncentrace Deloru 103 a sedmi kongenerů PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) v zeminách před sázením ředkviček, vyhodnocení akumulace a distribuce Deloru a PCB₇ v pokožce, dužnině, listech ředkviček a zjištění úrovně koncentrace Deloru a PCB₇ v zeminách po sklizni včetně zemin, kde ředkvičky nebyly pěstovány. Ředkvičky byly pěstovány s již dříve přidanými PCB v zeminách černozemi a fluvizemi ve venkovních vegetačních halách. Vzorky k analýzám byly připraveny v laboratoři metodou extrakce a vyhodnoceny na plynovém chromatografu s hmotnostní detekcí. Počáteční úroveň koncentrace zemin Deloru 103 se pohybovala v rozmezí 16702,2 - 24708,4 µg/kg a úroveň PCB₇ se pohybovala v rozmezí 2883,7 - 4724,2 µg/kg. Nejvyšší koncentrace PCB byla stanovena v konzumní části epidermální pokožky hypokotylové hlízy až 7941,2 µg/kg Deloru a 1355,1 µg/kg PCB₇, avšak i po odstranění pokožky z povrchu hlízy by dužnina ředkviček nebyla vhodná ke konzumaci, protože se do dužniny distribuovalo až 1489,9 µg/kg Deloru a 200,9 µg/kg PCB₇. V nekonzumní listové části vykazovaly ředkvičky vysoké koncentrace PCB až 4927,8 µg/kg Deloru a 960 µg/kg PCB₇. Úroveň koncentrace v zeminách po sklizni byla stále vysoká a pohybovala se v rozmezí 13755,3 - 16212,6 µg/kg Deloru a 1190,1 - 1260,7 µg/kg PCB₇. Úroveň koncentrace Deloru a PCB₇ v zeminách bez pěstovaných ředkviček byla téměř stejná. Nebyla prokázána vhodnost použití ředkviček během jednoho vegetačního období pro možnou degradaci PCB v půdě. Vliv zeminy na rychlost degradace PCB nebyl prokázán.

Klíčová slova:

polychlorované bifenyly, Delor, fytoemediace, fytoextrakce a fytodegradace

Abstract

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are synthetically created chlorinated cyclic compounds. PCB congeners differ in their physical - chemical properties and are sorted into the group of persistent organic pollutants. PCBs are highly persistent and present in the whole environment where they are able to accumulate and may get into the food chain and threaten the biota, including humans. The aim of a literature review was to focus on the possibility of accumulation and degradation of PCBs with aid of plants. Many species of plants are used in phytoremediation through phytoextraction and phytodegradation, which mean possible ways of decontamination and degradation of PCBs.

The vegetation pot experiments was carried out with radishes var."Rota" (*Raphanus sativus* L. var. *sativus* "Rota") in the experimental part. The aim of this part was to determine the concentration level of Delor 103 and seven PCB congeners (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) in soils before planting of radishes. Then estimate the amount of direct and subsequent accumulation and distribution in the root skin, pulp and plant leaves, including the concentration level in soils without cultivated plants and in soils after the harvest of radishes. The plants were grown on previously spiked soils of Chernozem and Fluvisol in outdoor vegetation halls. Analyses of soil and plant samples for PCBs were performed using the extraction method and sample extracts were evaluated in the laboratory by means of gas chromatography coupled with mass spectrometry detection. The concentration level ranged 16702,2 - 24708,4 $\mu\text{g Delor.kg}^{-1}$ and 2883,7 - 4724,2 $\mu\text{g PCB}_7.\text{kg}^{-1}$ in soils before planting of radishes. The highest values, 7941,2 $\mu\text{g Delor.kg}^{-1}$ and 1355,1 $\mu\text{g PCB}_7.\text{kg}^{-1}$ were found in the edible epidermal skin of the hypocotyle tuber, even after removing the epidermal skin of tuber the radish pulp wouldn't be suitable to be consumed because the pulp would be able to accumulate up to 1489,9 $\mu\text{g Delor.kg}^{-1}$ and 200,9 $\mu\text{g PCB}_7.\text{kg}^{-1}$. The highest concentration values 4927,8 $\mu\text{g Delor.kg}^{-1}$ and 960 $\mu\text{g PCB}_7.\text{kg}^{-1}$ were observed in non-edible leaves of radishes. The concentration level ranged 13755,3 - 16212,6 $\mu\text{g Delor.kg}^{-1}$ and 1190,1 - 1260,7 $\mu\text{g PCB}_7.\text{kg}^{-1}$ in soils after the harvest of radishes. Almost the same concentration level of Delor and PCB_7 was observed in soils without cultivated plants of radishes. It wasn't possible to prove the suitability of radishes for the possibility of PCB degradation in soils during one growing season. The effect of both types soils on degradation rate wasn't observed.

Keywords:

polychlorinated biphenyls, Delor, phytoremediation, phytoextraction and phytodegradation

1.	Úvod.....	7
2.	Cíl práce.....	8
3.	Literární rešerše	9
3.1	Základní charakteristika polychlorovaných bifenyků (PCB)	9
3.1.1	Příprava a výroba	9
3.1.2	Nomenklatura.....	9
3.1.3	Fyzikálně – chemické vlastnosti	11
3.1.4	Výroba a využití.....	12
3.1.5	Vyprodukované množství PCB	13
3.1.6	Toxicita a ovlivnění zdraví člověka.....	13
3.1.7	Zdroje emisí	15
3.2	Globální cyklus a redistribuce PCB.....	15
3.2.1	Redistribuce PCB v komplexu půda - atmosféra.....	17
3.2.2	Redistribuce PCB v komplexu půda – vegetace a atmosféra - vegetace	18
3.3	Možnosti degradace PCB.....	19
3.4	Možnosti degradace PCB pomocí rostlin	20
3.4.1	Fytoremediace.....	20
3.4.2	Principy fyto-remediačních procesů	21
3.4.3	Příjem PCB rostlinou.....	22
3.4.4	Fytovolatilizace.....	23
3.4.5	Fytoextrakce (Fytoakumulace)	24
3.4.6	Fytodegradace (Fytotransformace)	25
3.4.7	Degradace PCB pomocí fyto-remediace <i>in vitro</i>	27
3.4.8	Využití transgenních rostlin při fyto-remediaci k degradaci PCB	28
3.4.9	Degradace PCB pomocí fyto-remediace <i>in vivo</i>	29
3.4.10	Rhizosférní biodegradace (Rhizoremediace).....	30
3.4.11	Faktory ovlivňující účinnost fyto-remediace	30
4.	Experimentální část	33
4.1	Materiál a metody	33
4.2	Výsledky	38
4.3	Diskuse.....	45
5.	Závěr	47
6.	Seznam literatury	48
7.	Samostatné přílohy	52

1. Úvod

Nejzávažnějším a stále aktuálním problémem, který zasahuje do životů nás všech v podobě negativních vlivů na životní prostředí, představuje častá kontaminace ekosystému produkty nebo odpady z chemického, elektrotechnického, strojírenského či energetického průmyslu. Tato skutečnost byla zejména zapříčiněna nezastavitelným rozvojem vědy a techniky vedoucí původně ke zlepšení životní úrovně lidské populace. Produkty vznikající z oborů lidské činnosti s sebou přináší znečištění, mimo jiné, v podobě perzistentních organických polutantů (POP), do kterých řadíme i polychlorované bifenyly (PCB), jejichž nejzávažnější problém představuje schopnost akumulace v organismech, což se může negativně odrazit na lidském zdraví. PCB jsou označovány za polutanty. Polutant může být prvek, přírodní látka nebo syntetická látka, jejíž koncentrace byla lidskou činností nebo přírodním procesem zvýšena tak, že se stala škodlivou. Všechny látky včetně látek organismu vlastních a pro život nezbytných, mohou mít za určitých okolností, obvykle v určité míře koncentrace, nepříznivé účinky. V praktickém životě se za polutanty většinou považují chemické látky poškozující zdraví při přímém styku s organismem a v návaznosti na něj, které se projeví v pozdějších obdobích života nebo u dalších generací.

Důvody, které mě vedly ke zpracování této práce jsou značné. Primárně je to pro mne fascinace neobyčejnou chemickou strukturou. Pomocí dokonalých fyzikálně chemických vlastností PCB našly využití v průmyslu a uplatnění v jednotlivých oborech lidské činnosti. Byly slepě využívány, aniž by se někdo zajímal nebo bylo předmětem výzkumu, jaký může být osud těchto látek v blízké budoucnosti. Mají negativní dopad na všechny složky životního prostředí. Navíc se potvrdilo, že při styku s organismy se chovají jako cizorodé látky (xenobiotika). Fytoremediace zejména fytoakumulace a fytodegradace představují možný způsob dekontaminace a degradace PCB pomocí rostlin z životního prostředí. Vyčištění kontaminovaných oblastí PCB pomocí fytoremediace je velmi důležité z hlediska udržení trvalého rozvoje a zároveň ekonomicky dostupné a šetrné k životnímu prostředí.

2. Cíl práce

Problematika PCB obsažených v životním prostředí je stále aktuální, o to více je třeba se zaměřit na možnosti odstranění těchto látek z životního prostředí. Bakalářská práce obsahuje literární rešerši a experimentální část. Cílem literární rešerše bude uvést vypovídající možnosti odstranění PCB pomocí rostlin z životního prostředí. Možnosti odstranění PCB budou podpořeny širšími souvislostmi popisující jejich fyzikální a chemické vlastnosti, možné zdroje emisí a chování ve všech složkách životního prostředí včetně plynoucího nebezpečí pro lidský organizmus. Odstranění PCB pomocí rostlin je aktuálním předmětem výzkumu mimo jiné z ekonomicky výhodnějších a přírodě bližších opatření než klasické fyzikálně chemické metody.

Cílem experimentální části bude založení vegetačních nádobových pokusů se zeminami s již dříve přidaným Delorem 103 a sedmi vybraných kongenerů PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 (dále jen PCB₇). Dalším cílem v této experimentální části bude sledování úrovně koncentrace samostatného Deloru 103 a PCB₇ v zeminách černozemi a fluvizemi před založením vegetačních nádobových pokusů, vyhodnocení úrovně akumulace a distribuce fytoextrahovaného Deloru 103 a PCB₇ v jednotlivých morfologických částech rostlin ředkviček odrůd "Rota" (*Raphanus sativus* L. var. *sativus* "Rota") a zjištění úrovně koncentrace Deloru 103 a PCB₇ po sklizni rostlin včetně zemin bez pěstovaných rostlin s případným vlivem zemin na rychlost degradace PCB.

3. Literární rešerše

3.1 Základní charakteristika polychlorovaných bifenyľů (PCB)

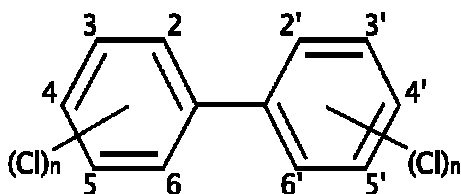
Chemická struktura

Polychlorované bifenyly označované jako PCB jsou chlorované cyklické sloučeniny. Jsou řazeny jako jedny z nejproblematictějších sloučenin do skupiny perzistentních organických látek (POP). PCB jsou tvořeny centrální částí, která je tvořena bifenylovým jádrem. Tato struktura může být substituována 1 až 10 atomy chloru. Sumární vzorec se uvádí jako $C_{12}H_{10-x}Cl_x$, kde $x = 1$ až 10. Relativní molekulová hmotnost se liší v závislosti na počtu substituovaných atomů chloru na bifenylovém skeletu.

Obrázek 1: Chemická struktura PCB, kde n značí počet možných substituentů chloru

(IRZ MŽP [online]. 2008 [cit. 02-05-2010]. Dostupné z

<http://www.irz.cz/latky/polychlorovane_bifen>)



3.1.1 Příprava a výroba

Totevová a kol. (1997) ve své studii dokládají, že průmyslová výroba je založená na přímé katalytické chloraci bifenyľu za přítomnosti solí železa (př. $FeCl_3$) a následnou frakční destilací reakčního produktu, to vše za zvýšené teploty. Tato reakční směs je poté neutralizována a získaný produkt je rafinován. Touto reakcí teoreticky můžeme získat až 209 různorodých sloučenin (tzv. kongenerů) o identickém výše uvedeném sumárním vzorci. Vzniklé jednotlivé sloučeniny můžeme vzájemně od sebe odlišit stupněm chlorace a vzájemnou polohou substituentů. Stupeň chlorace je možno ovlivnit množstvím chloru vstupujícím do reakční směsi. Z 209 teoreticky možných kongenerů vzniká ve větším množství jen 130 a pouhých 50 – 60 tvoří „komerční směsi“.

3.1.2 Nomenklatura

Ballschmitter a Zell (1980) se systematicky zabývali analýzou PCB a přiřadili s oficiálním souhlasem IUPAC (Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii) jednotlivým

kongenerům čísla, která jsou z úsporných důvodů používána místo strukturních názvů v odborných publikacích, katalozích a jiných. Jako příklad je uveden PCB 101. Jedná se o označení pro 2,2',4,5,5'-pentachlorobifenyl.

IUPAC pro snadnější orientaci zavedlo systematické číslování jednotlivých kongenerů od 1 do 209, přičemž prvním kritériem je počet atomů chloru a druhým polohy atomů chloru na bifenylovém jádru (Maervoet et al., 2004).

Tabulka 1: Přehled jednotlivých substituovaných bifenyľů (homologů) a počet jejich kongenerů vzhledem k IUPAC (Ballschmitter and Zell, 1980)

PCB	Počet atomů	Počet kongenerů
Bifenyl	0	1
Monochlorobifenyl	1	3
Dichlorobifenyl	2	12
Trichlorobifenyl	3	24
Tetrachlorobifenyl	4	42
Pentachlorobifenyl	5	46
Hexachlorobifenyl	6	42
Heptachlorobifenyl	7	24
Octachlorobifenyl	8	12
Nonachlorobifenyl	9	3
Decachlorobifenyl	10	1

Tabulka 2: Přehled strukturních názvů sedmi vybraných kongenerů PCB

(EPA [online]. 2008 [cit. 20.3.2010]. Dostupné z

<<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/tsd/pcbs/pubs/congenertable.pdf>>)

Číslo kongeneru	Strukturní název	Počet Cl
28	2,4,4'-trichlorobifenyl	3
52	2,2',5,5'-tetrachlorobifenyl	4
101	2,2',4,5,5'-pentachlorobifenyl	5
118	2,3',4,4',5-pentachlorobifenyl	5
138	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobifenyl	6
153	2,2',4,4',5,5'-hexachlorobifenyl	6
180	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobifenyl	7

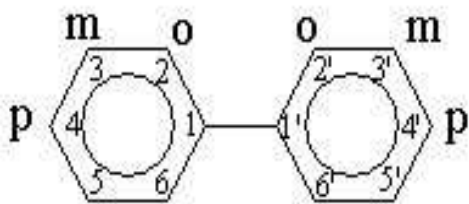
3.1.3 Fyzikálně – chemické vlastnosti

Jednotlivé kongenery se výrazně liší svými fyzikálně - chemických vlastnostmi, ale i svojí toxicitou. Valnou většinu kongenerů můžeme zařadit do pevného skupenství, tedy jedná se o pevné, tuhé látky. Jejich zbarvení se mění na základě stupně chlorace na bifenylovém jádře od bílé až po jemně nažloutlou barvu. Jiné se vyskytují jako bezbarvé krystalické látky a jsou bez zápachu. Burkhard (1994) uvádí, že pro monochlorobifenyl se bod tání pohybuje od 34 °C do 310 °C pro dekachlorobifenyl. Zároveň uvádí relativní molekulové hmotnosti, které se pohybují od 189 g/mol do 498 g/mol. V případě komerčně využívaných látek se jedná o komplikované směsi jednotlivých kongenerů, jejichž fyzikální stav přechází přes olejovitý až po vysoce viskózní charakter. Často se jedná o bezbarvé směsi, jejichž hustota se pohybuje dle stupně chlorace na bifenylovém jádře v mezích hodnot od 1,2 do 1,5 kg/dm³. PCB mají nízkou tenzi par (< 1 Pa), vysokou dielektrickou konstantu, nízkou rozpustnost ve vodě, která kolísá od 50 µg do 200 µg na litr při 20°C. Dále jsou ohnivzdorné, inertní, mají velký elektrický odpor. Snadno se rozpouští ve většině organických rozpouštědlech, olejích a tucích.

Notarianni et al. (1998) dodávají, že všechny PCB jsou velmi stabilní, prakticky nehořlavé a vzdorující oxidačním procesům.

Obrázek 2: Pozice *-ortho*, *-meta*, *-para* na struktuře bifenylového jádra (www [online].

[cit-21-03-2010]. Dostupné z <<http://www.measurement.gov.au/ProductsServices/PublishingImages/PolychlorinatedBiphenyls2.jpg>>)



Dle Frame et al. (1996) můžeme o 209 kongenerech od mono- až po deca- chlorované bifenyly říci, že podle počtu navázaných substituentů chloru v *ortho*- pozicích jsou klasifikovány jako non-, mono-, di-, tri- a tetra-*ortho* kongenery.

Tri- a tetra- chlorované kongenery mají omezenou rotaci fenylů kolem σ - vazby, což je způsobeno právě substituenty v *ortho*- poloze. Tyto kongenery, se zabráněnou rotací kolem σ - vazby a s asymetricky substituovanými fenylými kruhy jsou chirální, i když neobsahují asymetrický uhlík. Tento typ chiralita se nazývá axiální chiralita a tyto sloučeniny jsou atropoizomery.

Z 209 teoreticky možných kongenerů PCB je 78 atropoizomery, ale pouze 19 (*tri-ortho* PCB 45, 84, 88, 91, 95, 131, 132, 135, 139, 144, 171, 175, 183, 196 a *tetra-ortho* PCB 136, 149, 174, 176, 197) z nich je stabilních, odolných proti racemizaci při běžných environmentálních podmínkách.

Pouze 12 atropoizomerů PCB (45, 84, 88, 91, 95, 132, 136, 144, 149, 171, 174 a 183) bylo detekováno v komerčních směsích PCB ve větším množství než 1% (obj.). Zároveň fyzikálně chemické vlastnosti závisí zejména na počtu substituentů chloru v pozicích *ortho*-. Atropoizomery PCB s vyšším stupněm chlorace jsou většinou vysoce hydrofobní, málo rozpustné ve vodě a mají nízkou tenzi par.

3.1.4 Výroba a využití

PCB jsou látky syntetické, tedy uměle vyrobené člověkem a v přírodě se přirozeně nevyskytují. V dnešní době se PCB průmyslově již nevyrábějí, jelikož byla jejich produkce v minulosti zakázána díky svým nepříznivým vlivům na životní prostředí i přes jejich dobré využití.

Erickson (1997) uvádí, že PCB se začaly používat, na rozdíl od ostatních organochlorových sloučenin jako průmyslové chemikálie kolem roku 1920, i když první PCB byl syntetizován již v roce 1864. Ve větším množství se začaly produkovat až od roku 1940 a kolem let 1970 se začala výroba a používání těchto sloučenin redukovat.

Notarianni et al. (1998) uvádějí PCB jako vysoce perzistentní molekuly používané pro mnohé účely v průmyslu. Byly využity jako zpomalovače hoření a průmyslové mazací kapaliny. Používaly se v mnoha oblastech, avšak nejčastěji se díky svým vlastnostem užívaly jako komponenty dielektrických olejů v transformátorech, v hydraulických kapalinách a také jako aditivní složky do laků, nátěrových a tiskařských barev, smaltů a stabilizátory nátěrových hmot, popřípadě jako emulgátory a plastifikátory polymerů. PCB se také přidávaly do maziv, olejů, vosků a používaly se také jako rozpouštědla inkoustů (kopírky). Byly obsaženy v lepidlech, tmelech a hasicích přísadách. PCB se využívaly také jako přísady v dekoračních prvcích interiérů v nábytkářství, dokonce byly používány při povrchové úpravě textilu.

Breivik et al. (2001) doplňují, že se produkci PCB věnovalo více světových firem a na trh byly uváděny pod různými obchodními názvy např. Aroclor, Phenoclor, Pyralen, Clophen, Fenclor, Kaneclor, Delor, Hydeler, Delotherm atd. Výrobky byly označovány číslem, které zpravidla vyjadřovalo stupeň chlorace, a to buď průměrným počtem atomů v molekule nebo procentuálním hmotnostním zastoupením chloru ve směsi.

3.1.5 Vyprodukované množství PCB

PCB se dříve velice používaly a nelze s objektivním výsledkem podat přesné informace o jejich celkové produkci, protože nebyla veškerá zaznamenána. Breivik et al. (2001) podávají odhadované údaje o možné produkci. Pouze v USA (Aroclor) se prodalo $5,08 \times 10^4$ tun PCB, v Japonsku (Kaneclor) během let 1954 až 1972 asi $5,9 \times 10^4$ tun. Přestože přesná čísla nejsou k dispozici, odhady říkají, že celosvětově bylo vyrobeno 2×10^6 tun, z nichž nezanedbatelné množství uniklo do životního prostředí. Odhady hovoří o 20 až 40 % celosvětové produkce. Odhad celkového vyprodukovaného množství značně ztěžuje skutečnost, že v některých zemích (Polsko, bývalá NDR, Rakousko) nebylo množství produkovaného množství PCB zodpovědně zaznamenáváno. Největším světovým producentem těchto látek byla firma Monsanto (USA), která podle dostupných údajů vyprodukovala 50 % celkového množství PCB. Mezi důležité producenty PCB patřila i bývalá ČSSR (Chemko Strážské). Výroba byla zahájena v roce 1959 a pokračovala až do 1984, kdy byla definitivně ukončena. V tomto období bylo vyrobeno 21 482 tun technických produktů na bázi PCB. Chemko Strážské vyrábělo hlavně Delor 103, jehož produkce dosahovala v roce 1967 144,8 tun a v roce 1983 1378,9 tun. Delor 103 je nízkochlorovaná rafinovaná směs di- až pentachlorobifenylů s převahou trichlorobifenylů.

Směs jednotlivých kongenerů Deloru 103 byla používána především v elektrotechnickém průmyslu jako impregnační a elektroizolační kapalina při výrobě silových kondenzátorů. V menším množství se Delor 103 vyráběl jako nehořlavý izolant a přenašeč tepla v transformátorech vyššího výkonu. Přestože již byly známé nepříznivé účinky PCB na životní prostředí, barvy s obsahem PCB byly používány k nátěrům silážních prostor a žlabů pro dobytek v objektech s živočišnou produkcí. Zjistilo se, že až 70 % PCB používaných v bývalé ČSSR se dostalo do životního prostředí (Totevová a kol., 1997; Breivik et al., 2001).

3.1.6 Toxicita a ovlivnění zdraví člověka

Prvotním impulsem ke zkoumání PCB v celosvětovém měřítku bylo nalezení kontaminace na území Švédska v šedesátých letech minulého století. První zpráva o kontaminaci bioty těmito látkami byla zaznamenána Jensenem (1966). Vzhledem k jejich perzistenci a široké distribuci jsou mnohé studie v plném proudu, aby se posoudil jejich osud v životním prostředí, ale s postupem času se potvrdily dopady na lidské zdraví v důsledku přítomnosti PCB v životním prostředí (Notarianni et al., 1998).

Bherstilee (1994) označuje PCB za teratogenní látky, které mají negativní vliv na lidský enzymatický systém jater. Způsobují poruchy imunitního systému a kožní onemocnění zvané chlorakné. PCB byly zařazeny na seznam látek potenciálně karcinogenních, přestože karcinogenní účinky PCB dosud nebyly zcela prokázány. Předpokládá se, že karcinogenní účinky velmi úzce souvisí se stupněm chlorace na bifenylovém jádře. Se zvyšujícím se počtem atomů chloru v molekule vzrůstá jejich toxicita, která rovněž souvisí s polohou substituentu chloru na bifenyly. Toxické jsou zejména kongenery substituované v poloze *meta-* a *para* (Totevová a kol., 1997).

Toxické účinky se začaly sledovat koncem 30. let minulého století. Velkou pozornost vyvolala hromadná otrava v japonském Yusho a Yucheng v roce 1968, kterou způsobila konzumace rýžového oleje kontaminovaného PCB. Předpokládá se, že pro organismus je nebezpečnější chronické působení než akutní. Hepatotoxický účinek jsou schopny vyvolat až poměrně vysoké dávky PCB. Akutní efekt spočívá především ve vyřazení jaterního oxidačního systému, což vede k hromadění toxických meziproductů lidského metabolismu v játrech a tukových tkáních. Tento jev se projevuje především u kojenců, kde intoxikace PCB může nastat z mateřského mléka, to dokazuje jednu z možností kontaminace z výživy. Mohou také procházet placentou. Expozice těhotných žen může způsobovat snížení porodní váhy a neurologické poruchy novorozenců. Koncentrace v jednotlivých orgánech závisí na obsahu tuku. Výjimkou je mozek, který může obsahovat méně PCB, než by odpovídalo obsahu tuku v něm. Zvýšené koncentrace mohou ovlivňovat také další orgány včetně očí, srdce, ledvin a nepříznivé interakce byly zaznamenány u štítné žlázy a imunitního systému.

K příznakům akutní intoxikace patří tmavě hnědá pigmentace kůže, sliznic, rtů, nehtů a černé zbarvení nosu, přechodné poruchy zraku, svalové křeče, průjem, zvracení, hepatitida, ztráty paměti a poruchy ve vývoji novorozenců. Chronické inhalační expozice ovlivňují dýchací ústrojí, trávicí ústrojí, oči a vyrážky kůže (Bherstilee, 1994).

Největší problematiku představují sloučeniny, které jsou potenciálně toxické a také ty, které mají schopnost bioakumulace v prostředí. Chronická otrava je důsledkem především bioakumulace v tukových tkání obtížně biodegradovatelných PCB. Vstup PCB do lidského organismu je možný trávicím ústrojím, plicemi a kůží. Kromě několika případů lokální kontaminace lze předpokládat přívod alimentární cestou a to zejména tukovou složkou potravy. Nejčastější biologické účinky způsobené bioakumulačním procesem je poškození jater, kožní onemocnění, problematická reprodukce a teratogenita (Notarianni et al., 1998).

3.1.7 Zdroje emisí

Přes skutečnost, že v současné době se PCB již od konce 80. let minulého století nevyrábějí, emise pocházejí z některých stále používaných výrobků a z odpadů s obsahem PCB. Spalování průmyslových i komunálních odpadů, úniky ze zařízení používajících PCB a často neoprávněné zacházení s výrobky a odpady s obsaženými PCB představuje značnou zátěž na životní prostředí. Dalším zdrojem emisí PCB v prostředí jsou kaly, které vznikají při čištění odpadních vod. K velkým únikům PCB do prostředí může docházet ze zdrojů pocházejících z četných průmyslových odvětví při přehřátí nebo explozi transformátorů a kondenzátorů. Mezi nejvýznamnější emise antropogenního původu zařazujeme nakládání s odpady při skládkování a spalování odpadů a dále úniky ze zařízení používajících PCB. Nejvýznamnějším zdrojem je však redistribuce již dříve uvolněných PCB způsobená jejich vysokou perzistencí. V současné době, kdy se PCB nevyrábějí a jejich používání je výrazně regulováno, jsou však nové úniky do prostředí ve srovnání s minulostí minimální. Za aktuální majoritní možnosti kontaminace v ČR a SR považujeme zdroje, které byly vyrobené v ČSSR jako směsi v letech 1959 až 1984 v Chemko Strážské. Nebezpečí kontaminace vyplývá z ještě některých používaných zařízení jako jsou: dielektrické kapaliny (Delor 103), teplonosné (Delotherm) a hydraulické kapaliny (Hydelor), maziva a plastifikátory (Delor 106) a další bodové zdroje okolí dřívějších skladů PCB (Totevová a kol., 1997; Holoubek, 2006; IR MŽP [online].2008.[cit.02-05-2010]. Dostupné z <http://www.irz.cz/latky/polychlorovane_bifen>).

3.2 Globální cyklus a redistribuce PCB

Rozšíření PCB nebyla zpočátku věnována prakticky žádná pozornost a nebyly kladeny ani žádné nároky na jejich používání. Skutečný stav úniku do prostředí nebyl žádnými prostředky kontrolován (Chromá a kol., 2002).

Z důvodu jejich vysoké perzistence jsou PCB přítomné ve všech složkách životního prostředí po celém světě. Jsou obsaženy v atmosféře, povrchové i podpovrchové vodě, půdě, sedimentech a živých organizmech.

PCB mohou Cecilia et al. (2004) vstupovat do atmosféry:

- a) přímo: rozprašováním, průmyslovými emisemi, ze spalovacích procesů
- b) nepřímo: vypařováním, větrnou erozí, jemnými částicemi.

V atmosféře se PCB vyskytují hlavně v plynné formě (87 – 100 %), menší množství je navázáno na pevné částice rozptýlené ve vzduchu. Sorpce se zvyšuje se stupněm chlorace na bifenylovém jádře. Doba setrvání v atmosféře se liší u jednotlivých kongenerů od 10 dní do

1,5 roku. V plynné fázi mohou PCB reagovat s hydroxylovým radikálem vzniklým fotochemicky a částečně se tak v menší míře regulovat.

Pohyb v atmosféře se děje jak ve vertikálním, tak i horizontálním směru. Vertikální mísení mezi atmosférickými vrstvami je relativně pomalý proces ve srovnání s horizontálním pohybem. Dálkový transport z místních a regionálních zdrojů je řízen prostorovým rozložením a strukturou atmosférických globálních toků, což je zodpovědno za pohyb ze zdrojů do vzdálených oblastí atmosféry. Hlavní roli v atmosférických transportních procesech mají oblasti nízkého a vysokého tlaku s jejich cyklonálními a anticyklonálními vzdušnými toky. Z atmosféry jsou odstraňovány pomocí mokré a suché depozice dopadající na povrch půdy, vody a organismů (Cecilia et al., 2004).

Ve vodě se PCB adsorbují na sedimenty a organickou hmotu, přičemž koncentrace v sedimentech je podstatně vyšší než ve vodě. Adsorpci mohou být PCB imobilizovány na poměrně dlouhou dobu, avšak může docházet i k jejich desorpci. Sedimenty tedy mohou sloužit jako zásobníky PCB. Vodní ekosystémy jsou polychlorovanými bifenyly ohroženy nejvíce díky své schopnosti se vyluhovat. Ve vodním prostředí je jediným abiotickým degradačním procesem fotolýza.

Kontaminace podpovrchové vody omezeně rozpustným kontaminantem může dle Galiulina et al. (2002) existovat ve čtyřech fázích:

- a) plynná fáze (kontaminace v podobě páry v nenasycené zóně)
- b) tuhá fáze (kontaminanty jsou v kapalné formě adsorbovány na částičky zeminy v nasycené i nenasycené zóně)
- c) kapalná fáze (kontaminanty jsou rozpuštěny ve vodě podle své rozpustnosti, jak v nasycené, tak i v nenasycené zóně)
- d) nemísitelná fáze (kontaminanty jsou přítomny jako nevodná kapalná fáze primárně v nenasycené zóně)

Ve vodě a půdě může docházet k velmi pomalé biodegradaci za pomoci mikroorganismů. Mono-, di- a trichlorované bifenyly degradují poměrně rychle, zatímco více chlorované bifenyly jsou vůči biodegradaci rezistentní. Rychlost degradace je také ovlivňována polohou substituovaného chloru. PCB substituovanými atomy chloru v *para*-pozici jsou biodegradovány snáze. Více chlorované bifenyly mohou být rozkládány pouze anaerobně. Méně chlorované PCB se sorbují v menším množství, proto se z půd a sedimentů snáze vyluhují (Galiulin et al., 2002).

Harner et al. (1995) předpokládali, že přetrvávající organické látky jakými jsou PCB se v půdě chovají jako významná úložiště nebo zdroje chemické látky. Ty se původně adsorbovali z atmosféry během období zvýšené emise, které se ovšem v pozdějším období pomalu uvolňují zpět do ovzduší za snížené koncentrace. Převod perzistentních organických znečišťujících látek z ovzduší do půdy nastává i vlivem suché a mokré depozice.

Thomas et al. (1998) se zabývali důsledky nepřímé depozice. PCB se mohou distribuovat do půdy prostřednictvím vegetace. Děje se tak, že chemické znečišťující látky, obsažené ve vegetaci zejména v listech, vstupují do půdy společně s rostlinným materiálem padajícím k zemi, kde se následně rozkládají.

McLachlan a Horstmann (1998) prokázali, že ke kontaminaci půdy může docházet z nahromaděných zetlívajících a rozpadajících se listových částí rostlin. Následně deklarovali, že celkový obsah persistentních látek v lesní půdě je vyšší. Vstřebávání se látek v půdě s lesním pokryvem může být efektivnější, než na půdě v zemědělském komplexu s běžnými zemědělskými plodinami.

3.2.1 Redistribuce PCB v komplexu půda - atmosféra

Sloučeniny PCB se neustále redistribují mezi atmosférou a suchozemským prostředím v průběhu dlouhého časového období. Pohybují se mezi jednotlivými systémy tak dlouho, než nastane rovnováha mezi bodovými zdroji kontaminace atmosféry a půdy. Jeden způsob, jak popsat toto neustálé rozdělování směřující k zachování rovnovážného stavu je fugacita. Fugacita je zde definována jako tendence k úniku z jednoho zdroje do druhého. Fugacita je v podstatě parciální tlak dané látky, což by se dalo vyjádřit jako úniková snaha látky z fáze, pro kterou fugacitu stanovujeme. Látky mají tendenci přecházet z místa s vysokou fugacitou do míst s nízkou fugacitou. Můžeme ji vypočítat součinem koncentrace a fugacitního koeficientu (fugacitní kapacity), která je specifická pro danou chemikálii a prostředí, vypočitatelná z jejich fyzikálně - chemických parametrů.

Rovnovážné hodnoty fugacity ve dvou prostorech znamenají ve sledovaných prostorech rovnováhu. Jestliže se zde budou nalézat veliké rozdíly měřených fugacit, budou mít sloučeniny tendenci se pohybovat z jednoho prostoru do druhého, aby nastal rovnovážný stav širšího komplexu uvažovaných prostorů (Mackay, 1991).

Harner et al. (1995) považují nejdůležitější cestu přenosu PCB z půdy do ovzduší, jako transport pomocí plynné molekulární difúze, zatímco přenos kontaminovaného půdního prachu do atmosféry se zdá být menšího významu.

Walker et al. (1996) dodávají, že fyzikálně - chemické vlastnosti perzistentních látek, které se zúčastňují procesu výměny jsou rovněž důležité pro samotné procesy výměny. Odpařování organických sloučenin z půdy je řízeno na základě tlaku páry látky a její rozpustnosti ve vodě, kdy sterické faktory sloučeniny mohou být významné pro samotnou těkavost látky. Teplota má zásadní vliv na rozdělení těkavých PCB a pevných částic a tím i na celkovou cestu depozice. Navíc, velikost těkavosti silně ovlivňuje i teplota půdy a teplota okolního vzduchu, která postihuje zejména tlak par. V důsledku nízké teploty způsobí větší velikost procesů depozice a snížení re-těkavosti, zatímco zvýšená teplota má opačný účinek. Je zřejmé, že atmosférické podmínky a heterogenita půdních vlastností bude mít za následek velké prostorové a časové změny v koncentracích různých sledovaných souborů. Redistribuce koncentrace znečištění PCB v komplexu půda - atmosféra také silně ovlivňují rozdíly půdních vlastností, jakými jsou na jedné straně množství organické hmoty obsažené v půdě dle Borisover a Graber (1997) a na druhé straně půdní struktura, pórovitost půdy dle Cousins et al. (1999) a vlhkostní poměry komplexu půda - atmosféra, které zkoumali Hippelein a McLachlan (2000).

Existují velké rozdíly koncentrace PCB v ovzduší a v půdě mezi městskými a venkovskými lokalitami, s podstatně vyšší úrovní dosahovaném v městském urbanizovaném prostředí. Velikosti a závislosti koncentrace PCB na vzdálenosti od místa kontaminace v půdě zkoumali Backe et al. (2000). Cílem této studie bylo zjistit prostorové variace koncentrace PCB v půdě a určení, zda územní rozdíly pro koncentraci PCB se odrazily v ovzduší. Kromě toho, stěžejní kongenery PCB byly srovnány ve vzorcích s rozdílnými místy odběru ve snaze definovat podobnosti mezi skupinami odběrů a navrhnout možné zdroje emisí. Odhadování atmosférických toků za pomoci modelování se stalo obvyklou praxí, protože toky jsou často nízké a obtížně měřitelné experimentálně, proto byly odhadnuty odečtením měřených hromadných depozičních toků z odhadovaných plynných půdně - atmosférických toků.

3.2.2 Redistribuce PCB v komplexu půda – vegetace a atmosféra - vegetace

Notarianni et al. (1998) označují kongenery s vysokou relativní molekulovou hmotností jako méně volatilní a trvalejší. Můžeme rozlišit dva procesy transportu. Jedná se o modely "globální destilační efekt" a "kobylykový efekt" prostřednictvím řady kondenzací a odpařování. Vysoce chlorované kongenery mají tendenci se hromadit v půdě, zatímco nízko chlorované kongenery jsou častěji převáděny do vzduchu s pozdější adsorpcí v listech. Lehké kongenery jsou více distribuovány na kratší vzdálenosti a jsou méně vhodné pro transport na delší vzdálenosti. Naopak trvalejší, těžší kongenery, mohou být přepravovány daleko od

emisních míst, přes určitou ztrátu koncentrace, o čemž svědčila nižší koncentrace celkového obsahu PCB ve vzorcích horské vegetace.

Přenos PCB do nadzemních částí kořenovou soustavou u většiny druhů není významný. Nadzemní části rostlin (listy, plody) však mohou být znečištěné půdou, depozicí z ovzduší, protože plody a listy rostlin mají povrchovou voskovou vrstvu a PCB z ovzduší se v ní rozpouštějí. PCB se do půdy opět dostávají současně s vlivem redistribuce, atmosférické depozice přímé a nepřímé (Susarla et al., 2002).

3.3 Možnosti degradace PCB

Remediace je běžně používána v souvislosti s odstraněním kontaminujících látek z životního prostředí nebo s redukcí negativních účinků plynoucích ze zvýšených obsahů rizikových látek v prostředí. Termín remediace byl odvozen z anglického slova „remedy“, které je možno volně přeložit jako „napravit; dát do pořádku“ nebo také jako „lék; léčebný prostředek“.

Dle Coleman et al. (1997) remediace mohou být:

a) „Tvrdé“ remediace, mezi které je řazena většina forem chemických metod aplikovaných na přemístěný půdní povrch. Při těchto procesech dochází k vysokému stupni destrukce organické hmoty a mikroorganismů. Výsledný produkt ztrácí v mnoha případech přirozené vlastnosti půdy. Tvrdé remediace jsou využívány na malých výměrách s vysokou úrovní kontaminace, která představuje vážné riziko distribuce kontaminantu do dalších složek životního prostředí. Využívá se s nutností bezodkladného řešení situace.

Jako příklad, který hovoří za vše je, že odstraňováním PCB klasickými metodami, jako je termické spalování, které představuje veliký problém. Při snaze eliminace PCB během jejich spalování při teplotách pod 1200°C z nich vznikají polychlorované dibenzodioxiny a polychlorované dibenzofurany, které jsou ještě toxičtější než původní látky. Likvidace PCB je proto spojena s nutností využívání zcela speciálních technologických postupů.

Chromá a kol. (2002) považuje klasické fyzikálně – chemické způsoby využívané k odstraňování PCB zatěžujících životní prostředí za zpravidla velmi ekonomicky nákladné a k životnímu prostředí nepříliš šetrné.

b) „Měkké“ remediace, které se snaží eliminovat negativní působení kontaminantu při zachování základních funkčních vlastností půdy. Předpokladem použití těchto dekontaminačních opatření je takový druh a úroveň kontaminace, která nevyžaduje okamžitý a radikální zásah (Coleman et al., 1997).

Přistupuje se k možnosti odstranění PCB za pomoci bioremediačních technologií, které dle Coleman et al., (1997) lze rozdělit podle místa jejich aplikace na:

a) *in situ*, které jsou aplikovány přímo na kontaminované lokalitě a jsou relativně levné, ale jejich průběh je obtížně kontrolovatelný

b) *ex situ*, ve kterých je kontaminovaný materiál odstraněn z původní lokality.

K případné degradaci dochází na místě odstranění (on site) nebo je odstraněná zemina převezena na jiné místo, kde probíhá vlastní biodegradační proces na dekontaminační ploše nebo v bioreaktoru (off site). Přemísťování kontaminované zeminy či povrchové vody sice značně zvyšuje celkové náklady, ale proces je velmi dobře kontrolovatelný. Mezi *in situ* technologie patří bioventing, podpořená bioremediace, přirozená atenuace a fytoremediace, ta se používá pro odstraňování PCB z jednotlivých složek půdy, vody a atmosféry za pomoci rostlin. Za bioremediaci se považuje i případné využití mikroorganismů (bioty) podílejících odstraňování PCB z prostředí. Dále je nutné dodat, že přirozená atenuace má určité předpoklady pro možnost odstraňování PCB (Cunningham et. al., 1999).

3.4 Možnosti degradace PCB pomocí rostlin

3.4.1 Fytoremediace

Pro využití zelených rostlin k odstranění nebo zadržení kontaminantů z životního prostředí se užívá speciální označení – fytoremediace. Představuje metodu a zároveň možnost odstranění látek způsobujících kontaminaci prostředí organickými polutanty a xenobiotik jakými jsou PCB. Jako prostředek k odstranění se využívají rostliny a obecně tento proces patří do skupiny bioremediačních opatření.

Cunningham a Ow (1996) uvádějí proces fytoremediace jako jednu z možností akumulace látek z životního prostředí pomocí rostlin označovanou jako fytoakumulaci.

Využití rostlin však zatím tak široké uplatnění nenašlo, ale fytoremediaci můžeme považovat za velice perspektivní a žádanou v oblasti výzkumu. Metabolismus cizorodých látek v rostlinách nebyl zdaleka tak podrobně studován a vhodné rostlinné druhy nemohly být pro fytoremediaci zatím spolehlivě vybrány. Základním předpokladem pro úspěch této technologie je nutná biologická dostupnost PCB, která je především dána lipofilním charakterem látky, půdním typem a doby co uplynula od počátku kontaminace. Fytoremediace má největší uplatnění na místech s povrchovým znečištěním a má předpoklady být účinná pro odstranění PCB (Chromá a kol., 2002).

Fytoremediační technologie se postupně stávají procesy u veřejnosti oblíbenými technikami, které výrazně přispívají k odstranění xenobiotik z životního prostředí, protože podobné procesy probíhají v přírodě zcela přirozeně a vzhledem k množství rostlinné biomasy není tento příspěvek k dekontaminaci a degradaci zanedbatelný. Je potřeba se zabývat vlastním mechanismem interakce rostlin s xenobiotiky, protože lze předpokládat metabolickou aktivaci primárních polutantů (Stiborová a kol., 2004).

Poznání osudu látek při jejich fytodegradaci je možností a urychlení praktického využití rostlin a popřípadě poznání samotného enzymatického aparátu využitého ve fytoremediaci je nezbytné. Účelem využívání fytoremediačních technik by mělo vést k mineralizaci látky v rostlině s prvotním důrazem zabránění transportu toxické látky do míst, kde by mohlo dojít k ohrožení lidského zdraví. Ne všechny látky, které mohou být nefytotoxické pro rostlinu nemusejí vykazovat nezávadnost pro člověka (Macek et al., 2000).

3.4.2 Principy fytoremediačních procesů

Dle Cunninghama et al. (1995) *in situ* fytoremediace používá dva základní postupy pro odstranění PCB z životního prostředí: fytodekontaminaci zahrnující fytoextrakci a fytodegradaci. Prostřednictvím fytoremediace lze aplikovat na kontaminované prostředí metodu fytostabilizace. Fytostabilizace je definována jako proces, jehož hlavním úkolem je zabránit šíření kontaminantu do širšího okolí z místa zdroje znečištění. Kořeny rostlin představují tak nepropustnou bariéru pro pohyb polutantů v půdě za pomoci mechanismů kořenové adsorpce, absorpce, komplexace a precipitace. Fytostabilizace napomáhá imobilizovat kontaminované místo a snaží se omezit rozšiřování polutantů např. erozí nebo prosakováním do povrchové a podpovrchové vody pevnější vazbou na půdní částice. PCB se tímto procesem netransportují ani nedegradují. Je to postup, který lze využít při zajištění a přípravě kontaminované oblasti před dekontaminací. Fytostabilizace PCB byla doložena aplikací topolů a kukuřice na kontaminovanou půdu v lokalitě Amana ve státě Iowa (USA), kde výsledkem byla imobilizace PCB (Cunningham et al., Schnoor, 1995).

Z hlediska mechanismu lze fytoremediační procesy rozdělit na jednotlivé děje, procesy a metody vedoucí k odstranění látek pomocí rostlin.

Dle Schnoora (1995) rostliny přeměňují organické látky:

- a) uvolňováním enzymů, které podporují metabolickou aktivitu v rostlině
- b) uvolňováním enzymů, které podporují mikrobiální aktivitu a biochemickou transformaci v půdě

c) zvýšenou mineralizaci v rhizosféře, která je typická pro činnost hub a mikrobiálních konsorcií

Poslední dva uváděné body b) a c) jsou dle Salt et al. (1998) principem rhizodegradace (rhizosferní biodegradace).

Další procesy odstranění PCB pomocí rostlin mohou být za použití tkáňových kultur (Kučerová a kol., 1999) a odranění PCB za použití geneticky modifikovaných organismů (Surá a kol., 2005).

3.4.3 Příjem PCB rostlinou

Dostupnost látek kořenovým systémem a biokoncentrace

Dostupnost látky je vyjádřena jako schopnost látky být přijímána organismem v daném prostředí. Rostliny mohou přijímat PCB přímou absorpcí kořeny prostřednictvím plynné nebo kapalně fáze půdní matrice. Rostliny pro příjem látek využívají kořenové vlášení zakládající se v pericyklu, díky němuž se výrazně zvětší povrch, a tím i kontakt s půdou. Příjem PCB závisí na obsahu lipidických složek v kořeni, které jsou jejich úložištěm (Schnoor et al., 1995).

Dle Hippelein a McLachlan (2000) dostupnost látek závisí na fyzikálně - chemických parametrech prostředí (pH, teplota, obsah kyslíku, obsah organického uhlíku) a vlastnostech látky (rozpuštěnost, forma výskytu, relativní molekulová hmotnost, těkavost).

Dostupnost pro příjem látek kořenovým systémem rostlin vyjadřujeme jako podíl koncentrace rozpuštěné látky a koncentrace látky v půdním substrátu. Dostupnost ve vodném prostředí je standardizována na podíl rozpuštěné frakce dané látky volně se vyskytující ve vodě. Část látky, jež není rozpuštěna, je především sorbována na tuhých suspendovaných částicích a sedimentech (Trapp et al., 1990).

Míru koncentrace v rostlině můžeme určit pomocí biokoncentračního faktoru (BCF). Pro vegetaci se vyjadřuje několik typů koncentračních faktorů v závislosti na studovaném kontaminantu a části rostliny. Nejčastěji je vyjádřen jako podíl koncentrace v nadzemní části rostliny nebo jenom v listech a koncentraci v okolním vzduchu. Velmi často se také vyjadřuje koncentrace v kořenu nebo jen na povrchu kořene dělená koncentrací v půdním substrátu. Častým jevem je i užití podílu koncentrace látky v celé rostlině na koncentraci v půdě nebo ve vzduchu. BCF se stanovuje také pro specifické rostliny a jejich části nebo pro objemové jednotky tvořené větším množstvím rostlin.

Pojmy biokoncentrace a bioakumulace u rostlin mohou splývat a v zásadě jsou stejnými termíny (Mackay and Fraser, 2000).

Absorpce pomocí listů

Vlivem působení atmosférické mokré a suché depozice se PCB dostávají na povrch listů. Příjem může proběhnout průnikem přes kutikulu, která se skládá z pektinové vrstvy a váže kutinové buňky k sobě a vrstvy epikutikulárního vosku na povrchu. Síla voskové vrstvy se liší druh od druhu rostliny. Vosk je složen z dlouhých uhlovodíkových řetězců, alkoholů, ketonů, mastných a hydroxylovaných mastných kyselin a esterů. Kutikula zabraňuje penetraci látek z atmosféry, a má proto vysoký obsah kutikulárního vosku, který sorbuje PCB jako hydrofobní látky. Stupeň akumulace v listové části závisí na rozdělovacím koeficientu vodné a plynné fáze, druhu rostliny, velikosti případně typu povrchu listů, ale také na obsahu lipidů v epidermu listu. Například jehlice jehličnatých stromů mají jeden z nejvyšších obsahů těchto vosků a budou tedy potenciálně více kontaminovány PCB (Schnoor, 1995; 2002).

Stomatální příjem

Další způsob příjmu PCB rostlinou je stomatální příjem na základě gradientu rostliny a okolního tlaku páry vzduchu (Lovett et al., 1997).

3.4.4 Fytovolatilizace

Jedná se o příjem a transpiraci kontaminujících látek rostlinou, s následným uvolněním kontaminujících látek v nezměněné nebo modifikované podobě do ovzduší. Fytovolatilizace je součástí přirozeného procesu růstu rostliny, kdy se volatilní organické sloučeniny rozpuštěné ve vodě přijímají kořenovým vlášením. PCB jsou málo rozpustné ve vodě a jen malé množství se případně může difundovat v rozpuštěné formě až do rostlinných tkání stonku. PCB mají spíše schopnost akumulacní. Může nastat situace, že některé z PCB se mohou translokovat rostlinou do listových částí, kde jsou následně transpirovány v plynném stavu do atmosféry při relativně nízkých koncentracích. Množství takto uvolněných látek PCB je ve srovnání s emisemi z jiných zdrojů velmi malé.

Probíhaly četné komorové pokusy na zjišťování fytotranspirace PCB pomocí kyprej vrbice (*Lythrum salicaria* L.). Zjistil se relativně velmi nízký obsah PCB ($8,4 \text{ ng/m}^3$) ve vzduchu, do kterého byly transpirovány. Jednalo se o méně volatilní a lipofilní 2-chlorobifenyl a 2,2'-dichlorbifenyl. Předpokládá se, že re-emise PCB z rostlin pomocí fytotranspirace je jen příspěvkem nízkých koncentrací uvolněných do vzduchu (Galiulin et al., 2001; Schnoor, 2002).

3.4.5 Fytoextrakce (Fytoakumulace)

Jedná se o mechanismus příjmu PCB přímou absorpcí kořeny, který rostliny využívají pro následnou transformaci, spojenou s akumulací případně imobilizací metabolitů v rostlině. Fytoextrakce představuje základní proces, který sleduje přechod látek do kořenového systému, případně následnou translokaci rostlinným organismem do jiných podzemních nebo nadzemních částí rostliny. Schopnost s tím spojené akumulace látek rostlinou hovoříme o fytoakumulaci. Je podstatná a využitelná pro organické sloučeniny včetně PCB, které se dostávají do systému rostlin přímo z kontaminované půdy.

Rhizodermální povrch kořene obsahuje nejvíce nerozpustné PCB, které se většinou váží pevně na povrch kořenů. Velmi lipofilní látky difundují jen velmi pomalu do rostlinného materiálu, proto spíše zůstávají na povrchu kořene. PCB s vyšší rozpustností ve vodě jsou transportovány přímo do rostlinných pletiv (Macek et al., 2000; Susarla 2002).

Kučerová a kol. (1999) uvádějí, že pro fytoextrakci PCB, které se akumulují v kůře stromů byly využívány ořešák černý (*Juglans nigra* L.), liliovník tulipánokvětý (*Liriodendron tulipifera* L.), dub bílý (*Quercus alba* L.), javor cukrový (*Acer saccharum* M.) a javor červený (*Acer rubrum* L.).

Kořenová zelenina představuje jednu z hlavních oblastí zájmu přenosu PCB z půdy do kořene rostliny a jejich následnou akumulaci v jedlých částech, která potenciálně vede ke kontaminaci potravního řetězce.

Danelovič et al. (2003) prováděli výzkumy závislosti PCB akumulovaných v mrkvi obecné (*Daucus carota* L.) v závislosti na jednotlivých půdních charakteristikách a došel k podobným výsledkům schopnosti akumulace kořenové části mrkve jako Hajšlová a Vávrová (1991), které uváděly schopnost distribuce PCB v kořenové části mrkve obecné (*Daucus carota* L.) mezi 3 – 4 % celkových PCB z půdy.

Kořenová část mrkve vykazuje schopnost akumulovat PCB výrazně více než jiné druhy z důvodu relativně vyššího obsahu tuků a obsahu karotenu, který se vyznačuje vysokým koeficientem akumulace lipofilních látek. Byla zkoumána akumulace a distribuce sedmi indikátorových kongenerů PCB v závislosti na různých fyzikálně chemických vlastnostech kontaminovaných zemin. Největší množství PCB₇ 1280 µg/kg bylo nalezeno v kořenové části mrkve pěstovaných na půdě s nejnižším obsahem organické hmoty. Nebyly pozorované významné odlišnosti akumulace PCB v závislosti na vlastnostech zemin černozemě a luvizemě. Akumulace v kořenové části mrkve byl zaznamenán u luvizemě od 50 (PCB 28) do 211 (PCB 153) µg/kg a u černozemě od 10 (PCB 28) do 69 (PCB 153) µg/kg (Javorská et al., 2007).

Rhizofiltrace

Rhizofiltrace je podobným procesem k fytoextrakci. Můžeme se s ní setkat spíše při dekontaminaci znečištěných vod, než u kontaminované půdy. Dochází při ní k adsorpci, možné precipitaci nebo absorpci polutantů do rostlinných pletiv kořene, kdy se látky nacházejí v roztoku okolí rhizosferní zóny. Pokusy mohou být prováděny *in situ* nebo je voda přečerpána do speciálních nádrží vyplněných kořeny příslušných rostlin.

Předpěstovávané rostliny žijí ve vodném prostředí s nízkou hladinou kontaminace a až po určité době jsou přesazeny přímo na kontaminované místo. Rhizofiltrace lze také využít, kdy rostliny jsou pěstovány ve sklenících hydroponicky. Kořeny rostlin se nacházející se v roztoku, nikoli v půdě (Liu et al., 2009).

3.4.6 Fytodegradace (Fytotransformace)

Kučerová a kol. (1999) uvádějí primární úkol fytodegradace za převedení xenobiotika na rozpustné a snadno vylučitelné formy a odstranit je z organismu nebo je převést na netoxické formy a uložit je. Za fytotransformaci můžeme označit metabolický proces, který za pomoci enzymových systémů přetváří původní extrahované molekuly organických polutantů na molekuly odpovídajících metabolitů. Existuje určitá analogie mezi metabolismem živočichů a metabolismem rostlin. V případě použití mikroorganismů k degradaci PCB jsou probíhající metabolické cesty přeměny spočívající v odbourávání dobře prozkoumány. Informce o metabolických přeměnách PCB v rostlinách jsou v současné době nedostačující.

U živočichů je proces metabolismu xenobiotik třífázový. V první fázi dochází k odmaskování polárních funkčních skupin, což vede ke zvýšení hydrofility molekuly. Druhá fáze je biotransformace, nazývaná také konjugací. Spojuje původní, ale častěji již transformované molekuly s polárními rozpouštědly a to má za následek zvýšení polarity molekuly v níž je obsažen transformovaný základní skelet xenobiotika. V této formě dochází k vyloučení konjugátu nebo-li metabolitu (Chromá et al., 2002).

Degradace PCB pomocí bakterií probíhá obecně ve dvou krocích: atomy chlóru jsou redukcí odstraněny v anaerobních podmínkách. Bifenylová jádra jsou oxidačně rozštěpna v aerobních podmínkách. Druhým krokem je degradace fenylových jader způsobené mnohými zúčastněnými dioxygenasami (Magee et al., 2008).

Metabolické procesy degradace PCB v savcích buňkách umožňuje cytochrom P - 450 (CYP) za pomoci enzymaticky usnadněné oxidace tvoří hydroxylované metabolity a epoxidy. V další fázi nastává konjugace, ve které reagují s glukorinidem a glutathionem za tvorby

odpovídajících konjugátů vedoucí ke vzniku methylsulfonylových metabolitů katalyzovány glutathion-S-transferasou (Liu et al., 2009).

V rostlinách se můžeme setkat s analogickými metabolickými pochody. Dochází k aktivaci sloučeniny např. hydroxylací, kdy se do sloučeniny vnese nová funkční skupina. Místo exkrece metabolitů je v rostlinných organismech nahrazeno ukládání metabolitů v rostlinných pletivech. Děje se tak z důvodu postrádání rostlinným organismem efektivního exkretčního systému, kterým by byla schopna se rostlina zbavit metabolitů (Chromá et al., 2002).

Funkce enzymů zodpovědných za fytotransformaci.

V rostlinné buňce jsou obsaženy mnohé druhy enzymů, které jsou schopné metabolizovat znečišťující látky. Je to z důvodu syntetizovaných řad sloučenin složitých struktur obsažených v rostlinných buňkách, které jsou v mnoha vlastnostech podobné strukturám látek cizorodých. Jsou to cytochrom P-450 monooxygenasy, glutathiontransferasy, peroxidasy, hydroxylasy, ale také UDP-glukoronyltransferasy. V rostlinné buňce byly detegovány jak O-glukosyl a O-malonyltransferasy, tak i N-glukosyltransferasy a N-malonyltransferasy se specifitou k chlorovaným xenobiotikům. Bylo zjištěno, že různé cytochrom P-450 monooxygenasy se mohou podílet na detoxifikaci xenobiotik, protože se účastní demethylačních, dealkylačních, hydroxylačních, dehalogenačních, dechloračních a epoxidačních reakcí (Chromá a kol., 2001; Stiborová a kol., 2004).

Po přidání různých aditiv např. terpenů stimuluje zvýšenou tvorbu cytochromu P - 450 byla v půdě pozorována schopnost rychlejší degradace PCB (Verpoorte and Memelin, 2002). Přidáním listů břechťanu, jehličí borovic nebo eukalyptových listů vedlo ke zvýšení tvorby P - 450 napomáhající degradaci PCB v kontaminované půdě oproti půdě bez aditiv (Hernandez et al., 1997).

Macková et al. (1997) uvádějí pozitivní korelaci peroxidasy v odbourávání PCB během inkubace šesti rozlišných rostlinných kultur. V rostlinných buňkách hraje také enzym nitratoreduktasa významnou roli v degradaci PCB, který v cytoplazmě zaměstnává několik elektron-transfer mediátorů např. riboflavin nebo NADH/NADPH (Magee et al., 2008).

Osud produktů metabolismu a imobilizace v rostlině

Marrs et al. (1996) věnovali značnou pozornost mechanismu transportu metabolitů přes membránu vakuol a uvádí zde připodobnění transportu k tzv. vakuolové pumpě, jejíž specifická je pro glutathionové konjugáty.

Coleman et al. (1997) uvádějí, že mechanismus vlastního přenosu se nejčastěji prezentuje dvěma modelovými způsoby. První jako určitý model „pumpy“ představující tvorbu pór umožňující prostupnost pro hydrofilní substráty. Druhým modelem je tzv. model „flip-flop“, kde se substrát váže na membrány a jeho překlopením se dostává do molekuly. Metabolity, které se nedokáží přenášet, podléhají sekundární konjugaci představující reakci s některými složkami buněčné stěny rostliny. Jedná se například o ligniny, pektiny nebo hemicelulózy. Celý proces lze chápat jako fytoimobilizace metabolitu ukotvením k buněčné stěně, jehož důsledkem mohou selhávat a výrazně narušovat základní metabolické funkce rostliny.

Chromá et al. (2002) považují procesy a mechanismy ukládání těchto transformovaných či konjugovaných látek za poměrně složité a ne s příliš objasněným postupem.

3.4.7 Degradace PCB pomocí fytořemediace *in vitro*

V posledních letech bylo provedeno mnoho praktických pokusů pěstování různých druhů rostlin v kontaminovaných oblastech. Většina těchto experimentů však nebyla podložena výsledky výzkumu v menším měřítku (např. laboratorními pokusy, skleníkovými pokusy), které by dokumentovaly chování rostlinných druhů v kontaminovaném prostředí a pomohly tak rychleji vybrat ty, které jsou schopné v takovém prostředí nejen přežít, ale též účinně metabolizovat organické polutanty. V laboratořích nejsou vždy využívány celé rostliny, ale často rostlinné tkáňové kultury (rostlinné buňky kultivované *in vitro*), které mají kratší generační dobu, velký nárůst biomasy a lze je pěstovat za standardních podmínek bez závislosti na počasí. Používá se několik typů tkáňových kultur : amorfni kalusové kultury, diferenciované kultury nebo transformované kořenové „hairy root“ kultury či embryogenní klony s výhonky (Kučerová a kol., 1999).

Wilken et al. (1995) zjišťovali průběh metabolismu některých vybraných kongenerů PCB (2-chlorbifenylu; 4,4'-dichlorbifenylu; 2,2',5,5'-tetrachlorbifenylu), kdy se prokázalo, že méně chlorované kongenery jsou snáze transformovatelné než více chlorované. Jako produkty metabolismu byly nalezeny mono- a dihydroxy metabolity.

Wilken et al. (1995) zkoumali degradaci 12 buněčných kultur *in vitro* a pouze 3 z nich, rajče jedlé (*Lycopersicon esculentum* L.), locika salátová (*Lactuca sativa* L.) a Rosa var.

Paul's Scarlet rose (*Rosa* spp.) vykazovaly schopnost hydroxylovat PCB 77 (3,3', 4,4'-tetrachlorobiphenyl). Hlavní metabolity byly identifikovány v podobě 2-OH-CB77, 6-OH-PCB 77 a 5-OH-PCB 77.

Salt et al. (1998) uvádějí prokázání metabolických přeměn níže chlorovaných PCB. Pro degradaci níže chlorovaných se využívají rostliny z čeledi lilkovitých př. lilek černý (*Solanum nigrum* L.) a některé kultivary z čeledi růžovitých (*Rosa* cv.).

Pomocí fytoremediace *in vitro* lze cíleně využít pouze vyextrahované metabolity enzymů, které se dají snadněji aplikovat pro dekontaminaci. Jedná se o velmi finančně nákladnou metodu, jelikož je zapotřebí drahých laboratorních přístrojů k vhodnému odebrání enzymů (Susarla, 2002).

Pomocí rostlin byla prokázána dechlorace PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-chlorobifenyl), který se považuje za srovnávací směs různých strukturních tříd PCB. To demonstrovala dechlorace PCB 153 *in vitro* v přítomnosti nitrátoreduktasy extrahované z listů vojtěšky seté (*Medicago sativa* L.). Naměřená data naznačila, že rostlina *M. sativa* pomocí nitrátoreduktasy byla schopna dechlorace kongeneru 153. To bylo podobné aktivitě komerčně dostupné nitrátoreduktasy extrahované z kukuřice seté (*Zea mays* L.), která vykazovala také nepřímou úměru k absorpanci PCB 153. Následné přidání molybdenu jako kofaktoru nitrátoreduktasy ještě více umožnilo dechloraci. Dechlorace PCB 153 nitrátoreduktasou s sebou nese představu, že enzym je schopen vazby na aromatické sloučeniny, zatímco primární substrát nitrátoreduktasy je NO_3^- . To se zprvu zdálo nemožné, ale enzym prokázal flexibilitu, pokud jde o jeho specifickou (Megee et.al, 2008).

3.4.8 Využití transgenních rostlin při fytoremediaci k degradaci PCB

Celá řada transgenů používaných v zemědělské produkci již nyní znamená významný přínos ke snížení zátěže životního prostředí a ochrany necílových organismů.

Některé limitující faktory fytoremediace by mohly být odstraněny s použitím geneticky modifikovaných rostlin. Takové rostliny by byly získávány transformací po vložení specifických genů pro tvorbu bílkovin nebo peptidů, které se účastní vazby a transportu xenobiotik. Představují přínos zvýšením produkce a aktivity rostlinných degradačních enzymů, zajištění jejich přednostního transportu do rhizosféry a podpory půdních bakterií, které žijí v nejbližším okolí rostlinných kořenů. Expres těchto genů by měla zajistit zvýšení účinnosti přirozených metabolických drah a schopností rostlin (Surá a kol., 2005).

Metabolické dráhy PCB u rostlin ještě nejsou dostatečně charakterizovány, ačkoliv schopnost rostlin degradovat PCB byla prokázána a je nadále studována. Jistý potenciál je spatřován ve velmi známých bakteriálních drahách pro degradaci PCB a využití bakteriálních genů k inženýrským postupům vedoucím k tvorbě transgenních rostlin. Cytochrom P - 450 vyskytující se v rostlinách, ale i mikrobiální P - 450 je zvláště užitečný pro biodegradace pro jeho vysoký redukční a oxidační potenciál.

Byl studován vliv inkubačních podmínek na účinnost přeměny kongenerů přítomných ve směsi Deloru 103. Bylo zjištěno, že přeměna výchozího množství PCB může dosahovat 40 – 50 % během několika dnů inkubace. Kultury transformované plasmidem bakterie *Agrobacterium tumefaciens* jako diferencované kmeny přeměňují PCB ve většině případů s vyšší účinností než nediferencované (Macková et al. 1997).

Kreämer a Chardonnens (2001) dokládají použití transgenu bph C³³ ze zdroje bakterie *Comamonas testosteroni* produkující dihydroxybifenyldioxygenasu v rostlině tabáku viržinského (*Nicotiana tabacum* L.) k odbourávání hydroxyderivátů PCB, kde jako kultivační medium byl použit agar. Konečné produkty metabolismu dichlorobifenylů tabákových buněk byly objeveny methoxy- a hydroxy-methoxy-PCB.

3.4.9 Degradace PCB pomocí fytořemediace *in vivo*

Pro objasnění vlastního mechanismu degradace PCB v rostlinách spočívá ve zjištění samotných mechanismů jednotlivých kongenerů v rostlinách *in vivo*. Zatímco výzkumy *in vitro* dokazují, že kultury rostlinných buněk mohou degradovat nižší chlorované kongenery PCB na hydroxylované sloučeniny, jen málo studií *in vivo* prokazuje efektivní činnost metabolické degradace PCB.

První studie *in vivo* na hydroxylaci PCB v rostlinách byly zkoumány u rostliny topolu kanadského (*Populus x canadensis*), který je křížencem topolu bavlíkovitého s topolem černým (*Populus deltoides x nigra* a *Panicum virgatum*), které byly hydroponicky exponovány PCB 77 (3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl). Byla pozorována metabolická aktivita, kde došlo k přeskupení atomů chloru a dechlorace PCB 77. Ukázalo se, že topoly byly schopny hydroxylovat PCB 77 na metabolit 6-hydroxy-3,3',4,4' tetrachlorobiphenyl (6-OH-PCB 77). Došlo se k závěru, že topoly jsou schopny hydroxylovat PCB 77 (Lui et al., 2009).

3.4.10 Rhizosférní biodegradace (Rhizoremediace)

Existují dva různé fytořediáční přístupy. Přímá fytořediace a fytořediace *ex planta*. Rostliny napomáhají mikrobiální mineralizaci v rhizosféře tím, že uvolňují do půdy látky, které mohou sloužit mikroorganismům jako zdroj uhlíku a energie. Tento děj nazýváme kometabolismus.

V oblasti zóny kořenů, nazývané rhizosféra, probíhají primární procesy adsorpce kontaminantů. Nelze se omezit pouze na popisování interakcí mezi půdní matricí, půdním roztokem a vlastními kořeny, ale rostlina produkuje nemalé množství organických exudátů, které výrazně podporují růst půdních mikroorganismů, což je příčinou možného výskytu řady mikrobiálních biotransformací. Rostlinné exudáty obsahují především enzymy, alifatické a aromatické látky (fenoly, terpeny, flavonoidy), aminokyseliny a cukry. Některé z těchto látek mohou působit i jako induktory bakteriálních drah degradace některých PCB.

Složení exudátů a jejich množství závisí na druhu rostliny. Bylo zjištěno, že rostliny, které exudují fenoly nebo flavonoidy jsou schopné podporovat PCB - degradující bakterie. (Nichols et al., 1997; Salt et al., 1998; Susarla et al., 2000).

Rostliny zvyšují mineralizaci látek v rhizosféře, která je typická pro činnost hub a mikrobiálních konsorcií. V kořenovém systému rostlin je obvykle přítomno nejvíce bakterií (asi $10^6 - 10^8$) a dále asi 10^5 aktinomycet a 10^3 hub na gram půdy (Macek et al., 2000).

McCutcheon a Schnoor (2003) popisují použití jetelu plazivého (*Trifolium repens* L.) jako představitel víceletých bylin použitých k rhizosférní degradaci a následné metabolické aktivity k odstranění PCB. Jako další vhodné rostliny stimulující metabolické dráhy k degradaci PCB popisuje lebedu zahradní (*Atriplex hortensis* L.). Jako zástupce listnaté dřeviny stimulující bakterie v půdě je maklura oranžová (*Maclura pomifera* R.) a bříza bělokora (*Betula pendula* R.). Dále morušovník červený (*Morus rubra* L.) je jako jeden z mála stromů, který dokáže produkovat fenolické sloučeniny podporující degradaci PCB v půdě. Kultivar růže pnoucí (*Rosa spp. Paul's scarlet rose*) a růže nahoplodá (*Rosa gymnocarpa* Nutt.) a růže nutkánská (*Rosa nutkana* L.) představuje zástupce popínavých rostlin, které dokáží podpořit metabolizaci čtyřchlorovaného kongeneru 77.

3.4.11 Faktory ovlivňující účinnost fytořediace

Při zkoumání účinnosti fytořediace byla zjištěna druhová závislost. Oblasti kontaminované určitým typem organických látek vyžadují jiný typ rostlin nebo větší počet rostlin ve skupině. Fytořediace nejúčinněji pracuje v místech, kde je nízký až střední stupeň

kontaminace. Pro účinnou fytořemediaci je důležitá dobrá biologická přístupnost kontaminantů, tzn. dostupnost látek kořenovému systému rostliny. Rostlina kontaminanty čerpá kořeny při příjmu živin v podobě rozpuštěných látek ze zdrojového místa kontaminace (Jordahl et al., 1997).

Biologická dostupnost je dána fyzikálními a chemickými vlastnostmi půdy a taky vertikální a horizontální rozlohou kontaminovaného místa. Dále závisí na velikosti a hloubce kořenového systému rostliny. Rostliny mohou odstraňovat látky z takové hloubky, která odpovídá délce jejich kořenové soustavy. Stromové kořeny rostou zpravidla do větší hloubky než kořeny nižších rostlin, to znamená, že jsou používány, aby dosáhly na kontaminanty, které jsou hluboko v zemi. Fytořemediace je neúčinnější pro velké plochy kontaminované maximálně do 5 metrů hloubky (Lovett et al., 1997).

Na procesu fytořemediace se podílejí také sorpce (zadržení kontaminantu na kořenech rostliny) a mikroorganismy (zejména bakterie a houby), které žijí v symbióze s rostlinami v oblasti kořenové části rostlin – rhizosféry (Schnoor, 2002).

Miller (1997) ve své studii o fytořemediaci uvádí, že je vhodnější využívání rostlin a zvláště pak kulturních rostlin, u kterých je zvládnuta agrotechnika a dají se na konci vegetačního období sklídit, popřípadě odpovídajícím způsobem zpracovat. Optimální rostlinou vhodnou pro výběr je takový druh, který nejen toleruje velké množství toxických látek, ale i druh, který rychle roste a současně produkuje velké množství biomasy.

Výhody fytořemediace

Cenovou výhodu *in situ* fytořemediací můžeme vyjádřit v dolarech. Průměrná cena vyčištění půdy se pohybuje mezi 10 – 100 \$ za m³ pomocí *in situ* technologií, 60 – 300 \$ při užití skládkování nebo nízkoteplotních termálních technik a 200 – 700 \$ při použití vysoko teplotních technik a při speciálních typech skladování. Spalování 1 m³ těchto půd se pohybuje okolo 100 \$. Obdělávání 1m³ pole vyjde asi na 0,02 \$ za rok, což je o několik řádů méně než všechny ostatní fyzikálně - chemické technologie (Cunningham et al., 1995).

Cunningham a Ow (1996) uvádějí pomocí předběžných kalkulací vynaložených nákladů spojených s fytořemediací, že lze pomocí rostlin snížit náklady až na 0,05 \$ na m³. Americká Společnost rostlinné fyziologie (ASPP) vypočetla, že zavedené způsoby dekontaminace půdy stojí přibližně 1000 dolarů za 1 tunu půdy, zatímco přečištění pomocí fytořemediace vyjde na 30 dolarů za tunu půdy a to představuje kolem 10 – 20 % z celkových nákladů u konvenčních metod při rychlejším procesu než přirozená atenuace. Tato čísla jsou průměrná a v každém jednotlivém případě je potřeba přihlídnout k různým faktorům, jako jsou půdní typ a vertikální a

horizontální rozloha kontaminovaného místa atd. Přesto je fytořemediace významně levnější než běžné metody. Mezi zatím nejpoužívanější typy fytořemediace patří fytoextrakce. Určité druhy rostlin lze využít jak u vysoce kontaminovaných ploch, tak i v mírně kontaminovaných ploch nebo případně k dočištění po použití jiných postupů. Založení vegetačního krytu v rámci fytořemediace vede v kontaminované oblasti ke snížení eroze větrem a srážkami a to se může významně podílet na snižování distribuce kontaminujících sloučenin (Olson and Fletcher, 2000; Susarla, 2002).

Vhodnost aplikace *in situ* fytořemediace znamená nepotřebu transportovat kontaminovanou půdu a při růstu rostlin nedochází k poškozování životního prostředí, jelikož není zapotřebí těžké techniky ani převoz zeminy. Jedná se o pasivní metodu pro čištění. Není zapotřebí lidského personálu kromě některých agrotechnických opatření v průběhu vegetace (Soudek a kol., 2003). Výhodou fytořemediace je její vysoká efektivita, kde produkce biomasy může dosáhnout až 100 tun na hektar plochy za rok. Aplikací rostlin v kontaminovaných oblastech dochází až k mineralizaci organických sloučenin a využívá se pouze energie ze slunečního záření, což dokládá šetrnost a přírodě blízký proces. Používání fytořemediace je také kladně akceptováno veřejností (Macková et al., 2006).

Nevýhody fytořemediace

Fytořemediační procesy při odstraňování organických polutantů v sobě skrývají značné nevýhody. Jedná se především o zdlouhavý proces samotné dekontaminace, který ve velkém měřítku není vhodný pro jedno vegetační období. Dekontaminace, která je obvykle úměrná množství vyprodukované biomasy, je potom závislá na povaze půdy, obsahu dostupných živin, klimatických podmínkách, ale zároveň na charakteru polutantu a jeho toxicitě vůči použitého rostlinného druhu (Miller, 1997).

Nevýhodou je snadné ovlivnění průběhu fytořemediace vlastnostmi půdy a podmínkami v místě znečištění. Struktura půdního profilu, hodnota pH, koncentrace solí, polutantů a přítomnost dalších toxinů. Tyto faktory mohou být limitující s ohledem na toleranci použité rostliny. V menší míře za nevýhodu považujeme, že PCB se mohou hromadit v listech a mohou být znovu při opadávání listů uvolňovány do prostředí a tím se dostávají PCB znova do půdy nebo mohou být pouze rostlinou transpirovány do ovzduší. Použití rostlin velkého vzrůstu je často nevhodné, zvláště pak, jedná-li se o rostlinu agresivně se rozšiřující, může tak měnit ráz a charakter prostředí (Schnoor, 1997, 2002). Nevýhodou je obvykle nízký transport kontaminantů z kořenů do nadzemních částí, která se může proměnit ve výhodu v podobě možné sklizni nadzemních částí kam se PCB velmi obtížně dostávají (Soudek a kol., 2003).

4. Experimentální část

4.1 Materiál a metody

Experimentální práce byla realizována v podobě vegetačních nádobových pokusů ke zjištění úrovně koncentrace zemin Delorem 103 a sedmi vybraných kongenerů PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 (dále jen PCB₇) před založením vegetačních pokusů. Dále byl pokus realizován pro určení úrovně koncentrace, akumulace a distribuce fytoextrahovaného Deloru 103 a PCB₇ v jednotlivých morfologických částech rostlin ředkviček odrůd "Rota" (*Raphanus sativus* L. var. *sativus* "Rota") pěstovaných na zeminách s již dříve přidanými PCB. Konečnou oblastí pokusů bylo sledování úrovně koncentrace a množství Deloru 103 a PCB₇ v zeminách po sklizni ředkviček včetně zemin neosázenými rostlinami s případným vlivem půdy na rychlost degradace PCB. Pro experimentální práci bylo využito 22 plastových nádob (Obr. 10 na str. 53) se zeminou (4,8 kg na nádobu) fluvizemi z Přerova nad Labem (PNL) a černozemi z Prahy – Suchdola (Such) obsahující již dříve přidané jednotlivé kongenery PCB₇ společně s Delorem 103 nebo samostatně Delor 103 (přesný rozpis pokusů – viz Tab. 3). Experimentální práce probíhala ve venkovních vegetačních halách katedry a byla součástí rozsáhlejšího katedrového pokusu. Experimentální část se zde omezuje na vybrané nádoby s rostlinami ředkviček, proto označení nádob není chronologické.

Tabulka 3: Schéma využití ředkviček (*Raphanus sativus* L. var. *sativus* "Rota") pro vegetační nádobové pokusy zemin kontaminovaných Delorem 103 a PCB₇

Rostlina	Označení nádob	Zemina	Kontaminace
Ředkvičky	1, 2, 3	SUCH	Kontrola
Ředkvičky	4, 5, 6	SUCH	Delor 103
Ředkvičky	10, 11, 12	SUCH	PCB ₇ + Delor 103
Ředkvičky	13, 14, 15	PNL	Kontrola
Ředkvičky	16, 17, 18	PNL	Delor 103
Ředkvičky	22, 23, 24	PNL	PCB ₇ + Delor 103
Bez rostlin	43	SUCH	Delor 103
Bez rostlin	44	SUCH	PCB ₇ + Delor 103
Bez rostlin	45, 46	PNL	Delor 103

Odběr vzorků zemin před založením vegetačních nádobových pokusů a po sklizni rostlin

Jednotlivé vzorky obou druhů zemin byly 16.4.2009 odebrány kontinuálně z celého půdního profilu zemin obsažených v nádobách. Nejdříve byly odebrány vzorky z kontrolních nádob černozezemí očíslovaných 1, 2, 3 a fluvizemí 13, 14, 15. Následně byly odebrány vzorky z nádob, které obsahovaly pouze Delor 103 a následně ty, které obsahovaly směs PCB₇ a Deloru 103. Jednotlivé vzorky byly odebrány do Petriho misek a příslušně označeny. Mezi jednotlivými odběry byla používána sonda k odběru zemin vždy omyta acetonem a destilovanou vodou. Vzorky zemin před založením vegetačních pokusů byly ponechány v laboratoři k volnému vysušení. Odběr vzorků zemin po sklizení rostlin byl proveden dne 7.9.2009 stejným způsobem jako odběr vzorků zemin před založením vegetačních nádobových pokusů včetně odběrů vzorků zemin z nádob neosázenými rostlinami.

Založení vegetačních nádobových pokusů

Vegetační nádobové pokusy byly založeny ihned po odběru vzorků zemin téhož dne 16.4. 2009. Před sázením ředkviček byly zemin v jednotlivých nádobách zkytěny a do každé nádoby bylo dodáno 10 ml roztoku anorganického hnojiva odpovídajícího koncentraci 0,4 g K a 0,16g P na nádobu a 10 ml anorganického hnojiva odpovídajícího koncentraci roztoku 0,5 g N. Do nádob označených dle rozpisu nádobových pokusů (viz Tab. 3, na str. 33) bylo osivo ředkviček (20 semen na nádobu) zapraveno 1 cm do půdy. Semena ředkviček byla rozmístěna v nádobě rovnoměrně. Rostlinami bylo osázeno celkem 9 nádob se suchdolskou zemínou a 9 nádob s přerovskou zemínou. Z toho 6 nádob bylo kontrolních. Celkem bylo ředkvičkami osázeno 18 nádob a 4 nádoby (obr. 11 na str. 53) byly ponechány bez osázení rostlinami (2x nádoby se suchdolskou a 2x nádoby s přerovskou zemínou).

Opatření během vegetační doby

Nádoby (obr. 3 až 9 na str. 53) byly denně zalévány destilovanou vodou. V případě nutnosti nádoby byly odplevelovány, povrch půdy byl mírně zkytěn, aby se zabránilo nadměrnému utužení půdy. Dne 7.5. 2009 byly dosázeny nádoby, kde ředkvičky vzešly v malém počtu nebo nevzešly vůbec. Jednalo se o nádoby 5, 11, 14, 15, 16, 17 a 18. V případě nutnosti byly jednotlivé rostliny přesázeny v rámci své nádoby tak, aby rostliny v nádobě byly rovnoměrně rozmístěné.

Sklizeň ředkviček probíhala poprvé 15.6.2009 a podruhé 3.8.2009 stejným způsobem. Ředkvičky byly v laboratorní přípravě důkladně omyty od zeminy a selektovány na vhodné pro další zpracování (obr. 12, 14 na str. 54). Ředkvičky byly z jednotlivých nádob separovány na tři morfologické části a zpracovávány samostatně. Jednotlivé morfologické části byly rozkrájeny na drobné kousky přibližně 0,5 – 1 cm. Byla oddělena povrchová epidermální pokožka od zdužnatělé hypokotylové hlízy. Následně byla rozkrájena dužnina tvořená parenchymatickými buňkami hypokotylové hlízy. Poslední část tvořily listy nadzemní biomasy (obr. 13, 15 na str. 54). Mezi jednotlivými postupy byly pokaždé nástroje využité ke zpracování zprvu omyty acetonem a poté destilovanou vodou. Vzorky jednotlivých zpracovaných morfologických částí ředkviček byly v laboratoři ponechány k volnému vysušení.

Příprava vzorků zemin odebraných před založením vegetačních pokusů a po sklizni rostlin k analýze Deloru 103 a PCB₇

Pro stanovení koncentrace Deloru 103 a PCB₇ v jednotlivých vzorcích zemin bylo v laboratoři využito metody extrakce. Do 100 ml baňky s plochým dnem a zábrusem bylo přesně naváženo okolo 15 g homogenizovaného vzorku zeminy. Vzorek byl zalit 20 ml extrakčního činidla, směsí aceton-hexan v poměru 3:7.

Do 1 litru zásobního roztoku extrakčního činidla Ac - Hex (3:7) bylo přidáno 1050 µl vnitřního standardu IS kongeneru 209 o koncentraci 150 ng/ml v celé směsi extrakčního činidla. Baňky byly poté umístěny po dobu 20 minut do ultrazvukové lázně při teplotě kolem 30°C a následně na 60 minut do třepačky při frekvenci 170 otáček za minutu. Potom byly vzorky přelity takovým množstvím destilované vody v baňce, aby došlo k rozdělení fází extrakční směsi a byla čitelná hranice rozdělených fází acetonu s vodou a hexanu. Fáze hexanového extraktu s Delorem 103 nebo směsí Deloru 103 a PCB₇ tvořila bezbarvou horní vrstvu, zatímco aceton s vodou bezbarvou dolní. Z hexanového extraktu, ve kterém zůstanou Delor 103 nebo směs PCB₇ a Deloru 103, byl pipetou odebrán přibližně 1 ml do vialky.

Příprava vzorků zemin odebraných po sklizni rostlin k analýze Deloru 103 a PCB₇ probíhala stejným způsobem jako v případě přípravy vzorků zemin odebraných před založením vegetačních nádobových pokusů k analýze Deloru 103 a PCB₇.

Příprava vzorků rostlin k analýze Deloru 103 a PCB₇

Z důvodu malé výtěžnosti sušiny byly vzorky jednotlivých částí sesypány z nádob se stejným druhem kontaminace zemin. Vysušené a zvážené vzorky (obr. 16, 17 na str. 54) jednotlivých částí rostlin ředkviček byly v kádinkách přelity 150 ml extrakčním činidlem tak, aby byly svým objemem zcela ponořené.

V případě vzorků epidermální pokožky hypokotylové hlízy a dužniny parenchymatických buněk byl použit roztok extrakčního činidla směsi acetonu a hexanu v poměru 7:3. Do tohoto zásobního roztoku bylo přidáno 450 µl vnitřního standardu IS kongeneru 209. V případě vzorků listů nadzemní biomasy jako extrakční činidlo byla použita směs acetonu a hexanu v poměru 1:1. Do směsi Ac - Hex (1:1) bylo přidáno 750 ml vnitřního standardu IS kongeneru 209.

Poté vzorky byly homogenizovány pomocí rychloběžného mixéru o frekvenci kolem 20 tisíc otáček za minutu a přístroj po každé homogenizaci byl omyt acetonem a destilovanou vodou. Následující postupy metody extrakce byly analogické jako při extrakci zemin. Vzorky s extrakční směsí byly umístěny na 20 minut do ultrazvukové lázně při teplotě kolem 30°C a následně na 60 minut do třepačky při 170 otáčkách za minutu.

Do vyjmutých kádinek z třepačky bylo přidáno takové množství destilované vody, dokud se nevytvořila ostrá hranice dvou od sebe oddělených fází acetonu s vodou a hexanu. Fáze hexanového extraktu s Delorem 103 nebo směsí Deloru 103 a PCB₇ tvořila bezbarvou horní vrstvu, zatímco aceton s vodou bezbarvou dolní.

U takto vyextrahovaných vzorků pokožky a dužniny byl u jednotlivých vzorků odebrán přibližně 1 ml hexanu do vialek. Extrakt vzorků nadzemních listů byl odebrán do zkumavky a byla přidána koncentrovaná 96 % kyselina sírová v takovém množství, dokud se extrakt nepřečistil z výrazně zeleného do čirého zabarvení. Z přečištěných extraktů byl odebrán přibližně 1 ml do vialek.

Analýza Deloru 103 a PCB₇ vzorků zemin a rostlin

Vzorky extraktů zemin a rostlin ve vialkách zakrimpovanými hliníkovými víčky se septem byly analyzovány na plynovém chromatografu s hmotnostní detekcí GC/MSD (Agilent technologies GC 6980N/MSD 5975) a vyhodnoceny softwarem Chemstation. Pro vyhodnocení Deloru 103 ve vzorcích zemin a rostlin byla využita kalibrační křivka, jejíž sestavení vycházelo z předpokladu, že po vyextrahování 15 g zeminy 20 ml směsí Ac - Hex (3:7) koncentrace Deloru 103 by měla být asi 33 000 ng/ml hexanu. Vyhodnocení PCB₇ se provádělo na kalibrační křivku standardu Mix 2 (10 ml zásobní roztok směsi kongenerů 18, 52, 101, 138, 152, 180 o koncentraci 10 ng/μl v cyklohexanu). Hodnoty odezev standardu Mix 3 (10 ml roztok směsi kongenerů 52, 101, 118, 138, 152, 180 o koncentraci 10 ng/μl v cyklohexanu) posloužily jako kontrolní k ověření správnosti přípravy kalibračních roztoků.

Kalibrační křivka pro vyhodnocování Deloru 103 zemin:

- 5000 ng/ml

(5 μl Deloru x 14 ml hexanu = 70 μl Deloru do 20 ml směsi Ac - Hex v poměru 3:7)

- 10 000 ng/ml

(10 μl Deloru x 14 ml hexanu = 140 μl Deloru do 20 ml směsi Ac - Hex v poměru 3:7)

- 20 000 ng/ml

(20 μl Deloru x 14 ml hexanu = 280 μl zásobního do 20 ml směsi Ac - Hex v poměru 3:7)

- 30 000 ng/ml

(30 μl Deloru x 14 ml hexanu = 420 μl Deloru do 20 ml směsi Ac - Hex v poměru 3:7)

- 50 000 ng/ml

(50 μl Deloru x 14 ml hexanu = 700 μl Deloru do 20 ml směsi Ac - Hex v poměru 3:7)

Kalibrační křivka pro vyhodnocení PCB₇ zemin:

Standardy Mix 2 a Mix 3 byly využity v koncentracích 100, 200, 300 a 400 ng/ml pro sestavení dvou kalibračních křivek. Do zábrusových baněk s 20 ml směsí Ac - Hex v poměru (3:7) bylo postupně, dle potřebných koncentrací přidáno 140, 280, 420, 560 μl standardu Mix 2 pro první kalibrační křivku a následně Mix 3 ve stejném množství pro druhou kalibrační křivku.

4.2 Výsledky

Byla stanovena úroveň koncentrace Deloru 103 a sedmi vybraných kongenerů PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 (dále jen PCB₇) v zeminách černoze (Praha – Suchdol) a fluvizemi (Přerov nad Labem) před založením vegetačních nádobových pokusů. Hodnoty uvedené v Tab. č. 4 na str. 39 jsou průměrem tří naměřených hodnot kontaminace z nádob se stejným druhem kontaminace zemin dle schématu v Tab.č. 3 na str. 32. a uvádějí počáteční úroveň koncentrace zemin.

Ve vzorcích černoze z kontrolních nádob 1, 2, 3 se množství jednotlivých kongenerů pohybovalo pod mezí detekce <5 µg/kg. Byla zde detekována pozitivní odezva na přítomnost kongeneru 180 v množství 5 µg/kg sušiny a obsah Deloru 103 byl u kontrolních nádob stanoven v množství 37,6 µg/kg sušiny. V nádobách, kde byl původně pouze Delor 103 se kongenery 138, 182, 180 pohybovaly pod mezí detekce, avšak i zde byla odezva kongeneru 180 na hranici detekce v množství 5 µg/kg.

V kontrolních nádobách fluvizemi 13, 14, 15 se jednotlivé kongenery pohybovaly pod mezí detekce <5 µg/kg, avšak zde byla pozitivní odezva v obsahu Deloru 103 v množství 46,3 µg/kg.

Úroveň koncentrace Deloru 103 se pohybovala v rozmezí 16702,2 - 24708,4 µg/kg a úroveň koncentrace PCB₇ se pohybovala v rozmezí 2883,7 - 4724,2 µg/kg. Je zde patrná vyšší úroveň koncentrace Deloru 103, která byla stanovena v nádobách 43 a 44, kde v minulosti neprobíhaly žádné vegetační nádobové pokusy. Úroveň koncentrace PCB₇ je podobná jako v ostatních nádobách, kde vegetační nádobové pokusy probíhaly.

Výrazné rozdíly v koncentracích Deloru 103 a PCB₇ v zeminách černoze a fluvizemi nejsou patrné.

Tabulka 4: Vyhodnocení kontaminace Deloru 103 a PCB₇ vzorků zemin (µg/kg sušiny) před založením vegetačních pokusů.

Označení vzorku (kontaminace)	Jednotlivé kongenery PCB ₇ a Delor 103 (µg/kg sušiny)								
	28	52	101	118	138	153	180	Σ PCB ₇	Delor 103
Z-Such-1,2,3 (kontrola)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	5,0	5,0	37,6
S	-	-	-	-	-	-	-	0,0	5,6
Z-Such-4,5,6 (Delor 103)	2152,0	579,4	88,0	64,3	<5	<5	5,0	2883,7	16702,2
S	308,9	61,7	6,9	3,9	-	-	0,0	379,3	2085,6
Z-Such-10,11,12 (PCB + Delor 103)	2530,4	776,6	204,6	211,2	159,2	159,0	143,0	4183,9	20144,7
S	138,9	50,5	17,0	15,5	15,5	14,4	15,7	140,3	2418,0
Z-PNL-13,14,15 (kontrola)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	46,4
S	-	-	-	-	-	-	-	-	7,4
Z-PNL-16,17,18 (Delor 103)	2160,3	591,8	92,6	66,7	<5	<5	<5	2986,4	17933,0
S	271,1	50,3	8,4	5,5	-	-	-	416,8	1356,1
Z-PNL-22,23,24 (PCB + Delor 103)	2584,7	735,4	197,8	212,4	158,9	156,3	157,1	4202,3	19708,3
S	289,8	79,4	16,3	14,7	6,4	4,5	7,1	408,4	2043,5
Z-Such-43 (Delor 103)	2608,0	720,7	101,0	72,2	<5	<5	<5	3501,9	23662,1
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Z-Such-44 (PCB + Delor 103)	2939,0	880,3	214,7	217,3	160,2	160,9	151,7	4724,2	24708,4
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Z-PNL-45,46 (Delor 103)	2324,0	638,0	94,4	66,5	<5	<5	<5	3122,9	21598,8
S	77,2	17,7	5,8	2,5	-	-	-	103,2	736,5

S = relativní odchylka

Such = černozem (Praha - Suchdol)

PNL = fluvizem (Přerov nad Labem)

Byla stanovena úroveň koncentrace Deloru 103 a PCB₇ v epidermální pokožce hypokotylové hlízy ředkviček (*Raphanus sativus* L. var. *sativus* "Rota"). Hodnoty uvedené v Tab. č. 5 jsou průměrem tří naměřených hodnot kontaminace z nádob se stejným druhem kontaminace zemin dle schématu v Tab.č. 3 na str. 32. V pokožce původem z kontrolních nádob černozeří 1, 2, 3 a fluvizeří 13, 14, 15 se obsah PCB₇ pohyboval pod mezí detekce <5 µg/kg a obsah Deloru 103 se pohyboval také pod mezí detekce <30 µg/kg. V pokožce ředkviček pěstovaných v nádobách fluvizeří 22, 23, 24 bylo akumulováno nejvíce Deloru 103 v množství 7941,2 µg/kg. Vliv obou druhů zemin na schopnosti akumulace Deloru 103 ředkvičkami nebyl prokázán, i když fluvizem vykazovala větší hodnoty. PCB₇ byly v pokožce ředkviček nejvíce akumulovány v množství 1355,1 µg/kg. Ředkvičky pěstované na fluvizeří vykazovaly přibližně 2x větší množství akumulovaných PCB₇

Tabulka 5: Vyhodnocení kontaminace (µg/kg sušiny) Deloru 103 a PCB₇ vzorků epidermis hypokotylové hlízy ředkviček (*Raphanus sativus* L. var. *sativus* "Rota")

Označení vzorku (kontaminace)	Jednotlivé kongenery PCB ₇ a Delor 103 (µg/kg sušiny)								
	28	52	101	118	138	153	180	Σ PCB ₇	Delor 103
RED-P-1,2,3 (kontrola)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<30
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RED-P-4,5,6 (Delor 103)	555,1	207,0	<5	38,7	<5	<5	11,9	741,7	5511,4
S	140,0	41,6	-	-	-	-	-	161,3	1260,9
RED-P-10,11,12 (PCB + Delor 103)	262,3	129,8	49,4	38,4	32,0	31,3	18,6	555,5	2856,2
S	36,8	41,1	23,4	12,4	17,0	16,7	10,1	143,9	964,6
RED-P-13,14,15 (kontrola)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<30
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RED-P-16,17,18 (Delor 103)	522,8	226,6	44,7	36,4	49,9	30,4	<5	810,7	6007,5
S	144,5	59,5	12,2	9,1	-	-	-	156,7	1676,8
RED-P-22,23,24 (PCB + Delor 103)	687,4	310,4	88,5	88,0	70,6	70,8	59,0	1355,1	7941,2
S	53,5	21,0	4,1	11,8	11,6	1,4	0,9	93,5	261,6

S = relativní odchylka

RED-P-1,2,3 = pokožka ředkviček a číselné označení nádoby, kde byly pěstovány

Byla stanovena úroveň koncentrace Deloru 103 a PCB₇ v dužnině parenchymatických buněk hypokotylové hlízy ředkviček (*Raphanus sativus* L. var. *sativu* "Rota"). Hodnoty v Tab. č. 6 jsou průměrem tří naměřených hodnot kontaminace z nádob se stejným druhem kontaminace zemin. V dužnině ředkviček původem z kontrolních nádob černozemi 1, 2, 3 a fluvizemi 13, 14, 15 se obsah PCB₇ pohyboval pod mezí detekce <5 µg/kg a obsah Deloru 103 se pohyboval pod mezí detekce <5 µg/kg. Úroveň koncentrace Deloru 103 se v dužnině pohybovala v rozmezí 757,2 - 1489,9 µg/kg a obsah PCB₇ byl stanoven v rozmezí 183,6 - 192,9 µg/kg. Největší schopnost distribuce fytoextrahovaného Deloru 103 z půdy do dužniny vykazovaly ředkvičky v hodnotě 1483,3 µg/kg původem z nádob černozemi 22, 22, 23. Největší schopnost distribuce PCB₇ do dužniny vykazovaly ředkvičky v hodnotě 183,6 µg/kg původem z nádob černozemi 22, 22, 23.

Tabulka 6: Vyhodnocení kontaminace (µg/kg sušiny) Deloru 103 a PCB₇ vzorků dužniny hypokotylové hlízy ředkviček (*Raphanus sativus* L. var. *sativus* "Rota")

Označení vzorku (kontaminace)	Jednotlivé kongenery PCB ₇ a Delor 103 (µg/kg sušiny)								
	28	52	101	118	138	153	180	Σ PCB ₇	Delor 103
RED-D-1,2,3 (kontrola)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<30
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RED-D-4,5,6 (Delor 103)	63,3	12,9	<5	<5	<5	<5	<5	76,2	757,2
S	3,4	1,8	-	-	-	-	-	2,0	199,7
RED-D-10,11,12 (PCB + Delor 103)	142,1	49,2	<5	<5	<5	<5	<5	191,3	1444,0
S	71,8	33,9	-	-	-	-	-	104,7	615,4
RED-D-13,14,15 (kontrola)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<30
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RED-D-16,17,18 (Delor 103)	153,8	47,1	<5	<5	<5	<5	<5	200,9	1489,9
S	50,8	8,1	-	-	-	-	-	58,3	475,3
RED-D-22,23,24 (PCB + Delor 103)	141,8	41,8	<5	<5	<5	<5	<5	183,6	1483,3
S	4,4	2,0	-	-	-	-	-	2,4	67,2

S = relativní odchylka

RED-D-1,2,3 = dužnina ředkviček a číselné označení nádoby, kde byly pěstovány

Byla stanovena úroveň koncentrace Deloru 103 a PCB₇ v listech ředkviček (*Raphanus sativus* L. var. *sativus* "Rota"). Hodnoty v Tab. č. 7 jsou průměrem tří naměřených hodnot kontaminace z nádob se stejným druhem kontaminace zemin. V případě listů z kontrolních nádob černozemi 1, 2, 3 byly kontaminovány kongenery 28, 52 v množství 47,6 µg/kg a obsah Deloru 103 byl 351,1 µg/kg. V kontrolních nádobách fluvizemi 13, 14, 15 byly nalezeny všechny PCB₇ (214,1 µg/kg) a obsah Deloru 103 byl v množství 902,5 µg/kg. V listech původem z nádob fluvizemi 16, 17, 18, kde byl původně pouze samostatný Delor 103 byly stanoveny i kongenery 138, 153, 180. Nejvíce Deloru 103 bylo obsaženo ve vzorcích listů z nádob černozemi 4, 5, 6 v množství 4927,8 µg/kg. Nejvíce PCB₇ v listech původem z nádob černozemi 4, 5, 6 bylo stanoveno v množství 962 µg/kg. Vyšší úrovně koncentrace byly zaznamenány v listech původem z nádob černozemi.

Tabulka 7: Vyhodnocení kontaminace (µg/kg sušiny) Deloru 103 a PCB₇ vzorků listů ředkvičky (*Raphanus sativus* L. var. *sativus* "Rota")

Označení vzorku (kontaminace)	Jednotlivé kongenery PCB ₇ a Delor 103 (µg/kg sušiny)								
	28	52	101	118	138	153	180	Σ PCB ₇	Delor 103
RED-N-1,2,3 (kontrola)	46,1	8,6	<5	<5	<5	<5	<5	47,6	351,1
S	7,5	-	-	-	-	-	-	6,6	65,1
RED-N-4,5,6 (Delor 103)	736,9	176,1	34,8	25,0	<5	<5	<5	962,0	4927,8
S	669,0	152,9	22,8	1,6	-	-	-	854,9	4189,6
RED-N-10,11,12 (PCB + Delor 103)	159,0	47,4	27,3	22,2	34,6	35,8	19,4	322,4	1489,0
S	27,5	16,0	6,5	13,9	8,7	5,5	2,6	67,2	513,0
RED-N-13,14,15 (kontrola)	139,4	39,5	22,6	19,0	27,0	26,5	14,5	214,1	902,5
S	22,3	5,2	1,8	6,6	11,9	3,7	10,9	63,7	82,6
RED-N-16,17,18 (Delor 103)	409,5	114,5	39,0	16,0	17,5	16,3	8,6	589,4	3801,2
S	210,4	62,3	18,3	4,2	2,7	3,7	2,8	262,0	2281,8
RED-N-22,23,24 (PCB + Delor 103)	458,4	164,1	69,7	58,3	54,4	61,4	34,8	901,8	3857,8
S	175,0	20,4	4,9	16,2	11,6	5,5	5,9	230,8	117,2

S = relativní odchylka

RED-N-1,2,3 = listy ředkviček a číselné označení nádoby, kde byly pěstovány

Byla stanovena úroveň koncentrace Deloru 103 a PCB₇ zemin po sklizni rostlin ředkviček (*Raphanus sativus* L. var. *sativus* "Rota"). Hodnoty v Tab. č. 8 na str. 44 jsou průměrem tří naměřených hodnot kontaminace z nádob se stejným druhem kontaminace zemin. Kontrolní nádoby černozemi 1, 2, 3 a kontrolní nádoby fluvizemi 13, 14, 15 vykazovaly sumu PCB₇ pod mezí detekce <5 µg/kg, avšak i zde byla naměřena pozitivní odezva v podobě Deloru 103 v množství 42,2 µg/kg v nádobách černozemi 1, 2, 3. Jedná se o přírůstek 12,2 % . V nádobách fluvizemi 13, 14, 15 se nacházelo 44,2 µg/kg, což představuje přírůstek 4,7 % . V nádobách černozemi 4, 5, 6 byl zjištěn přírůstek kongenerů 138 (63,7 µg/kg) a 153 (51,1 µg/kg), které se v zeminách před založením vegetačních pokusů nevyskytovaly a přírůstek kongeneru 180 byl zaznamenán přibližně 13x větší. V ostatních nádobách, kde byl pouze samostatný Delor 103 se kongenery 138, 153 a 180 pohybovaly pod mezí detekce <5 µg/kg.

Úroveň koncentrace Deloru 103 se pohybuje v rozmezí 14368 - 16212,6 µg/kg a úroveň koncentrace PCB₇ je v rozmezí 823,9 - 1193,6 µg/kg.

Úroveň koncentrace Deloru 103 v zeminách bez pěstovaných rostlin se pohybuje v rozmezí 13755,3 - 16282,6 µg/kg a kongenery PCB₇ je v rozmezí 743,8 - 1190,1 µg/kg.

Největší úbytek Deloru 103 v zeminách po sklizni rostlin ředkviček tvořil 3924,6 µg/kg (19,5%) v nádobách černozemi 10, 11, 12 a téměř identického úbytku bylo zaznamenáno i ve fluvizemi.

Největší úbytek kongenerů PCB₇ v zeminách po sklizení rostlin ředkviček tvořil 3000,8 µg/kg (71,6 %) v nádobách fluvizemi 22, 23, 24 a v černozemi bylo dosaženo podobných výsledků.

V zeminách bez pěstovaných rostlin ředkviček bylo dosaženo úbytku až 7843,5 µg/kg (36,6 %) Deloru 103 v nádobách fluvizemi 45, 46 a podobných výsledků bylo dosaženo i v černozemi.

V zeminách bez pěstovaných rostlin ředkviček bylo dosaženo úbytku až 3534,1 µg/kg (74,8 %) PCB₇ v nádobách fluvizemi 45, 46 a podobných výsledků bylo dosaženo i v černozemi.

Úroveň kontaminace Delorem 103 a PCB₇ v zeminách po sklizni rostlin ředkviček i v zeminách bez pěstovaných rostlin je stále vysoká.

Tabulka 8: Vyhodnocení kontaminace Deloru 103 a PCB₇ vzorků zemin (μg/kg sušiny) po sklizni rostlin ředkviček

Označení vzorku (kontaminace)	Jednotlivé kongenery PCB ₇ a Delor 103 (μg/kg sušiny)								
	28	52	101	118	138	153	180	Σ PCB ₇	Delor 103
Z-Such-1,2,3 (kontrola)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	42,2
S	-	-	-	-	-	-	-	-	10,5
Z-Such-4,5,6 (Delor)	558,4	191,1	31,9	22,5	63,7	51,1	65,2	823,9	14368,0
S	16,0	4,1	3,3	0,8	0,0	0,0	0,0	56,8	408,4
Z-Such-10,11,12 (PCB + Delor 103)	688,3	251,0	72,8	74,7	59,0	59,4	55,5	1260,7	16220,1
S	15,2	0,9	1,1	1,7	1,9	1,9	1,0	9,7	274,4
Z-PNL-13,14,15 (kontrola)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	44,2
S	-	-	-	-	-	-	-	-	7,3
Z-PNL-16,17,18 (Delor 103)	597,0	203,5	32,5	23,1	<5	<5	<5	856,1	16212,6
S	11,4	2,5	1,4	0,6	-	-	-	9,1	150,0
Z-PNL-22,23,24 (PCB + Delor 103)	671,4	222,4	65,5	69,6	56,3	53,9	54,6	1193,6	15949,1
S	116,6	4,5	1,1	0,3	0,8	0,9	0,8	122,1	766,9
Z-Such-43 (Delor 103)	637,9	191,0	31,4	21,6	<5	<5	<5	881,9	15626,6
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Z-Such-44 (PCB + Delor 103)	665,4	228,4	68,2	69,9	54,7	52,5	50,9	1190,1	16282,6
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Z-PNL-45,46 (Delor 103)	522,9	169,6	30,2	21,2	<5	<5	<5	743,8	13755,3
S	27,8	10,4	0,8	0,5	-	-	-	39,5	745,8

S = relativní odchylka

Such = černozem (Praha - Suchdol)

PNL = fluvizem (Přerov nad Labem)

4.3 Diskuse

Delor 103 a PCB₇ v zeminách před založením vegetačních nádobových pokusů

Do kontrolních nádob nebyly v minulosti přidány Delor 103 ani PCB₇. Zemina v kontrolních nádobách se mohla kontaminovat přenosem zeminy z okolních nádob při vyšších povětrnostních podmínkách, dešti a nebo redistribucí volatilních kongenerů ze vzduchu (Notarianni et al. 1998; Susarla 2002). To můžeme říci i o přítomnosti kongeneru 180 v nádobách černoze 4,5,6, kde by se kongener 180 (5 µg/kg) neměl vyskytovat, protože zemina v nádobách obsahovala pouze Delor 103 tvořený dle EPA (2008) směsí kongenerů 25, 52 a v menším množství 101 a 118.

Delor 103 a PCB₇ v rostlinách ředkviček (*Raphanus sativus* L. var. *sativus* "Rota")

V pokožce a dužnině ředkviček původem z kontrolních nádob se obsah Deloru 103 a PCB₇ pohyboval pod mezí detekce.

V pokožce ředkviček pěstovaných na černoze bylo akumulováno nejvíce Deloru 103 v množství 7941,2 µg/kg a PCB₇ byly nejvíce akumulovány v pokožce ředkviček v množství 1355,1 µg/kg. Dosažené hodnoty akumulace PCB₇ jsou podobné s naměřenými hodnotami dle Javorská et al. (2008) v celkovém obsahu 1280 µg/kg PCB₇, kteří se zabývali akumulací PCB₇ v kořenové části mrkvi obecné (*Daucus carota* L.) pěstovaných na černoze (Praha - Suchdol) a luvizemi (Přerov nad Labem).

Stanovená úroveň koncentrace Deloru 103 v dužnině se pohybovala v rozmezí 757,2 – 1489,9 µg/kg a obsah PCB₇ byl stanoven v rozmezí 183,6 – 192,9 µg/kg. Hodnoty PCB₇ v dužnině jsou vyšší, než hodnoty akumulace dle Javorská et al. (2008) v kořenové části mrkve, kde byly kongenery zaznamenány v Luvizemi od 50 (PCB 28) do 211 (PCB 153) µg/kg a v černoze od 10 (PCB 28) do 69 (PCB 153) µg/kg.

Vliv obou druhů zemin na schopnosti akumulace Deloru 103 ředkvičkami nebyl prokázán, i když luvizem vykazovala větší hodnoty, což je ve shodě dle Javorská et al. (2008), kde nebyly pozorované významné odlišnosti akumulace PCB v mrkvi obecné v závislosti na vlastnostech černoze a luvizemi.

V případě ředkviček převládá sorpce Deloru 103 a PCB₇ na povrchovou část hypokotylové hlízy. To je ve shodě s interpretací, že rhizodermální povrch kořene obsahuje nejvíce nerozpustné PCB, které se většinou pevně váží na povrch kořenů. Velmi lipofilní látky difundují jen velmi pomalu do rostlinného materiálu, proto spíše zůstávají na povrchu kořene (Macek et al. 2000; Susarla 2002).

Největší schopnost distribuce fytoextrahovaného Deloru 103 do dužniny vykazovaly ředkvičky v hodnotě 1483,3 µg/kg a největší schopnost distribuce PCB₇ do dužniny vykazovaly ředkvičky malé hodnoty až 183,6 µg/kg (4,3%). Pro srovnání schopnost distribuce PCB v kořenové části mrkve obecné se pohybovala mezi 3 – 4 % celkových PCB z půdy dle naměřených výsledků Danielovič et. al. (2003).

Obtížná distribuce PCB rostlinou deklaruje nepříliš efektivní možnost případné degradace v kořenové zelenině, která je spíše vhodná pro akumulaci. Distribuce do nadzemní části je málo intenzivní, přesto však prokazatelná (Danielovič et al., 2003).

Nález kontaminace v listech původem z kontrolních nádob můžeme interpretovat tím, že se nadzemní část rostlin mohla kontaminovat přenosem kontaminované zeminy z okolních nádob, jak z nádob s ředkvičkami, tak i z nádob bez rostlin, kde nebyl žádný vegetační kryt. Ke kontaminaci mohlo dojít při vyšších povětrnostních podmínkách, dešti a nebo redistribucí volatilních kongenerů ze vzduchu (Notarianni et al. 1998; Susarla 2002).

Ve vzorcích listů jako nadzemní části biomasy ředkviček byly poměrně vysoké nálezy koncentrace Deloru 103 a PCB₇, které by se zde dle Danielovič et al. (2003) v takovém množství neměly vyskytovat. Tak vysoké úrovně koncentrace mohou být původu redistribuce volatilních PCB, protože listy rostlin mají povrchovou voskovou vrstvu a PCB z ovzduší se v ní akumulují (Schnoor, 1995; 2002).

Delor 103 a PCB₇ v zeminách po sklizni rostlin

Kontaminace zemin z kontrolních nádob Delorem 103 je možná dle již výše vedená interpretace Notarianni et al. (1998); Susarla (2002). Přítomnost kongenerů 138, 153 a 180 v zeminách, kde byl jen Delor 103 je v rozporu dle procentuálního zastoupení kongenerů dle EPA (2008) a přítomný kongener 118 mohl tvořit součást vyrobené směsi Deloru 103. Přítomnost těchto kongenerů v půdě může být zapříčiněná i ze zetlívající nadzemní biomasy, do které se dostaly redistribucí ze systému půda - atmosféra (Thomas et al., 2008).

V nádobách bez pěstovaných rostlin byla úroveň koncentrace Deloru 103 a PCB₇ téměř stejná a nelze tedy prokázat vhodnost použití rostlin ředkviček pro degradaci Deloru 103 a PCB₇ v půdě včetně vlivu obou druhů zemin na rychlosti degradace. Nelze prokázat vhodnost použití rostlin ředkviček pro fytoremediaci během jednoho vegetačního cyklu.

Určitý vliv na vyšší úbytek koncentrace PCB v zeminách bez rostlin mohla mít i skutečnost, že zde nebyl žádný vegetační pokryv a níže chlorované PCB mohly snáze tékat a redistribuovat se do ostatních nádob s biomasou (Notarianni et al., 1998).

5. Závěr

V první části byla zpracována literární rešerše bakalářské práce na téma „Možnosti degradace polychlorovaných bifenylnů pomocí rostlin“. V literárním přehledu byly popsány fyzikální a chemické vlastnosti PCB, jejich možné zdroje emisí a chování ve všech složkách životního prostředí včetně plynoucího nebezpečí pro lidský organizmus. Literární rešerše byla zaměřena na popis možných druhů rostlin využitelných pro fytoremediace zejména fytoextrakce a fytodegradace představující možný způsob dekontaminace a degradace PCB z životního prostředí.

Vyčištění kontaminovaných oblastí PCB pomocí fytoremediace je velmi důležité z hlediska udržení trvalého rozvoje, což by mělo vést k využití ploch v současnosti nepoužitelných vzhledem k jejich kontaminaci.

V experimentální části byly založeny vegetační nádobové pokusy s pěstováním rostlin ředkviček odrůd "Rota" (*Raphanus sativus* L. var. *sativus* "Rota") na černozemi a fluvizemi s již dříve přidaným Delorem 103 a indikátorovými kongenery PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180.

V laboratoři byly zpracovány jednotlivé vzorky zemin před založením vegetačních pokusů, po sklizni rostlin a dále vzorky jednotlivých morfologických částí (epidermální pokožka, dužnina hypokotylové hlízy a listy).

Vzorky k analýze PCB byly připraveny v laboratoři metodou extrakce a vyhodnoceny na přístroji plynové chromatografie s hmotnostní detekcí.

Počáteční úroveň koncentrace zemin Delorem 103 byla stanovena v rozmezí 16702,2 - 24708,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a úroveň PCB₇ se pohybovala v rozmezí 2883,7 - 4724,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Nejvyšší koncentrace byla stanovena v konzumní části epidermální pokožky hlízy až 7941,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Deloru 103 a 1355,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PCB₇, avšak i po odstranění pokožky by dužnina ředkviček nebyla vhodná ke konzumaci, protože se do dužniny distribuovalo až 1483,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Deloru 103 a 183,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PCB₇. V listech ředkviček bylo stanoveno až 4927,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Deloru a 960 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PCB₇.

Úroveň koncentrace v zeminách po sklizni byla stále vysoká a pohybovala se v rozmezí 13755,3 - 16212,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Deloru a 1190,1 - 1260,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PCB₇. Úroveň koncentrace Deloru a PCB₇ v zeminách bez pěstovaných ředkviček byla téměř stejná. Nebyla prokázána vhodnost použití ředkviček během jednoho vegetačního období pro možnou degradaci PCB v půdě. Vliv zeminy na rychlost degradace PCB nebyl prokázán.

6. Seznam literatury

- Backe, C., Larsson, C.J, Haris, C.A, Johnston, A.E., Lead, W.A, Sanders, G. 1994. Contamination of enviromental samples prepared for PCB analysis. *Environmental Science and Technology*, 28, 1838-1842.
- Ballschmitter K., Zell, M. 1980. Analysis of polychlorinated biphenyls by glass capillary gas chromatography. *Analytical Chemistry*, 302, 20-31.
- Bherstilee, J.M. 1994. Review of the Safety assessment of polychlorinated biphenyls with particular reference to reproductive toxicity. *Human and Experimental Toxicology*, 13, p9.
- Borisover, M.D., Graber, E.R. 1997. Specific interactions of organic compounds with soil organic carbon. *Chemosphere*, 34, 1761–1776.
- Brevik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.H. 2001. Towards global historical emission inventory for selected PCB congeners a mass balance approach. *The Science of the Environment*, 377 (2-3), 296-307.
- Burkhard, J. 1994. Biodegradace PCB bakteriemi *Pseudomonas Putida*. *Chemický průmysl*, 2
- Cecilia, B., Ian, T., Cousins, B., Larsson, P. 2004. PCB in soils and estimated soil–air exchange fluxes of selected PCB congeners in the south of Sweden. *Environmental Pollution*, 128, 59-72.
- Coleman, J.O.D., Blahe-Kalff, M.M.A., Davies, T.G.E. 1997. *Trends Plant Science*, 2, p.146.
- Cousins, I.T., Beck, A.J., Jones, K.C. 1999. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air–soil interface. *Science of the Total Environment*, 228, 5–24.
- Cunningham, D.S., Berti, W.R., Huang, W.J. 1995. Phytoremediation of contaminated soils. *Trends in Biotechnology*. *Tibtech*, 13, p.393.
- Cunningham S.D., Ow D.W. 1996. Promises and prospects of phytoremediation. *Plant Physiology*, 110, 713-719.
- Danielovič, I., Tóth, Š., Marcinčinová, A., Šnábel, V. 2003. Content of PCB substances in carrot root and its relations to selected soil factors. *Plant and Soil Environment*, 40 (9), 387-393.
- EPA (Environmental Protection Agency). 2008. Congener Table. [online]. [cit. 20.3.2010]. Dostupné z <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/tsd/pcbs/pubs/congenertable.pdf>>.
- Erickson, M.D. 1997. Physical, chemical, commercial, environmental and biological properties. K. Stein and J. Moscrop (Eds.). *Analytical Chemistry of PCB*. Lewis Publishers. New York, USA. p 40.

- Frame, G.M. 1996. Comprehensive, quantitative, congener-specific analyses of eight Aroclors and complete PCB congener assignments on DB-1 capillary columns. *Chemosphere*, 4 (33), 603-623.
- Galiulin, V.R., Bashkin, V.N., Galiulina, R.A. 2001. Behavior of POPs in the air-plant-soil system. *Water, Air and Soil Pollution*, 137 (1-4), 179-191.
- Hajšlová, J., Vávrová, M. 1991. Problematika PCB a dalších organických kontaminantů v zemědělství. *Studie VTR*, (3) s. 52.
- Harner, T., Mackay, D., Jones, K.C., 1995. Model of the long-term exchange of PCBs between soil and the atmosphere in the southern UK. *Environmental Science and Technology*, 29 (5), 1200-1209.
- Hernandez, B.S., Koh, S.C., Chial, M., Hocht, D.D. 1997. Terpene-utilizing isolates and their relevance to enhanced biotransformation of polychlorinated biphenyls in soil. *Biodegradation*, 8, 153-158.
- Hippelein, M., McLachlan, M.S., 2000. Soil/Air partitioning of semivolatile organic compounds. *Environmental Science and Technology*, 34 (16), 3521–3526.
- Holoubek, I. 2006. *Chemie životního prostředí* [online]. [cit. 5.2.2010]. Dostupné z <<http://www.racetox.muni.cz/index.php?id=23#holoubek>>.
- Chromá, L., Macková, M., Macek, T., Martínek, V., Stiborová, M. 2001. Rostlinné cytochromy P450 a peroxidasy a jejich úloha při degradaci kontaminantů životního prostředí. *Chemické Listy*, 95, 212-222.
- Integrovaný registr znečištění Ministerstva životního prostředí (IRZ MŽP) [online]. [cit. 5.2.2010]. Dostupné z : < http://www.irz.cz/latky/polychlorovane_bifen>.
- Javorská, H., Tlustoš, P., Kaliszová, R., Balík, J., Pavlíková, D. 2007. Ability of carrot (*Daucus carota* L.) to accumulate selected polychlorinated biphenyl congeners. *Fresenius Environmental Bulletin*, 16 (7), 792-797.
- Jensen, S. 1966. Report of a new chemical hazard. *New Scientist*, 32, p. 612.
- Jordahl, J.T., Foster, L., Schnoor, J.L., Alvarez, P.J. 1997. Effects of hybrid polar trees on microbial populations important to hazardous waste bioremediation. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, 1318-1321.
- Kräemer, U., Chardonens, A.N. 2001. The use of transgenic plants in the bioremediation of soils contaminated with trace elements. *Application Microbial Biotechnology*, 55, 661-672.
- Kučerová, P., Macková, M., Macek, T. 1999. Perspektivy fytořemediace při odsrtaňování organických polutantů a xenobiotik z životního prostředí. *Chemické listy*, 93, 19-26.

- Lovett, A.A., Foxall, C.D, Creaser, C.S., Chewe, D. 1997. PCB and PCDD/DF in locally grown fruit and vegetable samples in Wales and England. *Chemosphere*, 40, 1421-1436.
- Liu, J., Hu, D., Jiang, G., Schnoor, J.L. 2009. *Environmental Science and Technology*, 1; 43 (19), 7503–7509.
- Macková M., Macek T., Očenášková J., Burkhard J., Demnerová K., Pazlarová J. 1997. Biodegradation of polychlorinated biphenyls by plant cells. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 39 (4), 317-325.
- Macková, M., Dowling, D.N., Macek, T. 2006. *Phytoremediation and Rhizoremediation. Theoretical Background*. Springer, Dordrecht, p.306.
- Macek, T., Macková, M., Káš, J. 2000. Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation. *Biotechnology Advances*, 18 (1), 23-35.
- Mackay, D. 1991. *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach*. Lewis Publishers, Chelsea,MI. pp. 1-257.
- Mackay, D., Fraser, A. 2000. Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models, *Environmental pollution*, 110 (3) , 375-391.
- Maervoet, J., Covaci, A., Schepens, P., Sandau, C.D., Letcher, R.J. 2004. A reassessment of the nomenclature of polychlorinated biphenyl (PCB) Metabolites. *Environmental Health Perspectives*, 112 (3), 291-294.
- Magee, K.D., Michael, A., Ullah, H., Dutta, S.K. 2008. Dechlorination of PCB in the presence of plant nitrate reductase. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 25, 144-147.
- McLachlan, M.S., Horstmann, M., 1998. Forest as filters of airborne organic pollutants: a model. *Environmental Science and Technology*, 32 (3), 413–420.
- McCutcheon, S.C., Schnoor, J.L. 2003. *Phytoremediation: transformation and control of contaminants*. Hoboken, New Jersey. pp. 863-885.
- Marrs, K.A.1996. *Plant Physiology. Plant Molecular Biology*, 47, 127-158.
- Miller, R. 1997. *Phytoremediation. Summary of Bioremediation Techniques*, Ground-Water Analysis Center, 3, pp 9.
- Nichols, T.D., Wolf, D.C., Rogers, H.B., Beyrouthy, C.A., Reynolds, C.M. 1997. Rhizosphere microbial populations in contaminated soils. *Water Air Soil Pollution*, 95, 165-178.
- Notarianni, V., Calliera, M., Tremolada, P., Finizio, A., Vighi, M. 1998. PCB distribution in soil and vegetation from different areas in northern Itali. *Chemosphere*, 37, 2839-2845.
- Olson, P.E., Fletcher, J.S. 2001. Natural attenuation/phytoremediation in the vadose zone of a former industrial sludge basin. *Environmental Science and Pollution Research*, 7, pp.195-204.

- Salt, D.E., Smith, R.D., Raskin, I., 1998. Phytoremediation. *Annu Rev. Plant Physiology And Plant Molecular Biology*, 49, 643-668.
- Schnoor, J.L., Licht, L.A., McCutcheon, C.S., Wolfe, N.L., Carreira, L.H. 1995. Phytoremediation of organic contaminants in soils. *Environmental Science Technology*, 29, 318.
- Schnoor, J.L. 1997. Phytoremediation, Technology Evaluation Report, University of Iowa, p.47.
- Schnoor, J.L. 2002. Phytoremediation of soil and ground water. *Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center*, 2 (01), 1-45.
- Soudek, P., Petrová, Š., Benešová, D., Kotyza, J., Vaněk, T. 2008. Fytoremediace a zvýšení jejich účinnosti. *Chemické listy*, 102, 346 – 352.
- Susarla, S., Medina, V.F., McCutcheon, S. 2002. Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination. *Ecological Engineering*, 18, 647-658.
- Stiborová, M., Hudeček, J., Páca, J.Jr., Martínek, V., Páca, J. 2004. Enzymy metabolizující kontaminanty životního prostředí. *Chemické Listy*, 98, 876 – 890.
- Surá, M., Macková, M., Szekeres, M., Sylvestre, M., Chrástilová Z., Macek, T. 2005. Transgenní rostliny pro zvýšenou účinnost fytoremediace PCB a toluenu. *Chemické Listy*, 99, 387-388.
- Thomas, G.O., Smith, K.E.C., Sweetman, A.J., Jones, K.C. 1998. Further studies of the air-pasture transfer of polychlorinated biphenyls. *Environmental Pollution*, 102 (10), 119-128.
- Totevová S., Prouza, M., Brenner V., Demnerová, K. 1997. Bakteriální degradace PCB. *Chemické listy*, 91, 858-866.
- Trapp, S., Matthies, M., Scheunert, I., Topp, E.M. 1990. Modeling the bioconcentration of organic chemicals in plants. *Environmental Science and Technology*, 24 (8), 1246-1252.
- Verpoorte, R. and Memelink, J., 2002. Engineering secondary metabolite production in plants. *Current Opinion in Biotechnology*, 13, 181-187.
- Walker, C.H., Hopkin, S.P., Sibly, R.M., Peakall, D.B. 1996. Principles of ecotoxicology. *Physical review letter*, 77, p. 203.
- Wilken, A., Bock, C., Broken, M., Harms, H. 1995. Metabolism of different PCB congeners in plant-cell cultures. *Environmental Toxicology Chemistry*, 14, 2017-2022.

7. Samostatné přílohy

Obrázek 3: Ředkvičky v nádobách 1, 2, 3.....	53
Obrázek 4: Ředkvičky v nádobách 4, 5, 6.....	53
Obrázek 5: Ředkvičky v nádobách 10, 11, 12.....	53
Obrázek 6: Ředkvičky v nádobách 13, 14, 15.....	53
Obrázek 7: Ředkvičky v nádobách 16, 17, 18.....	53
Obrázek 8: Ředkvičky v nádobách 22, 23, 24.....	53
Obrázek 9: Ředkvičky v nádobách 1 až 24.....	53
Obrázek 10: Nádoby 1 až 24 před zasetím	53
Obrázek 11: Nádoby 43 až 46 bez rostlin.....	53
Obrázek 12: Umyté ředkvičky z nádob 1 až 6.....	54
Obrázek 13: Zpracované ředkvičky z nádob 1 až 6.....	54
Obrázek 14: Umyté ředkvičky z nádob 13, 15, 16, 18, 22, 24.....	54
Obrázek 15: Zpracované ředkvičky z nádob 13 až 24.....	54
Obrázek 16: Ředkvičky - vysušené vzorky_a.....	54
Obrázek 17: Ředkvičky - vysušené vzorky_b.....	54

Obrázek 3: Řed. - 1,2,3



Obrázek 4: Řed. - 4,5,6



Obrázek 5: Řed. - 10,11,12



Obrázek 6: Řed. - 13,14,15



Obrázek 7: Řed. - 16,17,18



Obrázek 8: Řed. - 22,23,24



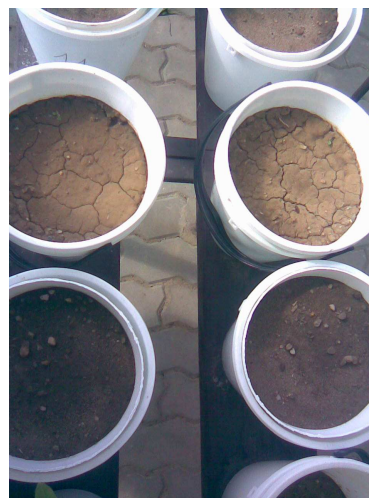
Obrázek 9: Ředkvičky - 1 až 24



Obrázek 10: Před zasetím



Obrázek 11: Bez rostlin



Obrázek 12: Umyté ředkvičky - 1 až 6 **Obrázek 13:** Zpracované ředkvičky - 1 až 6



Obrázek 14:

Umyté ředkvičky - 13,15,16,18,22,24 **Obrázek 15:** Zpracované ředkvičky - 13 až 24



Obrázek 16: Ředkvičky - vysušené vzorky_a **Obrázek 17:** Ředkvičky - vysušené vzorky_b

