

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

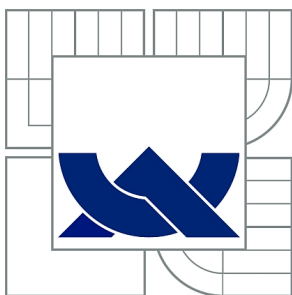
DISTRIBUCE ORGANOCHLOROVÝCH PESTICIDŮ DO ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

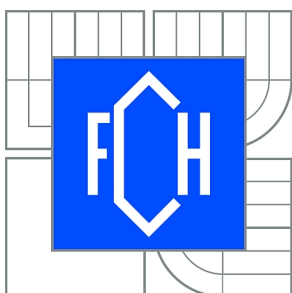
Bc. LUCIE PLAČKOVÁ

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

# DISTRIBUCE ORGANOCHLOROVÝCH PESTICIDŮ DO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

DISTRIBUTION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES INTO THE ENVIRONMENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. LUCIE PLAČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0521/2010</b>	Akademický rok: <b>2010/2011</b>
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	<b>Bc. Lucie Plačková</b>	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	<b>prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.</b>	
Konzultanti:		

### Název diplomové práce:

Distribuce organochlorových pesticidů do životního prostředí

### Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše
2. Zvolit optimální metodu pro stanovení obsahu chlorovaných pesticidů ve vzorcích půdy a sedimentů
3. Sestavení plánu pro odběr vzorků půdy a sedimentů
4. Optimalizace metody pro úpravu vzorku a vlastní stanovení
5. Analýza získaných extraktů bude provedena plynovou chromatografií s různými detektory
6. Zpracování výsledků a jejich interpretace

### Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Lucie Plačková  
Student(ka)

-----  
prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2011

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

Diplomová práce byla zaměřena na stanovení perzistentních organických polutantů; konkrétně byly zjišťovány polychlorované bifenyly (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180) a organochlorové pesticidy. Celkem byla hodnocena kontaminace 31 organochlorových sloučenin. Úroveň kontaminace těmito organickými polutanty byla zjišťována ve 20 vzorcích, z toho 9 vzorků byly sedimenty z řeky Jevišovky, která se nachází na jihu Moravy a 11 vzorků představovala orná půda, odebíraná v blízkosti této řeky.

V teoretické části práce jsou charakterizovány obě skupiny látek, jejich osud v životním prostředí a negativní účinky na živé organismy. Experimentální část je zaměřena na postup odběrů vzorků a jejich zpracování pro analýzu pomocí plynové chromatografie. Je zde popsán komplexní analytický postup zahrnující tři extrakční postupy (zrychlená extrakce rozpouštědlem, mikrovlnná extrakce a extrakce ultrazvukem), přečistění extraktu a vlastní stanovení na plynovém chromatografu s detektorem elektronového záchytu (GC/ECD).

Nejčastěji byly ve vzorcích sedimentu detekovány tyto kongenery PCB (138, 153 a 180) a organochlorové pesticidy ( $\beta$ -HCH, HCB, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT a *o,p'*-DDT). Ve vzorcích půdy byl detekován kongener PCB 28, a organochlorové pesticidy (HCB,  $\beta$ -HCH, heptachlor, aldrin, dieldrin, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT a *o,p'*-DDT).

## ABSTRACT

The master's thesis was focused on the determination of persistent organic pollutants, namely polychlorinated biphenyls were detected (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180) and organochlorine pesticides. A total of 31 were evaluated contamination of organochlorine compounds. The level of contamination by organic pollutants were detected in 20 samples, 9 samples were sediments from the river Jevišovka, which is located in the South Moravia and 11 samples represented arable soil samples and were collected in the vicinity of this river.

In the theoretical part are characterized both groups of substances, their fate in the environment and negative effects on living organisms. The experimental part focuses on the sampling procedures and processing for analysis by gas chromatography. There is described a complex analytical process involving the three extraction methods (accelerated solvent extraction, microwave extraction and ultrasonic extraction), extract purification and self-determination by gas chromatography with electron capture detector (GC/ECD).

In the samples of sediment were detected these PCB congeners (138, 153 and 180) and organochlorine pesticides ( $\beta$ -HCH, HCB, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT and *o,p'*-DDT).. In soil samples were detected PCB congener 28 and organochlorine pesticides (HCB,  $\beta$ -HCH, heptachlor, aldrin, dieldrin, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT and *o,p'*-DDT).

## KLÍČOVÁ SLOVA

Polychlorované bifenyly (PCB), organochlorové pesticidy (OCP), půda, sediment, řeka Jevišovka, plynová chromatografie GC/ECD.

## KEYWORDS

Polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine pesticides (OCPs), soil, sediment, the river Jevišovka, gas chromatography GC/ECD.

PLAČKOVÁ, L. *Distribuce organochlorových pesticidů do životního prostředí.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 74 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

*Ráda bych poděkovala své vedoucí práce prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za cenné rady při zpracování diplomové práce a dále bych ráda poděkovala Ing. Ludmile Mravcové, PhD. za odbornou pomoc v laboratoři.*

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>8</b>
2.1	PESTICIDY .....	8
2.1.1	<i>Historie pesticidů</i> .....	8
2.1.2	<i>Klasifikace pesticidů</i> .....	10
2.1.3	<i>Insekticidy</i> .....	12
2.1.4	<i>Použití a vlastnosti některých konkrétních pesticidů</i> .....	14
2.2	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ VSTUP LÁTEK DO PROSTŘEDÍ .....	18
2.3	POLYCHLOROVANÉ BIFENYLY .....	20
2.3.1	<i>Toxicita</i> .....	23
2.3.2	<i>Degradace</i> .....	23
2.4	STANOVENÍ ORGANOCHLOROVÝCH PESTICIDŮ A POLYCHLOROVANÝCH BIFENYLŮ .....	26
2.4.1	<i>Extrakce</i> .....	26
2.4.2	<i>Čištění extraktů</i> .....	33
2.4.3	<i>Plynová chromatografie</i> .....	34
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>40</b>
3.1	VODNÍ TOK JEVIŠOVKA .....	40
3.2	ODBĚR VZORKŮ A JEJICH ZPRACOVÁNÍ .....	41
3.3	PŘÍSTROJE, PRACOVNÍ POMŮCKY, CHEMIKÁLIE .....	42
3.3.1	<i>Přístroje</i> .....	42
3.3.2	<i>Pracovní pomůcky</i> .....	42
3.3.3	<i>Chemikálie</i> .....	42
3.3.4	<i>Standards pro kalibraci</i> .....	43
3.4	PRACOVNÍ POSTUP .....	44
3.4.1	<i>Extrakce</i> .....	44
3.4.2	<i>Čištění extraktů</i> .....	45
3.4.3	<i>Analýza na GC/ECD</i> .....	45
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>46</b>
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>POUŽITÁ LITERATURA</b> .....	<b>56</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK</b> .....	<b>61</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM PŘÍLOH</b> .....	<b>63</b>
<b>9</b>	<b>PŘÍLOHY</b> .....	<b>64</b>

# 1 ÚVOD

*„...zvíře prostě používá vnější přírody a vyvolává v ní změny jen svou přítomností; člověk ji změnami činí užitečnou pro své účely, ovládá ji...“<sup>a</sup>*

*„Cokoliv se přihodí zvířatům, přihodí se i člověku. Všechny věci spolu souvisí. Cokoliv postihne zemi, postihne také syny země.“<sup>b</sup>*

Pesticidy se používaly a dosud používají především jako prostředky na hubení hmyzu přenášejícího infekční choroby (zejména malárie). I přes významné mezinárodní aktivity, jako je Stockholmská úmluva<sup>c</sup>, použití velkého množství těchto látek stále neklesá, a to hlavně v regionech Afriky a Latinské Ameriky. V našich podmínkách se používaly na hubení vši a dalších druhů obtížného hmyzu [1].

Pesticidy proto představují závažná rizika jak pro člověka, tak pro životní prostředí a jeho jednotlivé složky. Průniky pesticidů do vody, povrchové i podzemní, do vzduchu i půdy představují riziko zejména z nežádoucích účinků na necílové rostliny, na volně žijící živočichy, na půdní ekosystémy, na kvalitu povrchových a podzemních vod a na biologickou rozmanitost obecně [2].

K ohrožení lidského zdraví může dojít přímou expozicí při výrobě a užívání pesticidů nebo nepřímým vystavením těmto látkám, např. spotřebitelé, případně obyvatelé v okolí míst aplikace. Rizika spojená s účinnými látkami pesticidů se vyhodnocují během jejich povolování, neboť Evropská komise nemá metodu, kterou by bylo možné uspokojivě posoudit účinky vystavení směsím chemikálií, a proto zatím není možné vyhodnotit celkový vliv všech používaných látek na lidské zdraví. [2].

Působení pesticidů se u člověka může projevit akutními i chronickými účinky. Chronické vlivy vznikají v důsledku dlouhodobé expozice nízkých dávek pesticidů a zahrnují např. rozmanité typy rakoviny, vrozené vývojové vady, narušení mužské a ženské plodnosti, alergie, narušení imunity, kumulaci v mateřském mléce, krvi apod. [1, 2].

Nepřímé vystavení pesticidům, a to v důsledku rozprašování postřiku nebo prostřednictvím reziduí v potravinách nebo vodě, může být obzvláště vysoké u jistých rizikových skupin lidí, jako jsou obyvatelé zemědělských oblastí, děti nebo starší osoby [2].

Dalším problémem je značné množství nespotřebovaných a nezlikvidovaných zásob a řada vysoce kontaminovaných míst. Celosvětový odhad nespotřebovaných zásob a odpadů se pohybuje v milionech tun [1].

Evropská komise proto v roce 2006 zveřejnila návrh směrnice a strategie k dosažení udržitelného používání pesticidů, usilovala především o snížení závislosti zemědělců na pesticidech. V roce 2009 evropská komise tento návrh schválila. Používání pesticidů se však v jednotlivých členských zemích liší, jelikož v každé z nich je jiné klimatické prostředí, jiné množství používání pesticidů ročně, a proto je i jinak strukturováno zemědělství [3].

Konkrétní cíle strategie Evropské unie (EU) [3]:

- snížit nebezpečí a rizika pro zdraví a životní prostředí v souvislosti s používáním pesticidů;
- zlepšit kontroly používání a distribuce pesticidů;
- snížit hladiny škodlivých účinných látek pesticidů (např. nahrazováním nejnebezpečnějších látek bezpečnějšími alternativami, včetně nechemických);

---

<sup>a</sup> Engels, B.: Dialektika přírody. Praha, Svoboda, 1950 [4]

<sup>b</sup> indiánský náčelník Seattle z kmene Suvamiš, dnes stát Washington, 1854 [4]

<sup>c</sup> Stockholmská úmluva o perzistentních organických polutantech (POPs) je globální environmentální smlouvou, jejíž cílem je ochrana lidského zdraví a životního prostředí před škodlivými vlivy POPs. Úmluva byla sjednána v květnu 2001, Česká republika ji ratifikovala v roce 2004 [1].

- podpořit zemědělství s nízkými vstupy pesticidů nebo bez jejich použití;
- zavést systém monitoringu, naplňování cílů strategie, včetně stanovení vhodných indikátorů;
- zakazuje používání leteckých postřiků, avšak za určitých podmínek může být na základě žádosti udělena výjimka;
- omezuje používání pesticidů v obytných oblastech, v parcích, ve veřejných zahradách, na sportovištích a na rekreačních plochách, školních areálech, dětských hřištích a v okolí zdravotnických zařízení, jakými jsou polikliniky, nemocnice, rehabilitační centra nebo lázeňské areály;
- ochraňuje vodní toky, zdroje pitné vody a vodní organismy; ochranné zóny měly být zřízeny také v blízkosti cest a železničních tratí;
- zákaz pesticidů s mutagenními, karcinogenními a reprotoxickými účinky a pesticidů narušující hormonální systém.

V roce 2007 začala platit legislativa Evropské unie o registraci, vyhodnocování, schvalování a omezování chemických látek (**REACH** – **R**egistration, **E**valuation, **A**uthorisation and **R**estriction of **C**hemicals) [5]. Cílem tohoto nařízení je zracionalizovat a vylepšit starý právní rámec EU pro chemické látky; tento systém klade na průmysl větší odpovědnost za kontrolu rizik; usiluje o zlepšení ochrany lidského zdraví a životního prostředí před riziky, která mohou chemické látky představovat [6]; posílit konkurenceschopnost chemického průmyslu EU, který je klíčovým odvětvím hospodářství EU; podpořit alternativní metody hodnocení nebezpečnosti chemických látek a zajistit volný oběh chemických látek na vnitřním trhu EU [7].

Zavádí povinnost výrobců a dovozců doložit některé informace o vlastnostech jimi vyráběných nebo dovážených chemikálií. Nastavuje mechanismus náhrady perzistentních a bioakumulativních látek za dostupnější a bezpečnější alternativy. Umožňuje spotřebitelům požadovat informace o přítomnosti nejvíce nebezpečných chemických látek ve výrobcích [2].

V zásadě se REACH vztahuje na všechny chemické látky, a to nejen na chemické látky využívané v průmyslových procesech, ale také v našem každodenním životě, například na čisticí prostředky, nátěrové hmoty i na předměty, jako jsou oděvy, nábytek a elektrospotřebiče [7].



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

Stockholmská úmluva o persistentních organických polutantech (POPs) byla podepsaná 23. května 2001. Cílem této smlouvy je ochrana lidského zdraví a životního prostředí před škodlivými vlivy POPs, které definuje následovně [1, 8]:

- jsou to látky perzistentní;
- toxické pro člověka i volně žijící zvířata, nebo škodlivé pro životní prostředí;
- akumulují se v tučných živých organismů, včetně člověka (dochází tedy k bioakumulaci);
- dochází u nich k dálkovému transportu přírodními procesy – vzduch, půda, voda.

Zpočátku bylo uznáno 12 látek jako POPs, které způsobovaly nepříznivé účinky na člověka a na ekosystém; později, v roce 2009, přibylo do seznamu Stockolmské úmluvy dalších 9 POPs. Jsou rozděleny do tří kategorií [8]:

- **Pesticidy:** aldrin, chlordan, DDT, dieldrin, endrin, heptachlor, hexachlorbenzen, mirex, toxaphen, chlordecon,  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, lindan, pentachlorbenzen.
- **Průmyslové chemikálie:** hexachlorbenzen, polychlorované bifenyly (PCBs), hexabrombifenyly, hexabromdifenylether, heptabromdifenylether, pentachlorbenzen, perfluoroktansulfonová kyselina a její soli, perfluoroktansulfonyl fluorid, tetrabromdifenylether a pentabromdifenylether.
- **Vedlejší produkty:** hexachlorbenzen; polychlorované dibenzo-p-dioxiny a polychlorované dibenzofurany (PCDD / PCDF), PCBs,  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, pentachlorbenzen.

### 2.1 Pesticidy

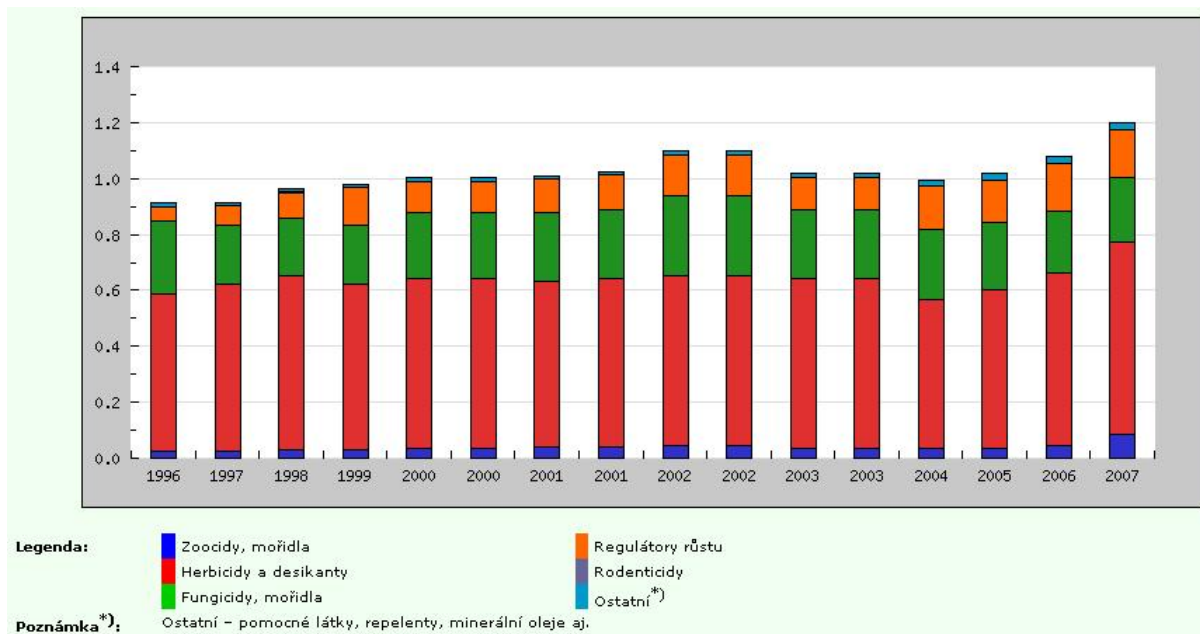
Podle mezinárodní definice formulované komisí Kodex Alimentarius (Codex Alimentarius Commission – CAC) se jako pesticidy označují všechny sloučeniny nebo jejich směsi, určené pro prevenci, zničení, potlačení, odpuzení či kontrolu škodlivých organismů (t.j. nežádoucích rostlin, mikroorganismů či živočichů) během produkce, skladování, transportu, distribuce a zpracování potravin, zemědělských komodit a krmiv a dále látky aplikované u zvířat proti ektoparazitům. Termín „pesticidy“ zahrnuje také sloučeniny používané jako desikanty, regulátory nebo stimulanty růstu a inhibitory klíčení, aplikované na plodiny před nebo po jejich sklizni [9].

Zbytková množství pesticidů (aktivních složek pesticidních přípravků) a jejich metabolitů a rozkladných nebo reakčních produktů, v potravinách, zemědělských plodinách nebo krmivech, se označují jako rezidua pesticidů. Ta jsou buď vhodnými indikátory dodržování zásad správné zemědělské praxe (tj. umožňují jednoduchou laboratorní kontrolu maximálního limitu reziduí – MLR), nebo jde o sloučeniny, které jsou závažné z hlediska toxikologického a je nutné sledovat jejich dietární přívod (podklad pro odhad zdravotních rizik) [9].

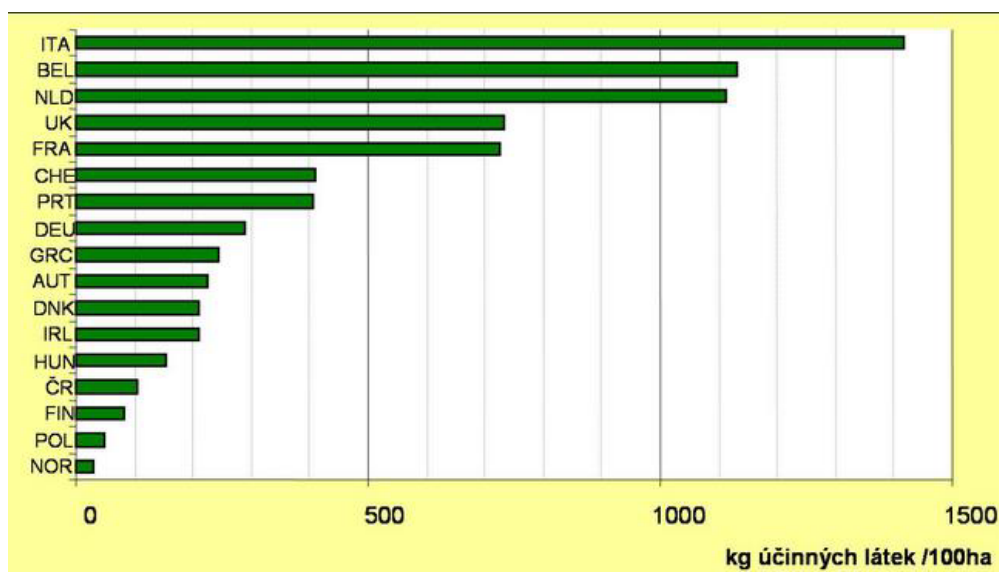
#### 2.1.1 Historie pesticidů

První používání pesticidů jako prevence pro ochranu plodin před škůdci bylo aplikováno v Číně (1000 př.n.l), kde se síra používala jako plynná dezinfekce. Ve středověku se pro ochranu plodin už používaly chemikálie na bázi rtuti, případně arzenu. Rozsáhlejší a systematické používání chemických látek (anorganických látek) jako prevence proti škůdcům se datuje od 19. století. Významným mezníkem v používání pesticidů pro ošetření zemědělských plodin se stala 30. léta 20. století, kdy došlo k rozmachu používání organických sloučenin s pesticidními účinky. Dinitro-*ortho*-kresol pro hubení plevelů v obilninách, thiram, byl první z dithiokarbamátových fungicidů, pentachlorophenol se zase používal na ochranu dřeva proti houbám a termitům a prvním organofosfátem byl tetraethylfosfát (TEPP). Po druhé světové válce došlo k masivní výrobě a používání pesticidů – perzistentních organochlorových insekticidů [10].

V současné době je ve světě registrováno asi 800 látek s pesticidním účinkem. Spotřeba přípravků na ochranu rostlin je ovlivněna především aktuálním výskytem škodlivých organismů a ekonomickou situací zemědělských subjektů. Příklad používání přípravků na ochranu rostlin v České republice je znázorněn na obrázku 1 [10]. Obrázek 2 pak představuje porovnání spotřeby pesticidů v České republice s jinými evropskými státy.

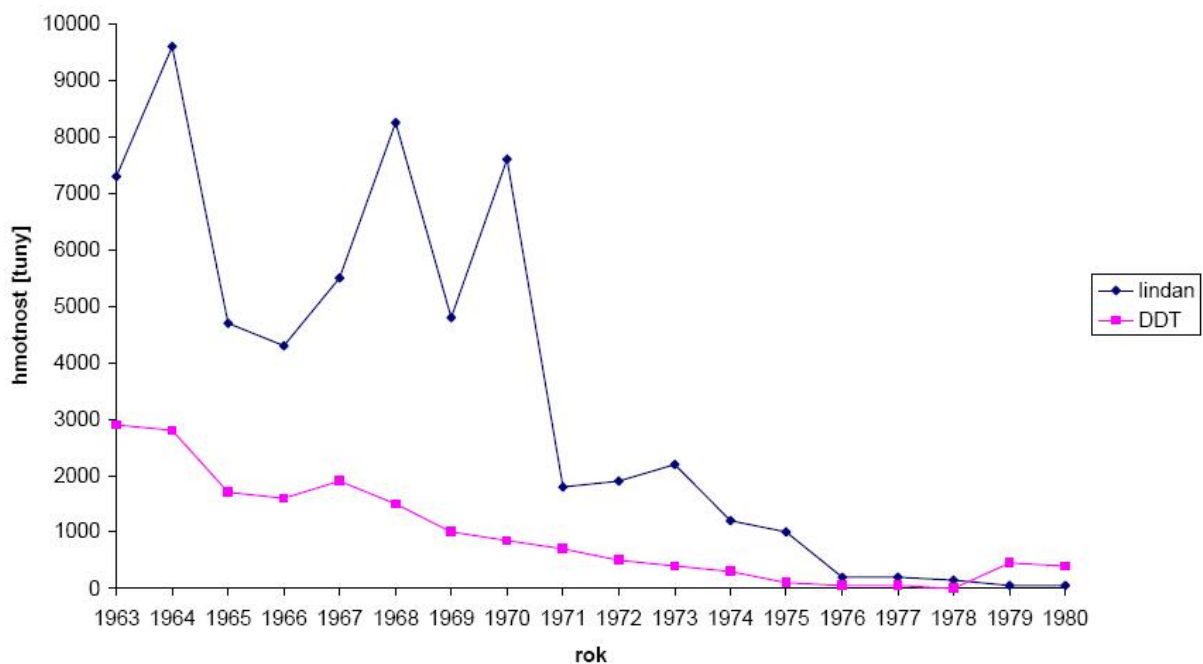


**Obr. 1** Aplikace přípravků na ochranu rostlin, ČR [kg účinné látky/ha zemědělské půdy [11].



**Obr. 2** Porovnání spotřeby pesticidů s ostatními evropskými státy [12].

Některé perzistentní organochlorované pesticidy byly detekovány ve velkých množstvích v různých ekosystémech, a proto byly zavedeny vysoce selektivní analytické metody pro sledování obsahu jejich reziduí v potravinách, případně pro zkoumání negativních vlivů na lidský organismus. Výsledky výzkumů měly za následek, že tyto pesticidy se postupně začaly omezovat, až došlo k jejich úplnému zákazu používání. Příkladem může být DDT a lindan, které byly zakázány v 70. až 80. letech 20. století pro jejich negativní účinky, i když jejich použití bylo dříve masivně rozšířeno. Využití těchto pesticidů u nás je prezentováno na obrázku 3 [10].



**Obr. 3** Používání organochlorovaných pesticidů a jejich postupné omezování v bývalém Československu [10].

Dnes se používají tzv. „moderní pesticidy“, které jsou lépe odbouratelné [10] – v řádech dní. Naproti tomu DDT a jeho rezidua ještě dnes identifikujeme v matricích odebraných na mnoha místech. Moderní pesticidy jsou látky více polární, nekumulují se v organismech a nejsou takovou zátěží pro životní prostředí [10].

### 2.1.2 Klasifikace pesticidů

Evropská unie ve svých legislativních odkazech pro pesticidy používá širší termín „prostředky na ochranu rostlin a biocidy“ [9].

Prostředky na ochranu rostlin jsou definovány jako produkty chemické nebo biologické povahy, určené pro ochranu rostlin nebo rostlinných produktů proti škodlivým organismům, dále pro ovlivnění životních procesů v rostlinách mechanismy jinými než působí nutrienty (tj. např. regulátory růstu), pro zajištění údržnosti rostlinných produktů, pro zničení nežádoucích rostlin nebo jejich částí a pro kontrolu nebo prevenci nežádoucího růstu rostlin [9].

Biocidy pak zahrnují široké spektrum produktů určených v rámci dané aplikace proti různým cílovým organismům, jedná se zejména o látky s dezinfekčním účinkem (proti bakteriím, virům), látky s konzervačním účinkem (proti plísním, hmyzu), insekticidy pro komunální hygienu (proti hmyzu – mouchám, komárům, mravencům), rodenticidy (proti myším, potkanům) a látky zabraňující usazování organismů (zejména řas) na površích předmětů [9].

Pesticidy zahrnují velmi širokou škálu chemických sloučenin složitých chemických struktur. Proto se pesticidy zařazují do vícero skupin, a to podle cílového účinku pesticidu, jeho chemické struktury, mechanismu účinku nebo konzistence, původu, toxicity apod. [9].

**Tabulka 1** Rozdělení pesticidů podle cílového škodlivého činitele: [2, 9, 10, 11].

Skupina pesticidů	Cílový škodlivý činitel
herbicidy	plevelné rostliny
fungicidy	houby, plísně
insekticidy (ovicidy; larvicidy; aficidy atd.)	hmyz (působí na vajíčka; larvy; mšice atd.)
akaricidy	roztoči
neumaticidy	červi
moluskocidy	měkkýši
rodenticidy	hlodavci
algicidy	řasy
desikanty	vyvolávají stav vysušení (desikaci)
regulátory růstu / klíčení	přirozený růst
stimulanty	vyvolávají reflexy nebo instinkty příjmu potravy, páření, kladení vajíček apod.
repelenty	odpužují škodlivé organismy
atraktanty	lákají hmyz

**Rozdělení pesticidů dle účinné látky:** organochlorové sloučeniny, organofosfáty, pyrethroidy, karbamáty, triaziny a diaziny, azoly, aniliny, fenoly, chlornitrily, sloučeniny na bázi kovů (organokovové sloučeniny) a pesticidy na bázi derivátů karboxylových kyselin apod. [2, 9].

**Pesticidy je možno rovněž rozdělit podle způsobu účinku [10, 11, 13]:**

**Kontaktní** – účinná látka má omezený efekt, působí pouze v místě kontaktu.

**Systémové** – účinná látka penetruje kutikulou a dostává se do dalších částí organismu. (U rostlin proniká cévními svazky).

**Kvazisystémové** – účinná látka má omezenější mobilitu než kontaktní pesticidy, proniká do kutikuly jen v omezené míře.

**Kombinované přípravky** – přípravky obsahují kontaktní i systemickou látku.

**Požerové** – účinná látka působí přes zažívací ústrojí organismu.

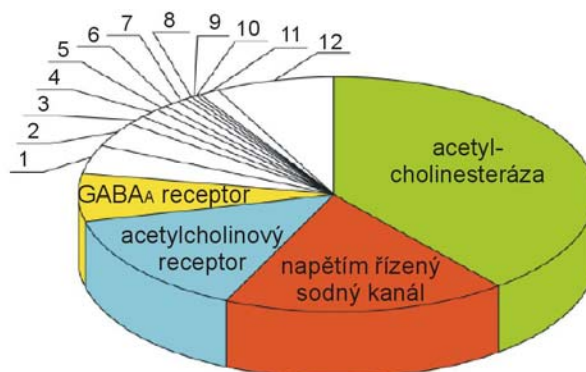
**Dýchací** – účinná látka působí přes dýchací ústrojí organismu.

**Rozdělení podle mechanismu účinku pesticidu [2, 13, 14]:**

Narušení dýchání, narušení fotosyntézy, inhibice acetylcholinesterázy, inhibice RNA polymerázy, inhibice syntetázy proteinů, inhibice mitochondriální respirace, antikoagulanty, inhibitory chitin syntetázy, neuroaktivita, narušení růstu rostlin, narušení hormonálního systému, narušení reakcí biosyntézy, nespecifický účinek, neznámý účinek (viz obr. 4).

další cíle

- 1 biosyntéza chitinu
- 2 glutamátový receptor
- 3 acetyl-CoA karboxyláza
- 4 ATP syntáza
- 5 ekdysonový receptor
- 6 rozpojení
- 7 Bt toxin
- 8 NADH dehydrogenáza
- 9 jantarová dehydrogenáza
- 10 oktopaminový receptor
- 11 nespecifikované
- 12 neznámé



**Obr. 4** Účinky insekticidů podle procenta světového prodeje pro rok 2003 [14].

**Rozdělení pesticidů do tříd nebezpečnosti podle WHO:** vyjadřuje se jako LD<sub>50</sub> (v mg látky na kg tělesné hmotnosti) pro laboratorní potkany vystavené chemické látce v potravě (orálně) a vstřebáním pokožkou (dermálně), rozdílně pro pevné látky a pro kapaliny [15].

**Tabulka 2** Rozdělení pesticidů do tříd nebezpečnosti [15].

třída	nebezpečnost	LD <sub>50</sub> pro laboratorní krysy [mg·kg <sup>-1</sup> ]			
		orálně		dermálně	
		pevné látky	kapaliny	pevné látky	kapaliny
1a	extrémně nebezpečné	≤ 5	≤ 20	≤ 10	≤ 40
1b	vysoce nebezpečné	5 – 50	20 – 200	10 – 100	40 – 400
2	středně nebezpečné	50 – 500	200 – 2000	100 – 1000	400 – 4000
3	málo nebezpečné	> 500	> 2000	> 1000	> 4000

**Dalším rozdělení může být podle rozsahu účinku:** totální, širokospektrální nebo selektivní pesticidy.

### 2.1.3 Insekticidy

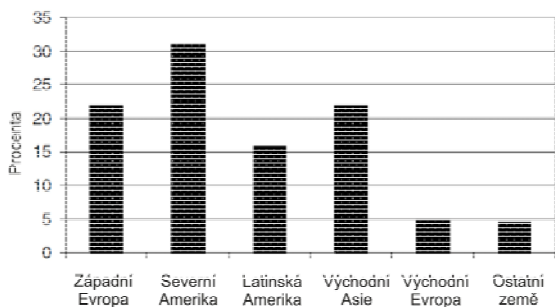
Existují dva hlavní typy insekticidů – organochlorové a organofosfáty, obě skupiny jsou neurotoxické. Organochlorové insekticidy, včetně DDT, dieldrinu a endrinu, měly jednu hlavní přednost – konkrétně jejich vytrvalost, která umožňovala zemědělcům dosáhnout kontroly po dlouhou dobu [16].

Organochlorové insekticidy lze rozdělit do tří hlavních skupin podle struktury: dichlordifenylethany (DDT a methoxychlor), cyklodieny (chlordan a dieldrin) a hexachlorcyklohexany (lindan). Mirex a chlordecon nezapadají svou strukturou ani do jedné z předcházejících skupin [17].

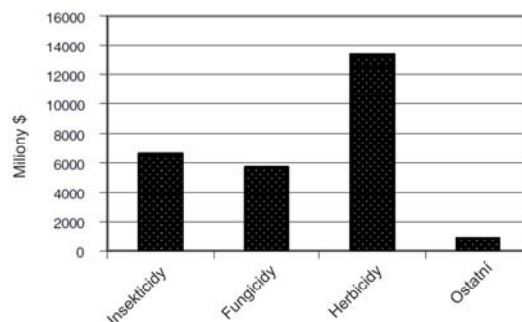
Charakteristické vlastnosti této skupiny pesticidů je nízká volatilita, rozpustnost v tucích, perzistence v životním prostředí; jejich molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí od 291 do 545. Zpočátku se jevíly vlastnosti pesticidů jako velmi užitečné a efektivní, chlorové insekticidy byly využívány v boji proti malárii, tyfu, vším a jiném hmyzu, byly použity v druhé světové válce. Nicméně v 60. letech se začaly objevovat problémy s jejich perzistencí, kumulovaly se v tělech organismů, v potravním řetězci a pomalu vše směřovalo ke snížení jejich používání až k celkovému zastavení výroby a zákazu používání jak ve Spojených státech, tak také v Evropě [17].

Místo mnoha organochlorových pesticidů, organofosfátů a karbamátů, tj. neurotoxických insekticidů, se objevily nové skupiny, zahrnující pyrethroidy, nikotinoidy a pyrazoly, které inhibují syntézu chitinu a regulují růst, např. avermectin a milbemectin [16].

Jak se odvíjel prodej pesticidů ve světě v roce 2003 je znázorněno na obrázcích níže. Celkový prodej pesticidů v roce 2002 byl odhadován na 25 mld. USD. V roce 2003 mírně vzrostl na 26,7 mld. USD. Z toho je téměř 50 % herbicidů, 25 % insekticidů, 21,6 % fungicidů a zbytek připadá na ostatní produkty (viz obr. 6); obr. 5 zobrazuje celkový prodej pesticidů podle oblastí. Nejvíce jsou pesticidy používány v severní Americe, na druhém místě je západní Evropa spolu s východní Asií a na třetím místě se umístila latinská Amerika [16].



Obr. 5 Celkový prodej pesticidů podle oblastí [16].



Obr. 6 Celkový prodej pesticidů podle typu [16].

Některé chemické látky mohou vyvolat toxické účinky nejen na člověka, ale i na ostatní organismy a okolní prostředí, avšak účinky se liší podle typu pesticidu. Rozlišuje se akutní toxicita (závisí na látce, době expozice, způsobu užití a organismu samotném) a chronická toxicita (organismus je opakovaně vystaven malým dávkám) [18].

Z hlediska jejich účinku lze insekticidy rozdělit do sedmi tříd: fyzické toxické látky, jedy protoplazmatické, nervové jedy, metabolické inhibitory, cytotoxické toxiny, svalové jedy a alkylační činidla [18].

Obecný mechanismus účinku organochlorových insekticidů souvisí se změnou enzymatických a elektrofyziologických vlastností membrány nervových buněk. Souvisí to s inhibicí  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$ -adenosin trifosfatázy, které fungují jako čerpadla iontů přes membrány neuronů. Aktivace  $\text{Na}^+$  kanálu je normální, avšak jeho uzavření je delší. Cyklodienová skupina inhibuje vychytávání iontů  $\text{Cl}^-$   $\gamma$ -aminomáselné kyseliny [17].

Jak různé skupiny pesticidů působí na ptactvo, je prezentováno v tabulce 3. Přímé účinky při rozstříkávání nejsou předpokládány, pokud nejsou aplikovány vysoce toxické insekticidy přímo na ptactvo. Nicméně je zřejmé, že pesticidy mohou mít vliv na ptačí populaci a dostávají se do organismů několika cestami: přímým účinkem – intoxikace; příjmem kontaminované potravy (hmyz) nebo odstraněním vegetace, která vede ke snížení populace býložravého hmyzu a která poskytuje potravu pro určité druhy ptáků [18].

Tabulka 3 Účinky různých tříd pesticidů na ptáky [18].

Typ pesticidů	Akutní toxicita	Perzistence	Bioakumulace
Insekticidy	velmi nízká	nízká	velmi nízká
Organochlorové (př. DDT)	nízká	velmi vysoká	velmi vysoká
Cyklodieny	vysoká	vysoká	velmi vysoká
Organofosfáty	velmi vysoká	nízká až střední	nízká až střední
Karbamáty	velmi vysoká	nízká až střední	nízká až střední
Pyrethroidy	nízká až střední	nízká	nízká
Regulátory růstu	velmi nízká	střední	nízká
Fungicidy	nízká	nízká	nízká
Herbicidy	nízká	nízká	velmi nízká
Ostatní	střední	nízká	velmi nízká

Z tabulky 3 je patrné, že nejvíce nebezpečné pesticidy pro ptáky jsou organochlorové pesticidy, které sice mají malou akutní toxicitu, avšak velmi vysokou bioakumulační schopnost; dalším nebezpečným typem pesticidu jsou cyklo-diény s vysokou akutní toxicitou a velmi vysokou bioakumulací.

### 2.1.4 Použití a vlastnosti některých konkrétních pesticidů

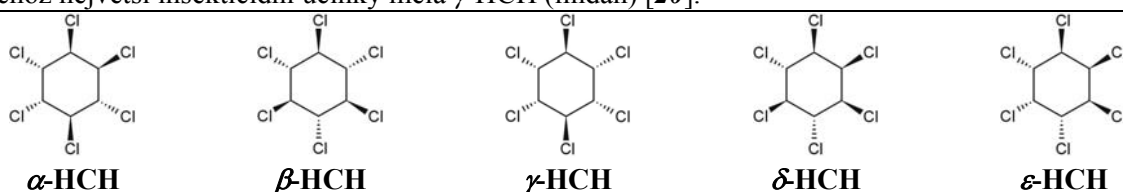
Většinou byly OCP používány jako insekticidy, výjimku tvoří hexachlorbenzen, který byl používán jako fungicid proti plísním, a dále endrin, který byl aplikován jako zoocid proti polním myším. Některé z OCP byly používány v lesnictví, dále také pro ochranu dřeva a dřevěných materiálů a rovněž v komunální hygieně. Značná množství byla použita bývalou sovětskou armádou, z čehož určité množství zůstalo na území bývalého Československa. Tabulka 4 shrnuje pouze hlavní použití produktů založených na bázi OCPs [19].

**Tabulka 4** Použití výrobků na ochranu rostlin [19].

Aktivní látka	Použití v zemědělství	Ostatní použití
aldrin	proti v půdě žijícím druhům	
DDT	brambory, cukrová řepa, řepa, zelenina, obiloviny, luštěniny, mák	lesnictví, humánní hygiena, desinfekce obydlí, stájí, obilných sil, impregnace dřevěných povrchů
dieldrin	ošetřování osiva	
endrin	myš polní	
HCH technický	dezinfekce půd, od roku 1956 jen lindan	od roku 1956 pouze v lesnictví
HCB	dezinfekce půd, později jen ošetřování osiva	
methoxychlor	jako DDT; výroba byla dříve přerušena; omezené použití	
toxafen	řepka, červený jetel	

### Hexachlorcyklohexany (HCH)

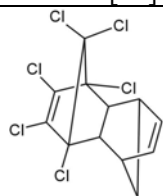
Hexachlorcyklohexan je insekticid, který byl používán jako prostředek pro hubení zvířecích i lidských parazitů, dezinfekci půd a k ošetřování lesních porostů. Technická směs HCH měla následující složení:  $\alpha$ -HCH (55–80 %),  $\beta$ -HCH (5–14 %),  $\gamma$ -HCH (8–15 %),  $\delta$ -HCH (6–10 %) a  $\varepsilon$ -HCH (1–5 %), z čehož největší insekticidní účinky měla  $\gamma$ -HCH (lindan) [20].



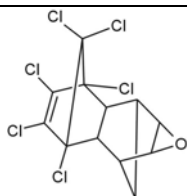
$\alpha$ -HCH je krystalická bílá látka, která podléhá fotolýze i hydrolyze. Degradace probíhá pomalu při nižších teplotách, za tropických podmínek je rychlá. V chladnějších oblastech se tak více hromadí. Fotolýza ve vodním prostředí a ve vzduchu nemá pravděpodobně větší význam. Rovněž podléhá degradaci v půdě. Biotická degradace probíhá jak za aerobních tak i za anaerobních podmínek. Obecně je rychlost degradace závislá na klimatických podmínkách, půdních vlastnostech, organickém materiálu, vlhkosti, pH a bakteriálním růstu.  $\alpha$ -HCH je neurotoxická, hepatotoxická látka s imunosupresivními účinky a je posuzována jako možný karcinogen.  $\beta$ -HCH se jako samostatný nevyrábí a ani nepoužívá, podléhá biodegradaci, jejíž rozsah je závislý na podmínkách. Všeobecně probíhá degradace lépe za anaerobních podmínek dechlorací; ke kompletní mineralizaci však dochází minimálně. V půdě je  $\beta$ -HCH celkově perzistentní, především při nízkých teplotách a nevymývá se. Technický HCH podléhá dálkovému přenosu. Jeho přítomnost byla zaznamenána v arktické i antarktické oblasti ve vodě i v atmosféře [20].

### Cyklodieny (aldrin, dieldrin, endrin, isodrin, chlordan, heptachlor)

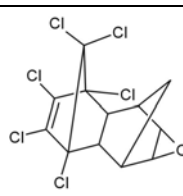
Jsou účinnými insekticidy proti klíšťatům, molům, termitům a dalšímu hmyzu, k ošetřování obilovin, brambor nebo bavlny [21]. Aldrin se silně váže na půdní částice a je velmi odolný vůči vyplavování do podzemních vod. V životním prostředí se snadno a rychle přeměňuje na dieldrin, je metabolizován zvířaty a rostlinami, a proto se také aldrin nachází jen ve velmi malých množstvích. Poločas rozpadu dieldrinu je ~ 5 let. Vykazuje nízkou rozpustnost ve vodě, vysokou stabilitu a semivolatilitu. V ovzduší je dieldrin degradován působením ultrafialového světla na odolnější photodieldrin během několika dnů [22].



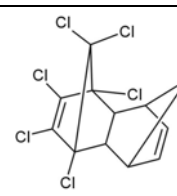
**Aldrin**



**Dieldrin**

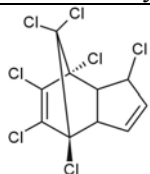


**Endrin**

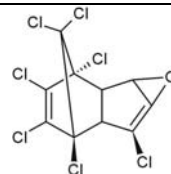


**isodrin**

Heptachlor a heptachloepoxid jsou velmi perzistentní v půdě, poločas rozpadu je 250 dní. Heptachloepoxid podléhá v životním prostředí biodegradaci, fotolýze, oxidaci nebo hydrolyze. Mikroorganismy ve vodě snadno metabolizují heptachlor na epoxid, který je schopný se vypařovat, fotodegradovat a adsorbuje se na sedimenty [22-24].



**Heptachlor**



**Heptachlor epoxid**

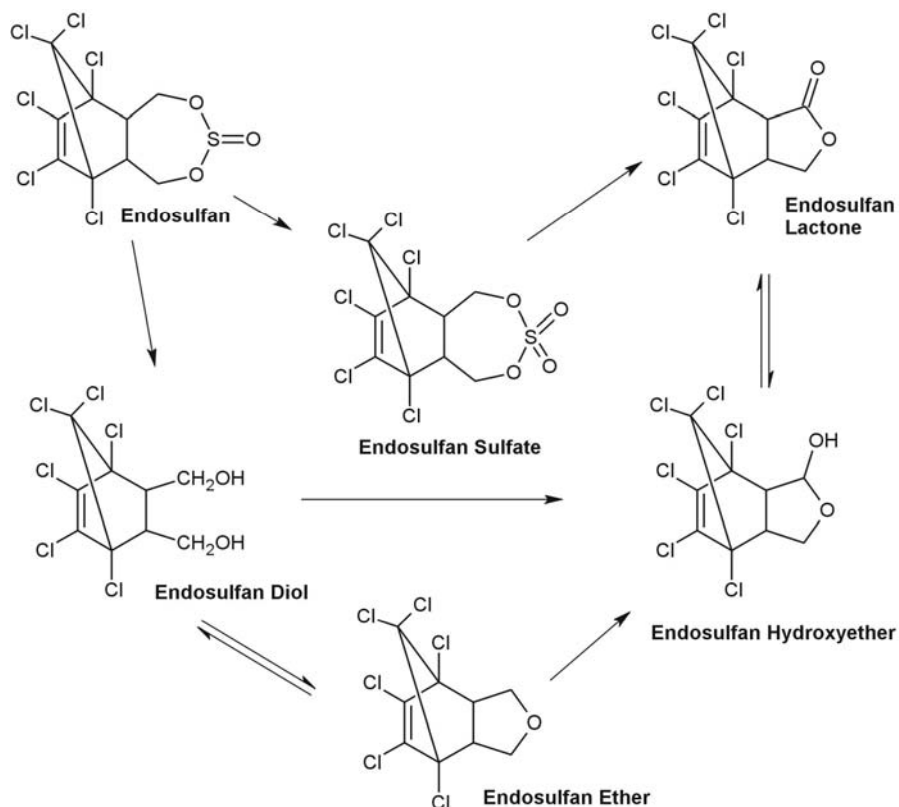
### Endosulfan

Vyskytuje se ve dvou izomerech:  $\alpha$ - (64-67 %) a  $\beta$ - (29-32 %). Dostává se do životního prostředí především aplikací pesticidních prostředků. Endosulfan je kontaktní a na žaludek působící insekticid, vhodný při ochraně potravinových a nepotravinových plodin, je toxický pro ryby a další vodní organismy. Dá se detekovat téměř ve všech složkách životního prostředí po celém světě [14].

$\alpha$ -izomer je více volatilní a disipativní, zatímco  $\beta$ -izomer je více adsorptivní a perzistentní. Degradace endosulfanu může být přes abiotický nebo biotický proces v aerobním nebo anaerobním prostředí, primárně nastává oxidace a hydrolyza.  $\alpha$ - a  $\beta$ -izomery se mohou oxidovat přes biotický systém na endosulfan sulfát, který je srovnatelně toxický jako  $\alpha$ - a  $\beta$ -izomery, s tím rozdílem, že je dvakrát více perzistentní ( $t_{1/2}$  = 100-214 dní). Všechny tyto látky se mohou hydrolyzovat bioticky nebo abioticky na endosulfan diol, který je více hydrofilní a méně toxický. Hydrolyza probíhá nejčastěji v neutrálním až zásaditém prostředí [14]. Metabolity a možné metabolické cesty (u krysu a ovce) jsou znázorněny na obrázku 7.

Mikrobiální degradace (houby, bakterie) probíhá v půdě za aerobních podmínek na sulfát (houbami) nebo na diol (bakteriemi). V anaerobních podmínkách půdní organismy převážně metabolizují na endosulfan diol (2-15 %), endosulfan sulfát (3-8 %) a na endosulfan hydroxyether. Endosulfan se také rozkládá fotolyticky na endosulfan diol (7 dní). Endosulfan sulfát je relativně stabilní na světle. Všechny produkty se vyskytují převážně ve vodních organismech – ryby, řasy, škeble, krevety, aj. [14].





**Obr. 7** Možné metabolické cesty u krys a ovcí pro endosulfan. Fáze I: reakce na endosulfanu jsou vykonávány spolu s P450: CYP2B6, CYP3A4 a CYP3A5. Fáze II: reakce endosulfanu s GST. Další enzymy vzniklé metabolismem endosulfanu jsou antioxidanty SOD, GPX, and CAT [14].

## DDT

DDT bylo syntetizováno poprvé v roce 1874, avšak insekticidní vlastnosti byly objeveny až v roce 1939. Ve druhé polovině 2. světové války byl insekticid hojně využíván proti malárii a tyfu, k hubení vši, komárů a jiných škůdců. Po skončení války bylo DDT přizpůsobeno k používání k zemědělským účelům a jeho produkce narostla do obrovských rozměrů. V roce 1962 vyšla kniha Tiché jaro (Silent Spring) od americké biologky Rachel Carsonové, která jako první poukázala na nepříznivé dopady na životní prostředí v důsledku neuvážené masivní aplikace DDT v USA. Na začátku 70. let bylo DDT zakázáno nejen v USA, ale také ve většině evropských zemí; později, a to v roce 2001, bylo DDT zakázáno celosvětově Stockholmskou úmluvou. Stále však je používáno v omezených množstvích pro kontrolu výskytu malárie v některých zemích světa a proto zůstává i nadále velmi kontroverzní látkou [26].

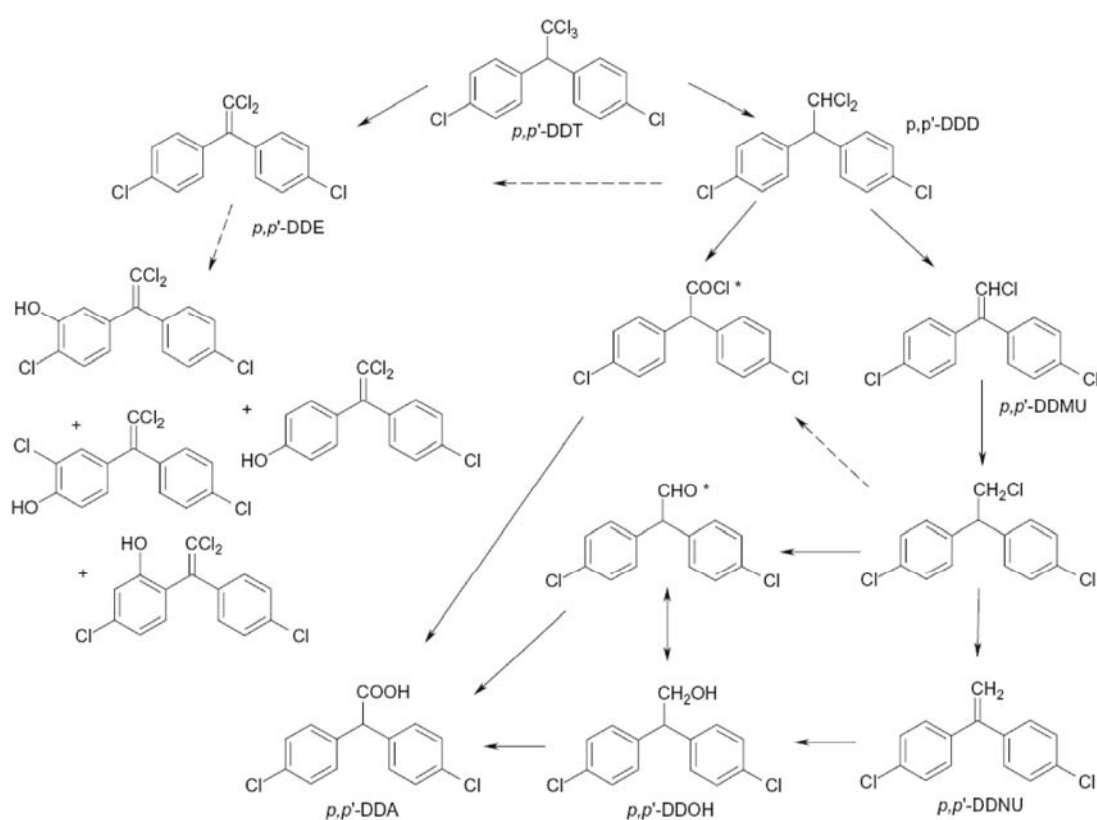
DDT bylo prodáváno pod různými obchodními názvy, např. Anofex, Cesarex, Didimac, Digmar, Dinocide, Genitox, Guesarol, Gyron, Ixodex, Neocid a Zerdane. Technické DDT mělo následující složení: *p,p'*-DDT (77,1 %); *o,p'*-DDT (14,9 %); *p,p'*-DDD (0,3 %); *o,p'*-DDD (0,1 %); *p,p'*-DDE (4,0 %); *o,p'*-DDE (0,1 %); a neidentifikované sloučeniny (3,5 %) [14].

DDT je velmi málo rozpustné ve vodě, ale dobře rozpustné v řadě organických rozpouštědel a také je dobře rozpustné v tucích. Je částečně těkavé a proto se může vyskytovat i v atmosféře. V současnosti se dá detekovat ve všech složkách životního prostředí. Ukládá se především v tukových tkáních a může se dále zakoncentrovávat v potravních řetězcích [26]. DDT působí nejen na nervový systém, ale způsobuje také mutace a vznik karcinomů, působí na různé orgány a tkáně, způsobuje poruchy v chování a zejména má vliv na výskyt kožních nemocí, působí na reprodukční systém [14].

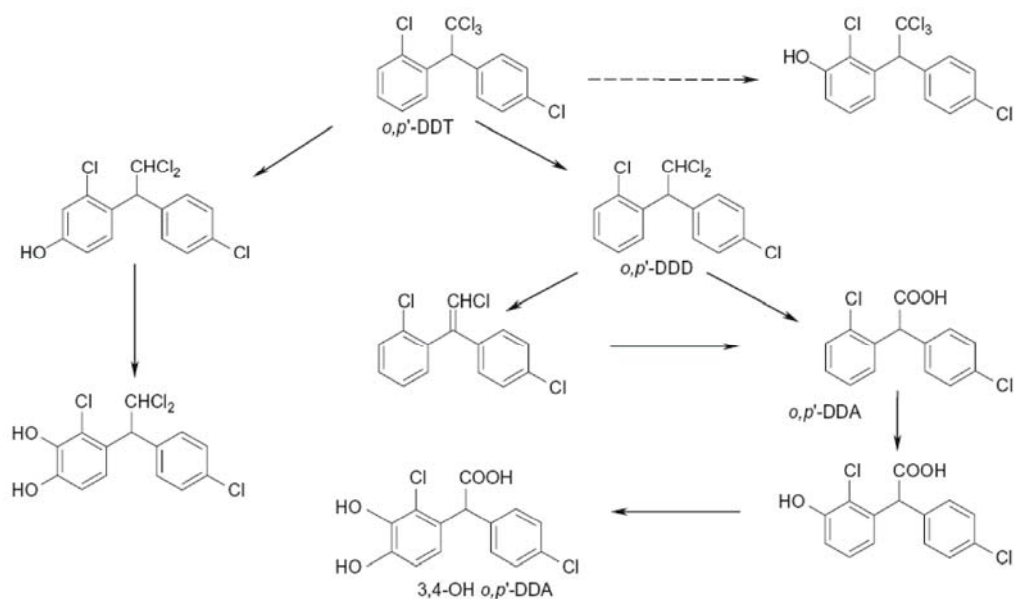
DDT bylo nejčastěji aplikováno přímo do půdy a část DDT v půdách pochází ze skládek. Do vod a sedimentů se DDT dostalo přímo z pesticidních postřiků nebo sekundárně při splachu z půdy. DDT a

jeho deriváty jsou velmi stabilní v prostředí, v půdě jsou rezistentní, dokonce i vůči mikrobiální degradaci; jsou velmi rozpustné v tucích a prakticky nerozpustné ve vodě, mají silnou tendenci adsorbovat se na povrchu částic. Velká část DDT, která se dostává do vody z půdy, je vesměs vázaná na částice a v důsledku toho dochází tedy k depozici do sedimentů. Uvolňování z půdy do volného ovzduší představuje nezanedbatelnou emisní cestu [26].

Metabolity DDT a metabolismus DDT u krys zobrazují schémata na obrázcích 8 a 9. Látková výměna DDT je komplexní událostí a převažují určité sekvence, které jsou dány tkání a látkou, stejně jako specifickými orgány v rámci jednotlivce. Chemická podstata metabolického vylučování močí byla poprvé objasněna v roce 1945. DDT se částečně metabolizuje na 2,2-bis(4-chlorfenyl)octovou kyselinu (DDA) redukcí 1,1-dichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethanu (DDD), následuje dehydrochlorace na 1-chlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethen (DDMU), který je zřejmě přeměněn na 2,2-bis(4-chlorfenyl)ethanol (DDOH) přes 1-chlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan (DDMS) a 2,2-bis(4-chlorfenyl)ethanu (DDNU) [14].



**Obr. 8** Metabolity p,p'-DDT a předpokládané cesty metabolismu u krys. Metabolity označené hvězdičkou pravděpodobně reagují s buněčnými složkami [14].



**Obr. 9** Metabolismus *o,p'*-DDT u krys. (U krys, glycín a *o,p'*-DDA serin konjugát byly nalezeny v moči, a *o,p'*-DDA konjugát kyseliny aspargarové byl nalézán ve výkalech) [14].

## 2.2 Faktory ovlivňující vstup látek do prostředí

Chemické a fyzikální vlastnosti ovlivňují vstup a chování látek v životním prostředí. Ovlivňují tak perzistenci a akumulaci látek. Pro půdu je důležité sledovat vlastnosti látek jako je rozpustnost ve vodě, tlak nasycených par, rozdělovací koeficient oktanol/voda, disociační konstanta, půdní adsorpční koeficient či dálkový transport. Z těchto parametrů pak vyplývá charakter látek, jaká je jejich perzistence, toxicita, biokoncentrace, bioakumulace a biokoncentrační faktor.

**Rozpustnost ve vodě:** rozhoduje o distribuci a stabilitě daného pesticidu v organismu i v životním prostředí. Ve vodě dobře rozpustné pesticidy jsou snáze smývány z povrchů rostlin nebo vymývány z půdy (nejsou tedy zadržovány na půdních částicích) a proto i díky zvýšené mobilitě mohou proniknout do zdrojů pitné vody a šířit se na velké vzdálenosti. Polární pesticidy se zase v ekosystému rychleji hydrolyzují, oxidují a tím je snazší je jejich biodegradovatelnost [10].

**Tlak nasycených par:** rozhoduje o tom, zda daná látka snadno přechází do plynné fáze nebo je spíše asociována s pevnými částicemi. Pesticidy s vysokým tlakem nasycených par snadno těkají, a proto se používají pro ošetření skladových zásob zemědělských plodin nebo potravin. Také se může projevit možnost sekundární kontaminace atmosféry v okolí kontaminovaného místa. V půdě budou více zadržovány méně volatilní látky, tj. látky s nižším tlakem par [10].

**Rozdělovací koeficient oktanol/voda ( $K_{ow}$ ):** hodnota indikuje hydrofobitu (lipofilitu) daného pesticidu. Látky s vysokou hodnotou rozdělovacího koeficientu  $K_{ow}$  ( $pK_{ow} > 4$ ) mají velkou afinitu k tukovým složkám, kde se kumulují. Příkladem takových látek jsou organochlorové pesticidy [10].

$$K_{ow} = \frac{c_o}{c_w}, \text{ kde}$$

$c_o$ ..... koncentrace látky v oktanolu ( $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ );

$c_w$ ..... koncentrace látky ve vodě ( $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ).

**Disociační konstanta ( $K_a$ ):** hodnota vypovídá o schopnosti látky disociovat za běžných podmínek ve vodním prostředí (rozsah pH 5–8). Stupeň ionizace ovlivňují faktory jako odpařování z vodního média, procesy solubilizace, ale i rozsah fotolýzy. S disociací je spjata i sorpce na sedimenty a možnost bioakumulace [10].

**Půdní adsorpční koeficient ( $K_{oc}$ ):** informuje o schopnosti látky vázat se k organické složce půdních částí. Pokud má sloučenina vysoké hodnoty  $K_{oc}$ , její část navázaná na organickou složku půdní částice

je obtížně biodegradovatelná a současně imobilizovaná vůči pohybu v půdě a případnému odpaření. Vzorec pro výpočet adsorpčního půdního koeficientu (bezrozměrná veličina) [10]:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{F_{oc}}, \text{ kde}$$

$K_d$ .....distribuční koeficient charakterizující rovnovážnou konstantu reziduí pesticidů mezi vodnou fází a pevnou organickou fází;

$F_{oc}$ .....hmotnost organické frakce v půdě.

**Dálkový transport:** je potenciál látky cestovat od původního zdroje do oblastí vzdálených stovky až tisíce kilometrů daleko, tj. do oblastí, kde se tyto látky nikdy nepoužívaly a ani nevyráběly [21].

**Perzistence:** je schopnost látky zůstat v prostředí po dlouhou dobu bez změny. Takovéto látky jsou odolné vůči chemickému, fotochemickému, termickému i biochemickému rozkladu. Dostávají se tak do koloběhu v životním prostředí a kumulují se v půdách, sedimentech a živých organismech [21].

**Toxicita:** je schopnost látky způsobovat poškození nebo smrt živých organismů. Mohou se podílet na vzniku rakoviny a podporovat vznik imunologických, reprodukčních a vývojových poruch – záleží však výhradně na dávce [21].

**Bioakumulace:** je proces, při kterém živé organismy mohou zachytávat a koncentrovat chemické látky buď přímo z okolního prostředí nebo nepřímo z potravy [21].

**Biokoncentrace:** je proces, během kterého dochází k akumulaci látky v živém organismu. Zahrnuje příjem z okolního prostředí a vylučování dané látky organismem. Míra biokoncentrace se uvádí pomocí biokoncentračního faktoru [25].

**Biokoncentrační faktor (BCF):** vyjadřuje míru přechodu z vodného (zevního) prostředí do organismu a biokoncentraci v organismu, vztaženou na lipidický podíl. Je přímo úměrný hodnotám  $pK_{ow}$  [10, 25].

$$BFC = \frac{c_b}{c_{w(wd)}} = y \frac{c_b}{c_{w(wd)}}, \text{ kde}$$

$c_b$ ..... podíl koncentrace látky v biotě;

$c_w$ ..... celková koncentrace látky ve vodě (prostředí) nebo

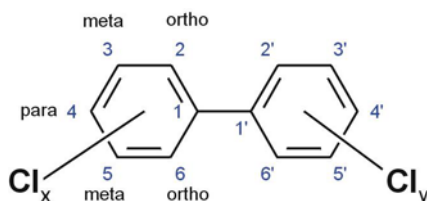
$c_{(wd)}$ ..... koncentrace volně ropuštěné látky ve vodě (prostředí);

$y$ ..... podíl tuku v biotě.

## 2.3 Polychlorované bifenyly

Polychlorované bifenyly (PCB) byly komerčně vyráběny jako směsi kongenerů vhodné pro různá použití. Našly své uplatnění v elektrických kondenzátorech a transformátorech, vakuových pumpách, jako hydraulické kapaliny, mazací a řezací oleje, změkčovadla, používaly se v lepidlech, retardátorech hoření, voscích, dále se využily při výrobě propisovacích papírů, do inkoustů, do barev, dokonce i do rtěnek apod. [21, 27, 28, 31].

PCB patří mezi perzistentní organické polutanty. Tyto látky byly synteticky vyráběny chlorací bifenyly plynným chlorem a v přírodě se přirozeně nevyskytují. Skupinu PCB tvoří 209 kongenerů, jejich obecný vzorec je  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ , kde  $n$  je 1 až 10. Kongenery se liší počtem atomů chloru a jejich umístěním na aromatických jádrech. V komerčních směsích se vyskytuje pouze 130 kongenerů [27, 28, 29].



Obr. 10 Chemická struktura PCB;  $x + y = n = <1; 10>$ .

Většina kongenerů PCB tvoří bezbarvé, krystalické látky, bez zápachu [30]. Komerčně vyráběné směsi se ve svých fyzikálních vlastnostech liší produkt od produktu, např. Aroclor 1242 je čistá mobilní kapalina, Aroclor 1254 je již lehce nažloutlá viskózní kapalina a Aroclor 1260 je nažloutlá, lepkavá pryskyřice, tzn., že čím více jsou směsi chlorované, tím jsou viskóznější [27]. PCB jsou perzistentní, přetrvávají ve složkách životního prostředí, jsou málo rozpustné ve vodě a dobře rozpustné v tucích (lipofilní, nepolární látky); mají tendenci se akumulovat v organismech, sedimentech, půdě a dalších environmentálních maticích. PCB jsou odolné vůči vysokým teplotám, mají dobré elektroizolační vlastnosti, jsou stabilní i za vyšších teplot, jejich bod varu a tlak par se mění nejen se stupněm chlorace, ale zejména s pozicí substituentů. Rozdíly mezi hodnotami dalších fyzikálních vlastností, tj. rozpustností ve vodě, rozdělovacím koeficientu oktanol/voda, bodu varu, případně bodu tání, jsou znázorněny v tabulce níže [30].

Tabulka 5 Fyzikální vlastnosti homologické řady PCB [30].

homologická řada	bod tání (°C) <sup>a</sup>	bod varu (°C)	tlak par (Pa) při 25 °C <sup>c</sup>	rozpustnost ve vodě <sup>b</sup>	logKow <sup>c</sup>
bifenyl	71	256	4,9	9,3	4,3
monoCB	25-77,9	285	1,1	4,0	4,7
diCB	24,4-149	312	0,24	1,6	5,1
triCB	38-87	337	0,054	0,65	5,5
tetraCB	47-180	360	0,012	0,26	5,9
pentaCB	76,5-124	381	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,099	6,3
hexaCB	77-150	400	$5,8 \cdot 10^{-4}$	0,038	6,7
heptaCB	122,4-149	417	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,014	7,1
octaCB	159-152	432	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	7,5
nonaCB	182,8-206	445	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	7,9
decaCB	305,9	458	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	8,3

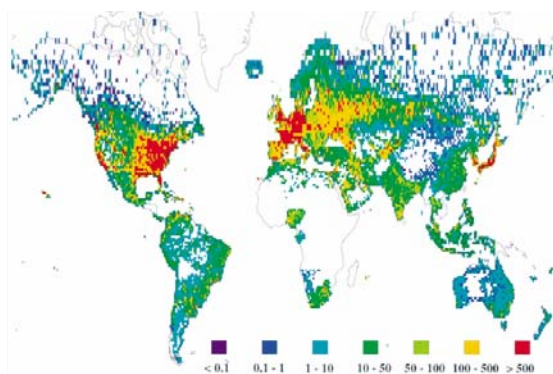
<sup>a</sup> průměrné vlastnosti všech izomerů ve skupině

<sup>b</sup> při 25 °C; v g·m<sup>-3</sup>

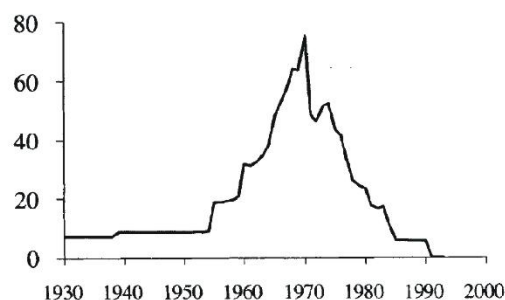
<sup>c</sup> průměrná hodnota pro kapalinu

Výroba PCB byla zahájena v roce 1929 v USA firmou Swann Chemical Co., kterou posléze převzala firma Monsanto Chemical Co. Vyráběné směsi jsou známy pod obchodním názvem Aroclor. Výroba

PCB však nezůstala jen v USA, ale díky svým příznivým technologickým vlastnostem a vzhledem k tomu, že informace o jejich toxických vlastnostech buď nebyly známy nebo byly podceňovány, se rozšířila do celého světa pod různými obchodními značkami [30, 32]. Tabulka 6 prezentuje nejběžnější komerční směsi, jejich výrobce a zastoupení chloru v dané směsi [30]. Nezaostalo ani bývalé Československo a v roce 1959 začala chemická společnost Chemko Strážské (na východě Slovenska) vyrábět komerční přípravky na bázi PCB. Celkově se prodalo 21482 tun výrobků na bázi PCB, z toho 46 % bylo exportováno, především do bývalé NDR; zbytek byl využit v bývalém Československu v podnicích Barvy a laky Praha, Colorlak Uherské Hradiště, ZEZ Žamberk, ČKD Praha a v různých stavebních organizacích [31]. Výroba PCB nebyla nijak korigována, a proto nebyla vydána žádná opatření zabraňující jejich průniku do životního prostředí. Toxický charakter PCB i ve velmi nízkých koncentracích byl definitivně prokázán až v 70. letech a navíc bylo ověřeno, že nebezpečí související s přítomností PCB v životním prostředí a v potravních řetězcích je násobeno schopností PCB kumulovat se především v tukových tkáních organismů [32]. Společnosti, které PCB vyráběly, ukončily svou činnost většinou v 70. letech 20. století. Některé firmy, a to i přes známý toxický charakter PCB ve výrobě pokračovaly; např. Francie a Španělsko ukončily výrobu v roce 1984, stejně jako bývalé Československo, které zakázalo výrobu v Chemko Strážské v roce 1984; v tehdejší SSSR skončily výrobní společnosti svoji činnost až v letech 1990 a 1993 [33].



**Obr. 11** Odhadovaná světová využitelnost PCB v tunách [33].



**Obr. 12** Odhadovaná světová využitelnost PCB v tunách [33].

Obrázek 11 znázorňuje celkovou světovou spotřebu PCB v tunách, vztaženou k hustotě obyvatelstva v příslušné zemi. Hustota obyvatelstva je považována za vhodný parametr; spotřeba PCB je obecně spojená s užíváním elektrických zařízení. Celkově výsledky ukazují, že téměř 97 % záměrně produkovaných PCB byly používány na severní polokouli. Obrázek 12 ukazuje celkovou výrobu PCB v letech 1930 až 1993. Je zřejmé, že právě v 70. letech nastal největší nárůst produkce, kdy byla zjištěna a potvrzena toxicita PCB, nebezpečnost kumulace v životním prostředí a v potravním řetězci [33].

Přestože výroba PCB byla zastavena před 20-25 lety, zůstávají i nadále tyto kontaminanty hojně rozšířeny v životním prostředí a díky bioakumulaci způsobuje konzumace potravy (i s malým množstvím PCB) u člověka i volně žijících živočichů postupné zvyšování celkového množství uloženého v těle [34]. PCB mohou být obsaženy v malém množství i v ostatních halogenovaných sloučeninách, vyskytují se v kalech z čistíren odpadních vod, uvolňují se při spalování průmyslových a komunálních odpadů, z emisí elektráren, z procesů při zpracování železa a oceli, skládek, požárů a byly zjištěny úniky z uzavřených systémů (transformátorů, kondenzátorů, apod.) [29, 30].

**Tabulka 6** Porovnání komerčních směsí PCB [30].

Aroclor <sup>a</sup>	obchodní název							počet	
	Clophen <sup>b</sup>	Phenoclor <sup>c</sup>	Pyralene <sup>c</sup>	Kanechlor <sup>d</sup>	Fenchlor <sup>e</sup>	Delor <sup>f</sup>	Cl/molekula	hm. % Cl	
1221								1,15	21
1232			2000	200				2	32-33
			1500					2,5	38
1242, 1016	A30	DP-3	3000	300	42	2	Sovol <sup>g</sup>	3	40-42
1248	A40	DP-4		400		3	Trichlorodifenyli <sup>g</sup>	4	48
1254	A50	DP-5		500	54	4; 5		5	52-54
1260	A60	DP-6		600	64 <sup>h</sup>			6-6,3	60
1262								6,8	62
								7,7	65
1268								8,7	68
								9,5	70
1270					DK			10	71

<sup>a</sup> Monsanto Industrial Chemical Copany, St. Louis, MO, USA

<sup>b</sup> Bayer, Německo

<sup>c</sup> Caffaro, Itálie

<sup>d</sup> Kanegafuchi Chemical Copany, Japonsko

<sup>e</sup> Prodelec, Francie

<sup>f</sup> Chemko, Československo

<sup>g</sup> SSSR

<sup>h</sup> číslo ukazuje hmotnostní koncentraci chloru v procentech,

### 2.3.1 Toxicita

Polychlorované bifenyly se dostávají do organismu všemi možnými cestami vstupu; z 90 % je to potravou, z 10 % dýcháním a pokožkou [29].

PCB mají nízkou akutní toxicitu, ale dokáží se akumulovat v životním prostředí a v organismech, tj. existuje možnost chronické nebo zpožděné toxicity. Nejzávažnější případ otravy PCB nastal v západním Japonsku v roce 1968 (Yusho), kde byl kontaminován rýžový olej a jím se otrávil více než 1600 lidí. Otrava se projevovala únavou, bolestí hlavy, zvýšeným pocením, svěděním, poruchami vidění, znečitlivěním končetin, kožními otoky spojenými s nádory, bolestí, kašlem, střídavou bolestí břicha a změnami v menstruačním cyklu. Dlouhodobá expozice může způsobit rozštěpy pater, rozšíření ledvinových pánviček, hypoplazii, změny v růstu, potraty, nízkou porodní váhu dětí, způsobuje poruchy chování, snížení pozornosti a hodnoty IQ, hyperaktivitu, opožděný nebo omezený psychomotorický vývoj, narušuje imunitní systém, působí na hladiny jaterních enzymů a poškozují vnitřní orgány. PCB jsou schopné se vázat na přenosové proteiny hormonu štítné žlázy. PCB jsou považovány za potenciální lidské karcinogeny [27, 29, 34].

Účinky PCB byly zkoumány i na zvířatech, jak je znázorněno v tabulce 7. K některým z účinků na reprodukční schopnosti dochází po expozicích, které jsou výrazně vyšší než kterákoliv, v současné době pravděpodobná expozice v USA. Byly podávány dávky v  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  nebo  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  podle toho, jaká směs PCB byla použita. Opice, kterým byla od narození do jejich dvacátého týdne podávána v potravě směs PCB, vykazovaly ve věku 3 let výrazně narušené schopnosti učení a dovednosti. Dotčené opice přitom měly v krvi hladiny PCB v koncentracích 2,3  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , což se blíží hladině v běžné lidské populaci. Studie estrogenního vlivu dvou typů PCB na pohlavní diferenciaci želv dokazují zesilující interakci. Pohlaví želv je dáno inkubační teplotou oplodněného vejce, bylo prokázáno, že při nízkých teplotách se rodí samci, při vyšších samičky. PCB s estrogenním účinkem, aplikované do želvích vajec, mohou způsobit vývoj samiček ve vejcích při teplotě, při které se běžně líhnou samci [34]. PCB jsou karcinogenní pro zvířata a způsobují u krys nádory na játrech [27].

**Tabulka 7** Reprodukční a vývojová toxicita PCB, ze studií na zvířatech [34].

účinky na zdraví	druh
estrogenní aktivita (stimuluje děložní růst)	krysa
prodloužená březost	krysa, myš
nízká porodní hmotnost, zmenšený vrh a schopnost přežití potomků	krysa, opice
selhání schopnosti početí a potraty	opice
snížené vizuální rozlišovací schopnosti, zvýšená úroveň aktivity	krysa
zvýšená lokomoční aktivita	krysa, myš, opice
problémy s učením	krysa, myš, opice
snížená hladina progesteronu	opice
prodloužení doby estrálního cyklu	opice
snížení plodnosti	krysi samec vystavený látce během laktace
snížená funkce štítné žlázy	plod krysy
porodní defekty	myš (rozštěp patra)
změněná pohlavní rozdílnost	želva

### 2.3.2 Degradace

PCB v ŽP setrvávají a nesnadně se degradují. Jsou velmi odolné vůči účinkům kyselin a zásad, redukci, nepodléhají oxidaci běžnými oxidačními činidly, jsou téměř rezistentní vůči hydrolyze a alkoholýze. Vzhledem k těmto vlastnostem je degradace PCB fyzikálně-chemickými metodami značně náročná a především finančně velmi nákladná. Jednou z možných metod je spalování PCB za vysokých teplot (nad 1200 °C) a nutnost udržet konstantní teplotu, aby při spalování nedošlo ke vzniku více toxických látek – dioxinů [35]. Další metodou z této skupiny je fotolytická degradace; PCB v plynném stavu jsou vůči UV záření imunní, avšak v organických rozpouštědlech probíhá



poměrně rychlá redukční dechlorace. PCB se velmi dobře akumulují v dnových sedimentech toků, jezer a nádrží, avšak zde k fotolytické degradaci nedochází [37]. Další metody odstraňování PCB z životního prostředí jsou popsány v literatuře [38].

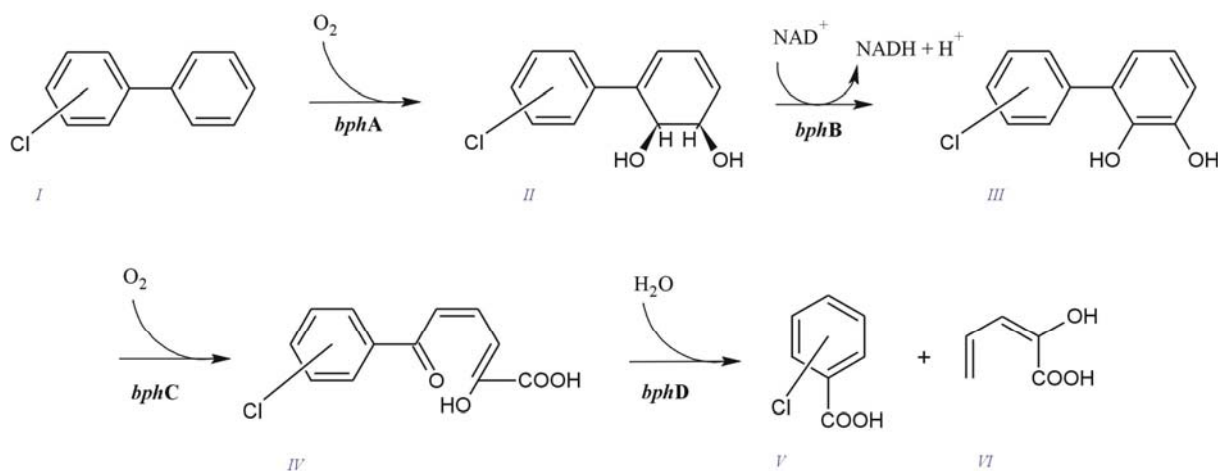
Jako ekologicky šetrné a z hlediska finančních nákladů výhodné je využití mikroorganismů. Vhodnými adepty bioremediace jsou některé druhy půdních bakterií, ligninolytických hub (mikrobiální bioremediace) a některé druhy rostlin (fytoremediace) [35, 38].

Rostliny jsou schopné snížit množství PCB v zemině několika způsoby, tj. absorbovat PCB (fytoextrakce), působením enzymů PCB transformovat (fytotransformace) na nefytotoxickou formu, případně je ukládat v pletivech [38].

PCB se sorbují na částice zeminy a s tím souvisí omezená dostupnost a snaha rostlin i mikroorganismů tyto látky zpřístupnit a poté degradovat [38].

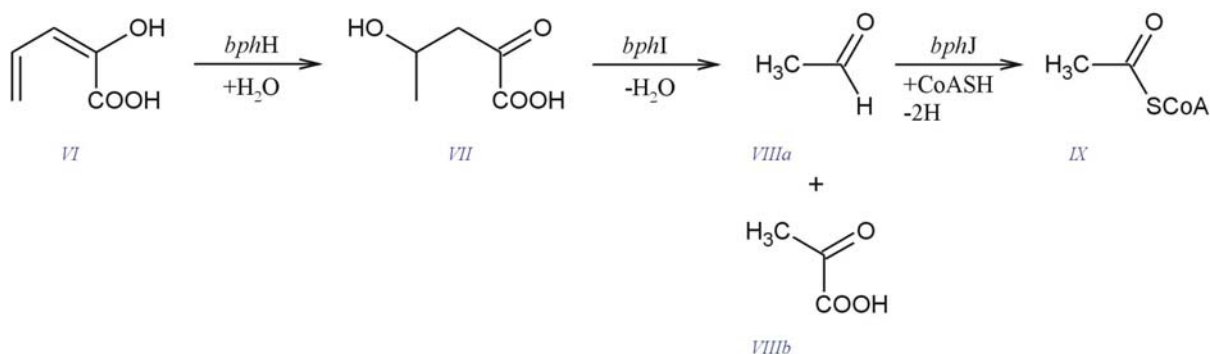
U mikroorganismů někdy slouží monochlorbifenyly jako zdroj uhlíku a energie, kongenery obsahující dva a více atomů chloru jsou transformovány kometabolismem s akumulací chlorovaných intermediátů. **Anaerobní mikroorganismy** reduktivně dechlorují vícesubstituované kongenery substituované v polohách *meta* a *para*, což vede ke snížení toxicity, k lepšímu odbourávání aerobními bakteriemi; tím dochází ke snižování toxicity a ke kumulaci *ortho*-chlorovaných mono-, di- a trichlorbifenyly. **Aerobní mikroorganismy** přímo atakují bifenylovou kostru méně chlorovaných kongenerů působením dioxygenas za vzniku chlorbenzoových kyselin (obrázek 13), které jsou odbourávány dolní degradační dráhou (přeměna meziproductů až na cílové odpadní látky) a 5-C chloralifatických kyselin, které jsou degradovány vlastní degradační dráhou (obrázek 14). U aerobních bakterií tvoří metabolismus PCB tři dráhy [35, 38]:

- bakterie metabolizující bifenyly a kometabolizující PCB na chlorbenzoáty a 5-C chloralifatické kyseliny;
- bakterie metabolizující chlorbenzoáty;
- bakterie dehalogenizující 5-C chloralifatické kyseliny.



**Obr. 13** Metabolická dráha odbourávání bifenyly – aerobní degradace.

Nejprostudovanější metabolickou dráhou aerobní degradace bifenyly a PCB půdními bakteriemi je čtyřstupňový proces (*bph operon*) zahajovaný oxidací v nesubstituovaných polohách 2 a 3 (nebo 5,6) nechlorovaného nebo méně chlorovaného kruhu (I). Tento iniciační krok realizuje enzym bifenylyl-2,3-dioxygenasa. Vzniká 2,3-dihydro-2,3-dihydroxybifenylyl v konformaci *cis* (II), který je dehydrogenován bifenylyldihydrogendioldehydrogenasou na 2,3-dihydroxybifenylyl (III), který podléhá tzv. *meta*-štěpení 2,3-dihydroxybifenylyldioxygenasou. Produktem je 2-hydroxy-6-oxo-6-fenylyl-2,4-hexadienová kyselina (IV), která je specifickou hydrolasou štěpena na odpovídající benzoát (V) a 2-hydroxy-2,4-pentadienovou kyselinu (VI). Bifenylyl-2,3-dioxygenasa je rozhodující enzym při degradaci PCB, určuje pořadí degradovatelnosti jednotlivých kongenerů [35].



**Obr. 14** Metabolická dráha odbourávání 2-hydroxy-2,4-pentadienové kyseliny – aerobní degradace.

2-hydroxy-2,4-pentadienová kyselina (VI) je vlivem 2-hydroxy-2,4-pentadienoáhydratasy převedena na kyselinu 4-hydroxy-2-oxovalerovou (VII), která se rozpadá účinkem specifické aldolasy na acetaldehyd (VIIIa) a na kyselinu pyrohroznovou (VIIIb). Acetaldehyd (VIIIa) je přítomností enzymu acetaldehyddehydrogenasy převeden acylací na acetylkoenzym A (IX) [35].

Na základě těchto informací bylo odvozeno pět základních principů degradace PCB, založených na vztahu mezi strukturou kongenerů a jejich biodegradabilitou [35]:

- biodegradabilita klesá se stoupajícím stupněm chlorace;
- dva atomy chloru v polohách *ortho* (tzn. 2,6- a 2,2'-) zvyšují rezistenci k biotransformaci;
- kongenery s nesubstituovaným kruhem jsou obecně transformovány rychleji než kongenery se substitucí na obou kruzích;
- tetra- a pentachlorbifenyly jsou transformovány mnohem snadněji, když jeden z kruhů je substituován v polohách 2 a 3;
- iniciační oxidace obvykle probíhá na méně substituovaném kruhu.

Chlorbenzoové kyseliny vznikají jako majoritní metabolit při biodegradaci PCB. Do životního prostředí se dostaly ze tří zdrojů: 1) jako herbicidy, 2) jako produkty degradace herbicidů, 3) jako produkty degradace PCB. Chlorbenzoáty nejsou snadno metabolizovány bakteriemi degradujícími benzoát, nicméně existují tři mechanismy aerobního metabolismu chlorbenzoátu (blíže popsány v literatuře [35]).

Aktivita mikroorganismů podílejících se na degradaci PCB v zemině je ovlivňována přítomností rostlin. Ty uvolňují do prostředí organické sloučeniny, např. aminokyseliny, cukry a organické kyseliny, které mohou podporovat aerobní i anaerobní metabolismus chlorovaných sloučenin. Dále jsou kořenovým systémem do zeminy uvolňovány extracelulární enzymy, které iniciují přeměnu PCB a usnadňují tak jejich další bakteriální transformaci, různé mikrobiální růstové faktory a organické kyseliny a další molekuly, které působí jako surfaktanty a zvyšují tak dostupnost PCB v zemině. Rostliny zlepšují prokysličením zeminy v oblastech kořenu, což je další stimulační faktor pro mikrobiální oxygenasy [38].

## 2.4 Stanovení organochlorových pesticidů a polychlorovaných bifenyků

Obecný princip stanovení polychlorovaných bifenyků a organochlorových pesticidů spočívá v extrakci vzorku půdy, sedimentu či jiné matrice vhodným rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel. Obvykle se používá hexan, dichlormethan, aceton, petrolether a jejich směsi v různém poměru. Získaný extrakt se pak musí přečistit od nežádoucích látek, které by mohly ovlivnit výsledné množství. K čištění se používá gelová permeační chromatografie nebo adsorpční chromatografie, kde se jako adsorbenty používají silikagel, modifikovaný silikagel, Florisil nebo oxid hlinitý. Analýza se provádí metodou plynové chromatografie ve spojení s detektorem elektronového záhytu (GC/ECD), případně hmotnostně spektrometrickým detektorem (MS), někdy také univerzálním detektorem plamenově-ionizačním (FID). Konkrétní příklady stanovení PCB a OCP jsou zpracovány do tabulky 11 na konci celé kapitoly.

### 2.4.1 Extrakce

#### Soxhletova extrakce

Soxhletova extrakce je obecnou metodou pro extrakci organických látek z půd, sedimentů, kalů a jemnozrnných odpadů pomocí rozpouštědel [39].

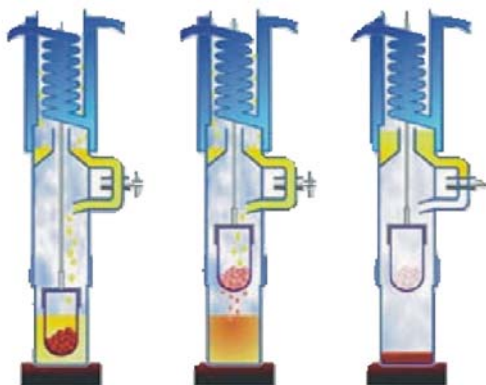
Vzorek se dá do extrakční patrony, která se vloží do Soxhletova nástavce, na něj se nasadí zpětný chladič a do destilační baňky se nalije rozpouštědlo. To je zahříváno na bod varu, páry odcházejí přes Soxhletův nástavec do chladiče, kde kondenzují, stékají přímo na vzorek a dochází k extrakci. Poté, co je patrona naplněna rozpouštědlem, odtéká přepadem spolu s analyty zpět do destilační baňky, zde se znovu odpařuje a celý cyklus se opakuje.

Výhodou je, že se vzorek neustále dostává do kontaktu s čerstvým rozpouštědlem a že se jedná o relativně levnou metodu. Nevýhodou je však dlouhá doba extrakce, velké množství použitého rozpouštědla, malá možnost regulace a skutečnost, že složení extrakční směsi nemusí odpovídat složení v parách.

Další možností extrakce podobné Soxhletova extraktoru je extraktor Soxtec nebo fluidní extraktor FexIKA. Použitím těchto technik se snižuje množství použitého rozpouštědla, výrazně se zkrátí doba extrakce a obě zařízení jsou jednoduchá na obsluhu.

#### Soxtec (Randallova technika)

V první kroku dochází k extrakci horkým rozpouštědlem ponořením vzorku v nádobce do varu rozpouštědla. V druhém kroku dochází k extrakci chladným rozpouštědlem, vzorek je omýván chladným rozpouštědlem z kondenzátoru. V posledním kroku dochází ke zkoncentrování extraktu. Rychlá extrakce analytů ze vzorku v prvním kroku výrazně snižuje celkovou dobu potřebnou pro analýzu [40].



Obr. 15 Extraktor Soxtec [41].



Obr. 16 Extraktor fexIKA [42].

## **Extraktor FexIKA**

Rozpouštědlo ve spodní nádobě se zahřívá k bodu varu, odpařuje se, páry rozpouštědla pronikají přes filtr, vzorek se dostává až ke chladiči (fáze 1), kde páry kondenzují a rozpouštědlo stéká zpět na vzorek, avšak zůstává v oblasti vzorku, v extrakční nádobě. Horké páry kontinuálně pronikají vzorkem, které udržují zkondenzované rozpouštědlo při teplotě varu, což umožňuje intenzivní a efektivní extrakci (fáze 2 a 3). V poslední fázi (fáze 4) je zastaveno vyhřívání, tím se ve spodní nádobě vytvořil podtlak, který nasává zpět přes filtr extrakt. Celý proces se může opakovat [42].

## **Extrakce ultrazvukem**

Extrakce ultrazvukem se používá pro extrakci netěkavých a polotěkavých analytů z pevných vzorků. Pracuje se s frekvencí nad 18 kHz, vytváří se ultrazvuková energie, která se mění na mechanické kmitání pomocí piezoelektrických měničů umístěných na dně ultrazvukových van. Používají se tedy ultrazvukové vany nebo sondy [39, 43].

Ultrazvuková energie se pak přenáší do kapaliny ve vaně. V důsledku tohoto kmitání vzniká v kapalině miliony maličkých vakuových bublinek. Bublínky kolabují a vytvářejí vysoce efektivní tlakové vlny. Tento proces se nazývá kavitace [43].

Při průchodu prostředím způsobuje ultrazvuk expanzi a stlačování molekul média. V kapalinách dochází při expanzi k vytvoření tlaku, který v nich podporuje vznik bublin a dutin (zde nedochází k přenosu vlnění); důležitý je však jejich zánik. Celý proces, kdy vznikají bubliny, rostou a posléze implodují, trvá asi 400  $\mu$ s. Protože bubliny a dutiny nemůžou účinně absorbovat ultrazvukovou energii, dochází k jejich implozi. Rychlé stlačení plynů a par uvnitř dutin způsobují vznik volných radikálů a jiných sloučenin. Přítomnost pevné látky v kapalině při průchodu ultrazvukových vln způsobuje to, že rozpad bublin je v okolí pevné látky asymetrický, čímž v kapalině vzniká proudění. Tyto proudy jsou velice rychlé; tím, že narážejí do pevné látky, umožňují průnik rozpouštědla do vzorku. Rychlost kapaliny, která přichází k povrchu pevné látky může být až 400  $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$  a proto je účinek na povrch látky velmi silný [44].

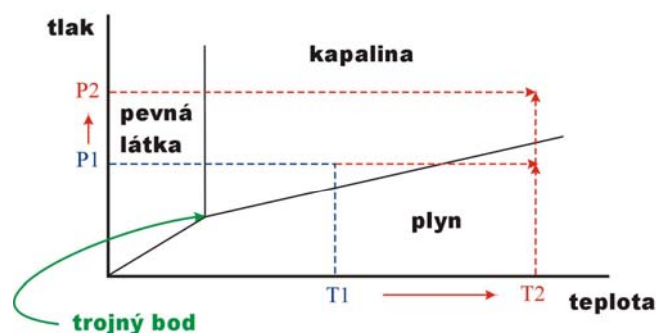
Pro vzorky s nízkým obsahem extrahovaných látek se používá vyšší množství vzorku a extrakce rozpouštědlem se opakuje třikrát po sobě, při vysokých koncentracích analytů se používá menší množství vzorku a extrakce probíhá pouze jednou [39].

## **PSE (tlaková extrakce rozpouštědlem)**

Tlaková extrakce rozpouštědlem je technika pro extrakci analytů z tuhých nebo polotuhých vzorků pomocí organických rozpouštědel. Extrakce je řízená zvýšenou teplotou a tlakem, které přispívají ke snížení extrakčního času a zvýšení efektivity extrakce [45].

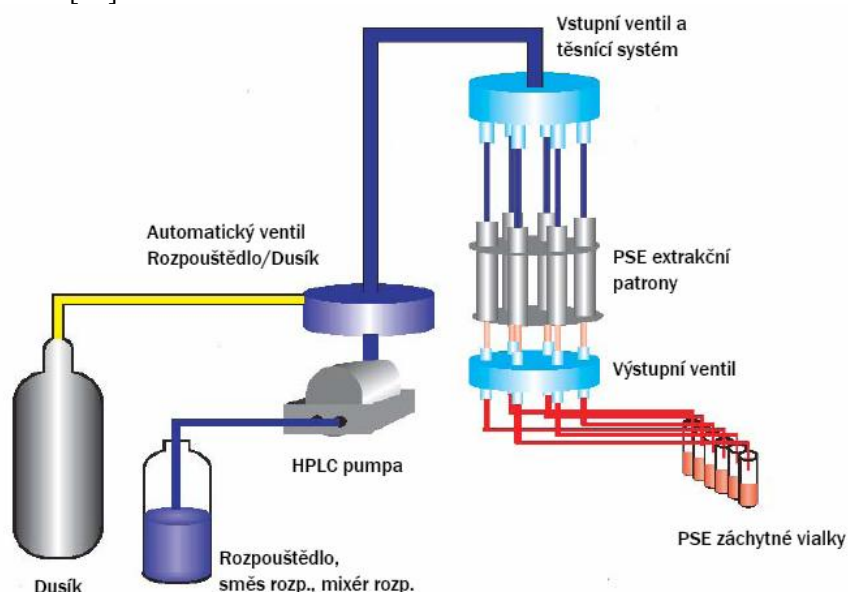
Někdy se také označuje jako solvolytická extrakce, zrychlená extrakce rozpouštědlem (ASE), tlaková kapalinová extrakce (PLE) nebo tlaková fluidní extrakce (PFE) [45].

Zvýšená teplota zvyšuje rozpustnost analytu v extrakčním rozpouštědle, zvyšuje difúzní rychlost a prostupnost hmoty, klesá viskozita a povrchové napětí rozpouštědla. Snižuje se výrazně objem rozpouštědla nezbytného pro úplnou extrakci, snižuje se doba extrakce a naopak se zvyšuje efektivita extrakce [45].



Obr. 17 Fázový diagram; zvýšený tlak a teplota udržují rozpouštědlo v kapalném stavu [47].

Použitý vyšší tlak udržuje extrakční činidlo v kapalném stavu při zvýšené teplotě. To umožňuje extrakci kapalným rozpouštědlem při teplotách výrazně vyšších než při bodu varu rozpouštědla při atmosférickém tlaku [45].



Obr. 18 Schéma PSE [46].

Vzorek se umísťuje do extrakční nádoby (patrony) z nerezové oceli a ta se zasune do termostatu, který se uzavře utěsněním extrakční patrony. Rozpouštědlo je čerpáno do patrony, která je zahřívána a natlačována podle nastavených podmínek. Teploty se pohybují od pokojových teplot až po 200 °C a tlaky od 4 do 20 MPa. Rozpouštědlo je pak vypouštěno automaticky do sběrných vialek [45].

Optimalizací extrakčního procesu se musí vytvořit metoda nejvhodnější pro extrakci sledovaných látek z daného materiálu. Optimalizovat lze tyto parametry: množství a skladba vzorku, typ, objem a průtok rozpouštědla, teplota, tlak, extrakční doba a počet cyklů [45].

PSE poskytuje možnost rychlé extrakce pro různé typy vzorků: tuky, maso, olejiny, krmiva a jiných potravin; rostliny, půdy, sedimenty, voda, polymery a mnoho dalších matic [46].

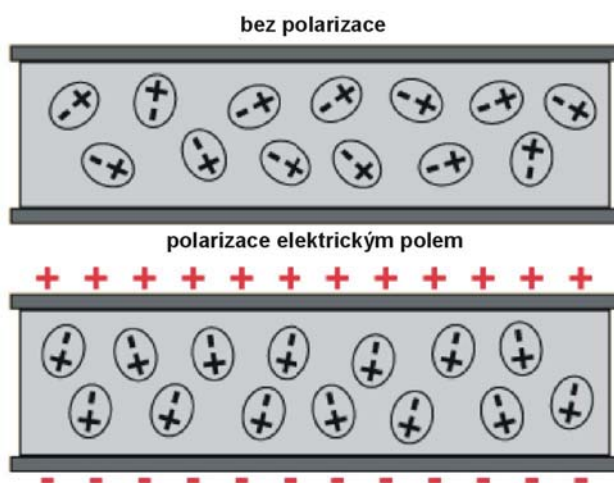
### MAE (mikrovlnná extrakce)

Mikrovlnná extrakce se používá pro získání analytu z tuhých vzorků. Tento typ extrakce využívá energii mikrovln, které ohřívají extrakční činidlo (nejčastěji jsou to organická rozpouštědla), které je po celou dobu extrakce v kontaktu se vzorkem.

Přechod analytů ze vzorku do rozpouštědla je ovlivněn teplotou a povahou rozpouštědla. Při mikrovlnném ohřevu se zahřívá pouze rozpouštědlo, nikoliv extrakční nádoba. Dosáhne se tak rychleji bodu varu a zkrátí se doba extrakce. Proto se používají nádoby vyrobené nejčastěji z teflonu, které

neabsorbují záření. Pro vývoj tepla ve vzorku v mikrovlnném poli je zapotřebí přítomnost dielektrické látky. Zahřívání může probíhat tak, že vzorek je ponořen do rozpouštědla, které silně pohlcuje mikrovlny, nebo je ponořen do kombinovaného rozpouštědla (kombinace rozpouštědel s nízkou a vysokou dielektrickou konstantou), případně sám vzorek má vysokou dielektrickou konstantu a může být extrahován nějakým méně polárním rozpouštědlem [48-50].

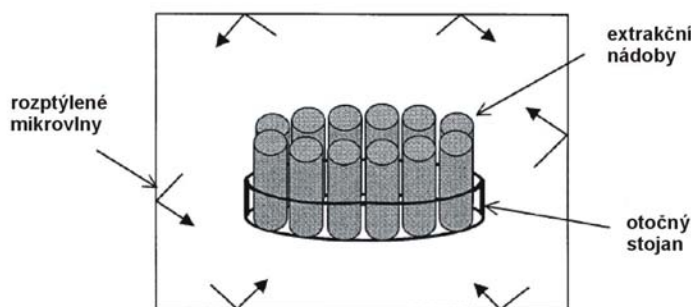
Mikrovlnná energie je neionizující záření o frekvenci 300-300 000 MHz, které způsobuje molekulární pohyb migrací iontů a rotací dipólů. V elektrickém poli se dipóly usměřňují, kladné póly se nabíjí ve směru elektrických siločar. Rotace dipólu vede k seřazení molekul v rozpouštědle a vzorku tak, že mají dipólový moment buď permanentní, nebo indukovaný elektrickým polem. Když pole poklesne, poruší se seřazení molekul a v důsledku toho dojde k uvolnění tepelné energie. Při 2450 MHz, energii nejčastěji používanou v komerčních systémech, nastane tato změna v seřazení molekul  $4,9 \cdot 10^{-9}$  za sekundu a docílí se velice rychlého ohřevu [50].



**Obr. 19 ZÁHŘEV:** DIPÓL-ROTACE molekuly s vysokou dielektrickou konstantou se snaží orientovat v el. poli, to se ale mění tak rychle, že začnou vibrovat a v důsledku tření (srážky sousedních molekul) se zahřívají. *Jiná frekvence než 2450 MHz nepůsobí záhřev:* ↓frekvence ⇒ molekuly se zorientují; ↑frekvence ⇒ molekuly se ani nezačnou orientovat [512].

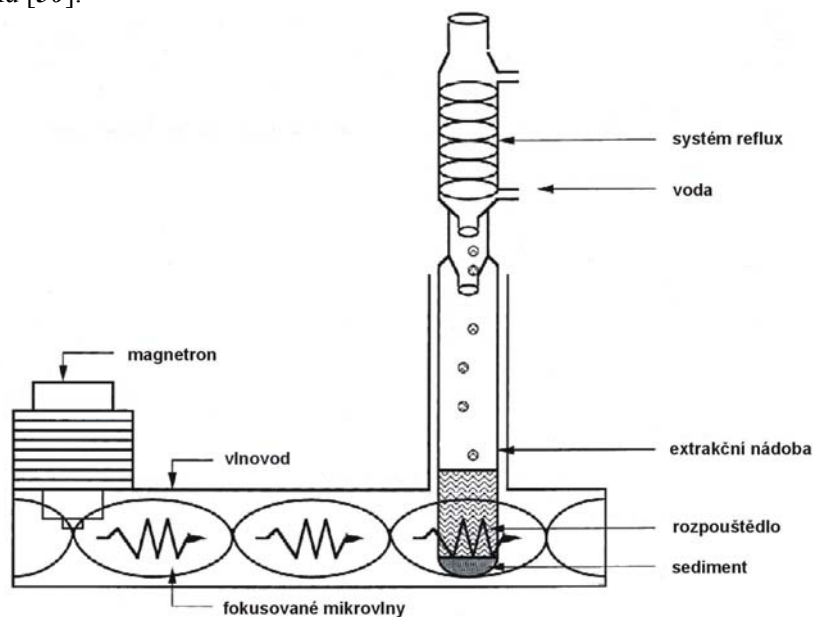
Mikrovlnná energie použitá na vzorky může být aplikovaná ve dvou technologiích, buď v otevřeném systému (při atmosférickém tlaku), nebo uzavřeném systému (řízený tlakem a teplotou).

**PMAE** (uzavřený systém, Pressurized MAE) – uzavřený systém je řízen tlakem a teplotou, a proto může být rozpouštědlo zahříváno nad jeho bod varu i při atmosférickém tlaku. Zvyšuje se tak rychlost extrakce a také efektivita extrakce, zvláště, když lze extrahovat více vzorků současně. Je možné použít pro náhradu klasických teplotně řízených laboratorních procesů jako je sušení, vypařování, hydrolýza a extrakce pomocí rychlých a ekonomických procesů probíhajících v mikrovlnném poli [49, 50].



**Obr. 20 Uzavřený systém – PMAE (pressurized MAE) [50].**

**FMAE** (otevřený systém, Focused MAE) – v otevřeném systému probíhají extrakce za atmosférické tlaku, který umožňuje použít maximální teplotu určenou bodem varu rozpouštědla. Systém užívá jednak fokusované mikrovlny pro homogenizaci vzorku s rozpouštědlem, jednak reflux, který zabraňuje úniku par rozpouštědla. Otevřený systém se většinou používá pro extrakce organokovových sloučenin ze vzorků [50].



**Obr. 21** Otevřený systém: FMAE (Focused MAE) [52].

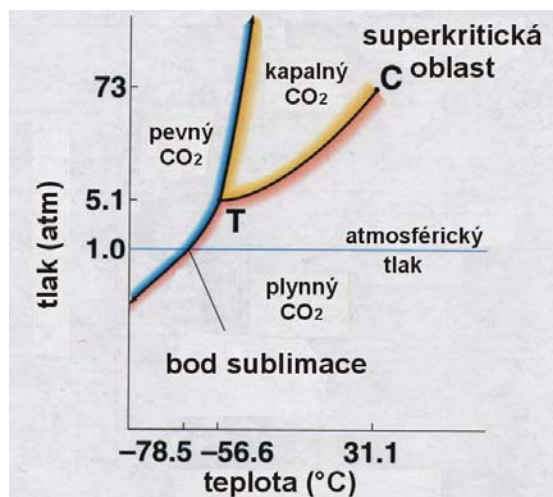
Výhody a nevýhody MAE:

- + Krátká doba extrakce, nízká spotřeba rozpouštědla, rychle ohřátí směsi (vzorek-rozpouštědlo), rychlejší přechod analytů do rozpouštědla při vyšších teplotách, možnost vysokého počtu zpracovaných vzorků najednou, reprodukovatelnost výsledků.
- Re-adsorpce látek během ochlazování po ukončení extrakce (až 30 % ztráty analytu), chlazení extrakčních nádob může trvat dlouho, vyžaduje další separační krok pro oddělení extraktu od matrice.

### **SFE (superkritická fluidní extrakce)**

Supekritická fluidní extrakce je metoda využívající k extrakci různých analytů z matrice látky v superkritickém stavu. Nejčastěji, v 98 % všech aplikací, se používá oxid uhličitý (kritická teplota 31,1°C a tlak 73,8 atm; viz obrázek 22) [48]. V tomto stavu má oxid uhličitý vlastnosti kapaliny a to poskytuje ideální podmínky pro rychlé extrakce s maximální výtěžností. Regulací tlaku a teploty lze měnit extrakční sílu a hustotu superkritické kapaliny a tím se dosahuje vlastností organických rozpouštědel v rozsahu od chloroformu přes dichlormethan až po hexan. Variabilní síly rozpouštědla lze využít pro širokou škálu aplikací jako je čištění, extrakce, frakcionace nebo rekrytalizace širokého spektra látek [53]. Další vhodná rozpouštědla pro SFE jsou prezentována v tabulce 8.

Protože je oxid uhličitý nepolární, přidává se při extrakci polárních látek k superkritické kapalině polární rozpouštědlo (tzv. modifikátor). Vhodnou kombinací hodnot tlaku, teploty, modifikátoru může superkritický oxid uhličitý rozpustit širokou oblast polárních i nepolárních sloučenin [53].



Obr. 22 Fázový diagram  $\text{CO}_2$  [54].

Tabulka 8 Kritické hodnoty některých látek [53].

Rozpouštědlo	Kritická teplota (°C)	Kritický tlak (bar)
Oxid uhličitý	31,1	73,8
Chlorotrifluoromethan	28,9	39,2
Propan	96,7	42,5
Cyklohexan	280,3	40,7
Isopropanol	235,2	47,6
Ethanol	243,4	72
Toluen	318,6	41,1
Voda	374,2	220,5
Nikl	9195	10,8

Pozn. 1bar = 100 kPa = 1 atm



Tabulka 9 Porovnání extrakčních metod [55].

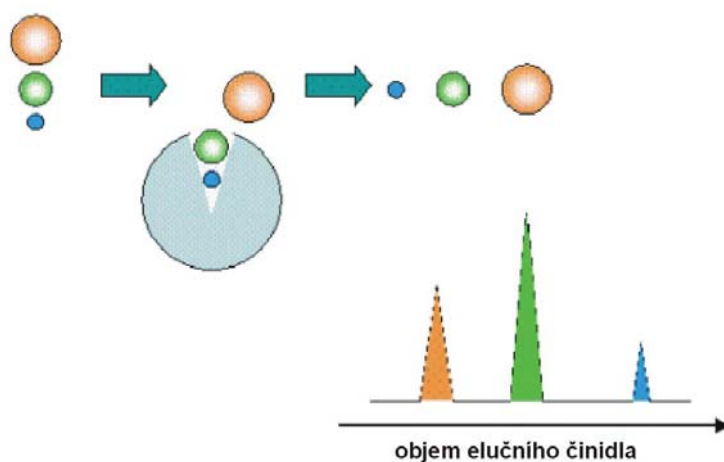
Extrakční technika	MAE	FMAE	PLE	SFE	Soxhlet	Sonikace
<b>doba extrakce:</b>	3-30 min	10-60 min	5-30 min	10-60 min	3-48 h	10-60 min
<b>množství vzorku:</b>	1-10 g	1-30 g	1-30 g	1-5 g	1-30 g	1-30 g
<b>spotřeba rozpouštědla:</b>	10-40 ml	10-150 ml	10-100 ml	2-5 ml (solid trap), 5-20 ml (liquid trap)	100-500 ml	30-200 ml
<b>náklady:</b>	střední	střední	vysoké	vysoké	nízké	nízké
<b>výhody:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• rychlá extrakce</li> <li>• více vzorků najednou</li> <li>• zvýšená teplota</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• rychlá extrakce</li> <li>• nízká spotřeba rozpouštědla</li> <li>• zvýšená teplota</li> <li>• automatizovaný systém</li> <li>• není nutná filtrace</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• rychlá extrakce</li> <li>• nízká spotřeba rozpouštědla</li> <li>• zvýšená teplota</li> <li>• automatizovaný systém</li> <li>• není nutná filtrace</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• rychlá extrakce</li> <li>• nízká spotřeba rozpouštědla</li> <li>• zvýšená teplota</li> <li>• není potřeba filtrace a přečištění</li> <li>• zkoncentrovaný extrakt</li> <li>• automatizovaný systém</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• není potřeba filtrace</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• možnost extrahovat více vzorku najednou</li> </ul>
<b>nevýhody:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ nutné přečištění</li> <li>○ delší doba chlazení patron</li> <li>○ extrakční rozpouštědlo musí absorbovat mikrovlny</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ nutné přečištění</li> <li>○ delší doba chlazení patron</li> <li>○ extrakční rozpouštědlo musí absorbovat mikrovlny</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ nutné přečištění</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ podmínky musí být pečlivě optimalizovány</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ dlouhá doba extrakce</li> <li>○ velká spotřeba rozpouštědla</li> <li>○ potřeba přečištění rozpouštědla</li> <li>○ potřeba přečištění</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ velká spotřeba rozpouštědla</li> <li>○ potřeba přečištění</li> </ul>

## 2.4.2 Čištění extraktů

### GPC (gelová permeační chromatografie)

V gelové permeační chromatografii (GPC, nebo též SEC – Size Exclusion Chromatography) jsou molekuly separovány v mobilní fázi podle jejich velikostí. Rozdělování je spíše povahy mechanické než chemické. Dochází k rozdělování látek mezi pohyblivou část mobilní fáze, která se nachází mezi jednotlivými zrny gelu a nepohyblivou část mobilní fáze, nacházející se uvnitř pórů. Některé molekuly vzorku, které mají menší průměr, než je velikost pórů gelu, difundují do pórů gelu (= permeace), molekuly, které mají naopak větší průměr než je velikost pórů gelu, nejsou zadržovány a jsou vymývány z kolony (= exkluze). V důsledku toho se větší molekuly eluují rychleji než molekuly malé. Všechny molekuly, které jsou větší než je velikost pórů gelu, jsou vymývány ve stejný retenční čas, naopak molekuly s menší velikostí jsou vymývány průběžně, dostávají se hlouběji do póru a mají vyšší retenční objem a čas [48, 56].

Ve většině případů velikost molekul souvisí přímo s jejich molekulovou hmotností [48].



Obr. 23 Princip GPC [62].

Gelová permeační chromatografie je oblíbenou technikou pro separaci polymerů, k dělení sloučenin do skupin (aminokyseliny, peptidy, bílkoviny, nukleové kyseliny či sacharidy), případně k čištění extraktů, tj. k odstraňování vysokomolekulárních nežádoucích látek od nízkomolekulárních analytů, nebo pro stopovou analýzu (pesticidy, průmyslové kontaminanty) [48, 58].

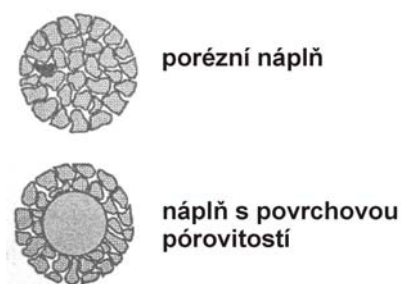
### Sloupcová chromatografie

Adsorpční chromatografie je založena na různé schopnosti látek v roztoku adsorbovat se na povrch pevné (stacionární) fáze; látky mají různou afinitu k sorbentu a mobilní fáze protéká kolonou pomocí gravitace nebo pumpy. Jedná se o chromatografii pevná látka – kapalina (LSC) [59, 60].

Do skleněné kolony je vložena acetonová (skelná) vata, nasypán příslušný adsorbent a nahoru na kolonu (na adsorbent) je nanesen vzorek. Látky se nejprve navážou na adsorbent, a to podle jejich afinity k sorbentu; potom jsou z kolony vymývány (eluovány) [59].



**Obr. 24** Náplňová kolona [61].



**Obr. 25** Částice adsorbentů pro sloupcovou chromatografii [56].

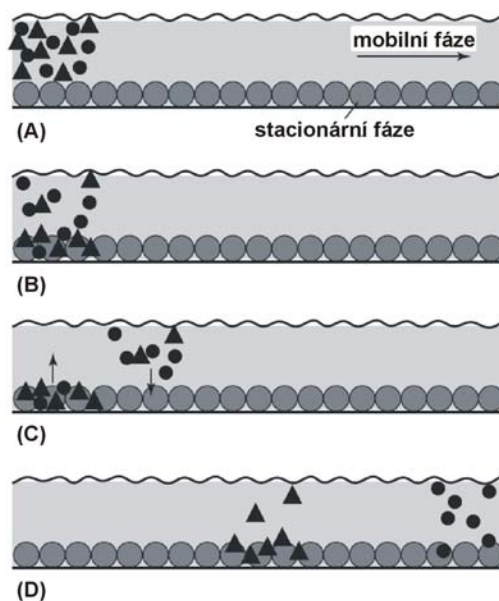
Pro sloupcovou chromatografii se využívají jako adsorbenty (stacionární fáze) materiály na bázi silikagelu, oxidu hlinitého nebo materiály jako je celulóza, uhličitán vápenatý či aktivní uhlí. Pro dobrou adsorpci je nutný velký povrch těchto adsorbentů. Ty mohou být zhotoveny z materiálu, který má povrchovou pórovitost (obsahuje inertní jádro a na povrchu je adsorbent) nebo póry prostupují celým objemem. Mobilní fáze je charakterizována eluční silou, tzn. čím větší má rozpouštědlo eluční sílu, tím více se adsorbuje na stacionární fázi a rychleji eluuje složky [56].

Dnes se adsorpční chromatografie užívá především jen na přečišťování vzorků, které jsou analyzovány jinou metodou [60].

### 2.4.3 Plynová chromatografie

Plynová chromatografie (GC) je metoda používaná pro analýzu různých látek, zejména organických sloučenin. Lze ji aplikovat v mnoha průmyslových odvětvích (v chemickém, petrochemickém nebo farmaceutickém průmyslu). Jedná se o měřicí metodu využitelnou jak v kontrolních procesech pro řízení technologie provozu, tak také pro kontrolu hotových výrobků. Neopomenutelné využití má při monitorování kvality životního prostředí (aromatické polutanty v ovzduší a ve vodě, detekce pesticidů, PCB atd.). Výčet možností využití metody GC je prakticky neomezený. Pro stanovení organochlorových sloučenin (pesticidů, PCB) se GC používá ve spojení s detektorem elektronového záchytu (ECD), který je velmi vhodným a citlivým detektorem pro halogenované látky. Další detektory, které se používají pro stanovení těchto látek, jsou plamenově-ionizační (FID), plamenově-fotometrický (FPD) nebo hmotnostně spektrometrický (MS) [48, 64].

V plynové chromatografii je mobilní fází plyn, a proto látky, které se stanovují touto metodou, musí být těkavé a teplotně stabilní. Jejich body varu při atmosférickém tlaku by neměly být vyšší než 360 °C. Jestliže je odpovídající teplota chromatografické kolony, pak molekuly vzorku jsou unášeny plynem podle jejich volatility. Zdržení ve stacionární fázi je pak řízeno hodnotami tlaku par a afinitou dané látky ke stacionární fázi. Mobilní fáze nemá přímý vliv na separaci. Princip separace je znázorněn na obrázku 26 [48].



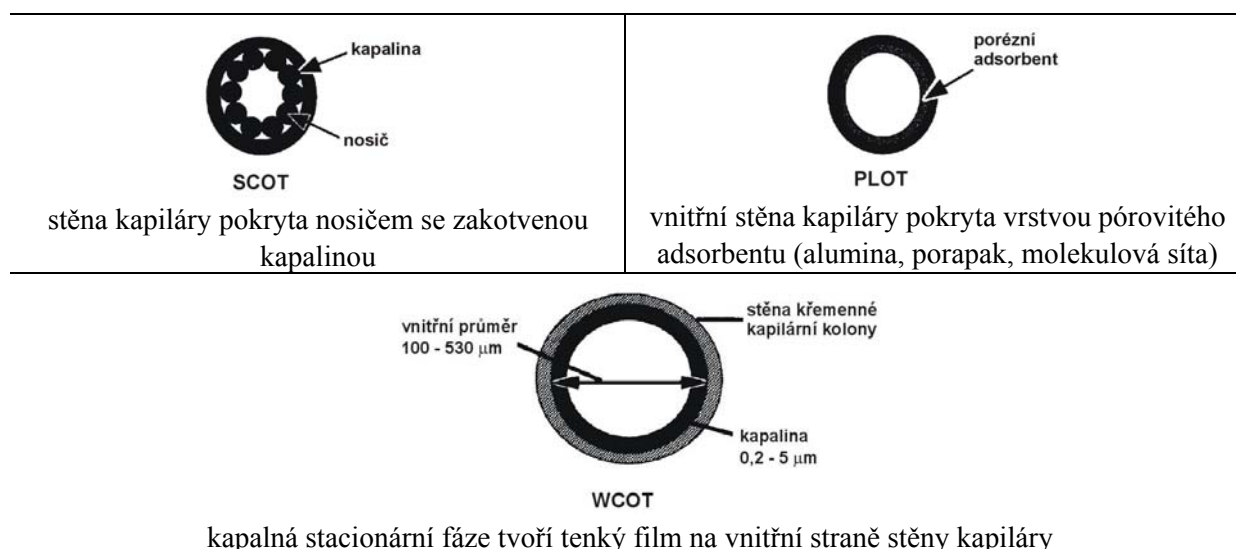
**Obr. 26** Schématické znázornění chromatografické separace. (A) nástřik vzorku; (B) rozdělení mezi dvě fáze; (C) postup mobilní fáze a nové rozdělení; (D) oddělení látek [48].

Nejčastěji užívanou mobilní fází pro plynovou chromatografii je vodík nebo helium. Vodík se však užívá málo, a to z bezpečnostních důvodů. Dalším plynem, který se často používá, je dusík. Je sice levný, ale dělení látek je podstatně horší než u plynů s nízkou molekulovou hmotností [48].

**Tabulka 10** Detektory a použitý nosný plyn [62].

detektor	nosný plyn
tepelně vodivostní (TCD)	He
plamenově ionizační (FID)	He / N <sub>2</sub>
elektronový záchyt (ECD)	N <sub>2</sub> / Ar + 5% CH <sub>4</sub>

Kolony se používají dvojího typu, náplňové a kapilární. Náplňové kolony jsou vyrobeny nejčastěji z nerezové oceli, dalšími použitými materiály mohou být sklo, nikl, teflon. Stacionární fáze je buď kapalina, kterou je pokryt inertní materiál (nosič – rozsivková zemina např.), nebo to může být pevná látka (silikagel, alumina). Náplňové kolony jsou dlouhé 0,9 m až 3 m a jejich vnější průměr se pohybuje v rozmezí 30 - 60 mm. Dnes se však pro stopovou a ultrastopovou analýzu nepoužívají. Dalším typem jsou kapilární kolony, které jsou vyrobeny z křemenného skla a jejich délka se pohybuje v rozmezí od 10 m až po 100 m; nejčastěji se používají kolony s délkou okolo 60 m. Podle umístění kapalné fáze na koloně se rozlišují tyto typy kapilárních kolon: SCOT, WCOT, PLOT (viz obrázek 27) [63].



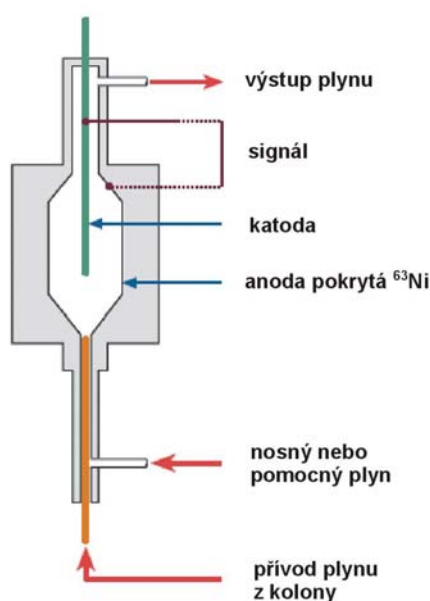
**Obr. 27** Typy kapilárních kolon [63].

Typickou stacionární fází u plynové chromatografie je viskózní kapalina s nízkým tlakem par. Dva nejdůležitější typy používaných stacionárních fází jsou siloxany a polyglykoly. Těmi může být pokryta vnitřní stěna kapilární kolony (obvyklá vrstva je 0,25 μm), nebo jsou na povrchu náplně (nosiči – porézní, inertní) [48].

Existují dvě varianty chromatografie. Jedno-dimenzionální chromatografie, ta je definovaná jako užití jedné specifické chromatografické metody, při které je použit jeden separační mechanismus (tzn. jeden typ stacionární fáze a jedna mobilní fáze) pro separaci látek. Druhou variantou je více-dimenzionální chromatografie, která využívá spojení dvou a více chromatografických kolon pro lepší rozlišení vzorku [48].

V plynové chromatografii jsou analyty detekovány nejčastěji plamenovými detektory – plamenově-ionizační (FID) a plamenově-fotometrický (FPD), dále detektory elektronového záchytu (ECD) nebo jsou používány vodivostní detektory (TCD) či hmotnostní (MS) [48].

### Detektor elektronového záchytu (Electron Capture Detector, ECD)



**Obr. 28** Detektor ECD [66].

Byl zaveden do plynové chromatografie v roce 1960. Využívá schopnosti eluovaných látek vytvořit negativní ion zachycením nízkoenergetického elektronu. Tato schopnost závisí na elektronové konfiguraci atomů a molekul, na elektronové afinitě [63].

V detektoru s elektronovým záchytem se k ionizaci nosného plynu používá β zářič jako je  $^3\text{H}$  nebo  $^{63}\text{Ni}$ . Rychlé β částice generované radioaktivním zdrojem se srážejí s molekulami nosného plynu nebo stanovované látky. Vlivem těchto ionizačních nárazů vznikají volné pomalé elektrony, které vytvářejí rovnoměrný měřitelný proud. Jestliže plyn odcházející z chromatografické kolony obsahuje organické molekuly s elektronegativními funkčními skupinami, jako jsou halogenové skupiny nebo skupiny fosforu a dusíku, elektrony zářiče jsou zachyceny a měřený ionizační proud se sníží. Pokud se porovná tento signál se signálem nosného plynu bez vzorku stanovované látky, je snížení elektronového toku přímo úměrné množství elektronegativní složky stanovo-

vané látky obsažené ve vzorku [66].

Detektor elektronového záchytu má vysokou selektivitu k elektronegativním atomům a látkám obsahujícím halogenový atom v molekule (velká skupina pesticidů, PCB apod.) [63].

Proto je ECD intenzivně používán v analýzách složek životního prostředí, zpravidla v kombinaci s univerzálním detektorem , např. plamenově-ionizačním [63].

**Tabulka 11** Příklady stanovení organochlorových sloučenin v různých maticích.

matrice	místo	rok	analyt	extrakce	rozpouštědlo	čistění	analýza	kolona	
CRM910-050	-	2003	PCB, OCP	FMASE	H:AC (1:4)	-	GC/MS (iontová past)	CP-Sil 8 CB-MS (30m×0,25mm×0,25µm)	[66]
povrchová voda sediment	Minijiang River Estuary	1999	PCB, OCP	SPE UZ	- EtAC	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> silikagel	GE/ECD	HP-5 (35m×0,32mm×0,25µm)	[67]
mořské bentické druhy	Belgium, North Sea	2001	PCB OCP	Soxhlet	H:AC (4:1)	kyselý silikagel	GC/ECD GC/MS	HT-8 (50m×0,22mm×0,25µm) HT-8 (25m×0,22mm×0,25µm)	[68]
vepřová tkáň	Romania	2003	PCB, OCP	Soxhlet	H:AC (3:1)	kyselý silikagel	GC/ECD	HT-8 (50m×0,22mm×0,25µm)	[69]
ryby	ČR	2004	PCB, OCP	Soxhlet, PLE	H:AC (4:1) H:DCM (1:1)	GPC	GC/2ECD	DB-5 (60m×0,25mm×0,25µm) 5% phenyl-methylpolysiloxane DB-17 (60m×0,25mm×0,25µm ) 50% phenyl-methylpolysiloxane	[70]
sediment	Simbirizzi, Italy	1997	OCP	UZ	H:AC (2:1)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , silikagel	GC/ECD	(25m×0,32mm×0,45µm)	[28]
půda, sediment	East London, Buffalo River	2002	OCP	Soxhlet, ASE, MAE	Hex, PE, DCM	silikagel	GC/ECD	methyl-5% fenylsilicone (30m×0,53mm×0,2µm)	[71]
půda, sediment	Austria	2005	DDT	PLE MAE	H:AC (1:1) hexan	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	GC/MS	HP-5 ms (30m×0,25mm×0,25µm)	[72]

matrice	místo	rok	analyt	extrakce	rozpouštědlo	čištění	analýza	kolona
půda	Etiopia	2003	OCP	PLE	H:AC (1:1)	-	GC/2ECD	HP-5 ms (30m×0,25mm×0,25µm) 5% fenylmethylpolysiloxan [73] HT-5 (25m×0,22mm×0,10µm) 5% fenylpolycorboransiloxan
půda	São Paulo, Brazil	2005	OCP	Soxhlet	H:AC (1:1)	silikagel, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	GC/MS (kvadrupol)	DB-17 (60m×0,25mm×0,25µm) 50% fenylmethylpolysiloxan DB-5 (30m×0,32mm×0,25µm) 5% phenyl 95% dimethylpolysiloxane [74]
půda	Chulla, South Korea	1996	OCP	UZ	H:DCM (1:1)	Florisil	GC/ECD	CpSil 8 CB (25m×0,25mm×0,12µm) [75]
půda	Selcuklu, Konya	2006	OCP	UZ	Hex, EtAC, AC PE:AC (1:1)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GC/ECD	DB-1701 (30m×0,25mm×0,25µm) [76]

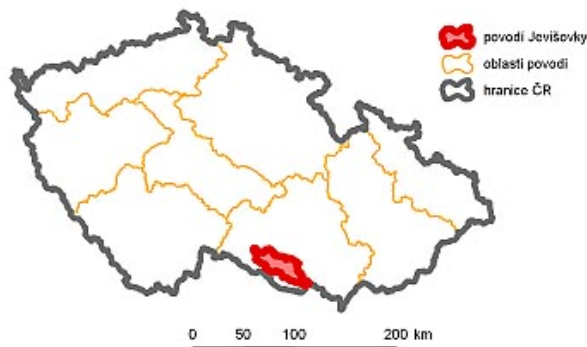
Pozn. H – hexan; EtAC – ethylacetát; PE – petrolether; AC – acetone; DCM – dichlormethan.



### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Vodní tok Jevišovka

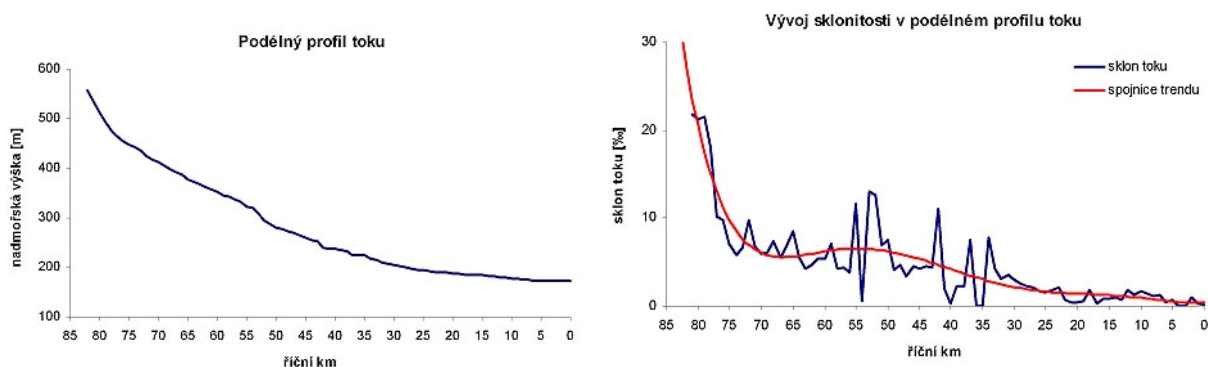
Jevišovka pramení v jihovýchodní části Českomoravské vrchoviny západně od Komárovic (na západ od Moravských Budějovic) v nadmořské výšce 556,71 m a teče převážně jihovýchodním směrem. U obce Novosedly se vlévá zleva do řeky Dyje na jejím 69,44 ř. km v nadmořské výšce 175,46 m. Délka toku je 81,72 km a plocha povodí je 787,05 km<sup>2</sup> [77, 78].



Obr. 29 Poloha povodí Jevišovky [77].

Řeka patří k menším tokům, což souvisí s relativně nízkými srážkami (pod 550 mm/rok) a velmi malou retenční schopností krajiny v oblasti jejího povodí. Průměrný roční průtok před vtokem do nádrže Jevišovice je 0,20 m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup> v jihovýchodní části území (Výrovická nádrž) činí 0,56 m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>. Typické je výrazné kolísání stavu vody [79].

Největším přítokem Jevišovky je Skalička (22,79 km). V povodí se nachází 267 vodních ploch s celkovou rozlohou 377,33 ha. Největší z nich jsou vodní nádrže Výrovce (52,38 ha) a Oleksovice (29,15 ha). Jevišovka protéká obcemi Blížkovice, Grešlové Mýto, Boskovštejn, Jevišovice, Plaveč, Výrovce, Tvořihráz, Lechovice, Božice, Hrušovany nad Jevišovkou a Jevišovka. Řeku lze sjíždět za vysoké vody již od silničního mostu z Grešlového Mýta. Zpočátku protéká zalesněnou náhorní rovinou, u Jevišovic je na ní vybudována údolní nádrž, jedna nejstarších na Moravě, sloužící k udržování rovnoměrného průtoku. Až do obce Tvořihráz protéká Jevišovka sevřeným údolím. Tento úsek je vodácky nejhezčí, říčka má větší spád a bystřinný charakter. Ve střední části je u obce Výrovce vybudována závlahová nádrž. Celková délka sjížděného toku je 65 km [77, 78].



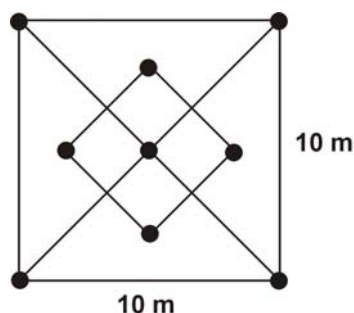
Obr. 30 Podélný profil a vývoj sklonitosti toku Jevišovka [77].

## 3.2 Odběr vzorků a jejich zpracování

### Odběrová místa

Vzorky sedimentů a půd byly odebírány z lokalit uvedených v tabulkách níže (tabulka 12 a 13). Jednotlivá místa se nacházejí přibližně 5 km od sebe vzdušnou čarou. Jednalo se o zemědělská pole při řece Jevišovce.

Půda byla odebírána pomocí spirálovitého vrtáku podle schématu. Vrtalo se do hloubky asi 30 cm, jelikož se jednalo o ornou půdu; jeden vzorek byl složen z devíti dílčích vzorků, byly odstraněny hrubé nečistoty, provedena kvartace a takto hotový vzorek, připravený pro další zpracování, přesypán do mikrotenového sáčku.



Sediment z řeky byl vzorkován pomocí lopatky a vkládán do uzavíratelných nádob. V obcích Vevčice a Boskovštejn byly neodebrány vzorky z důvodu rozvodněného toku.

*Tabulka 12 Lokality odběru půdy.*

označení	lokalita	GPS	
P1	Jevišovka	48°49'21.311"N	16°27'52.219"E
P2	Hrušovany nad Jevišovkou	48°49'10.841"N	16°24'6.359"E
P3	Božice	48°51'32.802"N	16°17'34.669"E
P4	Borotice	48°51'26.67"N	16°14'5.943"E
P5	Práče	48°52'59.158"N	16°12'44.127"E
P6	Tvoříhráz	48°55'0.877"N	16°7'32.928"E
P7	Vevčice	48°57'55.109"N	16°2'33.298"E
P8	Boskovštejn	48°59'14.44"N	15°55'46.616"E
P9	Grešlové Mýto	48°59'16.589"N	15°52'35.84"E
P10	Častohostice	49°0'58.857"N	15°48'41.575"E
P11	Jackov	49°2'1.161"N	15°45'56.335"E

*Tabulka 13 Lokality odběru sedimentů.*

označení	lokalita	GPS	
S1	Jevišovka	48°49'25.702"N	16°27'50.728"E
S2	Hrušovany nad Jevišovkou	48°49'22.564"N	16°23'45.056"E
S3	Božice	48°50'27.891"N	16°17'23.921"E
S4	Borotice	48°51'32.381"N	16°14'44.048"E
S5	Práče	48°53'1.064"N	16°12'44.615"E
S6	Tvoříhráz	48°55'9.362"N	16°7'59.434"E
S7	Vevčice	-	-
S8	Boskovštejn	-	-
S9	Grešlové Mýto	48°59'15.682"N	15°52'37.916"E
S10	Častohostice	49°1'1.772"N	15°48'39.234"E
S11	Jackov	49°2'3.163"N	15°45'59.666"E

## Zpracování vzorků

Odebrané vzorky bylo zapotřebí vysušit na vzduchu při laboratorní teplotě. Vzorky půdy byly proto přesypány ze sáčků na řádně označené filtrační papíry a vzorky sedimentů byly umístěny do plastových misek. Po vysušení byly vzorky rozdrceny, zhomogenizovány a přesítovány přes síto s velikostí ok 0,2 mm. Pro následnou analýzu byla uchována podsítná frakce.

## 3.3 Přístroje, pracovní pomůcky, chemikálie

### 3.3.1 Přístroje

- analytické váhy SCALTEC SPB31 (Scaltec Instrument GmbH, Německo)
- předvážky DL-2 (Denver Instrument, USA)
- zrychlená extrakce rozpouštědlem - extraktor *onePSE* (Applied Separations; USA)
- ultrazvuková vodní lázeň; Teson 4 (Tesla, Česká republika)
- mikrovlnný systém Multiwave 3000 (Anton Paar; Rakousko)
- rotační vakuová odparka Büchi Rotavapor R-205 s vodní lázní B-490 a elektronickým řízením vakua V-800 (BÜCHI Laborortechnik AG, Švýcarsko)
- přístroj EVATERM pro sušení dusíkem (LABICOM s.r.o., Česká republika)
- sušárna ULE 500 (Memmert, Německo)
- GC/ECD, Agilent Technologies, 6890N series II (USA):
  - automatický dávkovač HP 7683, syringe 10  $\mu$ l (Hamilton, USA)
  - PTV inlet s elektronickou kontrolou průtoku/tlaků plynů (EPC) a chlazením CO<sub>2</sub>
  - dva paralelní <sup>63</sup>Ni  $\mu$ -ECD detektory, N<sub>2</sub> jako make-up plyn
  - dvě paralelní kolony, různě polární:
    - HT-8 (SGE, USA): 50 m  $\times$  0,22 mm i.d., 0,25  $\mu$ m tloušťka filmu stac. fáze, 8% fenylpolycarboran-siloxan, přední detektor
    - DB-17 ms (Agilent J&W, USA): 60 m  $\times$  0,25 mm i.d., 0,25  $\mu$ m tloušťka filmu stac. fáze, (50% fenyl)-methylpolysiloxane, zadní detektor
- vyvíječ vodíku Dominick Hunter 20H Generator (Dominick Hunter, Velká Británie)

### 3.3.2 Pracovní pomůcky

- odpařovací baňky se zábrusem 29/32
- kolony
- kádinky
- analytické nálevky
- mikropipety 100  $\mu$ l a 1000  $\mu$ l
- vialky
- další běžné vybavení analytické laboratoře

### 3.3.3 Chemikálie

- n-hexan (Merck KGaA, Německo)
- diethylether (Merck KGaA, Německo)
- aceton (Merck KGaA, Německo)
- dichlormethan (Merck KGaA, Německo)
- petrolether (Merck KGaA, Německo)
- isooktan (Merck KGaA, Německo)
- kyselina sírová 96%(Lach-Ner, s.r.o., Česká republika)
- bezvodý síran sodný (PENTA, Česká republika)
- silikagel 60 (0,063-0,200 mm) (Merck KGaA, Německo)
- mořský písek (Lach-Ner, s.r.o., Česká republika)

- skelná vata pro pesticidy (Supelco, USA)
- dusík 4.7 (SIAD Czech spol. s r.o., Česká republika)
- dusík 5.0 (Messer Technogas, s.r.o., Česká republika)
- oxid uhličitý 3.0, svařovací/potravinářský (Messer Technogas, s.r.o., Česká republika)
- vodík (>99.999%) generovaný Dominick Hunter 20H Generator (Dominick Hunter, Velká Británie)

### 3.3.4 Standardy pro kalibraci

- **PCB-Mix 3**, Lot.No. 0051810, (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Německo), obsahuje 7 látek, koncentrace 10 ng·μl<sup>-1</sup>; rozpuštěno v isooktanu:

*Tabulka 14 Standard PCB.*

Název	CAS	Lot.No.
PCB 28 (2,4,4'-Trichlorobiphenyl)	7012-37-5	80124
PCB 52 (2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl)	35693-99-3	50315
PCB 101 (2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl)	37680-73-2	70227
PCB 118 (2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl)	31508-00-6	71016
PCB 138 (2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl)	35065-28-2	80415
PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl)	35065-27-1	90226
PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)	35065-29-3	91216

- **Chlorinated Pesticide Standard**, Lot.No. 080207, Part No. 94783, (Absolute Standards, Inc., USA), obsahuje 24 látek, koncentrace 100 μg·ml<sup>-1</sup>, rozpuštěno v dichlormethanu:

*Tabulka 15 Standard OCP.*

Název	CAS	Lot.No.
Aldrin	00309-00-2	122096
α-BHC	00319-84-6	CAP-27275-15
β-BHC	00319-85-7	29550-68
δ-BHC	00319-86-8	ER081803-01
γ-BHC (lindane)	00058-89-9	46601
4,4'-DDD	00072-54-8	AJO-22599-62
4,4'-DDE	00072-55-9	CAP-28969-36
4,4'-DDT	00050-29-3	AJO-22599-27
2,4'-DDD	00053-19-0	AJO-22599-29
2,4'-DDE	03424-82-6	35019-54
2,4'-DDT	00789-02-6	AJO-22599-59
Heptachlor	00076-44-8	051192JC
Heptachlor epoxide (izomer B)	01024-57-3	060197
Oxychlorane	27304-13-8	34260-16
Endosulfan I	00959-98-8	072398
Endosulfan II	33213-65-9	072398
Hexachlorobenzol	00118-74-1	051697
trans-Nonachlor	39765-80-5	31532-58
cis-Nonachlor	05103-73-1	MAR-21985-83
Dieldrin	00060-57-1	093096
Endosulfan sulfate	01031-07-8	32455-46
Endrin	00072-20-8	EGM-29555-53
Endrin aldehyde	07421-93-4	30893-48
Mirex	02385-85-5	CAP-27981-64

- Pro kalibrační křivky byly připraveny roztoky o těchto koncentracích: 0,5 ng·ml<sup>-1</sup>; 1 ng·ml<sup>-1</sup>; 5 ng·ml<sup>-1</sup>; 10 ng·ml<sup>-1</sup>; 25 ng·ml<sup>-1</sup>; 50 ng·ml<sup>-1</sup>; 100 ng·ml<sup>-1</sup>; 250 ng·ml<sup>-1</sup>; 500 a 1000 ng·ml<sup>-1</sup> v isooktanu.

### 3.4 Pracovní postup

#### Stanovení sušiny

Stanovení hmotnostního podílu sušiny ve vzorcích bylo provedeno gravimetrickou metodou podle české normy ČSN ISO 11 465:1993. Navážka 1 g vzorku byla sušena 4 hodiny v sušárně vyhřáté na teplotu 105°C do konstantní hmotnosti. Množství sušiny ve vzorku se vyjadřuje v procentech.

**Tabulka 16** Množství sušiny ve vzorcích.

vzorek	místo odběru	podíl sušiny (%)	vzorek	místo odběru	podíl sušiny (%)
P1	Jevišovka	97,95	S1	Jevišovka	96,68
P2	Hrušovany nad Jevišovkou	98,55	S2	Hrušovany nad Jevišovkou	97,74
P3	Božice	98,43	S3	Božice	98,63
P4	Borotice	98,94	S4	Borotice	98,08
P5	Práče	98,70	S5	Práče	99,00
P6	Tvoříhráz	98,51	S6	Tvoříhráz	99,25
P7	Vevčice	99,43	S7	Vevčice	-
P8	Boskovštejn	99,08	S8	Boskovštejn	-
P9	Grešlové Mýto	98,15	S9	Grešlové Mýto	99,85
P10	Častohostice	98,92	S10	Častohostice	99,81
P11	Jackov	99,02	S11	Jackov	99,41

#### 3.4.1 Extrakce

Pro izolaci analytů ze vzorků půd a sedimentů byly ověřovány tři různé metody: extrakce ultrazvukem, zrychlená extrakce rozpouštědlem a mikrovlnná extrakce.

##### Extrakce ultrazvukem

Pro extrakci ultrazvukem bylo naváženo 20 g vzorku, extrakční činidla byly směsi hexan:aceton (7:3), hexan:dichlormethan (1:1) a hexan:petrolether (9:1). Doba extrakce trvala 30 minut a následně byl extrakt přefiltrován přes síran sodný. Nejvyšších intenzit píků bylo dosaženo při použití směsi hexan:aceton (7:3), a proto byla tato směs zvolena pro další typy extrakce.

##### Extrakce mikrovlnným zářením

Pro mikrovlnnou extrakci bylo naváženo 5 g vzorku, extrakčním činidlem byla směs hexan:aceton v poměru 7:3 o objemu 40 ml. Po skončení extrakce, která trvala i s chlazením 58 minut, byl extrakt přefiltrován přes síran sodný bezvodý. Pro nastavení mikrovlnného systému byly použity následující programy.

**Tabulka 17** Programy pro MAE.

n	T [°C]	Ramp [min]	Hold [min]	Fan	P [W]	Stirr.
1	120	8	20	1	800	off
	0	0	15	3		
2	120	12	20	1	1200	1
	0	0	15	3		
3	120	14	15	1	1400	2
	0	0	15	3		

### **Extrakce metodou PSE**

Pro tento typ extrakce bylo naváženo 10 g vzorku, který byl smíchán s přibližně stejným množstvím Hydromatrix a převeden do extrakční patrony. Extrakčním činidlem byla směs hexan:aceton v poměru 7:3. Extrakt byl jímán do vialek, nebylo proto zapotřebí filtrace. Program pro extrakci byl následující:

tlak:	14 MPa (= 140 bar)
teplota:	100°C
počet cyklů:	2
doba cyklů:	5 min.
sušení dusíkem:	1 min.

### **3.4.2 Čištění extraktů**

Pro čištění extraktů byla použita adsorpční chromatografie. Extrakt byl odpařen na objem 1 ml, ten byl nanesen na 10 cm kolonu, která se skládala ze silikagelu a z kyselého silikagelu v poměru 1:1. Do skleněné kolony byla nejprve vložena skelná vata pro pesticidy, poté nasucho nasypán silikagel. Vzorek byl nanesen přímo na suchou kolonu a eluován 90 ml směsí hexan:diethylether v poměru 60:40. Eluát byl odpařen na rotační vakuové odparce, pod dusíkem dosušen úplně do sucha, pak byl rozpuštěn v 1 ml isooktanu a kvantitativně převeden do vialky.

### **3.4.3 Analýza na GC/ECD**

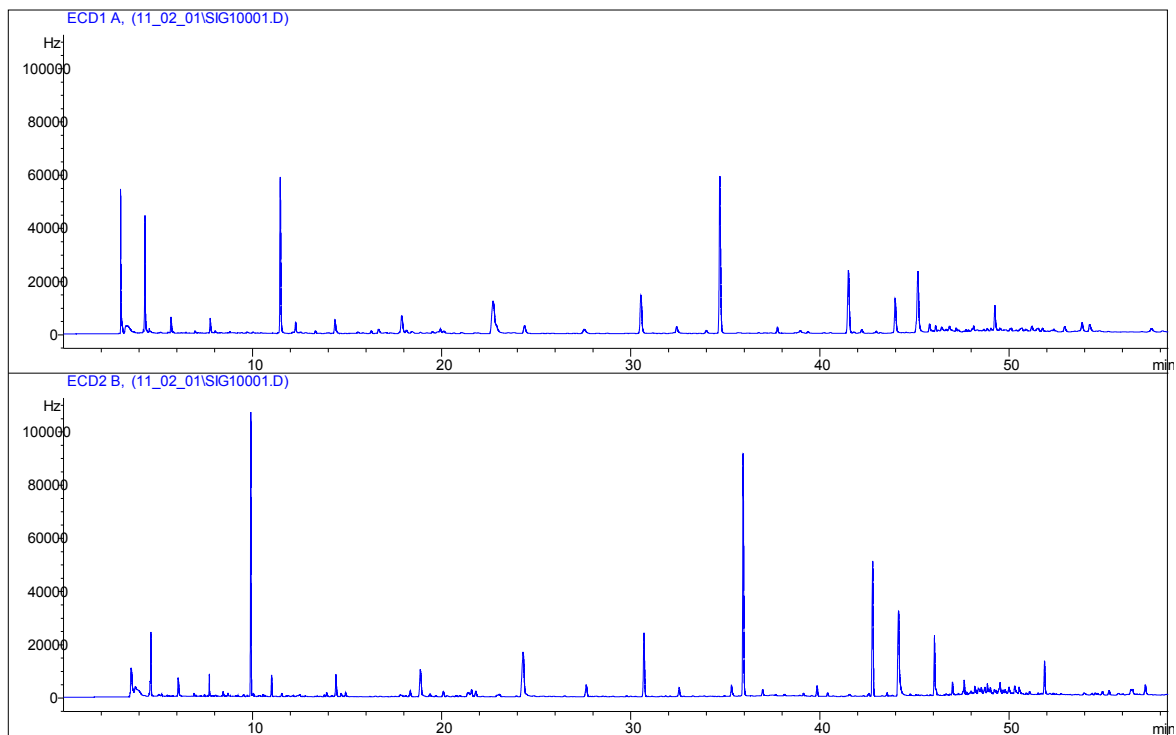
Vzorky ve vialkách byly analyzovány plynovou chromatografií s detektorem elektronového záchytu, se dvěma různými typy kolon (HT-8 a DM-17 ms). Identifikace byla prováděna na základě porovnávání retenčních časů píků standardů PCB a OCP s retenčními časy píků nalezenými ve vzorcích. Pro kvantifikaci byla zvolena metoda pomocí kalibračních křivek, které byly sestrojeny pro každý analyt zvlášť, jako závislost plochy píku na koncentraci.

*Tabulka 18 Nastavení plynového chromatografu.*

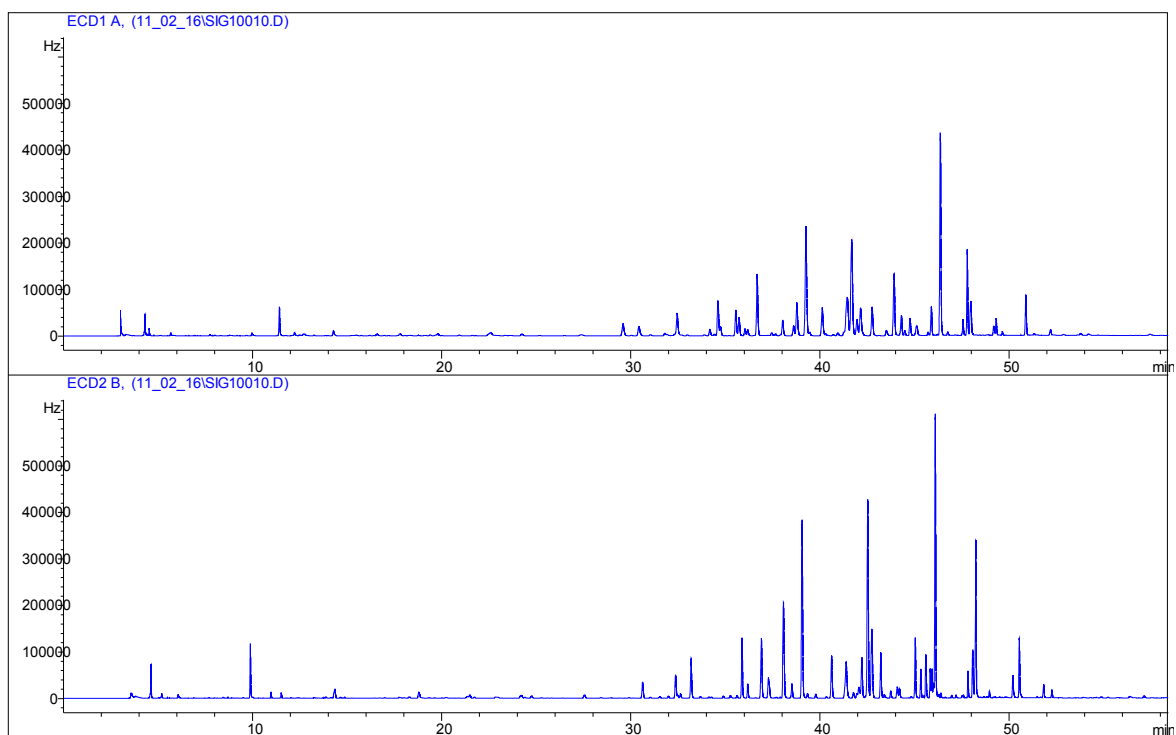
<b>Parametr</b>	<b>Popis</b>
<b>kolona</b>	HT-8 (50m×0,22mm×0,25µm) 8% fenylpolycarboran-siloxan přední detektor
	DB-17 ms (60m×0,25mm×0,25µm) (50% fenyl)-methylpolysiloxane zadní detektor
<b>program PTV</b>	90°C (0,1 min.), 720°C/min na 350°C (5 min), 10°C/min na 220°C
<b>nástřik vzorku</b>	2 µl
<b>nosný plyn</b>	H <sub>2</sub> , 1,1 ml·min <sup>-1</sup>
<b>nake-up plyn</b>	N <sub>2</sub> , 10 ml·min <sup>-1</sup>
<b>teplota detektoru</b>	300°C
<b>teplotní program termostatu</b>	počáteční teplota 100°C, 20°C/min na 195°C, 0,5°C/min na 205°C (2 min), 4,5°C/min na 250°C (5 min), 7,5°C/min na 300°C (10 min)
<b>doba analýzy</b>	58,42 min

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem předložené diplomové práce bylo zhodnocení kontaminace zemědělské půdy a sedimentů organochlorovými pesticidy a polychlorovanými bifenyly. Pro výběr metody byl zvolen zkušební vzorek. Byly ověřeny tři metody extrakce – ultrazvuk (UZ), mikrovlnná extrakce (MAE) a tlaková extrakce rozpouštědlem (PLE). Výběr extrakčního činidla byl proveden při extrakci ultrazvukem. Byly k dispozici tři různé směsi – hexan:aceton (AC) v poměru 7:3, hexan:dichlormethan (DCM) v poměru 1:1 a hexan:petrolether (PE) v poměru 9:1. Nejlepší odezvu, tj. nejvyšší píky na chromatogramech, vykazovaly extrakty získané pomocí směsi hexan:AC (7:3), poněkud nižší píky byly získány pomocí směsi hexan:DCM (1:1) a nejhorší odezva byla získána použitím extrakční směsi hexa:PE. Pro další metody extrakce, MAE a PLE, byla proto vybrána směs hexan:AC, s poměrem 7:3. Další metodou byla MAE, pro kterou byly použity programy popsané v tabulce 17; výsledky z MAE však nejsou k dispozici, jelikož mikrovlnný systém nepracoval správně podle nastavených podmínek. Třetí a poslední extrakční metodou byla PLE. Porovnání píků z PLE a UZ bylo provedeno graficky (obrázek 31 a 32); bylo zjištěno, že při PLE bylo detekováno více píků než při UZ. Dále byla provedena volba eluční směsi; byly použity dvě, a to hexan-diethylether (DEE) v poměru 94:6 a hexan:DEE v poměru 60:40. Při volbě eluční směsi hexan:DEE (94:6) nebyly izolovány všechny pesticidy, avšak při použití směsi hexan:DEE byly izolovány všechny. Rozdíl je zřetelný z tabulek či grafu výtěžností (tabulka 19, 20, graf 1), případně je dokumentován v přílohách H 6 a H 7. Z porovnání výtěžností, která byla také nejdůležitějším kritériem pro konečnou volbu extrakční metody vyplynulo, že eluční směs hexan:DDE (94:6) nebyla nejlepší volbou, protože výtěžnosti byly většinou v rozmezí 75 – 120 %. Dále byla porovnána směs hexan:DEE (60:40) použité při extrakci UZ a PLE. Při UZ byly výtěžnosti vesměs do 70 %, v případě použití PLE se nejčastěji pohybovaly v rozmezí 75 – 120 % (až na pár výjimky). Porovnání výtěžností dvou elučních činidel, dvou různých kolon a dvou metod je zobrazeno v tabulce 19. V sedimentech, a to při hodnocení množství sledovaných analytů, byl problémem pozadový pík, který komplikoval určování většiny látek. Byl sice poněkud snížen použitím kyselého silikagelu, avšak stále nebyla sloučenina, která ho poskytovala, z eluátu odstraněna. Pro vyhodnocování byla použita především kolona DB-17 MS (chromatogramy z ECD2), HT-8 sloužila pro porovnání a potvrzení, že se daná látka nachází ve vzorku. Na koloně HT-8 docházelo k horší separaci analytů (koeluce), horšímu rozlišení, také docházelo k chvostování píků a sledované analyty poskytovaly nižší odezvy. Na koloně DB-17 MS byly všechny látky dobře separovány a píky byly užší, odezva vyšší. Pomocí analýzy provedené na HT-8 byl vyhodnocován *cis-nonachlor* a *endrin*.



**Obr. 31** Chromatogram zkušebního vzorku; extrakce ultrazvukem, eluční směs hexan:DEE (94:6).



**Obr. 32** Chromatogram zkušebního vzorku; extrakce PLE, eluční směs hexan:DEE (94:6).



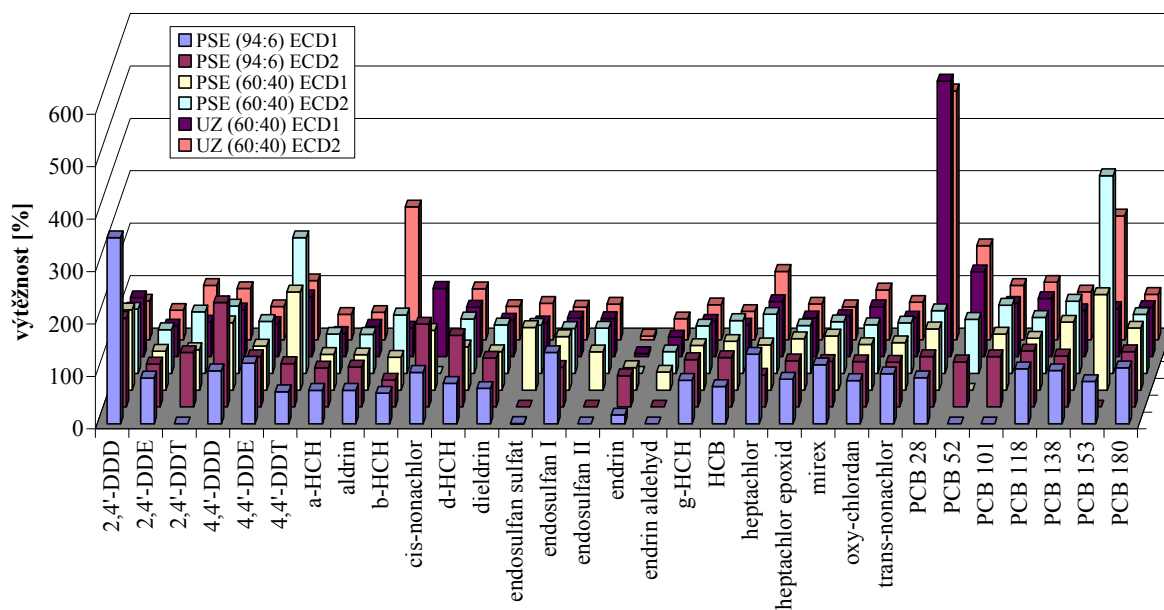
**Tabulka 19** Porovnání výtěžností OCP (%) dvou metod, dvou typů kolon a elučních směsí.

sloučenina	ECD1			ECD2		
	PSE (94:6)	PSE (60:40)	UZ (60:40)	PSE (94:6)	PSE (60:40)	UZ (60:40)
2,4-DDD	355,1	153,1	112,5	169,10	122,5	73,9
2,4-DDE	87,5	74,3	58,3	82,1	83,5	56,4
2,4-DDT	-	77,4	65,7	104,0	117,5	103,8
4,4-DDD	101,3	128,7	89,1	199,1	128,5	97,9
4,4-DDE	115,5	84,3	63,2	96,2	99,2	63,2
4,4-DDT	61,2	187,4	114,2	82,9	259,0	112,7
a-HCH	63,8	68,3	44,0	74,4	74,9	48,6
aldrin	63,8	67,6	57,8	76,5	74,6	52,2
b-HCH	58,3	62,9	54,5	51,2	111,5	253,5
cis-nonachlor	98,0	114,2	130,0	158,1	-	-
d-HCH	77,3	82,8	94,4	136,7	104,1	97,3
dieldrin	67,5	73,7	69,7	93,3	92,6	63,6
endosulfan sulfat	0,7	119,6	64,3	-	91,7	69,5
endosulfan I	136,0	102,1	73,4	75,6	85,7	62,2
endosulfan II	-	73,2	72,7	-	86,4	67,9
endrin	16,9	43,0	5,6	59,7	-	7,1
endrin aldehyd	-	34,6	37,2	-	41,3	40,0
g-HCH	82,8	85,2	67,3	90,5	90,5	66,8
HCB	71,1	93,2	60,4	94,2	100,9	54,1
heptachlor	132,7	86,5	105,0	60,7	112,9	130,4
heptachlor epoxid	85,2	98,4	73,8	88,1	91,2	68,2
mirex	112,6	103,4	76,7	87,1	98,6	63,0
oxy-chlordan	82,5	87,1	95,2	86,4	92,9	94,9
trans-nonachlor	95,4	90,7	73,3	85,5	96,1	71,6

**Tabulka 20** Porovnání výtěžností PCB (%) dvou metod, dvou typů kolon a elučních směsí.

sloučenina	ECD1			ECD2		
	PSE (94:6)	PSE (60:40)	UZ (60:40)	PSE (94:6)	PSE (60:40)	UZ (60:40)
PCB 28	87,8	117,0	525,5	96,2	119,7	474,8
PCB 52	-	-	161,7	86,3	103,2	179,4
PCB 101	-	107,0	101,5	96,3	130,3	103,8
PCB 118	104,9	99,0	110,8	106,9	106,8	109,7
PCB 138	101,4	129,8	87,7	97,3	137,7	91,5
PCB 153	80,8	182,5	91,7	-	377,1	236,2
PCB 180	106,8	118,7	93,8	105,6	112,5	86,6

### Porovnání výtěžnosti



**Graf 1** Porovnání výtěžností (%) dvou metod, dvou typů kolon a elučních směsí.

Kalibrační roztoky byly analyzovány metodou vhodnou pro OCP a PCB, popsanou v tabulce 18. Kalibrační křivky byly získány jako lineární závislosti ploch píků na koncentraci, s počátkem v bodě nula. Pro celou optimalizovanou metodu byly vypočítány limity detekce a limity kvantifikace. Limit detekce odpovídá koncentraci, pro kterou je analytický signál statisticky významně odlišný od šumu. Limit kvantifikace odpovídá koncentraci, při které je přesnost stanovení taková, že dovoluje kvantitativní vyhodnocení. Limit detekce se vyjadřuje jako trojnásobek šumu základní linie a limit kvantifikace je hodnocen jako desetinásobek šumu základní linie.

$$\text{LOD} = \frac{3 \cdot h_s}{h_n} c_n \quad (\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1})$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \cdot h_s}{h_n} c_n \quad (\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1})$$

$h_s$ .....výška šumu

$c_n$ .....koncentrace nejnižšího kalibračního bodu

$h_n$ .....výška píku kalibračního bodu s nejnižší koncentrací

Výška šumu byla brána z reálného vzorku, jelikož šum z nejnižšího kalibračního bodu neodpovídal reálným vzorkům. Nejnižším kalibračním bodem byla koncentrace  $0,5 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ . Všechny hodnoty LOD a LOQ byly přepočítány na  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Směrnice kalibračních křivek, korelační faktory a limity jsou zpracovány do tabulek 21 a 22.

**Tabulka 21** Limity detekce a kvantifikace, směrnice a korelační koeficienty pro OCP.

sloučenina	Půda		Sediment		směrnice	korelační koeficient
	LOD [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	LOQ [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	LOD [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	LOQ [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]		
HCB	0,06	0,21	0,09	0,32	1696	0,9999
a-HCH	0,20	0,65	0,29	0,97	1799	0,9997
g-HCH	0,25	0,84	0,38	1,25	1545	0,9997
b-HCH	0,56	1,87	0,83	2,78	477	0,9987
heptachlor	0,28	0,92	0,41	1,37	1158	0,9994
d-HCH	0,42	1,39	0,62	2,07	1398	0,9985
aldrin	0,20	0,66	0,29	0,98	1689	0,9994
oxy-chlordan	0,17	0,57	0,25	0,84	1335	0,9999
heptachlor epoxid	0,19	0,63	0,28	0,94	1436	0,9998
trans-nonachlor	0,17	0,57	0,25	0,84	1385	0,9998
2,4'-DDE	0,21	0,70	0,31	1,04	927	0,9999
endosulfan I	0,19	0,63	0,28	0,93	1279	0,9999
4,4'-DDE	0,18	0,61	0,27	0,90	1458	0,9997
dieldrin	0,19	0,63	0,28	0,94	1394	0,9998
2,4'-DDD	0,51	1,71	0,76	2,53	568	0,9951
endrin	0,35	1,16	0,52	1,72	993	0,9995
cis-nonachlor	1,05	3,49	2,02	6,74	461	0,9937
2,4'-DDT	0,63	2,11	0,94	3,13	526	0,9937
4,4'-DDD	0,72	2,40	1,07	3,55	652	0,9916
endosulfan II	0,27	0,89	0,40	1,32	1185	0,9992
4,4'-DDT	1,04	3,48	1,55	5,16	562	0,9911
endrin aldehyd	0,28	0,94	0,42	1,39	915	0,9993
endosulfan sulfat	0,25	0,85	0,38	1,25	1029	0,9983
mirex	0,17	0,55	0,24	0,82	787	0,9992

**Tabulka 22** Limity detekce a kvantifikace, směrnice a korelační koeficienty pro PCB.

sloučenina	Půda		Sediment		směrnice	korelační koeficient
	LOD [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	LOQ [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	LOD [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	LOQ [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]		
PCB 28	0,27	0,91	0,40	1,35	753	0,9999
PCB 52	0,30	1,00	0,44	1,48	490	1,0000
PCB 101	0,19	0,63	0,28	0,94	684	0,9998
PCB 118	0,22	0,74	0,33	1,10	698	0,9985
PCB 153	0,19	0,65	0,29	0,96	680	0,9991
PCB 138	0,20	0,66	0,29	0,98	955	0,9977
PCB 180	0,14	0,47	0,21	0,69	1089	0,9952

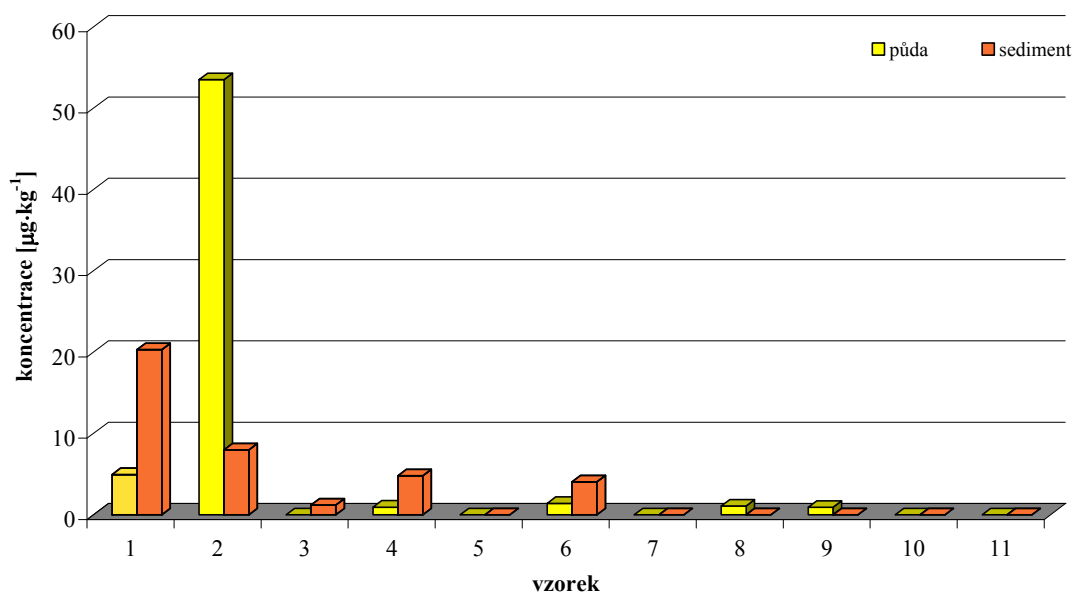
Česká republika vymezuje hodnoty přípustného znečištění půdy některými škodlivými látkami majícími negativní dopad na existenci organismů Vyhláškou č. 13/1994 Sb. přílohou č. 2 této vyhlášky. Další Vyhláška č. 257/2009 Sb. o používání sedimentů na zemědělské půdě stanovuje limitní hodnoty rizikových látek v sedimentu v příloze č. 1 této vyhlášky [80, 81].

Tabulka 23 Hodnoty přípustného znečištění podle vyhlášek [80, 81].

Vyhláška	Ukazatel	Hodnota přípustného znečištění [mg·kg <sup>-1</sup> ]
č. 13/1994 Sb.	PCB	0,01
	Organochlorové pesticidy, jednotlivě	0,01
	Organochlorové pesticidy, celkem	0,1
č. 257/2009 Sb.	Σ PCB*	0,2
	DDT (včetně metabolitů)	0,1

Výsledky práce jsou shrnuty do přehledných tabulek, pro přehlednost zvlášť pro půdu (příloha H 10 a H 12) a zvlášť pro sedimenty (příloha H 11 a H 13). Z tabulek jednoznačně vyplývá, že v půdách i v sedimentech byl detekován stejný počet pesticidů, naopak rozdíl byl u kongenerů PCB, kterých bylo v sedimentech identifikováno více. V půdách byl nejčastěji detekován kongener č. 28, s hodnotami v rozmezí 0,9 až 4,9 μg·kg<sup>-1</sup>; ostatní kongenery byly buď pod LOD, nebo LOQ, případně nebyly vůbec identifikovány. V této souvislosti je nutno upozornit na to, že tento kongener je dominantní pro sekundární kontaminaci způsobenou transferem ovzduším. V sedimentech se vyskytovaly převážně výšechlorované kongenery 138, 153 a 180 v rozmezí od 0,8 do 6,1 μg·kg<sup>-1</sup>. Kontaminaci těmito kongenery lze dát do souvislosti se starými zátěžemi. Porovnání s výše uvedenými vyhláškami dokumentuje, že limit překračuje pouze vzorek půdy P2, který byl odebrán v Hrušovanech nad Jevišovkou. Porovnání sumy kongenerů, zjištěné v půdě a v sedimentu, je provedeno pomocí grafu 2, případně tabulky 24.

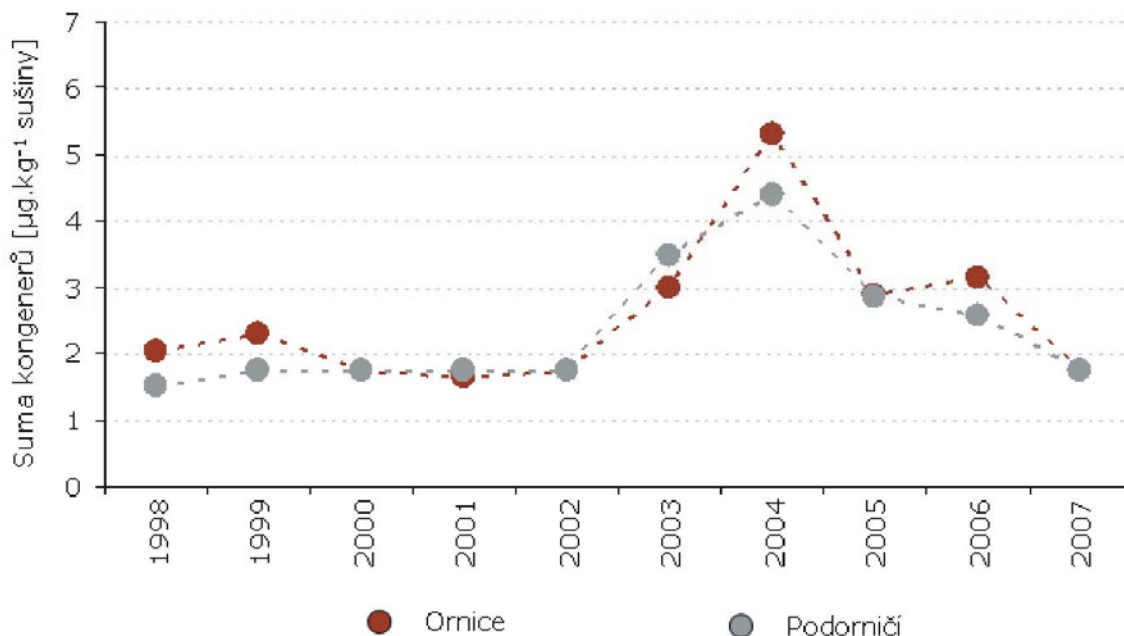
Porovnání sumy kongenerů PCB v jednotlivých vzorcích



Graf 2 Porovnání sumy kongenerů PCB v jednotlivých vzorcích.

\* Suma indikátorových (též majoritních) kongenerů č. 28, 52, 101, 118, 153, 180. Součet jejich koncentrací se matematicky blíží celkovému obsahu PCB v dané matici. Je podle nich posuzována kontaminace prostředí a také hygienická jakost potravin. Z toxikologického hlediska jsou důležitější minoritní kongenery – 77, 81, 126, 169, kdy chlor je v poloze *ortho*.

Porovnání našich výsledků bylo provedeno s výsledky stanovení PCB v půdních vzorcích, které byly získány v rámci Bazálního monitoringu půd, a rovněž výsledků získaných při sledování pěti vybraných lokalit České republiky v roce 2007. Medián sumy 7 kongenerů v zemědělských půdách se ve sledovaných letech pohybuje v rozmezí 1,75 – 5,30  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  pro ornici a 1,75 – 4,40  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  pro podorničí (graf 3) [82]. Většinou jsou hodnoty z této práce srovnatelné, až na vzorek P2, který výrazně překračuje limit.



**Graf 3** Mediány obsahů sumy PCB v ornici a podorničí zemědělských půd v ČR za období 1998 – 2007. V letech 1998 a 1999 je suma pouze 6-ti kongeneru [82].

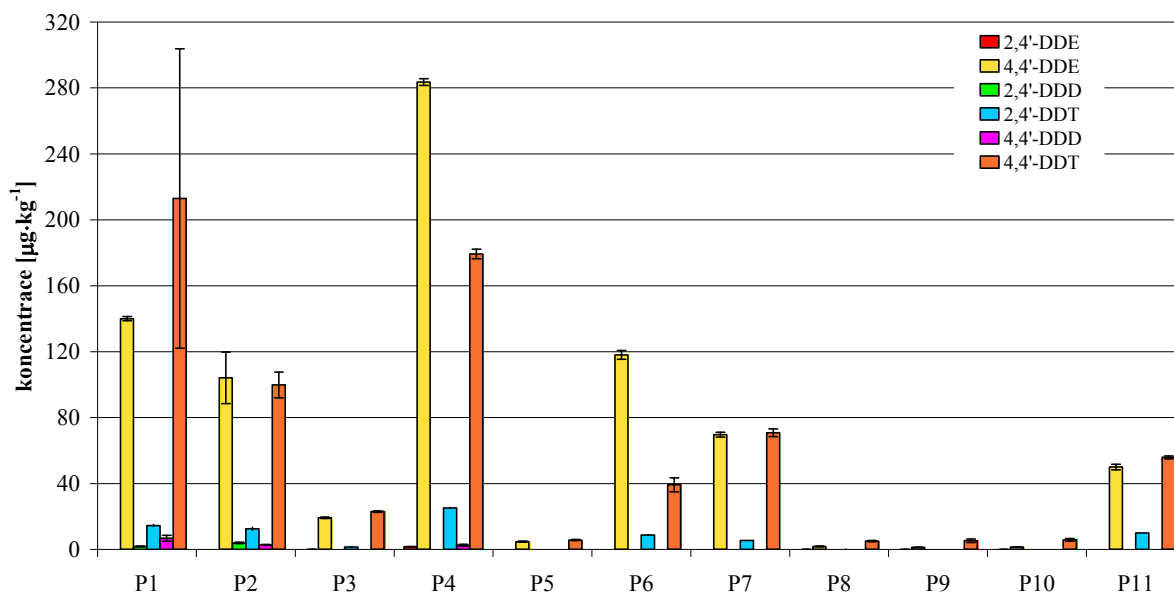
**Tabulka 24** Sumy PCB, OCP a DDT v jednotlivých vzorcích.

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
<b>ΣPCB</b>	4,9	53,5	-	0,9	-	1,4	-	1,1	0,9	-	-
<b>ΣDDT</b>	376,0	223,2	43,6	492,3	10,4	166,1	145,9	7,0	6,6	7,3	115,9
<b>ΣOCP</b>	393,6	264,1	72,0	510,2	28,4	182,4	169,1	28,1	24,4	15,5	126,3
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
<b>ΣPCB</b>	20,3	8,0	1,2	4,8	-	4,0	-	-	-	-	-
<b>ΣDDT</b>	120,7	100,3	26,1	182,7	64,6	103,2	-	-	-	-	-
<b>ΣOCP</b>	133,9	105,9	33,1	195,8	71,8	105,5	-	-	3,6	6,1	11,1

Pesticidy, které byly identifikovány v půdách nebo v sedimentech, jsou následující: HCB a  $\beta$ -HCH, metabolity DDT, případně v několika dalších vzorcích aldrin, dieldrin, mirex nebo endrin aldehyd. Koncentrace HCB se pohybovaly v sedimentech i v půdě v rozmezí 2,0 až 12,5  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , koncentrace  $\beta$ -HCH v rozmezí 2,4 až 10,2  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; v sedimentech byly zjištěné koncentrace nižší, a to 1,6 až 5,6  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Ostatní izomery HCH ( $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -) byly buď pod limity LOD nebo LOQ, případně nebyly vůbec detekovány. V půdě byl dále ve čtyřech vzorcích identifikován aldrin (3,0 – 4,6  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), v jednom vzorku mirex a ve stejném vzorku endrin aldehyd; téměř ve všech vzorcích půdy byl kvantifikován dieldrin, a to s koncentracemi od 0,8 do 7,3  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Ostatní pesticidy byly buď pod limitem kvantifikace, nebo detekce, případně nebyly detekovány vůbec. V sedimentech byl rovněž ve dvou vzorcích identifikován dieldrin a mirex. Nejčastěji se však ve vzorcích prokazovaly metabolity DDT (viz graf 4 a 5). Koncentrace *o,p'*-DDE se ve vzorcích půd nacházely pod limitem kvantifikace, případně u vzorků sedimentů nebyl detekován vůbec. Naopak koncentrace *p,p'*-DDE se pohybovaly

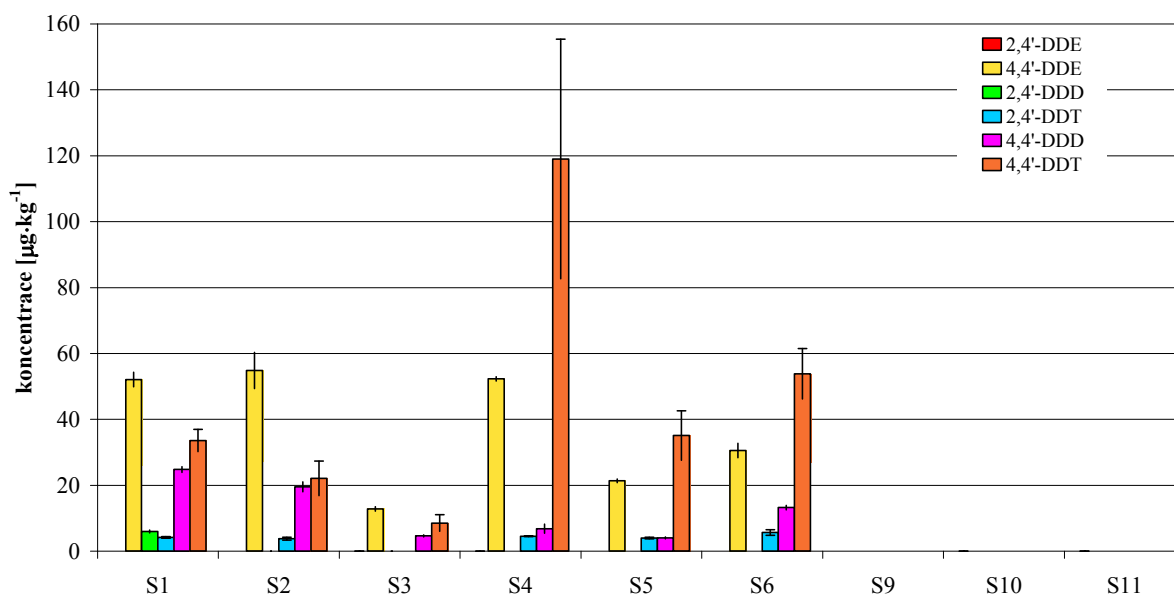
v půdách od  $1,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  do  $140,0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , v sedimentech od  $12,8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  do  $52,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Další vysoké koncentrace byly zjištěny převážně v půdě u metabolitu *p,p'*-DDT, kdy koncentrace dosahovaly hodnot až  $212,9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , v sedimentech byla maximální hodnota  $119,0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Koncentrace *p,p'*-DDD v půdách se nacházela většinou pod limitem kvantifikace, s maximální hodnotou  $6,8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , v sedimentech byly prokázány koncentrace vyšší, v rozmezí od 4,1 po  $19,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Vyhláška č. 257/2009 Sb. udává v sedimentech pro sumu DDT (tj. včetně jejich metabolitů) maximální přípustnou koncentraci  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Jak je zřejmé z tabulky 24, překračují tuto hodnotu 4 vzorky. Graf 6 zobrazuje porovnání sum DDT a jeho metabolitů v půdách a v sedimentech.

#### Porovnání koncentrací DDT a jeho metabolitů ve vzorcích půd



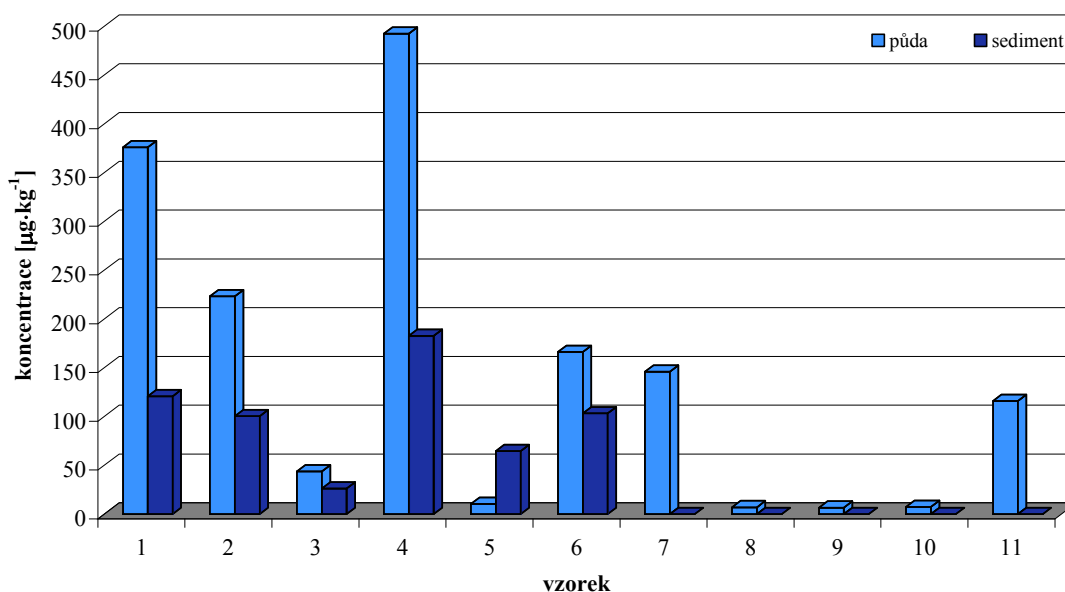
Graf 4 Koncentrace DDT, včetně jeho metabolitů, ve vzorcích půd.

#### Porovnání koncentrací DDT a jeho metabolitů ve vzorcích sedimentů



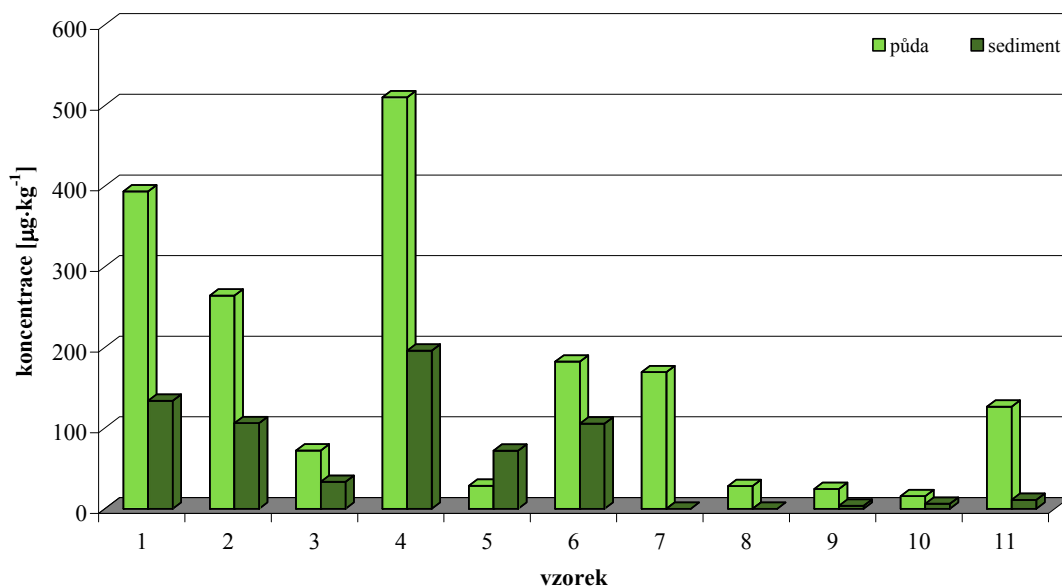
Graf 5 Koncentrace DDT, včetně jeho metabolitů, ve vzorcích sedimentů.

### Porovnání sumy DDT a jeho metabolitu v jednotlivých vzorcích



*Graf 6 Srovnání sum DDT, včetně jeho metabolitů, v jednotlivých vzorcích.*

### Porovnání sumy OCP v jednotlivých vzorcích



*Graf 7 Porovnání sumy OCP v jednotlivých vzorcích.*

Celkový obsah pesticidů v každém vzorku je vyjádřen v tabulce 24 nebo v grafu 7 výše. V půdě je legislativou stanovena maximální hodnota znečištění organochlorovými pesticidy  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Tuto hodnotu překračuje 6 vzorků půdy, z celkového počtu 11. V porovnání s publikovanou studií [83], prostřednictvím které byly sledovány některé OCP a PCB v ČR po dobu osmi let (40 pozorovacích ploch zemědělské půdy), jsou naše hodnoty koncentrací HCB, DDE, DDT a DDD srovnatelné. Hodnoty HCB se pohybovaly v maximálních koncentracích do  $20 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , koncentrace DDE se v roce 2008 dosahovaly až hodnot  $229 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , DDD  $44,4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  a DDT  $230 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

## 5 ZÁVĚR

Předložená diplomová práce byla zaměřena na stanovení polychlorovaných bifenylů, konkrétně sedmi indikátorových (majoritních) kongenerů č. 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180 a organochlorových pesticidů. Celkem byla hodnocena kontaminace 31 organochlorových sloučenin ve 20 vzorcích, z toho 9 vzorků představovaly sedimenty z řeky Jevišovky, která se nachází na jihu Moravy a 11 vzorků představovala orná půda, odebíraná v blízkosti této řeky. Při optimalizaci metody byly ověřovány tři různé extrační metody, tři typy rozpouštědel a dvě eluční směsi. Po zhodnocení výsledků spojených s optimalizací byla zvolena zrychlená extrakce rozpouštědlem, jako vhodné rozpouštědlo pro extrakci byla vybrána směs hexan:aceton v poměru 7:3 a optimální směs pro eluci byla směs hexan:diethylether, a to v poměru 60:40 s rozsahem výtěžností 74 – 130 % pro organochlorové pesticidy a s rozsahem výtěžností 100 – 140 % pro polychlorované bifenyly. Vlastní stanovení bylo provedeno plynovou chromatografií s detektorem elektronového záhytu. Identifikace sloučenin byla provedena na základě porovnávání retenčních časů, pro kvantitativní vyhodnocení byly zvoleny plochy píků. Průměrné koncentrace nejčastěji se vyskytujících organochlorových sloučenin v půdách a sedimentech jsou následující:

Půda		Sediment	
sloučenina	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	sloučenina	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]
HCB	6,5	HCB	4,2
$\beta$ -HCH	5,3	$\beta$ -HCH	3,0
Heptachlor	7,5	<i>p,p'</i> -DDE	37,3
Aldrin	3,8	<i>p,p'</i> -DDD	12,2
Dieldrin	7,5	<i>o,p'</i> -DDT	4,4
<i>p,p'</i> -DDE	70,2	<i>p,p'</i> -DDT	45,4
<i>p,p'</i> -DDD	4,0	PCB 138	2,4
<i>o,p'</i> -DDT	11,1	PCB 153	3,0
<i>p,p'</i> -DDT	63,9	PCB 180	2,0
PCB 28	1,8		

V sedimentech bylo nejvíce analytů (14) identifikováno ve vzorku S1 z lokality Jevišovka, nejméně ve vzorcích S9, S10 a S11, a to z lokalit nejbližší pramenu řeky - Grešlové Mýto, Častohostice a Jackov.

V půdách bylo nejvíce látek (12) identifikováno ve vzorku P2 z lokality Hrušovany nad Jevišovkou, nejméně potom ve vzorcích P8, P9, P10 a P11, které se blížily pramenu řeky; byly to lokality Boskovčtj, Grešlové Mýto, Častohostice a Jackov.

Limit pro sumu organochlorových pesticidů v půdě ( $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), stanovený Vyhláškou č. 13/1994 Sb., byl překročen v šesti případech v lokalitách:

- Jevišovka
- Borotice
- Vevčice
- Hrušovany nad Jevišovkou
- Tvořihráz
- Jackov

Limit pro sumu DDT, včetně metabolitů, je pro sedimenty ( $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) daný Vyhláškou č. 257/2009 Sb., byl překročen ve čtyřech případech v lokalitách (S1, S2, S4 a S6).

- Jevišovka
- Borotice
- Hrušovany nad Jevišovkou
- Tvořihráz

Limit pro polychlorované bifenyly v půdě ( $0,01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), stanovený Vyhláškou č. 13/1994 Sb., byl překročen pouze v jednom vzorku, pocházejícím z lokality Hrušovany nad Jevišovkou. U sedimentů limit pro polychlorované bifenyly ( $0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) daný Vyhláškou č. 257/2009 Sb. nebyl překročen u žádného vzorku.



## 6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] *Pesticidy jsou tikající bombou*. [online]. 2009 [cit. 2010-08-11]. Dostupné z WWW: <<http://www.inovace.cz/for-life/zivotni-prostredi/clanek/-2/>>. ISSN 1802-6206.
- [2] ŠUTA, M. *Chemické látky v životním prostředí a zdraví*. Vyd. 1. Brno : ZO ČSOP Veronica, 2008. 64 s. ISBN 978-80-87308-00-4.
- [3] *Opatrně s pesticidy*. [online]. 2009 [cit. 2010-08-11]. Dostupné z WWW: <<http://www.ekolist.cz/nazor.shtml?x=2150883>>.
- [4] HADAČ, E. *Ekologické katastrofy*. Vyd. 1. Praha : Horizont, 1987. 216 s.
- [5] *Začíná platit REACH*. [online]. 2007 [cit. 2010-08-16]. Dostupné z WWW: <<http://www.ekonoviny.cz/index.php?ProdID=0002C40637D4C0860002EE47>>.
- [6] *REACH a Evropská chemická agentura*. [online]. 2005 [cit. 2010-08-16]. Dostupné z WWW: <<http://www.reach.cz/reach-eca.htm>>.
- [7] *REACH*. [online]. c2010 [cit. 2010-08-16]. Dostupné z WWW: <<http://www.toxicelatky.arnika.org/reach>>.
- [8] *The POPs* [online]. 2011 [cit. 2011-04-18]. Dostupné z WWW: <<http://chm.pops.int/Convention/The%20POPs/tabid/673/language/en-GB/Default.aspx>>.
- [9] *Rezidua pesticidů v potravinách*. [online]. 2005 [cit. 2010-08-11]. Dostupné z WWW: <[http://www.chpr.szu.cz/vedvybor/dokumenty/studie/pest\\_2005\\_1\\_deklas.pdf](http://www.chpr.szu.cz/vedvybor/dokumenty/studie/pest_2005_1_deklas.pdf)>.
- [10] *Rezidua pesticidů v ovoci a zelenině, možnosti minimalizace*. [online]. 2006 [cit. 2010-08-16]. Dostupné z WWW: <[http://www.phyotosanitary.org/projekty/2005/VVF\\_11\\_2005.pdf](http://www.phyotosanitary.org/projekty/2005/VVF_11_2005.pdf)>.
- [11] *Chemická ochrana rostlin*. [online]. c2003 [cit. 2010-08-16]. Dostupné z WWW: <[http://etext.czu.cz/php/skripta/skriptum.php?titul\\_key=56](http://etext.czu.cz/php/skripta/skriptum.php?titul_key=56)>.
- [12] KREJČÍ, J. *Spotřeba pesticidů v ČR*. [online]. 2006 [cit. 2011-04-18]. Dostupné z WWW:
- [13] HOLOUBEK, I. *Zemědělství a pesticidy*. [online]. [cit. 2010-08-16]. Dostupné z WWW: <<http://www.recetox.muni.cz/res/file/prednasky/holoubek/chzp-iii/chzp-iii-pedosfera-08-zemedelstvi-a-pesticidy.pdf>>.
- [14] KRIEGER, R. *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology*. Third Edition. USA : Elsevier, 2010. 2278 s. ISBN 978-0-12-374367-1.
- [15] *The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard* [online]. 2003 [cit. 2011-04-18]. Dostupné z WWW: <[http://www.who.int/ipcs/publications/en/pesticides\\_hazard.pdf](http://www.who.int/ipcs/publications/en/pesticides_hazard.pdf)>.
- [16] MATTHEWS, G. A. *Pesticides: Health, Safety and the Environment*. USA : Blackwell Publishing Ltd, 2006. 248 s. ISBN 1-4051-3091-1.
- [17] *Encyclopedia of Toxicology, Four-Volume Set*. Editor in Chief: Philip Wexler. Second Edition. 3-vol. Bethesda, MD, USA : Academic Press, 2005. Organochlorine Insecticides, s. 301-302. ISBN 0-12-745354-7.
- [18] WAXMAN, M. F. *Agrochemical and pesticide safety handbook*. Florida : CRC Press LLC, 1998. 381 s. ISBN 1-56670-296-8.
- [19] *Výroba, použití, odpady, emisní inventura* [online]. 2003 [cit. 2011-04-18]. Dostupné z WWW: <[http://www.recetox.muni.cz/res/file/narodni\\_centrum/2003/POPsINV\\_cast\\_II\\_Kapitola\\_3\\_Vyroba\\_pouziti.pdf](http://www.recetox.muni.cz/res/file/narodni_centrum/2003/POPsINV_cast_II_Kapitola_3_Vyroba_pouziti.pdf)>.
- [20] *Perzistentní organické polutanty nominované v roce 2009 na zařazení do příloh Stockholmské úmluvy* [online]. [cit. 2011-04-18]. Dostupné z WWW: <[www.mzp.cz](http://www.mzp.cz)>.
- [21] *Persistentní organické polutanty*. [online]. Praha : MŽP, 2001 [cit. 2011-03-23]. Dostupné z WWW: <[http://www.mzp.cz/osv/edice.nsf/A0750BCC7925B390C1256FAF0048ADF9/\\$file/chlatky1.pdf](http://www.mzp.cz/osv/edice.nsf/A0750BCC7925B390C1256FAF0048ADF9/$file/chlatky1.pdf)>.
- [22] *Encyclopedia of Toxicology, Four-Volume Set*. Editor in Chief: Philip Wexler. Second Edition. 1-vol. Bethesda, MD, USA : Academic Press, 2005. Aldrin, s. 66-68. ISBN 0-12-745354-7.

- [23] *Encyclopedia of Toxicology, Four-Volume Set*. Editor in Chief: Philip Wexler. Second Edition. 2-vol. Bethesda, MD, USA : Academic Press, 2005. Dieldrin, s. 15-17. ISBN 0-12-745354-7.
- [24] *Encyclopedia of Toxicology, Four-Volume Set*. Editor in Chief: Philip Wexler. Second Edition. 2-vol. Bethesda, MD, USA : Academic Press, 2005. Heptachlor, s.502-504. ISBN 0-12-745354-7.
- [25] MACKAY, D.; FRASER, A. December 2000 Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models, *Environmental pollution*, 110 (3) , 375-391.
- [26] *Genasis* [online]. 2010 [cit. 2011-04-25]. Dostupné z WWW: <<http://www.genasis.cz/popspepedia-ddt/>>.
- [27] *Encyclopedia of Toxicology, Four-Volume Set*. Editor in Chief: Philip Wexler. Second Edition. 3-vol. Bethesda, MD, USA : Academic Press, 2005. Polychlorinated biphenyls, s. 509-511. ISBN 0-12-745354-7.
- [28] KALAJZIC, T.; BIANCHI, M.; MUNTAU, H.; KETTRUP, A. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the sediments of an Italian drinking water reservoir, *Chemosphere*, Volume 36, Issue 7, March 1998, Pages 1615-1625, ISSN 0045-6535.
- [29] *Polychlorované bifenyly (PCB)*|[irz.cenia.cz](http://irz.cenia.cz) [online]. 2006 [cit. 2011-03-23]. Dostupné z WWW: <<http://www.irz.cz/irz/new/node/87>>.
- [30] ERICKSON, M. D. *Analytical chemistry of PCB*. Second Edition. USA : CRC Press LLC, 1997. 688 s. ISBN 0-87371-923-9.
- [31] *Arnika - polychlorované bifenyly (PCB)* [online]. © 2010 [cit. 2011-03-23]. Dostupné z WWW: <<http://arnika.org/chemicke-latky/polychlorovane-bifenyly-pcb>>.
- [32] R – T & A. *Anex\_01.pdf* [online]. 2006 [cit. 2011-03-23]. Dostupné z WWW: <[http://www.recetox.muni.cz/res/file/narodni\\_centrum/reg-centrum/unipo/Anex\\_01.pdf](http://www.recetox.muni.cz/res/file/narodni_centrum/reg-centrum/unipo/Anex_01.pdf)>.
- [33] Breivik, K.; Sweetman, A.; Pacyna, J. M.; Jones, K. C. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners -- a mass balance approach: 1. Global production and consumption, *The Science of The Total Environment*, Volume 290, Issues 1-3, 6 May 2002, Pages 181-198, ISSN 0048-9697
- [34] SCHETTLER, T.; et al. *Generace v ohrožení : Reprotoxické látky v životním prostředí*. Český překlad z anglického originálu "Generations at Risk". Praha : Arnika, 2008. 474 s.
- [35] TOTEVOVÁ, S.; PROUZA, M.; BRENNER, V.; DEMNEROVÁ, K. Bakteriální degradace PCB. *Chemické Listy*. 1997, vol. 91, no. 10, s. 858 - 866. ISSN 1213-7103.
- [36] *Úvod* [online]. 2004 [cit. 2011-03-23]. Dostupné z WWW: <<http://www.ekosystem.cz/vav/x/2.htm>>.
- [37] *Úvod* [online]. 2005 [cit. 2011-03-23]. Dostupné z WWW: <<http://www.ekosystem.cz/vav/x/13.htm>>.
- [38] KURZAWOVÁ, V.; UHLÍK, O.; MACEK, T.; MACKOVÁ, M. Interakce mikroorganismů a rostlin v zemině kontaminované PCB a jejich význam při fyto/rhizoremediaci. *Listy cukrovarnické a řepářské*. 2010, vol. 126, no. 11, s. 858 - 866. ISSN 1210-3306.
- [39] MŽP. *Simazin.pdf* [online]. 13.07.2010 [cit. 2011-02-28]. Dostupné z WWW: <[http://www.irz.cz/dokumenty/irz/metody\\_mereni/puda/Simazin.pdf](http://www.irz.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/puda/Simazin.pdf)>.
- [40] *Laboratory equipment, VELP* [online]. © 2010 [cit. 2011-02-28]. Dostupné z WWW: <[http://www.velp.com/en/deepening/7/Food\\_Feed\\_Line/77/Solvent\\_extractors/](http://www.velp.com/en/deepening/7/Food_Feed_Line/77/Solvent_extractors/)>.
- [41] *Food&Feed Line, Solvent extractors* [online]. © 2007 [cit. 2011-02-28]. Dostupné z WWW: <<http://www.instrument.com.cn/download.asp?url=%2FShow%2FLiterature%2FC35577.pdf>>.
- [42] *IKA® Extracting Solid-liquid extractors* [online]. 2003 [cit. 2011-02-28]. Dostupné z WWW: <[http://www.yjcorp.co.kr/admin/dataroom/IKA\\_Solid\\_liquid\\_extractors.pdf](http://www.yjcorp.co.kr/admin/dataroom/IKA_Solid_liquid_extractors.pdf)>.
- [43] *Ultrazvukové čističky a ultrazvukové čištění | Ultrazvuk s.r.o.* [online]. © 2010 [cit. 2011-02-28]. Dostupné z WWW: <<http://www.ultrazvuk-sro.cz/>>.
- [44] MRAVCOVÁ, L. Praktikum z environmentální analýzy, zpracování vzorků půdy pro analýzu organických kontaminantů. FCH VUT Brno 2010.
- [45] OnePSE – user’s manual, 2000.

- [46] ČÁSLAVSKÝ, J. Přednášky z Analytické metody technické praxe, postupy zpracování vzorků. FCH VUT Brno 2007.
- [47] PSE - Labicom - laboratorní přístroje a příslušenství, poradenská a servisní činnost [online]. © 1997 - 2011 [cit. 2011-02-28]. Teorie a praxe tlakové extrakce rozpouštědlem. Dostupné z WWW: <<http://www.labicom.cz/pse-42/>>.
- [48] WORSFOLD, P.; TOWNSHEND, A.; POOLE, C. *Encyclopedia of Analytical Science*. Ten-Volume Set, Second Edition. Elsevier, Oxford : Academic Press, © 2005. 5000 s. ISBN 978-0-12-369397-6.
- [49] Návod k použití - Multiwave 3000, mikrovlnný reakční systém, ©2007. Anton Paar GmbH, Rakousko. Číslo dokumentu: B83IB64H.
- [50] CAMEL, V. Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2000, vol. 19, no. 4, s. 229-248. ISSN 0165-9936.
- [51] RIDDELLOVÁ, K. *Izolační a separační metody; extrakce* [online]. 2007 [cit. 2011-02-28]. Dostupné z WWW: <[http://web.vscht.cz/poustkaj/ISM\\_LE\\_ASE\\_MASE\\_0907.pdf](http://web.vscht.cz/poustkaj/ISM_LE_ASE_MASE_0907.pdf)>.
- [52] BUDZINSKI, H; LETELLIER, M; GARRIGUES, P; LE MENACH, K. Optimisation of the microwave-assisted extraction in open cell of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils and sediments : Study of moisture effect. *Journal of Chromatography A*. 1999, vol. 837, no 1-2, s. 187-200. ISSN 0021-9673.
- [53] SFE - Labicom - laboratorní přístroje a příslušenství, poradenská a servisní činnost [online]. © 1997 - 2011 [cit. 2011-02-28]. Teorie a praxe superkritické extrakce. Dostupné z WWW: <<http://www.labicom.cz/sfe-43/>>.
- [54] *Phase Diagram for CO2* [online]. © 2010 [cit. 2011-02-28]. Dostupné z WWW: <<http://www.docstoc.com/docs/4199485/Phase-Diagram-for-CO2>>.
- [55] SPARR ESKILSSON, C.; BJORKLUND, E. Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*. 2000, vol. 902, no. 1, s. 227-250. ISSN 0021-9673.
- [56] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. druhé, upravené a doplněné. Ostrava : Pavel klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [57] *GPC - Gel Permeation Chromatography* [cit. 2011-02-28]. Dostupné z WWW: <<http://analysis.ikaduchi.com/gpc.html>>.
- [58] POUSTKA, J. *Gelová permeační chromatografie* [online]. VŠCHT Praha : 2007 [cit. 2011-02-28]. Dostupné z WWW: <<http://web.vscht.cz/poustkaj/ISM%20GPC%20092007.pdf>>.
- [59] *Chromatografie* [online]. 2004 [cit. 2011-02-28]. Dostupné z WWW: <<http://biochemie.sweb.cz/x/metody/chromatografie.htm>>.
- [60] ŠIMŮNEK, J. *Fyzikálně chemické metody* [online]. © 2003 [cit. 2011-02-28]. MYKOTOXINY. Dostupné z WWW: <<http://www.med.muni.cz/prelek/MYKOTW/mtanafch.htm>>.
- [61] *Organic Compounds Chromatography | Tutorvista.com* [online]. © 2010 [cit. 2011-02-28]. Chromatography. Dostupné z WWW: <<http://www.tutorvista.com/content/chemistry/chemistry-iii/organic-compounds/mass.php>>.
- [62] McNAIR, H. M.; MILLER, J. M. *Basic Gas Chromatography : Techniques in Analytical Chemistry*. 1st edition. Canada : Wiley-Interscience, 1998. 200 s. ISBN 0471172618.
- [63] ŠTULÍK, K.; et al. *Analytické separační metody*. Praha : Karolinum, 2005. 200 s. ISBN 80-246-0852-9.
- [64] *Plynová chromatografie* [online]. 2009 [cit. 2011-05-01]. Dostupné z WWW: <[http://www.linde-gas.cz/cs/images/PlynovaChromatogr\\_4\\_6\\_200979-15729.pdf](http://www.linde-gas.cz/cs/images/PlynovaChromatogr_4_6_200979-15729.pdf)>.
- [65] *Detektor s elektronovým záchytem* [online]. 2009 [cit. 2011-05-01]. Dostupné z WWW: <[http://www.linde-gas.cz/cs/images/Detektor\\_4\\_6\\_200979-15732.pdf](http://www.linde-gas.cz/cs/images/Detektor_4_6_200979-15732.pdf)>.
- [66] LUQUE-GARCIA, J. L.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Extraction of polychlorinated biphenyls from soils by automated focused microwave-assisted Soxhlet extraction, *Journal of Chromatography A*, Volume 998, Issues 1-2, 23 May 2003, Pages 21-29, ISSN 0021-9673.

- [67] ZHANG, Z. L.; HONG, H. S.; ZHOU, J. L.; HUANG, J.; YU, G. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China, *Chemosphere*, Volume 52, Issue 9, Environmental and Public Health Management, September 2003, Pages 1423-1430, ISSN 0045-6535.
- [68] VOORSPOELS, S.; COVACI, A.; MAERVOET, J.; DE MEESTER, I.; SCHEPENS, P. Levels and profiles of PCBs and OCPs in marine benthic species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 49, Issues 5-6, September 2004, Pages 393-404, ISSN 0025-326X.
- [69] COVACI, A.; GHEORGHE, A.; SCHEPENS, P. Distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and [alpha]-HCH enantiomers in pork tissues, *Chemosphere*, Volume 56, Issue 8, August 2004, Pages 757-766, ISSN 0045-6535.
- [70] SUCHAN, P.; PULKRABOVA, J.; HAJŠLOVA, J.; KOCOUREK, V. Pressurized liquid extraction in determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in fish samples, *Analytica Chimica Acta*, Volume 520, Issues 1-2, First International Symposium on Recent Advances in Food Analysis, Prague, Czech Republic, Nov. 2003, 23 August 2004, Pages 193-200, ISSN 0003-2670.
- [71] FATOKI, O. S.; AWOFOLO, R. O. Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection, *Journal of Chromatography A*, Volume 983, Issues 1-2, 3 January 2003, Pages 225-236, ISSN 0021-9673.
- [72] GFRERER, M.; LANKMAYR, E. DDT degradation during enhanced solid-liquid extractions: A consideration, *Journal of Chromatography A*, Volume 1072, Issue 1, ExTech 2004 - 6th International Symposium on Advances in Extraction Technologies, 22 April 2005, Pages 117-125, ISSN 0021-9673.
- [73] WESTBOM, R.; HUSSEN, A.; MEGERSA, N.; RETTA, N.; MATHIASSEN, L.; BJORKLUND, E. Assessment of organochlorine pesticide pollution in Upper Awash Ethiopian state farm soils using selective pressurised liquid extraction, *Chemosphere*, Volume 72, Issue 8, July 2008, Pages 1181-1187, ISSN 0045-6535.
- [74] RISSATO, S. R.; GALHIANE, M. S.; XIMENES, V. F.; DE ANDRADE, R. M. B.; TALAMONI, J. L. B.; LIBANIO, M.; DE ALMEIDA, M. V.; APON, B. M.; CAVALARI, A. A. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of Sao Paulo State, Brazil, *Chemosphere*, Volume 65, Issue 11, Environmental Chemistry, December 2006, Pages 1949-1958, ISSN 0045-6535.
- [75] TOR, A.; AYDIN, M. E.; OZCAN, S. Ultrasonic solvent extraction of organochlorine pesticides from soil, *Analytica Chimica Acta*, Volume 559, Issue 2, 16 February 2006, Pages 173-180, ISSN 0003-2670.
- [76] KIM, J. H.; SMITH, A. Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea, *Chemosphere*, Volume 43, Issue 2, April 2001, Pages 137-140, ISSN 0045-6535
- [77] *VÚV T.G.Masaryka - Oddělení GIS - Charakteristiky toků a povodí ČR* [online]. © 2007 [cit. 2011-02-28]. Dostupné z WWW: <<http://www.dibavod.cz/index.php?id=24&PHPSESSID=3f2fc4145bf35ea897b88537719f9fe7>>.
- [78] *Jevišovka - CYKLOTRASY.cz* [online]. 2003 [cit. 2011-02-28]. Dostupné z WWW: <<http://cyklotrasy.cz/encyklopedie/objekty1.phtml?id=89517>>.
- [79] RAFAJOVÁ, M. *Lesní vegetace údolí Jevišovky a mapa potenciální přirozené vegetace* [online]. Brno : Katedra systematické botaniky a geobotaniky PřF MU v Brně, 2008 [cit. 2011-02-28]. Dostupné z WWW: <[http://www.nppodyji.cz/uploads/soubory/thayensia/cislo2/Lesni\\_vegetace\\_udoli\\_Jevisovky.pdf](http://www.nppodyji.cz/uploads/soubory/thayensia/cislo2/Lesni_vegetace_udoli_Jevisovky.pdf)>.
- [80] *Vyhlaška č. 13/1994 Sb.* [online]. 2009 [cit. 2011-05-04]. Dostupné z WWW: <[www.ukzuz.cz/Uploads/142922-7-Vyhlaska+c+131994+Sbpdf.aspx](http://www.ukzuz.cz/Uploads/142922-7-Vyhlaska+c+131994+Sbpdf.aspx)>.

- [81] *Vyhláška č. 257/2009 Sb.* [online]. 2009 [cit. 2011-05-04]. Dostupné z WWW: <[www.ukzuz.cz/.../142918-7-Vyhlaska+c++2572009+Sbpdf.aspx](http://www.ukzuz.cz/.../142918-7-Vyhlaska+c++2572009+Sbpdf.aspx)>.
- [82] *Výskyt POPs v pedosféře ČR* [online]. 2008 [cit. 2011-05-04]. Dostupné z WWW: <[http://www.genasis.cz/stockholm-stockholmska\\_umluva-inventura\\_pops\\_2007/](http://www.genasis.cz/stockholm-stockholmska_umluva-inventura_pops_2007/)>.
- [83] *Výskyt POPs v pedosféře ČR* [online]. 2010 [cit. 2011-05-04]. Dostupné z WWW: <[http://www.recetox.muni.cz/res/file/narodni\\_centrum/2008/NIPOPsCR\\_vyskyt%20POPs%20v%20pedosfere\\_2008.pdf](http://www.recetox.muni.cz/res/file/narodni_centrum/2008/NIPOPsCR_vyskyt%20POPs%20v%20pedosfere_2008.pdf)>.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

<b>AC</b>	Aceton
<b>ASE</b>	Accelerated Liquid Extraction / Zrychlená extrakce rozpouštědlem
<b>ATP</b>	Adenosintrifosfát
<b>BCF</b>	Bioconcentration factor / Biokoncentrační faktor
<b>Bt toxin</b>	Toxin půdní bakterie <i>Bacillus thuringiensis</i>
<b>CAC</b>	Codex Alimentarius Commission / Kodex Alimentarius
<b>CoA</b>	Koenzym A
<b>DCM</b>	Dichlormethan
<b>DDMS</b>	1-chlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan
<b>DDMU</b>	1-chlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethen
<b>DDNU</b>	2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan
<b>DDOH</b>	2,2-bis-(4-chlorfenyl)ethanol
<b>DEE</b>	Diethylether
<b>ECD</b>	Electron Capture Detector / Detektor elektronového záchytu
<b>EU</b>	European Union / Evropská unie
<b>FID</b>	Flame Ionization Detector / Plamenově-ionizační detektor
<b>FMAE</b>	Focused Microwave Assistent Extraction
<b>FPD</b>	Flame Photometric Detector / Plamenově-fotometrický detektor
<b>GC</b>	Gas Chromatography / Plynová chromatografie
<b>GPC</b>	Gel Permeation Chromatography / Gelová permeační chromatografie
<b>HCB</b>	Hexachlorbenzen
<b>HCH</b>	Hexachlorcyklohexan
<b>IQ</b>	Intelligence Quotient / Inteligenční kvocient
<b>LD</b>	Letal Dose / Letální dávka
<b>LOD</b>	Limit of detection / Limit detekce
<b>LOQ</b>	Limit of quantification / Limit kvantifikace
<b>LSC</b>	Liquid - Solid Chromatography / Chromatografie pevná látka - kapalina
<b>MAE</b>	Microwave Assistent Extraction / Mikrovlnná extrakce
<b>MS</b>	Mass Spectrometry / Hmotnostní spektrometrie
<b>NADH</b>	Nikotinamin-adenin-dinukleotid
<b>NDR</b>	Deutsche Demokratische Republic / Německá demokratická republika
<b><i>o,p'</i>-DDD</b>	1,1-dichlor-2-(2-chlorfenyl)-2-(4'-chlorfenyl)ethan
<b><i>o,p'</i>-DDA</b>	2,2-(2-chlorfenyl-4'-chlorfenyl)octová kyselina
<b><i>o,p'</i>-DDE</b>	1,1-dichlor-2-(2-chlorfenyl)-2-(4'-chlorfenyl)ethen
<b><i>o,p'</i>-DDT</b>	1,1,1-trichlor-2-(2-chlorfenyl)-2-(4'-chlorfenyl)ethan
<b>OCPs</b>	Organochlorinated Pesticides / Organochlorové pesticidy
<b><i>p,p'</i>-DDD</b>	1,1-dichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan
<b><i>p,p'</i>-DDA</b>	2,2-bis(4-chlorfenyl)octová kyselina
<b><i>p,p'</i>-DDE</b>	1,1-dichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethen
<b><i>p,p'</i>-DDT</b>	1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan
<b>PCBs</b>	Polychlorinated Biphenyls / Polychlorované bifenyly
<b>PCDDs</b>	Polychlorinated dibenzo-p-dioxins / Polychlorované dibenzo-p-dioxiny
<b>PCDFs</b>	Polychlorinated dibenzofuran / Polychlorované dibenzofurany
<b>PE</b>	Petrolether
<b>PFE</b>	Pressurized Liquid Extraction / Tlaková fluidní extrakce
<b>PLE</b>	Pressurized Liquid Extraction / Tlaková extrakce rozpouštědlem
<b>PLOT</b>	Porous Layer Open Tubular

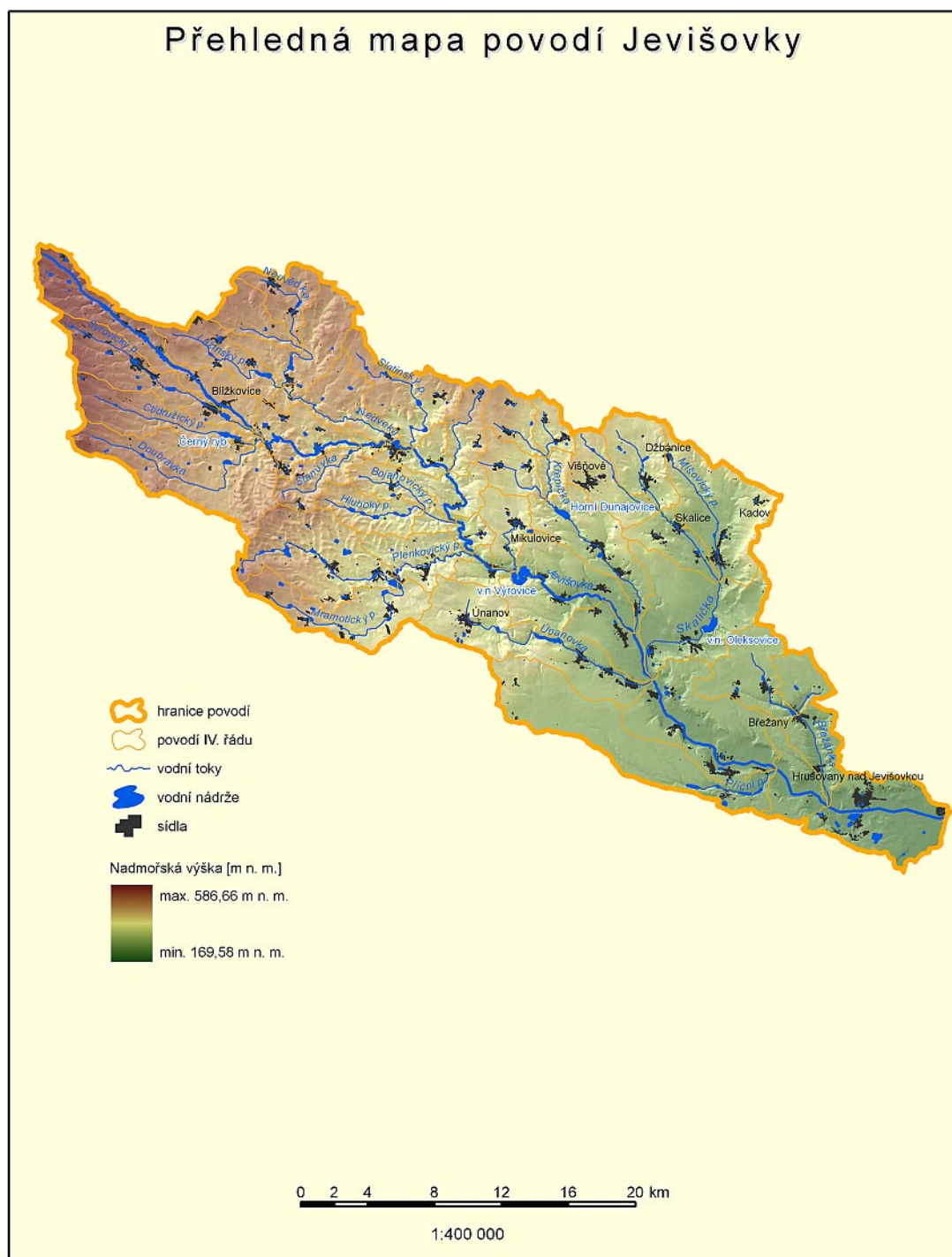
<b>PMAE</b>	Pressurized Microwave Assistent Extraction
<b>POPs</b>	Persistent OrganicPolutants / Perzistentní organické polutanty
<b>REACH</b>	Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals / Registrace, vyhodnocování, schvalování a omezování chemických látek
<b>RNA</b>	Ribonukleová kyselina
<b>SCOT</b>	Support Coated Open Tubular
<b>SEC</b>	Size Exclusion Chromatography / Gelová permeační chromatografie
<b>SFE</b>	Superkritická fluidní extrakce
<b>TCD</b>	Thermal Conductivity detector / Tepelně-vodivostní detektor
<b>TEPP</b>	Tetraethylfosfát
<b>USA</b>	United States of America / Spojené státy Ametické
<b>WCOT</b>	Wall Coated Open Tubular
<b>WHO</b>	World Health Organisation / Světová zdravotnická organizace

## 8 SEZNAM PŘÍLOH

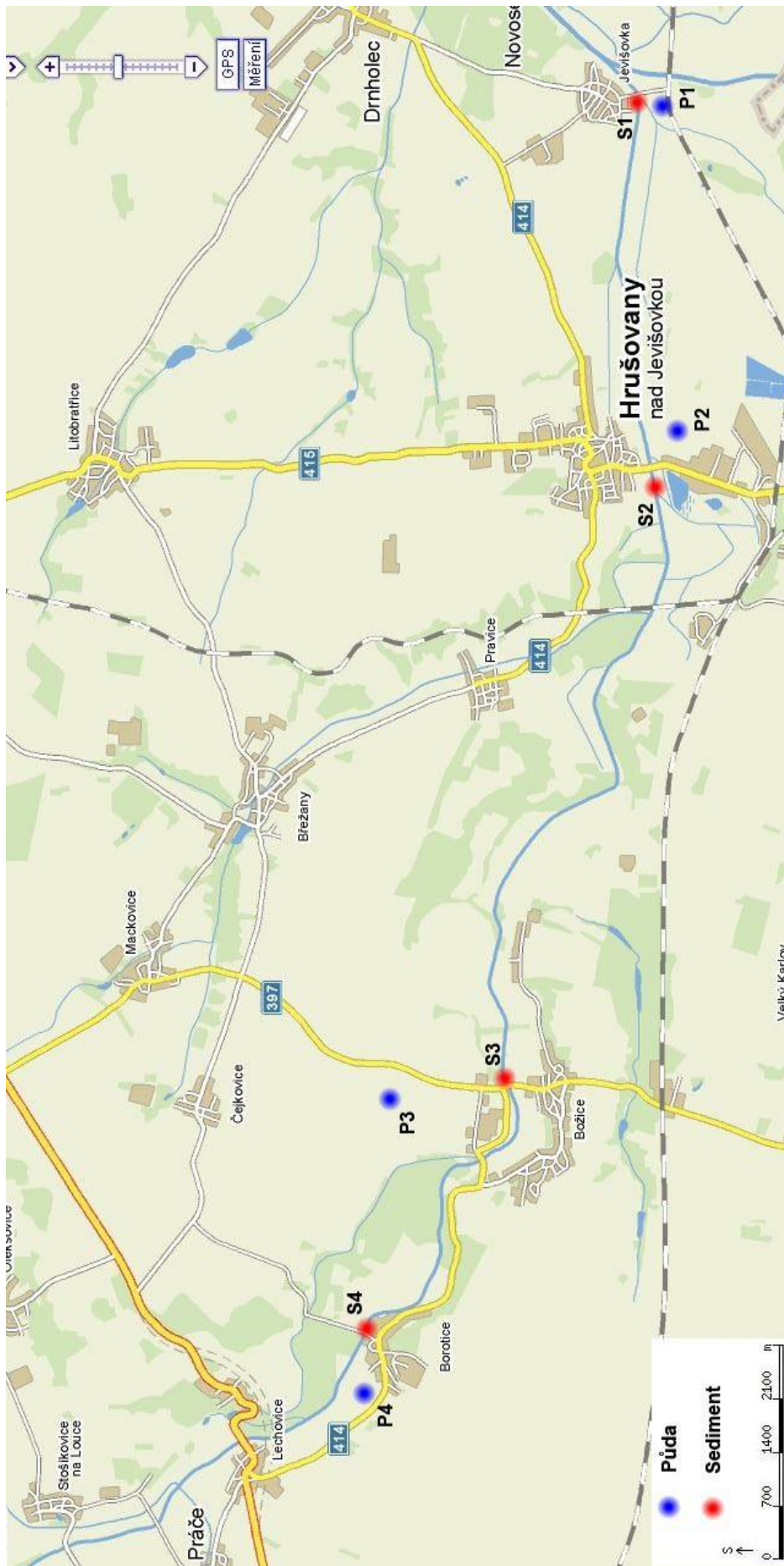
<b>H 1</b>	Mapa povodí Jevišovky .....	64
<b>H 2</b>	Odběrová místa, část 1 .....	65
<b>H 3</b>	Odběrová místa, část 2 .....	66
<b>H 4</b>	Odběrová místa, část 3 .....	67
<b>H 5</b>	Chromatogram směsi standardů, koncentrace 500 ng·ml <sup>-1</sup> .....	68
<b>H 6</b>	Chromatogram standardů, koncentrace 25 ng·ml <sup>-1</sup> , eluční směs hexan:DEE (94:6) .....	69
<b>H 7</b>	Chromatogram standardů, koncentrace 25 ng·ml <sup>-1</sup> , eluční směs hexan:DEE (60:40) .....	70
<b>H 8</b>	Ukázka chromatogramu půdy, vzorek P11 .....	71
<b>H 9</b>	Ukázka chromatogramu sedimentu, vzorek S2 .....	71
<b>H 10</b>	Koncentrace OCP stanovené ve vzorcích půdy .....	72
<b>H 11</b>	Koncentrace OCP stanovené ve vzorcích sedimentů .....	73
<b>H 12</b>	Koncentrace PCB stanovené ve vzorcích půdy .....	74
<b>H 13</b>	Koncentrace PCB stanovené ve vzorcích sedimentů .....	74



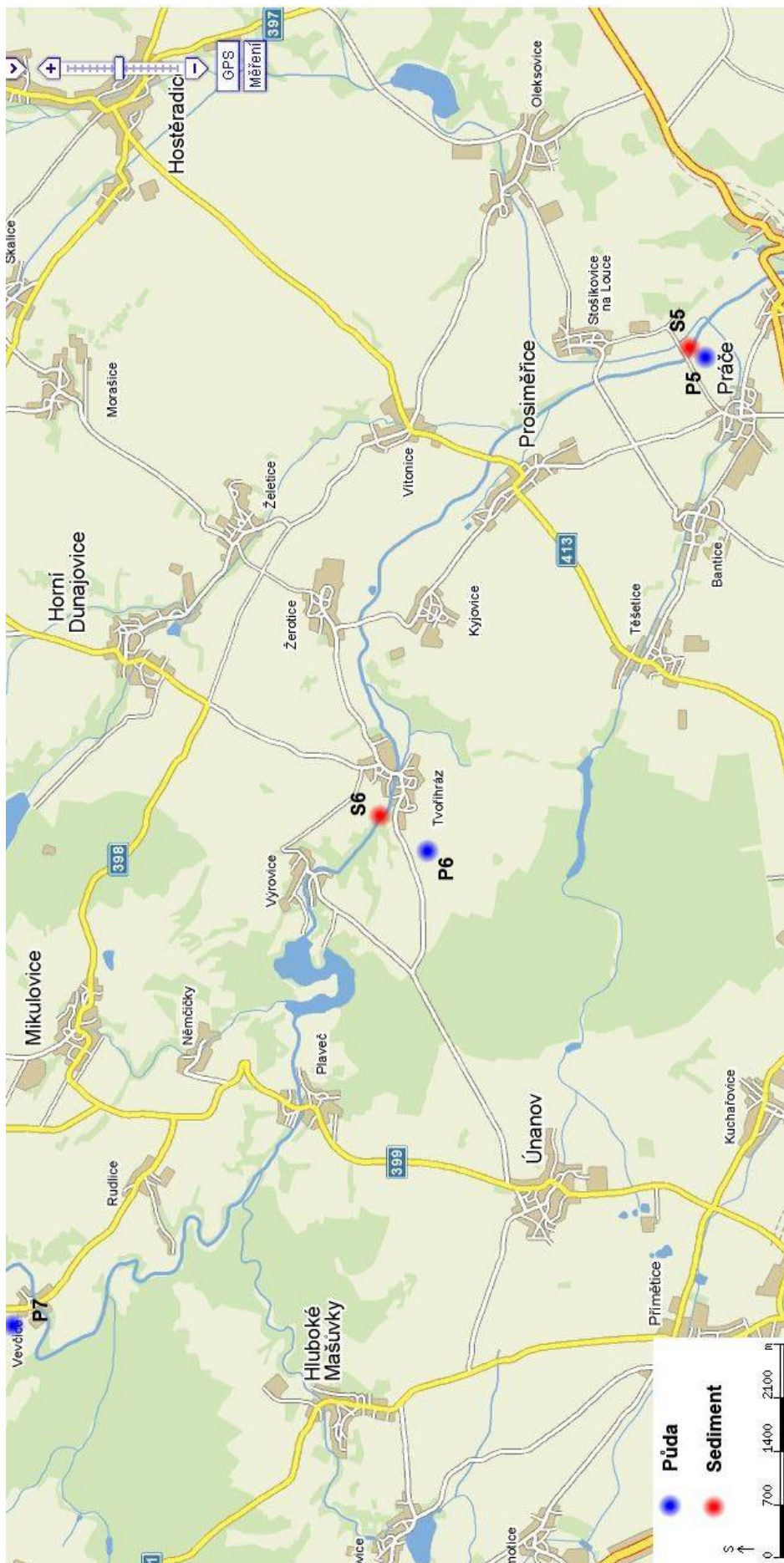
## 9 PŘÍLOHY



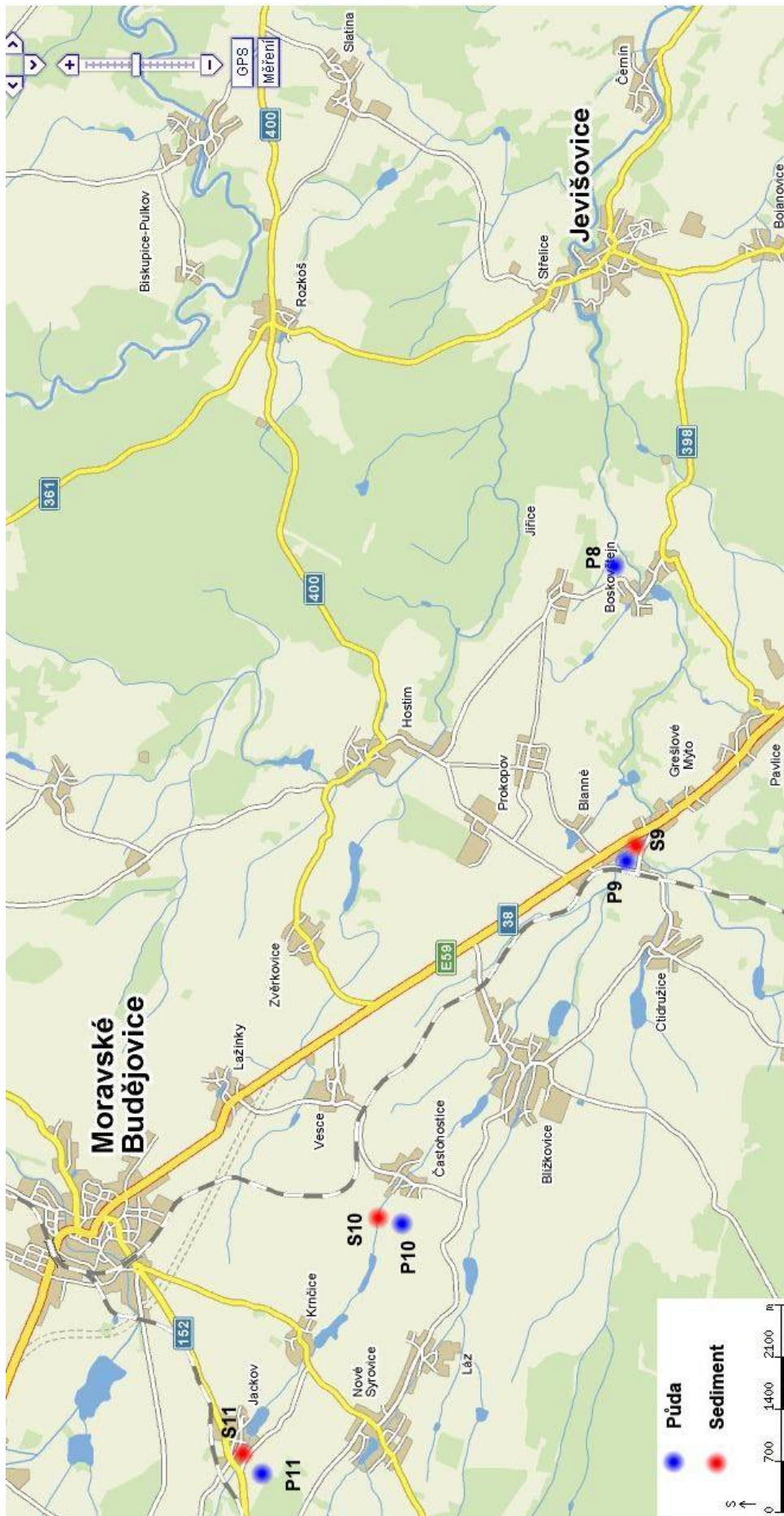
*H 1 Mapa povodí Jevišovky [75].*



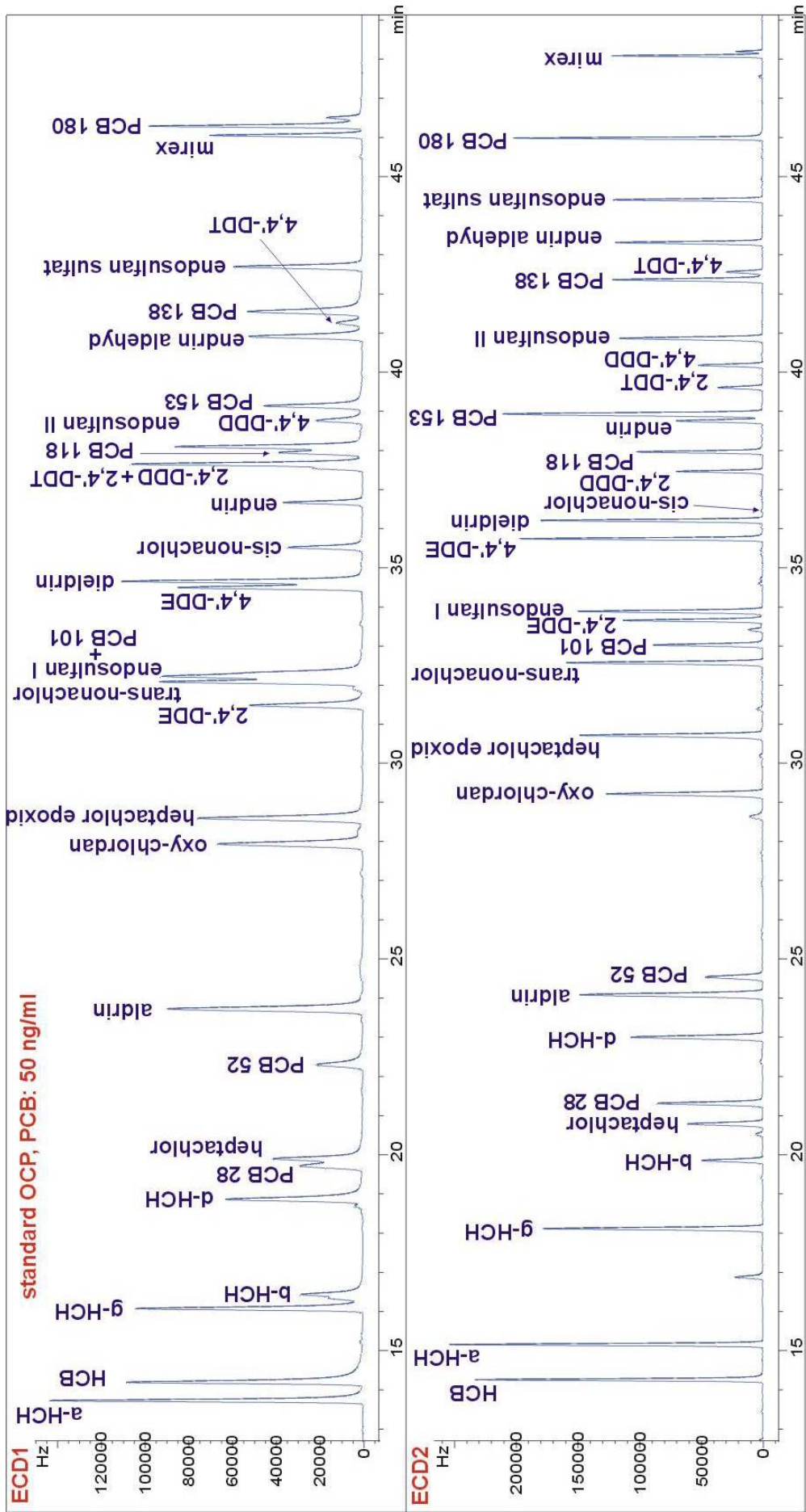
*H 2 Odběrová místa, část 1.*

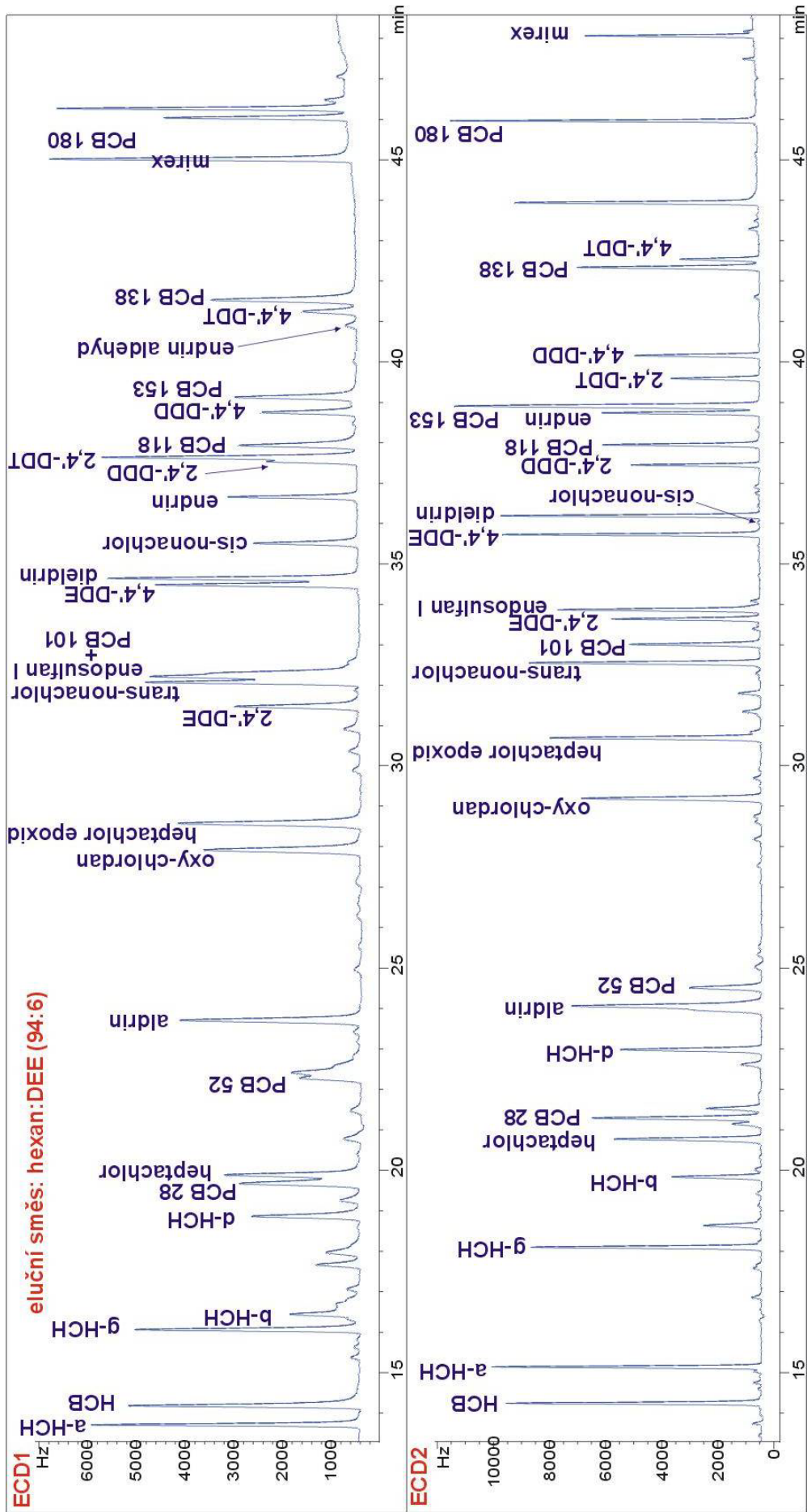


*H 3 Odběrová místa, část 2.*

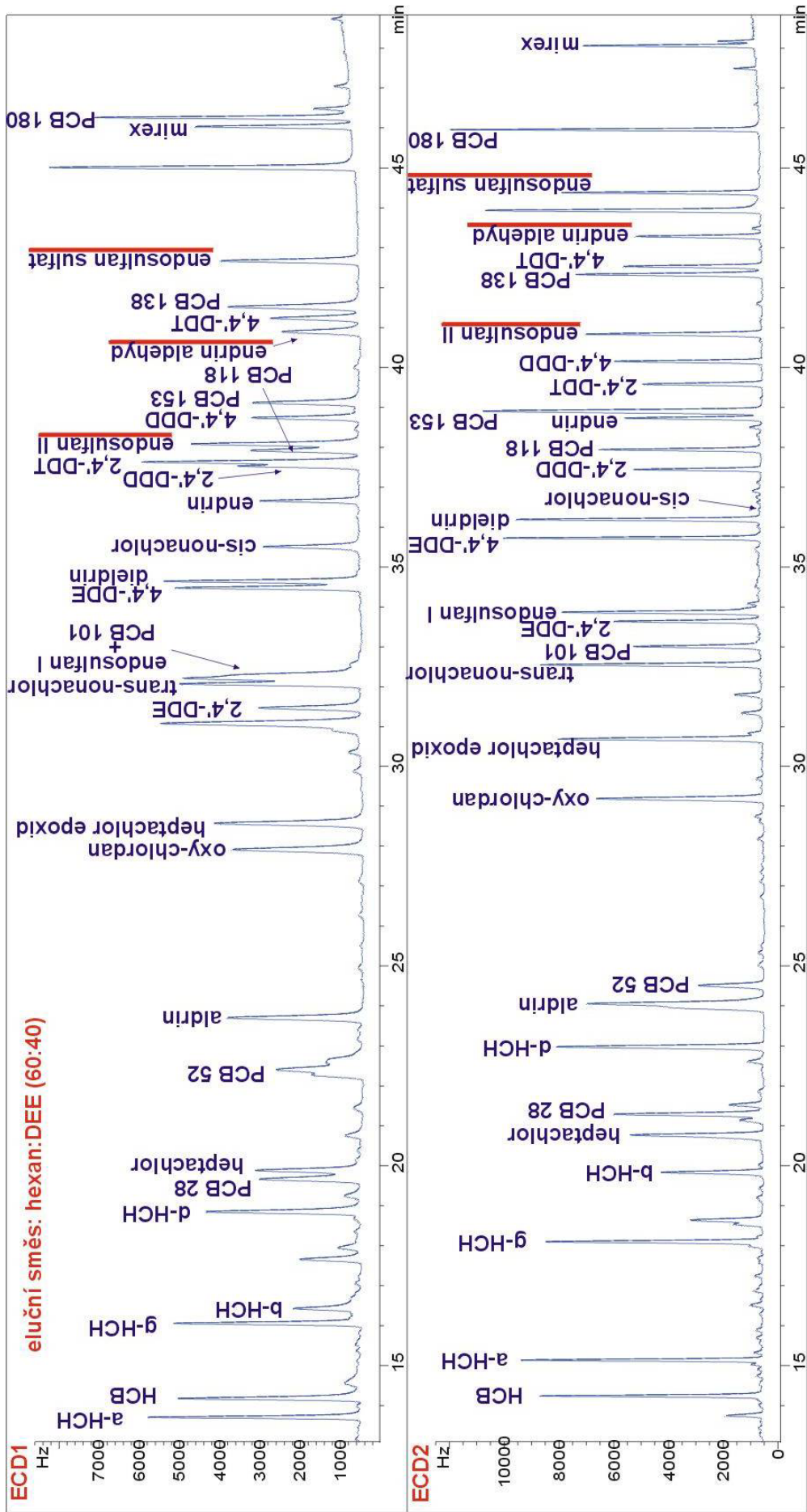


**H 4 Odběrová místa, část 3.**

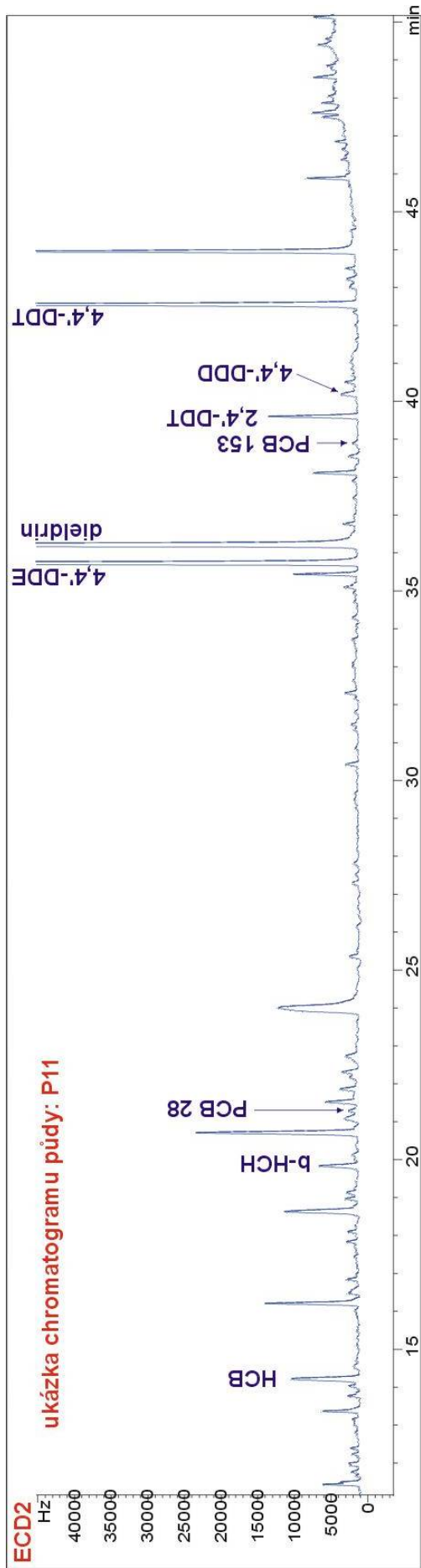




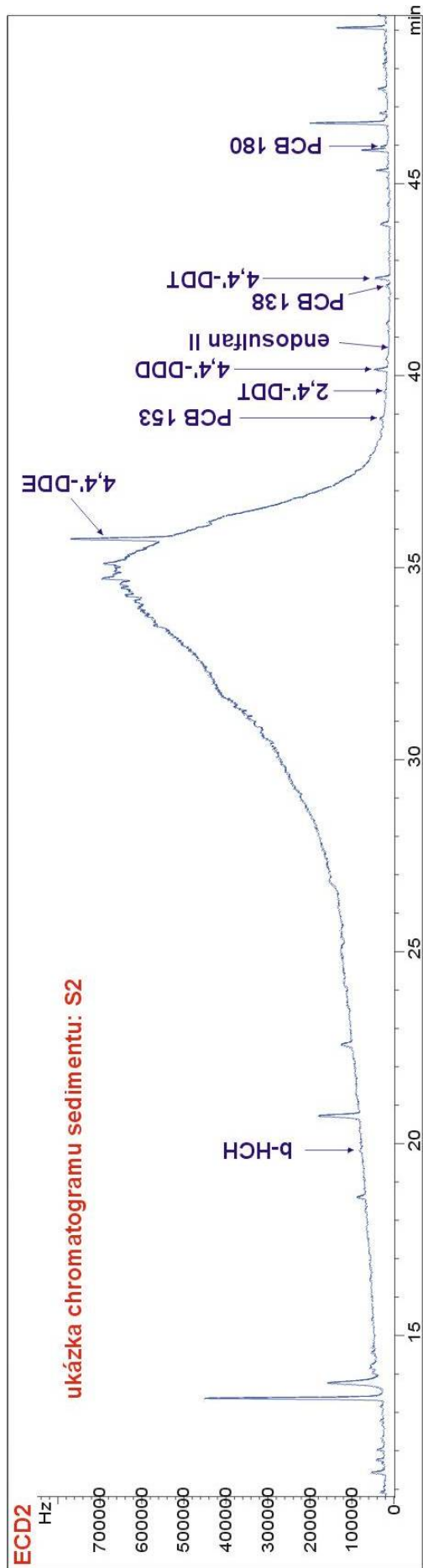
**H 6** Chromatogram standardů, koncentrace 25 ng ml<sup>-1</sup>, eluční směs hexan:DEE (94:6).



**H 7** Chromatogram standardů, koncentrace 25 ng·ml<sup>-1</sup>, eluční směs hexan:DEE (60:40).



**H 8** Ukázka chromatogramu pŕdy, vzorek P11.



**H 9** Ukázka chromatogramu sedimentu, vzorek S2.



**H 10** Koncentrace ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) OCP stanovené ve vzorcích půdy. <LOD – koncentrace menší než limit detekce, <LOQ – koncentrace menší než limit kvantifikace, nd – nedetekováno.

sloučenina	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
HCB	6,8±0,4	12,5±1,3	8,5±1,6	6,1±1,4	5,7±1,5	6,4±1,7	6,1±1,3	5,9±1,3	5,1±1,9	3,3±1,1	5,3±1,8
a-HCH	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
g-HCH	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD
b-HCH	6,9±2,5	2,3±0,2	3,6±0,4	2,4±0,4	4,1±2,7	3,3±0,8	6,5±3,2	10,2±3,4	5,3±1,7	3,6±0,2	3,3±1,6
heptachlor	nd	9,6±0,2	11,7±2,1	5,2±0,3	4,1±2,8	5,1±0,9	9,4±4,8	nd	nd	nd	nd
d-HCH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	nd	<LOD	<LOD	<LOD
aldrin	3,0±2,2	3,3±0,3	4,6±0,2	4,3±0,7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
oxy-chlordan	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd
heptachlor epoxid	nd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	nd	nd	nd	nd
trans-nonachlor	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	nd	nd	<LOQ	0,2±0,01	<LOQ	nd
2,4-DDE	<LOQ	<LOQ	nd	1,7±0,1	<LOD	<LOQ	<LOQ	nd	nd	nd	<LOD
endosulfan I	<LOQ	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4-DDE	140,0±1,3	104,1±15,6	19,2±0,4	283,6±2,0	4,7±0,4	118,1±2,7	69,6±1,4	1,9±0,2	1,3±0,1	1,4±0,1	50,0±1,7
dieldrin	0,8±1,1	<LOQ	<LOD	nd	4,2±5,6	1,6±1,2	1,3±0,7	5,1±3,5	7,3±5,1	1,3±0,4	1,8±1,0
2,4-DDD	1,8±0,3	3,9±0,4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
endrin	nd	1,41±0,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cis-nonachlor	<LOQ	<LOQ	nd	<LOD	<LOD	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	<LOD
2,4-DDT	14,5±0,6	12,5±1,0	1,4±0,1	25,2±0,2	<LOD	8,8±0,1	5,5±0,2	<LOD	<LOD	<LOD	10,0±0,4
4,4-DDD	6,8±1,7	2,8±0,3	<LOD	2,5±0,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ
endosulfan II	<LOQ	<LOQ	nd	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	nd	<LOD	<LOD
4,4-DDT	212,9±90,9	99,9±7,8	23,0±0,4	179,3±2,9	5,7±0,4	39,2±4,3	70,8±2,3	5,1±0,4	5,3±1,0	5,9±0,8	55,9±0,9
endrin aldehyd	<LOQ	1,1±0,1	nd	<LOQ	<LOQ	<LOQ	nd	nd	nd	nd	nd
endosulfan sulfat	<LOD	<LOQ	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd
mirex	<LOQ	10,8±1,3	nd	<LOQ	<LOQ	nd	<LOQ	nd	nd	<LOD	<LOD

**H 11** Koncentrace ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) OCP stanovené ve vzorcích sedimentů. <LOD – koncentrace menší než limit detekce, <LOQ – koncentrace menší než limit kvantifikace, nd – nedetekováno.

sloučenina	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S9	S10	S11
HCB	5,0±1,5	nd	4,5±1,9	7,1±2,4	4,9±1,3	nd	2,0±0,2	2,2±1,3	3,7±1,6
a-HCH	<LOD	nd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	nd	<LOD
g-HCH	<LOQ	nd	nd	<LOD	<LOD	<LOD	nd	nd	<LOD
b-HCH	2,7±0,7	5,6±1,0	2,6±0,4	4,3±1,6	2,4±0,3	2,2±0,5	1,6±0,2	2,3±0,8	3,4±1,0
heptachlor	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
d-HCH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<LOD	nd	<LOD
aldrin	<LOD	nd	<LOQ	nd	nd	nd	nd	nd	nd
oxy-chlordan	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
heptachlor epoxid	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
trans-nonachlor	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,4-DDE	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
endosulfan I	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4-DDE	52,1±2,2	54,8±5,5	12,8±0,7	52,3±0,7	21,4±0,5	30,5±2,2	nd	nd	nd
dieldrin	3,8±1,1	nd	nd	0,6±0,2	<LOQ	<LOQ	nd	nd	nd
2,4-DDD	6,0±0,4	nd	nd	<LOQ	<LOQ	<LOQ	nd	nd	nd
endrin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	1,6±0,2	4,0±0,3
cis-nonachlor	<LOQ	nd	nd	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	<LOD
2,4-DDT	4,2±0,2	3,8±0,4	<LOQ	4,5±0,1	4,0±0,3	5,7±0,9	nd	nd	<LOD
4,4-DDD	24,8±0,9	19,6±1,5	4,7±0,3	6,9±1,4	4,1±0,3	13,2±0,7	nd	nd	nd
endosulfan II	<LOD	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd
4,4-DDT	33,6±3,4	22,1±5,2	8,6±2,5	119,0±36,4	35,1±7,5	53,8±7,7	<LOQ	<LOQ	<LOD
endrin aldehyd	nd	nd	nd	nd	nd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
endosulfan sulfat	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	<LOD	nd	<LOQ
mirex	1,7±0,4	nd	nd	1,0±0,6	<LOD	nd	<LOD	<LOD	<LOD

**H 12** Koncentrace ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) PCB stanovené ve vzorcích půdy. <LOD – koncentrace menší než limit detekce, <LOQ – koncentrace menší než limit kvantifikace, nd – nedetekováno.

sloučenina	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
PCB 28	4,9±5,7	<LOQ	<LOQ	0,9±0,2	<LOQ	1,4±0,6	<LOQ	1,1±0,4	0,9±0,4	<LOQ	<LOQ
PCB 52	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD
PCB 101	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD
PCB118	<LOQ	<LOD	nd	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD
PCB 138	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD
PCB153	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PCB 180	<LOQ	53,5±6,5	nd	nd	<LOD	nd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD

**H 13** Koncentrace ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) PCB stanovené ve vzorcích sedimentů. <LOD – koncentrace menší než limit detekce, <LOQ – koncentrace menší než limit kvantifikace, nd – nedetekováno.

sloučenina	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S9	S10	S11
PCB 28	<LOQ	nd	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	nd	nd	<LOD
PCB 52	<LOQ	nd	nd	<LOQ	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	<LOD
PCB 101	2,2±0,4	nd	nd	<LOQ	<LOD	nd	<LOD	<LOD	<LOQ
PCB118	3,4±0,4	nd	nd	<LOQ	<LOD	nd	<LOD	nd	<LOD
PCB 138	4,2±0,5	2,6±1,1	<LOQ	1,7±0,3	<LOQ	1,1±0,5	nd	nd	nd
PCB153	6,1±0,9	3,7±1,2	1,2±0,1	2,3±0,2	<LOQ	1,8±0,7	nd	<LOD	nd
PCB 180	4,4±0,8	1,7±0,8	<LOQ	0,8±0,2	<LOQ	1,1±0,6	<LOQ	nd	nd