

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

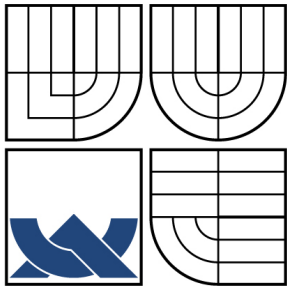
PROBLEMATIKA STANOVENÍ NETRADIČNÍCH
ORGANOCHLOROVÝCH SLOUČENIN VE SLOŽKÁCH ŽP

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

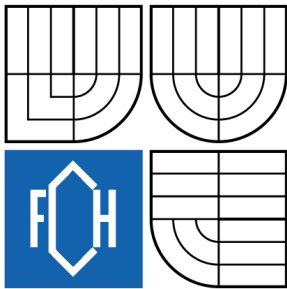
EVA BLAŽKOVÁ

BRNO 2008



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

PROBLEMATIKA STANOVENÍ NETRADIČNÍCH ORGANOCHLOROVÝCH SLOUČENIN VE SLOŽKÁCH ŽP

PROBLEMS OF DETERMINATION OF NON-TRADITIONAL ORGANOCHLORIC COMPOUNDS
IN ENVIRONMENTAL COMPARTMENTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

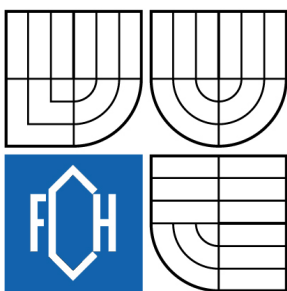
EVA BLAŽKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2008



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce
Ústav
Student(ka)
Studijní program
Studijní obor
Vedoucí bakalářské práce
Konzultanti bakalářské práce

FCH-BAK0211/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

Blažková Eva

Chemie a chemické technologie (B2801)

Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

Název bakalářské práce:

Problematika stanovení netradičních organochlorových sloučenin ve složkách ŽP

Zadání bakalářské práce:

Zpracování rešerše na téma výskytu netradičních organochlorových sloučenin v abiotických a biotických složkách životního prostředí

Termín odevzdání bakalářské práce: 23.5.2008

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

Eva Blažková
student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V bakalářské práci teoretického charakteru byla řešena aktuální problematika přítomnosti xenobiotik na bázi organohalogenovaných sloučenin ve složkách životního prostředí. Pozornost byla zaměřena na kongenery polychlorovaných bifenyly (PCB), polybromované difenylethery (PBDE) a polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany (PCDD/DF). Popsány byly fyzikálně chemické vlastnosti těchto organických polutantů a jejich toxikologické a environmentální aspekty. Popsány byly také možnosti jejich analytického stanovení. Kompletní analytický postup byl popsán pro indikátorové kongenery PCB.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organohalogenované polutanty, abiotická složka životního prostředí, biotická složka životního prostředí, stopová analýza

ABSTRACT

The baccalaureate theoretical thesis resolved the current issue of the presence of xenobiotics based on organohalogenated compounds in environmental elements. The focus was on congeners of polychlorinated biphenyls (PCB), polychlorinated diphenylethers (PBDE), and polychlorinated dibenzodioxines and dibenzofuranes (PCDD/DF). The physical and chemical characteristics of these organically pollutants were described, as well as its toxicological and environmental aspects. The possibilities of its analytical determination were also described. The complete analytical procedure was described for indicator congeners PCB.

KEYWORDS

Organohalogenic contaminants, abiotic environment, biotic environment , trace analysis

BLAŽKOVÁ, E. *Problematika stanovení netradičních organochlorových sloučenin ve složkách ŽP*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 35 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji paní Prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za cenné rady, ochotu a připomínky při zpracování této práce.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	CÍL PRÁCE	7
3	ORGANOHALOGENOVANÉ POLUTANTY	8
3.1	POLYCHLOROVANÉ BIFENYLY	8
3.1.1	<i>Základní chemické a fyzikální vlastnosti PCB</i>	8
3.1.2	<i>Toxikologické vlastnosti PCB</i>	11
3.1.3	<i>Environmentální vlastnosti PCB</i>	11
3.2	POLYCHLOROVANÉ DIBENZODIOXINY A DIBENZOFURANY	13
3.2.1	<i>Základní charakteristika</i>	13
3.2.2	<i>Dopady na životní prostředí</i>	14
3.3	POLYBROMOVANÉ DIFENYLETERY	15
3.3.1	<i>Základní charakteristika</i>	15
3.3.2	<i>Dopady na životní prostředí</i>	16
4	IDENTIFIKACE A STANOVENÍ INDIKÁTOROVÝCH KONGENERŮ PCB	18
4.1	ANALYTICKÉ STANOVENÍ POLYCHLOROVANÝCH BIFENYLŮ	18
4.1.1	<i>Odběr vzorku</i>	22
4.1.2	<i>Izolace analytů ze vzorku (extrakce)</i>	22
4.1.3	<i>Přečištění vzorku (clean-up)</i>	24
4.1.4	<i>Frakcionace/separace sledovaných analytů</i>	24
4.1.5	<i>Vlastní stanovení PCB technikou GC</i>	25
4.2	METODICKÉ POSTUPY STANOVENÍ PCB V BIOLOGICKÝCH MATERIÁLECH	26
4.2.1	<i>Izolace PCB z biologického materiálu</i>	26
4.2.2	<i>Čištění extraktu z biologického materiálu</i>	27
4.2.3	<i>Separace PCB od organochlorových pesticidů</i>	28
4.2.4	<i>Využití plynové chromatografie pro analýzu reziduí PCB</i>	28
5	ZÁVĚR	31
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	32
7	SEZNAM SYMBOLŮ	35

1 ÚVOD

Problematika kontaminantů vznikajících antropogenní činností je v posledních letech jedním z nejdiskutovanějších environmentálních témat. Životní prostředí je již od počátku rozvoje industriálních aktivit zatěžováno množstvím nebezpečných látek, které se šíří do prostředí, kde se mohou kumulovat. Některé z kontaminantů představují reziduální zátěž; sem patří především pesticidy, které byly člověkem vyrobeny proto, aby se mohl bránit proti negativním vlivům z přírodního prostředí. Bohužel často nadměrná aplikace způsobila, že se staly perzistentními polutanty a přetrvávají ve složkách životního prostředí více než deset roků.

Syntetické látky pronikající do složek životního prostředí se nevyhnutelně stávají součástí globálního ekosystému, kde mohou být tyto, pro přírodu cizorodé látky (xenobiotika) transportovány, transformovány a znovu ukládány ve vnějším prostředí, a to za současné distribuce mezi jeho jednotlivými složkami. Velké nebezpečí pak představují xenobiotika obtížně odbouratelná, což má za následek jejich dlouhodobé setrvání (persistenci) ve vnějším prostředí. Tyto látky se označují jako *perzistentní organické polutanty* (POP). Jedná se o velkou skupinu zejména organohalogenovaných sloučenin, kam patří pesticidy jako DDT, HCB, γ -HCH, chlordan, aldrin a mirex, dále xenobiotika typu polychlorovaných a polybromovaných bifenyly, polychlorovaných naftalenů, polychlorovaných terfenyly, polybromovaných difenyletherů a perfluorované sloučeniny. Další organohalogenované sloučeniny vznikají buď chemickou nebo biologickou transformací z pesticidů (dielldrin z aldrinu), případně mohou být vedlejšími produkty průmyslových procesů nebo spalování; představitelé této skupiny jsou zejména polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany. Perzistentní organické polutanty jsou pro člověka a živočichy toxické, pro životní prostředí ekotoxické, mají negativní účinky na reprodukci, imunitní a endokrinní systém a zařazujeme je mezi podezřelé karcinogeny.

Dnes jsou tato xenobiotika v globálním ekosystému všudypřítomná. Díky dálkovému transportu v atmosféře nebo ve vodních tocích byly nalezeny i ve velmi vzdálených oblastech, kde se prokazatelně nikdy nevyráběly ani nepoužívaly (Arktida a Antarktida). Jsou detekovány v ovzduší, vodě pitné, povrchové a odpadní, v sedimentech, v půdě a biotických vzorcích rostlinného a živočišného původu. Protože velká většina má schopnost se šířit prostřednictvím potravního řetězce, můžeme je identifikovat rovněž ve tkáních člověka. Vzhledem ke skutečnosti, že v přírodě prakticky neexistuje přirozený zdroj těchto látek a nelze tedy stanovit jejich přirozené pozadí, podobně jako u rizikových prvků, případně radioaktivity, indikuje každý jejich pozitivní nález kontaminaci příslušnou škodlivinou.

2 CÍL PRÁCE

Sledování úrovně kontaminace složek životního prostředí i jednotlivých článků potravních řetězců je prováděno s ohledem na zachování přijatelného životního prostředí pro další generaci. Tato činnost je spojena s využitím nových, progresivních metod stanovení prioritních polutantů.

Hlavní cíle předložené bakalářské práce, která byla teoretického charakteru, jsou:

- Zpracování rešerše na téma výskytu netradičních organochlorových sloučenin v abiotických a biotických složkách životního prostředí
- Rešerše bude zaměřena především na polychlorované bifenyly, a to jejich indikátorové kongenery, dále na polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany a v neposlední řadě na polybromované difenylethery
- Rešerše bude zahrnovat také metody stanovení těchto organických polutantů; podrobné metodické postupy budou popsány pro indikátorové kongenery PCB.

3 ORGANOHALOGENOVANÉ POLUTANTY

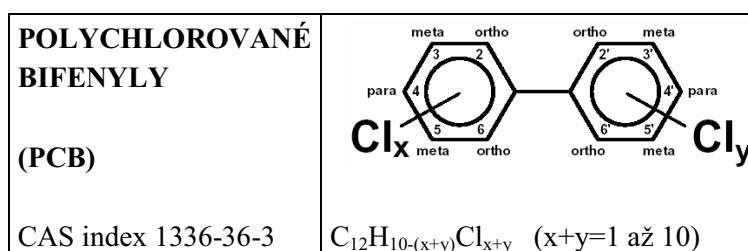
3.1 Polychlorované bifenyly

3.1.1 Základní chemické a fyzikální vlastnosti PCB

Polychlorované bifenyly (PCB) jsou směsí syntetických organických látek, které se řadí mezi prioritní environmentální kontaminanty.

Pod tento název se řadí velká skupina látek, odvozená od bifenyly (difenyly). Bifenyl je aromatický uhlovodík, v němž jsou jednoduchou vazbou spojena dvě benzenová jádra. Bifenyl lze získat pyrolýzou benzenu, působením kovů na halogenbenzeny nebo zahříváním diazoniových solí s benzenem, kromě toho je obsažen i v černouhelném dehtu, produktech pyrolýzy ropy a v ropných frakcích (teplota varu 255 – 265 °C). Jde o látku velice reaktivní, lze ji nitrovat, sulfonovat, halogenovat (chlorace, bromace). Významné použití mají především chlorované deriváty bifenyly - polychlorované bifenyly (PCB) [1].

Chemický vzorec PCB je $C_{12}H_{10-(x+y)}Cl_{x+y}$, kde počet atomů chloru se mění v rozsahu od 1 do 10 (**obrázek 1**).



Obrázek 1: Strukturální vzorec PCB

Teoreticky existuje 209 možných individuí (tzv. kongenerů), které se vzájemně liší počtem a polohou atomů chloru. Pro označení látek ze skupiny PCB se používají následující termíny: homolog, isomer a kongener. Kategorie označení jsou znázorněny v **tabulce 1**. Chemické individuum neboli kongener je jedna z 209 teoreticky možných sloučenin. Seznam nejvýznamnějších kongenerů je uveden v **tabulce 2**. V roce 1980 bylo přijato podle Ballschmittera a Zella praktické označení jednotlivých kongenerů PCB indexy od 1-209. Tento systém byl po podrobné korekci přijat na mezinárodní úrovni unií IUPAC (Union of Pure and Applied Chemistry). Přehled všech 209 kongenerů a jejich názvosloví uvádí **obrázek 2**.

Tabulka 1: Používané označení PCB [2]

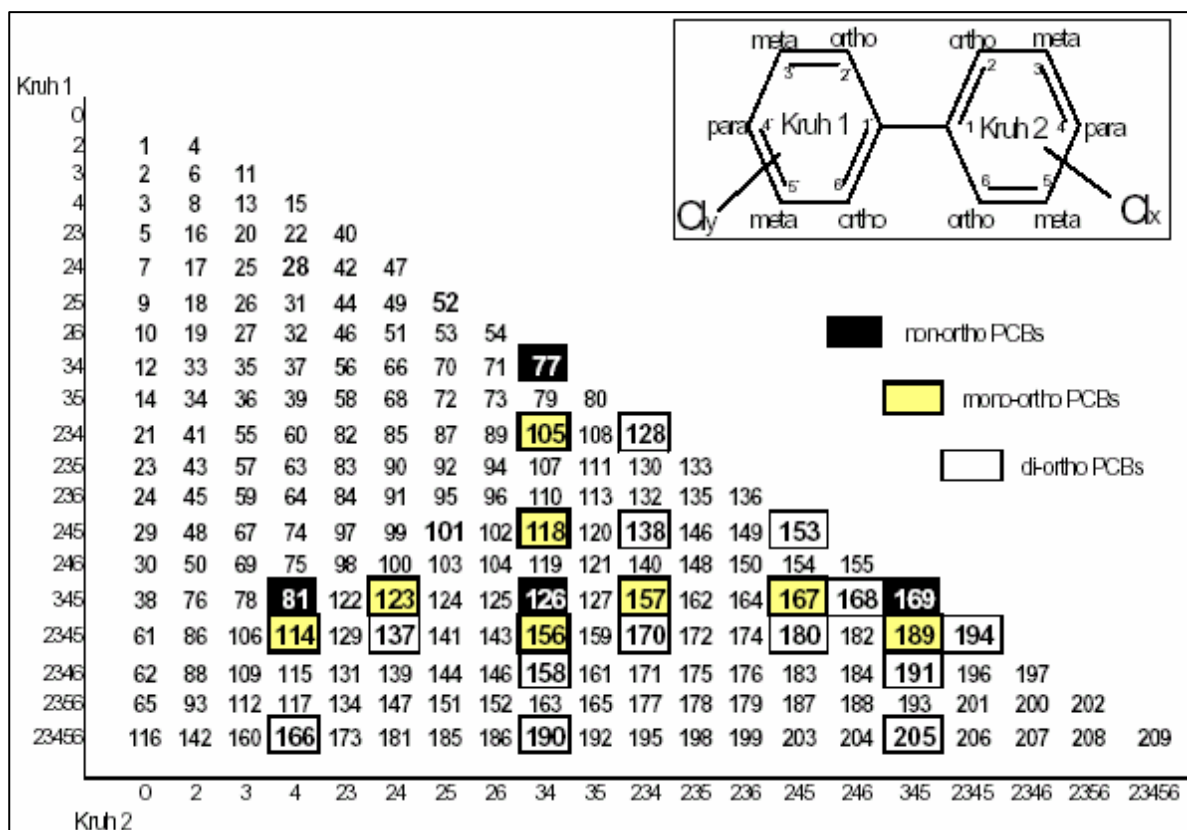
Nomenklatura PCB:	
Kategorie	počet individuálních kongenerů
Kongener	209
Homolog	10
Isomer	1 – 46*

*obsažených v rámci každé skupiny izomerů

Vlastnosti jednotlivých kongenerů PCB, které se od sebe liší obsahem i polohou atomů chloru, mohou být v homologické řadě mono-, di-, tri- až dekachlorbifenyly velmi rozdílné. Tyto vlastnosti pak určují jejich další osud a chování jednotlivých kongenerů ve složkách životního prostředí. Isomery nazýváme PCB, které mají stejný počet atomů chloru v molekule, liší se však jejich polohou. Homology nazýváme všechny PCB mající stejný sumární vzorec, tzn., že existuje celkem 10 různých sumárních vzorců PCB a tedy 10 homologických řad [3, 4, 5, 6].

Podle stupně chlorace mohou být PCB bezbarvé až žluté, méněchlorované bifenyly bývají obvykle kapaliny, vícechlorované patří mezi kapaliny s vysokou viskozitou. PCB jsou látky inertní, přilnavé, odolné vůči vysokým teplotám a nehořlavé; nejsou korozivní. Je pro ně charakteristická nízká tenze par (<1 Pa), vysoká dielektrická konstanta, nízká rozpustnost ve vodě (0.7 mg.l⁻¹), značná hustota (přibližně 1440 kg.m⁻³) a velký elektrický odpor. Polychlorované bifenyly jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech, olejích a tucích. Jsou silně hydrofobní. Mají velmi nízkou ionizovatelnost. Pokud roste stupeň chlorace, tyto vlastnosti se ještě zvyrazňují. Polychlorované bifenyly jsou velice odolné vůči účinkům zásad a kyselin. Nepodléhají oxidaci běžnými oxidačními činidly a redukcí. Jsou rezistentní také vůči hydrolýze a alkoholýze, popř. dalším reakcím [7].

Relativní molekulová hmotnost PCB se pohybuje v rozmezí 188–494. Bod tání je mezi 34–198°C a bod varu se nachází v rozmezí 260–450°C [2].



Obrázek 2: Systematické názvosloví všech 209 kongenerů PCB [6]; osy diagramu zobrazují substituční vzorce obou aromatických cyklů každého kongeneru, zvýrazněny jsou environmentálně důležité kongenery PCB.

Tabulka 2: Nejvýznamnější kongenery PCB [2]

Skupina kongenerů	Důvod výběru
Indikátorové PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	vysoké koncentrace v technických směsích a environmentálních vzorcích – střední až vysoká perzistence
Non-ortho PCB 77, 126, 169	toxické (planární) – nejsilnější induktory cytochromu P-450 (indukce typu MC), obdobné biologické efekty jako dioxiny
Mono-ortho kongenery PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189	toxické (částečně planární) – induktory cytochromů P-450 a P-448 (indukce smíšená: MC a PB typu)
Doporučené pro komplexní vyšetření PCB 8, 18, 31, 44, 66, 70, 74, 99, 128, 149, 163, 170, 183, 187, 194...	časté kongenery (vedle indikátorových) ve vzorcích potravního koše

3.1.2 Toxikologické vlastnosti PCB

PCB jsou persistentní a lipofilní látky, jejichž biologické efekty závisejí na poloze chlorových atomů v molekule bifenyly. U komerčních PCB nebyla prokázána akutní toxicita, ale díky jejich persistenci a lipofilitě se akumulují v živých systémech, což vede k chronickým účinkům na organismus. Persistence závisí na počtu substituovaných míst a na poloze chloru. Se zvyšováním počtu chlorů v molekule bifenyly se zvyšuje u těchto látek lipofilita a odbouratelnost se snižuje.

Jednotlivé kongenery PCB, které vykazují podobnou strukturu, mají často podobnou toxicitu. Nejvíce toxické jsou non-ortho- (nejsou substituovány v poloze ortho) a mono-ortho-chlorované bifenyly. Non-ortho-chlorované bifenyly zaujímají planární konfiguraci, proto se nazývají také jako koplanární. PCB s chlorem v ortho polohách jsou nekoplanární a často jsou příčinou např. neurotoxicity. Pro živé organismy jsou nebezpečnější.

U experimentálních zvířat a lidí, kteří byli vystaveni expozici PCB, byla zjištěna řada zdravotních problémů; mezi ně patří zejména snížení tělesné hmotnosti, chlorakné, otoky, poruchy metabolismu porfyrinu, poruchy reprodukce a imunitní činnosti. Studie na zvířatech také prokazují řadu dalších abnormalit, jako je vznik nádorů. Tyto studie urychlují a napomáhají rychlejšímu odhalování role PCB v rakovinotvorných procesech a jejich vlivu na činitele způsobující rakovinu.

Nížechlorované bifenyly se metabolizují rychleji než PCB s více než čtyřmi chlorem v molekule, které už nejsou oxidativním metabolismem degradovány. Při biodegradaci v živých systémech vznikají hydroxylované a sulfonované deriváty, které nejsou persistentní, přesto však některé hydroxylované deriváty, a to díky své afinitě k transportním bílkovinám, zůstávají v krvi dlouhou dobu a mohou tak představovat určité toxikologické riziko [8].

3.1.3 Environmentální vlastnosti PCB

Zhruba do začátku 70. let byly PCB vnímány jako „biologicky inaktivní látky“ a proto manipulaci s nimi nebyla věnována patřičná pozornost. Během svého používání však docházelo k jejich průnikům do vnějšího prostředí a to jak na straně producentů, tak i na straně uživatelů. Použití PCB je možné rozdělit na použití v otevřených a uzavřených systémech. V současné době je známá celá řada úniků PCB z otevřených i uzavřených systémů do prostředí, především pak v důsledku netěsností. Zvláště problematické byly malé kondenzátory, které nejsou recyklovatelné a stávaly se tak pro přírodu velice nebezpečným odpadem. Přehled primárních a sekundárních zdrojů úniku PCB do vnějšího prostředí je uveden v **tabulce 3**.

V minulosti byly PCB používány jako přenašeče tepla v průmyslových zařízeních vyžadujících ohřev na vysoké teploty, dále pak jako chladicí oleje v transformátorech napětí, kondenzátorech a jiných elektrických zařízeních, kde se uplatňují jejich výborné izolační vlastnosti a stabilita. Menší množství se používalo jako nehořlavé kapaliny v uzavřených okruzích (hydraulické systémy, vedení tepla). Vedle použití v uzavřených systémech však byly PCB používány i jako spotřební materiál, jako plastifikátory polymerů, přísada do barev, nátěrových hmot a tiskařských barev, jako součást prostředků na ochranu rostlin i pro jiné účely. PCB se také přidávaly do maziv, olejů a vosků, používaly se také jako rozpouštědla

inkoustů (kopírky), byly obsaženy v lepidlech, tmelech a samozhášecích přísadách. PCB se využívaly v nábytkářství, dekoracích interiérů a při povrchové úpravě textilu. Byly složkou nátěrů používaných v zemědělství, ze kterých mohly přecházet do hospodářských zvířat.

V současné době se PCB již nevyrábějí, emise pocházejí z používání výrobků a z odpadů s obsahem PCB. Rizikem u nás i ve světě jsou tzv. „staré zátěže“, které představují možný sekundární zdroj kontaminace pocházející převážně z vodního prostředí. Povodně z let 1997 a 2002 způsobily na mnoha místech vyplavení PCB ze skládek a různých deponií technických materiálů z průmyslových podniků, a tak se dostaly do vodotečí a na zemědělsky obhospodařovanou půdu. Další nebezpečí pak pochází z dosud neodstraněných a nevhodně zlikvidovaných materiálů s obsahem PCB v prostředí, z obnažených (odkrytých) materiálů s obsahem PCB ve stájích při jejich rekonstrukcích a stavebních úpravách, z opětovného použití zařízení na skladování krmiv a krmných komponent již dříve vyřazených pro neodstranitelnou kontaminaci PCB (staré silážní jámy), nebo z dovozu již kontaminovaných zvířat, krmiv a krmných komponent ze zahraničí.

Z hlediska komplexnosti sledování PCB v biotických a abiotických matricích pocházejících z jednotlivých složek životního prostředí byla nejvíce prozkoumána hydrosféra [9, 10, 11, 12, 13].

Tabulka 3: Primární a sekundární zdroje vstupu PCB do prostředí [1, 9, 10]

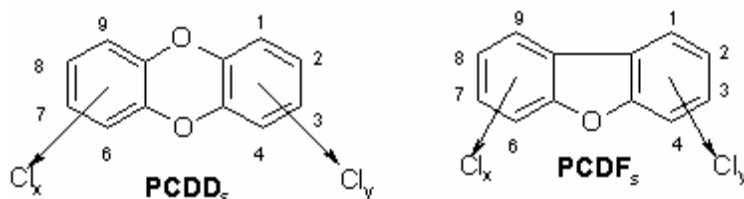
PRIMÁRNÍ ZDROJE	
uzavřené systémy	otevřené systémy
<ul style="list-style-type: none"> • chladicí kapaliny v transformátorech • dielektrické kapaliny ve velkých a malých kondenzátorech • teplotnosná media • ohnivzdorné a teplotnosné antikorozií hydraulické kapaliny v důlních zařízeních a vakuových pumpách • použití mazadel 	<ul style="list-style-type: none"> • použití plastifikátorů na bázi PCB, inhibitory hoření • bezuhlíkový kopírovací papír, samolepicí pásy, balící papír • lubrifikanty, těžké oleje, imerzní oleje • tiskařské barvy, barvy, lepidla, vosky • impregnanční materiály, těsnící kapaliny • aditiva do cementů a omítek, materiály na mazání odlévacích forem, laminátovací činidla • pevné a kapalné materiály s obsahem PCB, pesticidy
SEKUNDÁRNÍ ZDROJE	
<ul style="list-style-type: none"> • revolatilizace ze sedimentů velkých vodních systémů a půd • odpařování z aplikovaných barev • skládky odpadů, spalování odpadů, krematoria • recyklovaný papír 	

3.2 Polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany

3.2.1 Základní charakteristika

Polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany jsou chemické sloučeniny obsahující ve svých molekulách atomy uhlíku, vodíku, kyslíku a chloru. Molekulární struktura těchto látek je zobrazena na **obrázku 3**. Je možné identifikovat stovky různých struktur těchto látek. Některé z nich jsou vysoce toxické, a to již při nízkých koncentracích. Svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi se PCDD/DF řadí mezi typické POPs (perzistentní organické látky).

Jako dioxiny je souhrnně označováno 210 chemických látek. Do této skupiny látek patří 75 kongenerů PCDD a 135 kongenerů PCDF; 17 kongenerů, které jsou chlorované v polohách 2, 3, 7 a 8, jsou toxikologicky nejzávažnější a spolu s tzv. koplánárními PCB (u nichž žádný chlor není v ortho poloze) jsou zahrnuty do celkového toxikologického ekvivalentu TEQ. Hlavní toxikologické vlastnosti PCDD/DF jsou uvedeny v **tabulce 4**. Naopak PCDD/DF obsahující jeden až tři atomy chloru nejsou považovány za toxikologicky závažné.



Obrázek 3: Schéma struktury polychlorovaných dibenzo-*p*-dioxinů a dibenzofuranů

PCDD a PCDF nebyly nikdy záměrně vyráběny a používány, vznikají pouze jako vedlejší produkty při nezodpovědném zacházení s ostatními organohalogenovanými sloučeninami; nemají žádný praktický význam.

Jsou velmi málo rozpustné ve vodě (především ty více chlorované), málo těkavé, ochotně se sorbují na povrch pevných částic (vysoký koeficient K_{oc}) a jen zvolna podléhají rozkladu. Tyto vlastnosti předurčují, že PCDD/DF se ze složek životního prostředí nacházejí především v půdě, čistírenských kalech a sedimentech, velmi omezeně pak v rozpuštěné formě v povrchových nebo jiných vodách.

Jejich koncentraci v životním prostředí zvyšují i drobné prachové částice. Dlouhodobé působení dioxinů a PCB vede k poškození imunitního a nervového systému, dále ke změnám endokrinního systému (zejména štítné žlázy) a reprodukčních funkcí. Některé studie prokázaly také jejich vliv na snížení inteligence, snížení schopnosti soustředění a vliv na chování (hyperaktivita u dětí). Jsou to látky, které se dlouhodobě kumulují v těle [11, 14].

Zdroje emisí těchto látek můžeme rozdělit na antropogenní a přírodní. PCDD a PCDF obecně vznikají při nekontrolovaném hoření rozličných materiálů. Mezi přirozené emise můžeme zařadit sopečnou činnost, lesní požáry, biologické a fotochemické procesy. Antropogenních zdrojů, které mají potenciál uvolňovat PCDD a PCDF, je celá řada. Patří mezi ně například spalovací technologie (spalování nebezpečných odpadů a biomasy), metalurgické procesy (spékání rud, ocelářství, tavení hliníku), chemická výroba (cement, papírenský průmysl, elektrochemické výroby). V neposlední řadě je třeba zmínit vznik PCDD

a PCDF během spalování paliv v motorových vozidlech. Největší nebezpečí představují především procesy spalování materiálů s obsahem chloru [11, 15].

Tabulka 4: Hlavní toxikologické vlastnosti PCDD/DF [16]

<ul style="list-style-type: none">✓ jsou vysoce persistentní v lipidových složkách buněk a orgánů✓ jsou hepatotoxické, někdy vyvolávají jaterní porfyrii✓ jsou karcinogenní pro řadu zvířat, avšak až při akutně toxických dávkách, kdy se projevuje zhoubný syndrom; pro člověka se za pravděpodobně karcinogenní pokládá jen u 2,3,7,8-TCDD, tj. tetrachlordibenzodioxinu✓ nejsou genotoxické, ale mají schopnost podporovat růst nádorů✓ jsou teratogenní, ale teprve v dávkách akutně toxických pro matku✓ u člověka a králíků mohou vyvolat poškození kůže (chlorakné)✓ u člověka se při vysokých dávkách projevují různé neurologické účinky✓ jsou imunotoxické, ale teprve v takových dávkách, které vyvolávají i další projevy toxicity✓ indukují enzymy skupiny cytochromu P450
--

3.2.2 Dopady na životní prostředí

Jedná se o skupinu velice nebezpečných látek pro životní prostředí, pro život organismů a mohou ohrozit i zdraví člověka.

V případě, kdy se PCDD nebo PCDF dostanou do životního prostředí, mohou zde existovat jak v plynné fázi, tak naadsorbované na malých částicích. Dále se mohou ukládat v zeminách a na vegetaci. Vzhledem k tomu, že se v naprosté většině případů jedná o látky ve vodě téměř nerozpustné, jsou dioxiny vázané v půdě velice odolné proti vymývání a dalšímu transportu. V půdách a sedimentech degradují velice pomalu a mohou zde setrvávat po velmi dlouhou dobu. Značné riziko představuje spad dioxinů z ovzduší na vegetaci, především na krmné traviny. Zde přítomné dioxiny se následně dostanou do trávicího traktu dobytka a tak jsou vneseny do potravního řetězce. Dioxiny se také usazují v sedimentech na dnech vodních toků a nádrží a potravním řetězcem se dostávají až k velkým rybám konzumovaným člověkem.

Jak již bylo zmíněno, dioxiny jsou velmi stabilní látky odolávající degradaci po velmi dlouhou dobu. Proto mohou být v ovzduší transportovány na velmi dlouhé vzdálenosti v řádech tisíců kilometrů od místa jejich vzniku. Vzhledem k těmto vlastnostem představují i velmi malá množství dioxinů vypuštěná do životního prostředí značné nebezpečí pro globální ekosystém. Přehled primárních a sekundárních zdrojů úniku PCDD/DF do prostředí je uveden v **tabulce 5** [11].

Tabulka 5: Primární a sekundární zdroje vstupu PCDD/DF do prostředí [16]

PRIMÁRNÍ ZDROJE	
Spalovací procesy	Průmyslové zdroje
a) stacionární zdroje - spalovny toxických komunálních odpadů - spalovny nebezpečných odpadů - spalovny nemocničních odpadů - spalovny kalů z ČOV b) difúzní zdroje - automobilová doprava používající olovnatý benzín - domácí topeniště, spalování uhlí, topných olejů, dřeva a bioplynu - kouření cigaret c) nehody - požáry PCB - požáry PVC - požáry skladišť	a) procesy v chemickém průmyslu, např.: - chlorace fenolu - výroba 2,4,5-trichlorfenolu - výroba pentachlorfenolu - Friedel-Craftsovy syntézy s AlCl ₃ a FeCl ₃ - výroba pesticidů - výroba chloru pomocí grafitových elektrod b) výroba buničiny, bělení celulózy c) metalurgické procesy - výroba železa a oceli - výroba mědi, niklu, hořčíku - procesy znovuzískání kovů (mědi, hliníku) - použití starého železa při výrobě oceli d) suché čištění
SEKUNDÁRNÍ ZDROJE	
a) výtok ze skládek odpadů b) nekontrolované hoření skládek c) aplikace kalů z ČOV d) atmosférický spad e) plošná aplikace výrobků s obsahem PCDD/DF či jejich prekurzorů (pesticidy, pentachlorfenol – PCP)	

3.3 Polybromované difenylethery

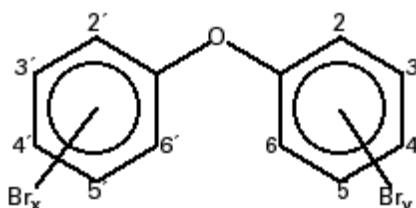
3.3.1 Základní charakteristika

Polybromované difenylethery (PBDE) jsou chemické látky aromatického charakteru strukturně podobné polychlorovaným bifenylym. Číslování jednotlivých kongenerů PBDE, jejichž celkový počet činí 209, je analogické IUPAC nomenklatuře, používané pro číslování PCB. Strukturní vzorec PBDE je uveden na **obrázku 4**.

PBDE jsou značně lipofilní, perzistentní a bioakumulativní látky a jsou již přítomny ve všech složkách životního prostředí – v půdě, vodě, ve splaškových vodách, ve tkáních ryb, ptáků, tuleňů, velryb a polárních medvědů, v lidské krvi i v mateřském mléce. Koncentrace PBDE v životním prostředí se prudce zvyšují. Jejich vysoká odolnost vůči kyselinám, zásadám, teplu, světlu, redukčním i oxidačním reakcím představuje značné riziko, pokud se tyto látky dostanou do životního prostředí, neboť zde mohou perzistovat velmi dlouhou dobu.

Navíc při nadměrném zahřívání a spalování PBDE mohou z těchto látek vznikat velmi toxické látky, jako jsou například polybromované dibenzofurany (PBDF) a polybromované dibenzodioxiny (PBDD).

Komerčně používané PBDE jsou poměrně stabilní sloučeniny s bodem varu mezi 310–425°C. Tlak par PBDE významně závisí především na obsahu bromu, výšebromované kongenery mají nižší tlak par.



Obrázek 4: *Strukturní vzorec PBDE*

Použití PBDE zcela určují jejich vlastnosti. Mezi nejvýznamnější vlastnosti těchto látek patří jejich nehořlavost a samozhášecí schopnost. PBDE jsou látky málo těkavé a málo rozpustné.

PBDE jsou nebezpečné pro zdraví člověka. Mezi bezprostřední projevy expozice PBDE patří dráždění pokožky a očí. Díky své povaze se ukládají v těle, a to zejména ve tkáních a orgánech s vysokým obsahem tuků. Mohou způsobit poškození jater. Mezi další možné projevy patří zbytnění štítné žlázy. Mohou se šířit potravními řetězci směrem k velkým predátorům. Závažná je jejich prokázaná karcinogenita u zvířat a ohrožování zdravého vývoje plodu [11, 17, 18].

3.3.2 Dopady na životní prostředí

Přítomnost PBDE byla prokázána ve všech složkách životního prostředí. PBDE se mohou do životního prostředí uvolňovat při jejich výrobě, aplikaci, při užívání výrobků, ve kterých jsou obsaženy a v neposlední řadě při jejich likvidaci. Celkem vysoké koncentrace byly zjištěny například v prachu bytů a kanceláří. Jako látky přítomné v řadě výrobků mají schopnost se z nich uvolňovat, a proto jsou přítomny v prachu. Zdroje emisí PBDE do životního prostředí jsou prezentovány v **tabulce 6**.

Mnohými studiemi lokálních vlivů bylo prokázáno, že PBDE mohou zásadním způsobem ohrožovat zdravý život mnohých, především vodních, organismů, a tak narušovat citlivé rovnováhy ekosystémů. PBDE způsobují poškození reprodukčních funkcí a růstu u vodních organismů. Globálně lze tedy PBDE považovat za velmi významné polutanty, neboť díky jejich stabilitě a schopnosti transportu na velké vzdálenosti byly stopy těchto látek zjištěny i v místech velmi vzdálených od jejich zdrojů [11, 17].

Tabulka 6: *Zdroje emisí PBDE do životního prostředí*

- úniky při výrobě PBDE a dalším zpracování (výroba polyuretanových pěn a plastů)
- úniky při zpracování produktů obsahujících PBDE na konečné výrobky (nábytek)
- uvolňování PBDE do životního prostředí z výrobků, kde jsou obsaženy (nábytek, čalounění), během jejich užívání
- uvolňování PBDE do životního prostředí z výrobků, kde jsou obsaženy, poté, co se výrobek stane odpadem a je skládkován, spalován či jinak zneškodňován

4 IDENTIFIKACE A STANOVENÍ INDIKÁTOROVÝCH KONGENERŮ PCB

4.1 Analytické stanovení polychlorovaných bifenyly

Analytická problematika PCB se neustále vyvíjí a to nejen v důsledku modernizace přístrojové techniky, ale také v součinnosti s novými poznatky o chemických, toxikologických a biologických vlastnostech příslušného analytu.

Polychlorované bifenyly se jako celá řada environmentálních kontaminantů vyskytují ve vzorcích ve stopových koncentracích, což klade zvýšené nároky na analytické metody, v souvislosti s přesností, citlivostí a selektivitou i na samotnou práci analytika. Z 209 možných kongenerů PCB je v biotických a abiotických složkách životního prostředí ve větším množství převážně detekováno asi 90 kongenerů PCB [19]. Sledování všech těchto kongenerů by ovšem nebylo praktické a po analytické stránce velmi obtížné. Proto bylo stanoveno pro komplexní vyšetření environmentálních matric sedm hlavních, tzv. „indikátorových“ kongenerů PCB (č. 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180) a dále bylo doporučeno monitorování toxikologicky významných *non-ortho* a *mono-ortho* bifenyly (č. 77, 81, 126 a 169, resp. 105, 114, 156, 157, 167 a 189) a některých *di-ortho* kongenerů PCB (č. 128, 149, 170 atd.).

Od 60. a 70. let minulého století, kdy začaly být PCB sledovány v životním prostředí systematicky, se vyvíjely a zdokonalovaly analytické techniky, zejména jejich detekce, identifikace a kvantifikace. Prvotně používané náplňové kolony pro GC neposkytovaly uspokojivé rozlišení a vedly ke vzniku falešně pozitivních výsledků [9]. Proto byly nahrazeny kapilárními křemennými kolonami s různými stacionárně vázanými fázemi [6]. Analytická technika HRGC/ECD dosahuje v dnešní době dostatečné separace umožňující ve většině případů jednoznačnou identifikaci a kvantifikaci sledovaných analytů.

Analytický proces stanovení PCB ve vzorcích životního prostředí je tvořen následujícími kroky:

- odběr a uchování vzorku, jeho homogenizace a úprava před vlastním stanovením
- extrakce analytů ze vzorku
- přečištění vzorku (odstranění nežádoucích koextrahovaných podílů)
- frakcionace/separace sledovaných analytů
- identifikace a kvantifikace analytů

V následujících kapitolách budou tyto jednotlivé kroky popsány.

Shrnutí vhodných analytických procesů je prezentováno na **obrázku 5**. Před započítím analytické práce je třeba se vždy rozhodnout, co je cílem měření, jaké prostředky jsou k dispozici a jak spolehlivý výsledek je zapotřebí získat. Jedná se v podstatě o návržení vhodného analytického procesu, který vzhledem k záměru zajistí, aby nalezené hodnoty co nejlépe charakterizovaly skutečnost, kterou jsme si předsevzali prověřit. Jednu z podob analytického procesu pro biologické matrice zachycuje schéma **na obrázku 6**.

V současné stopové environmentální chemii je snaha používat takové postupy, které umožňují spolehlivé a rychlé stanovení sledovaných látek při co nejmenších finančních

nákladech. Jednotlivé kroky analytického postupu uvádí **tabulka 7**. Při výběru a optimalizaci analytického postupu vhodného pro analýzu cizorodých látek v biotických materiálech jsou zohledňovány prakticky všechny uvedené charakteristiky a parametry, protože jsou většinou sledována stopová až ultrastopová množství látek v poměrně komplikovaných maticích [20, 22].

Tabulka 7: Parametry analytického postupu [22]

Analytický postup	Základní charakteristiky	Statistické parametry
Homogenizace materiálu a odběr vzorku	Dostatečné množství vzorku	Reprezentativnost vzorku
Úprava a navážka vzorku	Mechanická úprava materiálu, velikost navážky	Reprezentativnost vzorku, množství vzorku vzhledem ke koncentraci analytů
<i>Izolace analytů</i>		
Extrakce analytů	Způsob extrakce analytů	Dostatečná výtěžnost analytů
Zahuštění extraktu	Parametry čistící metody	Ztráta analytů
Čištění extraktu	Požadavek na čistotu extraktu	Výtěžnost čistícího postupu (ztráta analytů)
Zkoncentrování analytů	Potřebná koncentrace analytů pro instrumentální stanovení	Mez detekce a mez stanovitelnosti analytů
<i>Instrumentální stanovení</i>	Náročnost instrumentální koncovky	Přesnost a správnost stanovení
Výpočet výsledků	Metoda kvantifikace zjištěných analytů	Metoda vyhodnocení, určení statistických parametrů

EXTRAKT VZORKU



PREANALYTICKÁ PŘÍPRAVA

I. Destruktivní metody

- kyselá a zásaditá hydrolyza
- reakce s oxidačním či redukčním činidlem

II. Nedestruktivní metody

- dělení kapalina/kapalina
- kapalinová chromatografie na otevřené koloně
 - gelová permeační chromatografie
 - superkritická fluidní extrakce
 - dialýza

Může být použita více než jedna metoda pokud je to zapotřebí



SKUPINOVĚ SPECIFICKÉ SEPARACE

Selektivní separace založené na fyzikálních vlastnostech jako jsou:

- forma – tvar (úprava na aktivovaném uhlí)
- velikost /množství/ (pomocí vysokoúčinné GPC)
 - polarita (pro absorpční chromatografii)
 - reaktivnost (iontoměničová chromatografie)
- polarizovatelnost (elektronová donor- akceptorová chromatografie)

Kombinace několika vhodných metod jsou obvykle používány k dosažení větší selektivity.

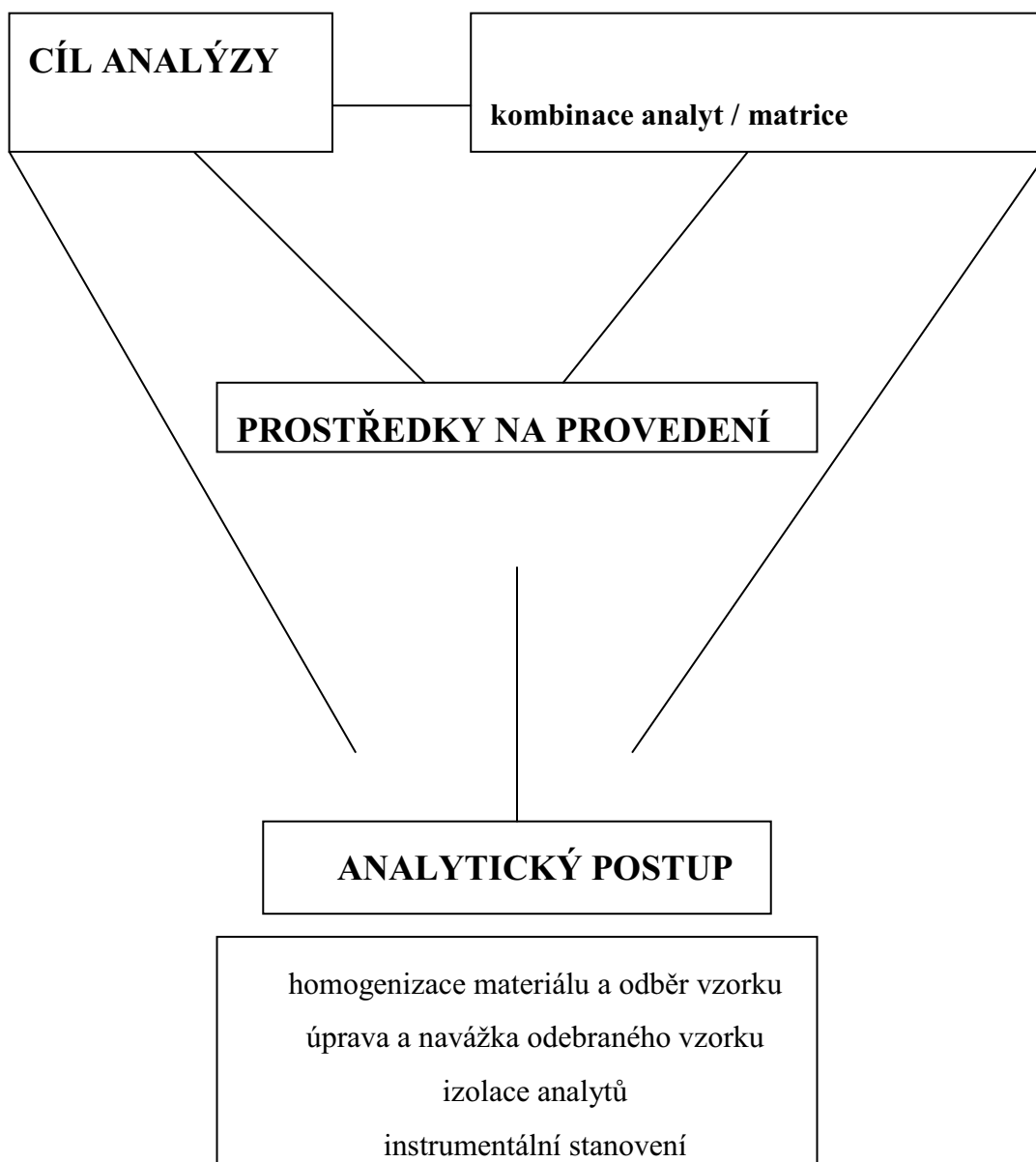


INSTRUMENTÁLNÍ ANALÝZA

Selektivní a citlivá determinace pomocí:

- Plynové chromatografie / hmotnostní spektrometrie
- Plynové chromatografie / detektor elektronového záchytu

Obrázek 5: Vhodné analytické postupy pro stanovení PCB



Obrázek 6: Schéma analytického procesu

4.1.1 Odběr vzorku

Odběr reprezentativního vzorku je považován za základní část celého analytického procesu. U látek typu POPs je situace komplikována právě jejich velmi nízkými koncentracemi v prostředí, což zvyšuje riziko ovlivnění výsledků stanovení z důvodu kontaminace vzorku při odběru, transportu a zpracování v laboratoři. Uvádí se, že více než 50 % celkové chyby analytického postupu je způsobeno především chybami vzorkování. Proto je nutné důsledně realizovat systém kontrolních vzorků (blanků), aby bylo možné eliminovat zdroje možných chyb na minimum.

4.1.2 Izolace analytů ze vzorku (extrakce)

Účinná extrakce PCB je rozhodujícím krokem při přípravě vzorků k analytickému stanovení. Většina metod izolace PCB z environmentálních vzorků je v laboratořích velmi dobře zavedena, optimalizována a jejich správnost řádně ověřena certifikovaným referenčním materiálem. Během extrakce dochází kromě izolace samotných cílových analytů k souběžné koextrakci dalších nežádoucích sloučenin (lipidy, chlorofyl z rostlin, lipofilní pigmenty apod.), které je nutné v následujících krocích odstranit (clean-up), neboť by v samotném chromatografickém procesu mohly způsobit ireverzibilní poškození povrchu (resp. funkce) stacionárních fází, případně výrazně omezit funkci injektoru nebo detektoru GC [21].

Extrakční techniky pro biotické vzorky se rozdělují na klasické neboli konvenční, mezi které patří Soxhletova extrakce, několikanásobné vytřepávání menšími podíly rozpouštědla, extrakce pomocí ultrazvuku (sonikace), případně pro kapalné vzorky extrakce kapalina-kapalina (LLE). Vzhledem k některým jejich nevýhodám (**tabulka 8**) se v poslední době uplatňují nové techniky, jež jsou dostatečně automatizované, šetří čas i množství extrakčních rozpouštědel a produkují relativně „čisté“ extrakty. Do této skupiny patří zrychlená extrakce rozpouštědlem za vyšší teploty a tlaku (PSE, ASE), extrakce pomocí mikrovln (MAE) nebo superkritická fluidní extrakce (SFE).

Tabulka 8: Porovnání klasických a moderních extrakčních metod [23]

	Extrakční technika				
	MAE	PSE; PLE (ASE)	SFE	Soxhlet	Sonikace
Stručný popis	Vzorek je ponořen do nádoby s rozpouštědlem absorbujícím mikrovlny a následně vystaven energií mikrovln.	Vzorek a rozpouštědlo jsou zahřáty a přetlačovány v extrakční patroně. Po proběhnutí extrakce je možné extrakt automaticky přemístit do vialky.	Vzorek je dávkován do nádoby s vysokým tlakem a extrahován s vysokým tlakem a extrahován superkritickým fluidem (nejčastěji CO ₂ - 150–450 Bar a tep. 40–150 °C). Analyty jsou zachycovány v malém objemu rozpouštědla nebo v tzv. solid-phase trapu.	Vzorek je umístěn do skleněné nebo celulózové extrakční patrony a násl. do Soxhletova extraktoru. Poté je vzorek opakovaně proplachován kondenzovanými parami rozpouštědla.	Vzorek je ponořen do nádoby s rozpouštědlem a poté umístěn do ultrazvukové lázně.
Extrakční čas	3–30 min	5–30 min	10–60 min	3–48 hodin	10–60 min
Velikost vzorku	1–10 g	1–30 g	1–5 g	1–30 g	1–30 g
Rozpouštědlo	10–40 ml	10–100 ml	2–5 ml, resp. 5–20 ml	100–500 ml	30–200 ml
Investice	Průměrné	Vysoké	Vysoké	Nízké	Nízké
Výhody	<ul style="list-style-type: none"> rychlá a vícenásobná extrakce nízká spotřeba rozpouštědel zvýšená teplota 	<ul style="list-style-type: none"> rychlá extrakce nízká spotřeba rozpouštědel zvýšená teplota bez požadavku na filtraci automatizovaný systém 	<ul style="list-style-type: none"> rychlá extrakce minimální množství rozp. zvýšená teplota relativně selektivní vzhledem k matričním interferencím bez požadavku na filtraci a přečištění zkoncentrované extrakty automatizovaný systém 	<ul style="list-style-type: none"> bez požadavku na filtraci 	<ul style="list-style-type: none"> vícenásobná extrakce
Nevýhody	<ul style="list-style-type: none"> extrakční rozpouštědlo musí být schopno absorbovat mikrovlny nutný přečišťovací krok čekání na zchladnutí nádoby 	<ul style="list-style-type: none"> nutný přečišťovací krok 	<ul style="list-style-type: none"> mnoho parametrů k optimalizaci speciální zachycování analytů 	<ul style="list-style-type: none"> dlouhá doba extrakce velká spotřeba rozpouštědel nutné přečištění 	<ul style="list-style-type: none"> velká spotřeba rozpouštědel nutný přečišťovací krok vyžaduje opakovanou extrakci

4.1.3 Přečištění vzorku (clean-up)

Většina používaných extrakčních technik není dostatečně selektivní (vedle cílových analytů jsou koextrahovány další nežádoucí látky), a proto je nutné další přečištění extraktů sedimentů (resp. bioty). Příměsi mohou způsobit jednak kontaminaci injektoru nebo kolony, ale způsobují i interferenci píků nebo kolísání odezvy (negativní píky) při použití detektoru ECD. Při stanovení minoritních toxických kongenerů mohou koextrakty rovněž nevratně poškodit chromatografovanou matici pro skupinovou separaci toxických kongenerů PCB [24]. Rozsah požadovaného přečištění závisí na požadavcích finálního chromatografického kroku. Při použití detektoru ECD je potřeba odstranění jiných organochlorových sloučenin vyšší než u MS.

Mezi nejčastější clean-up techniky patří gelová permeační chromatografie (GPC), adsorpční kolonová (sloupcová) chromatografie, dialýza, saponifikace, oxidativní dehydratace (mineralizace).

Tabulka 9: Zhodnocení technik používaných pro přečištění vzorku [19]

Technika provedení	Účinnost odstranění lipidů	Destrukce PCB	Destrukce dalších látek	Výtěžnost	Časová náročnost	Pracovní náročnost	Variabilita šarží	Automatizace
GPC	<i>Přiměřená</i>	<i>Ne</i>	<i>Ne</i>	<i>Dobrá</i>	<i>Přiměřená</i>	<i>Přiměřená</i>	<i>Ne</i>	<i>Snadná</i>
Adsorpční chromat.	<i>Malá kapacita</i>	<i>Ne</i>	<i>Ne</i>	<i>Dobrá</i>	<i>Vysoká</i>	<i>Vysoká</i>	<i>Ano</i>	<i>Obtížná</i>
Dialýza	<i>Přiměřená</i>	<i>Ne</i>	<i>Ne</i>	<i>Dostatečná</i>	<i>Vysoká</i>	<i>Přiměřená</i>	<i>Ne</i>	<i>Obtížná</i>
Oxidativní dehydratace	<i>Dobrá</i>	<i>Ne</i>	<i>OC pesticidy</i>	<i>Dobrá</i>	<i>Nízká</i>	<i>Přiměřená</i>	<i>Zanedbatelná</i>	<i>Obtížná</i>
Saponifikace	<i>Dobrá</i>	<i>Výšechlorované</i>	<i>OC pesticidy</i>	<i>Dostatečná</i>	<i>Nízká</i>	<i>Přiměřená</i>	<i>Zanedbatelná</i>	<i>Obtížná</i>

4.1.4 Frakcionace/separace sledovaných analytů

Tento krok se do vlastního analytického postupu zařazuje zejména při stanovení minoritních toxikologicky významných *non-ortho* a *mono-ortho* kongenerů PCB. Uvedené toxické planární kongenery se mohou vyskytovat ve vzorcích na koncentračních hladinách až o 3-5 řádů nižších, v porovnání s majoritními PCB a jejich stanovení v multireziduálním vzorku je bez použití dalších separačních kroků prakticky nemožné. Vyšší zastoupení mívají v některých případech pouze PCB č. 105, 118 a 156. Problémy nastávají především u dvou a více látek s nízkými koncentracemi, které eluují blízko sebe a jsou překryty jiným větším píkem. Dalším důvodem pro použití separace je výskyt jiných organohalogenů (PCN, PCDD, PCDF) v přečištěném extraktu, které mohou být zdrojem nežádoucích interferencí v konečném GC stanovení.

Frakcionační metody pro předseparaci jednotlivých skupin analytů využívají rozdíly ve fyzikálních vlastnostech podmíněných prostorovou konfigurací těchto molekul. K separaci sledovaných analytů se používá „klasická“ adsorpční chromatografie, aktivní uhlí, pyrenylová kolona.

4.1.5 Vlastní stanovení PCB technikou GC

Při analytickém stanovení PCB se obsah polychlorovaných bifenylyů stanovuje téměř výlučně vysokorozlišovací plynovou chromatografií (HRGC) s detekcí elektronového záchytu (ECD), resp. hmotnostní detekcí (MS). Tyto techniky mají vysokou citlivost detektorů, velmi účinnou separaci a dobrou reprodukovatelnost.

Plynová chromatografie využívá k dělení směsi látek dynamického systému s plynnou mobilní fází. Složky vzorku se v takovém systému dělí po převedení do plynné fáze. V GC se nejčastěji používá eluční technika vnášení vzorku po jednorázovém nástřiku na kolonu. Jednotlivé složky vzorku jsou separovány na základě rozdílných interakcí se stacionární fází a jsou postupně vymývány (eluovány) inertním nosným plynem. Nosný plyn slouží pouze k transportu složek kolonou, sám neinteraguje se separovanými složkami a stacionární fází. Složky vycházející z kolony jsou postupně indikovány detektorem. Účinnost GC separace závisí především na následujících parametrech:

- **nosný plyn:** používá se helium, dusík; preferovaný je vodík, a to pro svoji difuzitu a poskytnutí dobrého rozlišení i při vyšších rychlostech (výškový ekvivalent teoretického patra je málo ovlivněn odchylkami lineární rychlosti od optima). Použití helia je u kolon o vnitřním průměru pod 0,15 mm vzhledem k extrémně vysokým tlakům vyloučeno.
- **kolona:** rozměry kolon nejsou limitujícím faktorem za předpokladu účinné předseparace. Délka kolon pro běžné majoritní kongenery PCB je min. 50 m a vnitřní průměr do 0,25 mm, přičemž je známo, že kapiláry s průměrem menším jak 0,15 mm zlepšují dále separaci PCB. Tenčí vrstva fáze (pod 30 μm) je na nepolárních kolonách vhodná pro snížení celkové doby analýzy. Pro separaci non-ortho PCB je dostatečná tloušťka fáze 0,10 μm .
- **stacionární fáze:** Chromatografická data všech 209 kongenerů PCB byla publikována již v roce 1984 pro kolonu SE-54 (50 m x 0,2 mm i.d., fáze 5% difenyl-1% vinyldimethylsiloxan). Podařilo se separovat 187 kongenerů, zbylých 11 párů vykazovalo shodný retenční čas. [21]

Identifikace a kvantifikace

Poslední fází analýzy je samotná identifikace sledovaných analytů. Nejčastěji se využívá plynová chromatografie (GC-ECD) a hmotnostní spektrometrie (MS).

GC/ECD: Detektor elektronového záchytu (ECD) je běžně používaný pro kvantifikaci PCB. Vyznačuje se vysokou citlivostí; absolutní limit detekce je asi 100 fg. Pracuje na principu proporcionálního čítače pro měření intenzity radioaktivního záření. Jako zdroj záření se nejčastěji používá izotop ^{63}Ni , který uvolňuje β částice (elektrony). Používá se běžný typ ECD nebo detektor s mikroocelou μ -ECD (s 10x menší objem cely). Citlivost ECD roste s počtem chlorových atomů v molekule PCB, má však jen omezenou oblast lineární odezvy na injektovanou látku. Proto není vhodné použití jednobodové kalibrace. Jako nosný plyn se pro GC/ECD používá vodík, pomocný plyn („make-up“) bývá dusík či směs argon/methan. Plyny musí být suché a beze stop kyslíku. Pro eliminaci tzv. „chvostování“ píků je nutné udržovat celou detektoru v čistotě.

GC/MS: Hmotnostní detekce (MS) poskytuje dostatečnou citlivost a selektivitu, ale i možnost konfirmace nálezů. Spojení GC-MS je v současnosti technicky zvládnuto, běžně dostupné a hojně využívané při analýze objektů životního prostředí. Používá se buď vysokorozlišovací hmotnostní spektrometr (HRMS) s elektronovou ionizací (EI) nebo nízkorozlišovací spektrometr (LRMS) za použití EI nebo negativní chemické ionizace (NCI). [24]. Při analýze PCB se využívá technika MS-NCI, neboť se vyznačuje vysokou citlivostí k halogenovaným sloučeninám (nad 4 atomy Cl v molekule PCB).

Pro separaci vzniklých iontů se využívají různé „nescanovací“ a „scanovací“ hmotnostní analyzátoři. Ke scanovacím řadíme kvadrupól, který pracuje ve dvou režimech SCAN (snímá všechny ionty, obvykle m/z 50–550) nebo SIM (pouze vybrané ionty pro kvantifikaci), dále sem patří iontová past (ITD), umožňující získání plných spekter i při nízkých koncentracích (pracuje v režimech „full scan“ a SIM, resp. „Segment Scan“ a MS/MS). K nescanovacím analyzátorům patří průletový hmotnostní analyzátor (time-of-flight, TOF) nebo iontová cyklotronová rezonance (ICR). Pro separaci všech 209 kongenerů PCB byla testována právě technika dvou GC s kombinací 4 různých kolon s koncovkou MS-TOF [25].

Je nutné zdůraznit, že MS spektra isomerních kongenerů PCB (tj. se shodným počtem atomů Cl) si jsou velmi podobná a neumožňují určení poloh substituovaných atomů chloru (resp. jejich identifikaci) při vzájemné koeluci. Např. u PCB 138 a 163 (6 atomů Cl) bylo možné tyto dva kongenery jednoznačně určit až po použití velmi polární fáze (SP-2330) [21].

Tento problém pomáhá řešit technika multidimenzionální plynové chromatografie (GCxGC), neboť poskytuje vyšší rozdělení u komplexních směsí polutantů [26].

4.2 Metodické postupy stanovení PCB v biologických materiálech

Přesný a správný průkaz reziduí v biologickém materiálu a ve vzorcích ze životního prostředí je podmíněn vhodně provedenou izolací reziduí PCB spolu s lipidickým podílem a oddělením extraktů, obsahujících PCB, od koextrahujících látek. Dále je nezbytná vhodná separace PCB od organochlorových pesticidů. Na způsobu provedení těchto dílčích operací závisí i mez detekce a mez stanovitelnosti použitého analytického postupu.

4.2.1 Izolace PCB z biologického materiálu

Izolace reziduí PCB spočívá v extrakci obdobnými organickými rozpouštědly, které jsou doporučovány pro analýzu chlorovaných uhlovodíků. Používají se buď nepolární rozpouštědla – petrolether, hexan, pentan; středně polární rozpouštědla – aceton, dimethylsulfoxid; polární rozpouštědla – chloroform, případně směsi rozpouštědel – diethylether a hexan (1 : 1); petrolether a benzen (99 : 1); aceton a hexan (1 : 1) a chloroform a methanol (1 : 1; 2 : 1). Volba vhodného extrakčního činidla i způsobu extrakce závisí na druhu sledovaného vzorku [27].

V další části jsou podrobně zpracovány způsoby izolace PCB z různých vzorků biologického materiálu a životního prostředí.

Extrakce reziduí z vody

Pro extrakci reziduí PCB z vody nejčastěji používáme hexan a petrolether. Extrakce se provádí buď jednorázově s větší dávkou rozpouštědla nebo se z důvodu získání vyšší výtěžnosti doporučuje několikanásobná extrakce menšími dávkami rozpouštědla, a to postupem LLE – extrakce kapalina kapalina.

Extrakce reziduí z půdy, sedimentů a kalů

Pro tuto extrakci bývají obvykle používána polárnější rozpouštědla, respektive směsi rozpouštědel.

PCB jsou z půdy i sedimentů extrahovány třepáním nebo sonifikací s acetonem, směsí aceton-hexan, dichlormethan-hexan aj. Při extrakci v Soxhletově extraktoru je nejčastěji používána směs aceton-hexan. Použití samotného hexanu je možné jen u velmi dobře vysušených půd. Úspěšná je rovněž extrakce tekutinou v nadkritickém stavu (SFE) a extrakce s využitím mikrovlnné energie. [28, 29].

Extrakce z biologického materiálu

Vzoroky potravin a surovin živočišného původu je před vlastní extrakcí nutno nejprve dehydratovat bezvodým Na_2SO_4 nebo CaCl_2 , případně pro extrakci použít rozpouštědlo, které se smísí s vodou. Extrakce lipidického podílu, v němž jsou rezidua přítomna, může probíhat v Soxhletově přístroji, na koloně (pod tlakem), v třepačce, ultrazvukové lázni nebo v mixéru.

4.2.2 Čištění extraktu z biologického materiálu

Získané extrakty obsahují velký podíl koextrahujících látek, jako jsou lipidy, vosky, barviva a vitamíny rozpustné v tucích. Kromě těchto látek přecházejí do extraktu i organochlorové pesticidy, které je nutno také oddělit, protože jejich rezidua, především DDE, mají retenční časy blízké retenčním časům chlorovaných bifenylů.

Pro odstranění nežádoucích koextrahovaných podílů na bázi lipidů se uvádí několik čistících postupů, které lze rozdělit do tří skupin:

- 1) Metody založené na dělení lipidů a PCB mezi dvě navzájem se nemísící fáze.
- 2) Metody založené na fyzikálním odstranění lipidů nebo na chemickém rozkladu.
- 3) Metody založené na kolonové chromatografii.

1) Rozdělení mezi dvě nemísící se fáze

Postup, kde se na odstranění lipidů doporučuje acetonitrilové vytřepávání. Vychází se ze skutečnosti, že tuky jsou v acetonitrilu málo rozpustné, avšak PCB přecházejí z petroletherového nebo hexanového extraktu do acetonitrilové vrstvy. Tato vrstva se potom zředí vodným roztokem NaCl a odtud je možné PCB vytřepat znovu do petroletheru nebo hexanu.

Místo acetonitrilu lze také použít dimethylformamid nebo dimethylsulfoxid. V takto vyčištěném extraktu zůstane obvykle ještě malý podíl tuku, který by mohl rušit vlastní chromatografické stanovení, a proto se doporučuje ještě dočištění kolonovou chromatografií.

2) Metody založené na fyzikálním odstranění lipidů nebo na chemickém rozkladu

Na bázi využití fyzikálních vlastností byla vypracována metoda na oddělení lipidů spočívající v chlazení extraktu na teplotu -75°C . Při této metodě lipidy ztuhnou a extrakt obsahující PCB je možné odfiltrovat.

Mezi metodami založenými na chemickém rozkladu zaujímá hlavní místo hydrolyza působením koncentrované H_2SO_4 , kde je využíváno stálosti PCB v tomto prostředí. Další používanou metodou je působení etanického roztoku KOH. Tato metoda spočívá v zahřívání extraktu s roztokem KOH, následném zředění směsí voda-etanol (1 : 1) a vytřepání reziduí PCB do hexanu [31, 32].

3) Metody založené na kolonové (sloupcové) adsorpční chromatografii

Přečištění extraktu probíhá nanesením vzorku a následnou gradientovou elucí rozpouštědlem přes kolonu naplněnou vhodným adsorbentem, kde dojde k oddělení lipidických materiálů od cílových analytů. Jako adsorbent se používá alumina (oxid hlinitý), silikagel (oxid křemičitý), florisil (směs oxidů hořečnatého a křemičitého, obvykle 15 : 85) nebo organické polymery. Jde však o poměrně pracnou metodu s omezenou kapacitou kolon (podle velikosti), které jsou schopny odstranit 50–150 mg lipidů/gram sorbetu [21].

4.2.3 Separace PCB od organochlorových pesticidů

Ve vzorcích z biologického materiálu působí rušivě zejména rezidua organochlorových pesticidů, která jsou rovněž kumulována v tukových pletivech a jsou extrahovatelná nepolárními nebo mírně polárními rozpouštědly. Dalším důležitým faktorem je i skutečnost, že tato rezidua tvoří chromatografické píky, které se částečně překrývají s píky PCB. Proto je důležité oddělit tato rezidua tak, aby nezkreslovala výsledky kvantitativní analýzy PCB. K tomuto účelu se nejčastěji využívá kolonové chromatografie a soustavy různých elučních činidel pro rezidua PCB a rezidua organochlorových pesticidů.

Při oddělování PCB od organochlorových pesticidů bývá někdy využíváno té vlastnosti, že pesticidy jsou reaktivnější než PCB. Proto se pesticidy převádějí chemickými reakcemi na polárnější sloučeniny, které lze potom oddělit kolonovou chromatografií na sloupci florisilu nebo oxidu hlinitého [33].

4.2.4 Využití plynové chromatografie pro analýzu reziduí PCB

Jak již bylo řečeno, PCB se v životním prostředí a v biologických materiálech vyskytují ve velmi nízkých koncentracích, a proto je nutné zvolit takovou metodu, která by tyto nízké hladiny PCB ve sledovaných materiálech umožnila zjistit. Důležitým analytickým problémem je i vlastnost chlorovaných bifenylnů tvořit složité směsi mono- až dekahlor- derivátů v různém procentuálním zastoupení a úkolem analytika je určit složení těchto směsí se zřetelem k různé toxicitě jednotlivých chlorderivátů bifenylnu. Doporučenou metodou pro stanovení PCB je plynová chromatografie s detektorem elektronového záchytu.

Kombinace plynové chromatografie a hmotnostní spektrometrie

Pro analýzu reziduí PCB se ve větší míře využívá kombinovaných přístrojů – plynové chromatografy spřažené s hmotnostním spektrometrem (GC-MS), tzv. tandemová technika. Umožňují dobré rozdělení píků jednotlivých izomerů PCB a poskytují přesvědčivý důkaz o identitě jednotlivých izomerů na základě jejich hmotnostních spekter. Prvním stupněm analýzy je plynová chromatografie, při které se směs rozdělí na jednotlivé komponenty nebo na jednodušší směs. V hmotnostním spektrometru nastává potom ionizace a na záznamu získáme čárové spektrum nebo chromatografický záznam celkového ionizačního proudu. Pro stanovení reziduí PCB byl prověřen postup GC-MS na základě využití chemické ionizace, prostřednictvím které získáme hodnoty molekulární hmotnosti jednotlivých složek. GC-MS umožňuje rovněž sledovat typy látek vznikajících po metabolizaci PCB v organismu. GC-MS metody lze s úspěchem použít ke zjištění struktury individuálních chlorovaných bifenyly nebo pro multireziduální analýzu PCB a organochlorových pesticidů.

Kvantifikační postupy v minulosti používané při stanovení reziduí

Kvantitativní hodnocení bylo nejzávažnějším problémem při stanovení reziduí PCB. K hodnocení PCB se využívalo mnoha způsobů, které poskytovaly ne vždy shodné výsledky.

Při analýze reziduí PCB ve vzorcích z oblasti životního prostředí byla vždy nutná volba odpovídajícího standardu tak, aby zahrnoval pokud možno veškeré jednotlivé chlorované bifenyly vyskytující se nejčastěji v biologických materiálech.

Nejčastější postupy kvantitativního vyhodnocení reziduí PCB ve vzorcích biologického materiálu byly následující:

Perchlorace je postup, kdy veškeré PCB obsažené v extraktu vzorku jsou převedeny chloračním činidlem (SbCl_5 , SO_2Cl_2) na dekachlorbifenylyl a ten potom poskytuje na chromatografickém záznamu jeden pík. Tento způsob analýzy je značně závislý na kvalitě chloračního činidla.

Dalším postupem, používaným ke stanovení reziduí PCB ve vzorcích biologického materiálu, je sumarizace všech identifikovaných píků vzorku, poskytujících stejnou odezvu detektoru.

Jinou variantou kvantitativního hodnocení byla tzv. metoda reprezentativních píků. Metoda spočívala ve volbě dvou píků, jejichž výšky nebo plochy měly reprezentovat celkové množství PCB. Za stejných podmínek jako neznámý vzorek byl analyzován i standard PCB. Za reprezentativní byly zvoleny ty píky, které by měly být obsaženy v každém extraktu PCB izolovaném z biologického materiálu a které byly dobře odděleny od ostatních píků.

Dalším doporučeným postupem byla metoda individuálních píků, odvozená na základě skutečnosti, že se zapíše chromatografické a hmotnostní spektrum vzorku a standardu. Současně je nutné u chromatografického záznamu stanovit podíl v procentech, připadající na každý pík z celkové plochy všech píků PCB a pomocí hmotnostního spektrometru stanovit průměrnou molekulovou hmotnost, připadající na jeden pík. Za určitých podmínek lze potom plochy píků odpovídající určitému množství individuálního chlorovaného bifenyly násobit faktorem vyjadřujícím hmotnostní procenta a tak stanovit obsah individuálního chlorovaného bifenyly. Celkový obsah všech PCB se potom určí součtem obsahů jednotlivých

individuálních chlorovaných bifenyliů. Tyto metody byly zdlouhavé a neposkytovaly přesné a správné výsledky, protože správnou hodnotu spíše nadhodnocovaly.

Zhodnotíme-li veškeré dříve používané kvantifikační postupy je zřejmé, že pro dobrou reprodukovatelnost výsledků bylo nutné znát RRT_{DDE} , koeficienty jednotlivých individuálních píků vyjadřujících podíl v hmotnostních procentech z celkové plochy všech píků PCB připadajících na individuální píky, případně i hmotnostní spektra jednotlivých standardů PCB a vyšetřovaných vzorků [28, 30, 33].

5 ZÁVĚR

Předložená bakalářská práce byla teoretického charakteru a zabývala se problematikou organohalogenovaných sloučenin přítomných ve složkách životního prostředí a ve vybraných biotických maticích. Bylo provedeno jejich posouzení s ohledem na jejich perzistenci v životním prostředí a na jejich environmentální vlastnosti, s nimiž souvisí také jejich bioakumulace, biokoncentrace a případná eliminace. Součástí vypracované teoretické bakalářské práce bylo i posouzení metod vhodných pro stanovení vybraných prioritních polutantů.

Z předložené bakalářské práce vyplynuly následující závěry:

- ✚ Byla zpracována podrobná rešerše popisující vybrané organohalogenované sloučeniny, kterými byly indikátorové kongenery PCB, polybromované difenyletery a polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany;
- ✚ Byly podrobně uvedeny jejich fyzikálně chemické vlastnosti, toxikologické a ekotoxikologické vlastnosti a environmentální vlastnosti, na kterých závisí nejen distribuce příslušného organického polutantu do prostředí, ale také následná biokoncentrace ve tkáních organismů a způsob jejich eliminace z organismu. Tyto vlastnosti byly prezentovány pro všechny tři typy perzistentních prioritních polutantů;
- ✚ Bylo provedeno posouzení komplexních analytických postupů zahrnujících preanalytické metody využívané pro izolaci analytu z dané matrice, dále možné způsoby přečištění vzorků a vlastní analytickou koncovku zahrnující metody identifikace a kvantifikace. Tyto metody byly zpracovány do přehledných tabulek a v budoucnu nám umožní výběr vhodných postupů pro netradiční organohalogenované sloučeniny;
- ✚ Jako příklad byla vypracována metoda, která by byla vhodná pro stanovení indikátorových kongenerů PCB, včetně jejich izolace z vybraných abiotických a biotických matic;
- ✚ Bylo provedeno posouzení metodických postupů používaných dříve pro kvantifikaci PCB a byly uvedeny možné zdroje systematických odchylek od přesné a správné hodnoty koncentrace nebo obsahu PCB;
- ✚ Zpracovaná teoretická bakalářská práce umožní zúročit veškeré poznatky při experimentální diplomové práci řešené na podobné téma.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HOLOUBEK, I. (koordinátor, projekt manager), ADAMEC, V., BARTOŠ, M., ČERNÁ, M., ČUPR, P., BLÁHA, K., DEMNEROVÁ, K., DRÁPAL, J., HAJŠLOVÁ, J., HOLOUBKOVÁ, I., JECH, L., KLÁNOVÁ, J., KOCOUREK, V., KOHOUTEK, J., KUŽÍLEK, V., MACHÁLEK, P., MATĚJŮ, V., MATOUŠEK, J., MATOUŠEK, M., MEJSTRÍK, V., NOVÁK, J., OCELKA, T., PEKÁREK, V., PETIRA, K., PROVAZNÍK, O., PUNČOCHÁŘ, M., RIEDER, M., RUPRICH, J., SÁŇKA, M., TOMANIOVÁ, M., VÁCHA, R., VOLKA, K., ZBÍRAL, J.: *Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice*. [PDF dokument]. Projekt GF/CEH/01/003: ENABLING ACTIVITIES TO FACILITATE EARLY ACTION ON THE IMPLEMENTATION OF THE STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs) IN THE CZECH REPUBLIC. TOCOEN, s.r.o., Brno v zastoupení Konsorcia RECETOX - TOCOEN & Associates, TOCOEN REPORT No. 249, Brno, srpen 2003 [citováno 17.4.2008]. Dostupný z: http://www.recetox.muni.cz/projekty/Unido/narodni_inventura_pops.htm/
- [2] HOLOUBEK, I. Chemie životního prostředí IV. : *Polutanty s dlouhou dobou života v prostředí* [online]. 2006 [citováno 15.3.2008]. Dostupný z: http://www.recetox.muni.cz/sources/prednasky/chzp_iv/chzp_iv_18.pdf
- [3] LANG V.: *Polychlorinated biphenyls in the environment*. J. Chromatogr., 1992, 595, pp. 1-43.
- [4] HAJŠLOVÁ, J., VÁVROVÁ, M.: *Problematika PCB a dalších organických kontaminantů v zemědělství*. Výživa a potraviny, Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství. Praha, 1991.
- [5] MATOUŠEK, M.: *Praktické aspekty kontroly obsahu PCB látek v zemědělských produktech*. In: "Problematika PCB v zemědělskopotravinářském komplexu", IVVMZe ČR, Brno 1990.
- [6] BALLSCHMITTER, K., ZELL, M., Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography, *Fresenius Zeitschrift für Anal. Chem.* 1980, 302, pp. 20-31.
- [7] KÁŠ, J., et al.: *Biotechnologie životního prostředí*. Praha: [s.n.], 2000. s. 142, ISBN 80-7080-376-2
- [8] JAMES, M. O.: Polychlorinated Biphenyls: *Metabolism and Metabolites*. In: PCB (L. Robertson, L. Hansen, eds.), University of Kentucky Press, Lexington, 2001, pp. 47-58.
- [9] JENSEN, S.: *Report of new chemical hazards*. New Science, 1966, 32, pp. 612-615.
- [10] VELEK K., HOLOUBEK I., KUČEROVÁ I., VELEK O., HOLOVACKÝ J., KOHOUTEK J., PETRIK J.: *Koncepce nakládání s odpady a zařízeními obsahujícími PCB*. MPŽ ČR Praha, 1995, s. 237.
- [11] Vlastnosti PCB, PCDD, PCDF, PBDE [online]. [citováno 12. 4. 2008]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/latky>
- [12] KONAT, J., KOWALEWSKA, G.: Polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments of the southern Baltic Sea - trends and fate. *The Science of the Total Environment*, 2001, 280, pp. 1-15.

- [13] *Zpráva o životním prostředí České republiky v roce 2001*. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2002, s. 222. ISBN 80-7212-238-X
- [14] PAULING L.: *General chemistry*, Dover Publications, Inc., New York 1988
- [15] HOLOUBEK, I. Chemie životního prostředí IV.: Polutanty s dlouhou dobou života v prostředí [online]. 2006 [citováno 10.4.2008]. Dostupný z: http://www.recetox.muni.cz/sources/prednasky/chzp_iv/chzp_iv_23.pdf
- [16] HOLOUBEK, I. Chemie životního prostředí IV. : Polutanty s dlouhou dobou života v prostředí [online]. 2006 [citováno 10.4.2008]. Dostupný z: http://www.recetox.muni.cz/sources/prednasky/chzp_iv/chzp_iv_24.pdf
- [17] Vlastnosti PBDE [online]. [citováno 12. 4. 2008]. Dostupné z: <http://bezjedu.arnika.org/chemicka-latka.shtml?x=1636194>
- [18] Vlastnosti PBDE [online]. [citováno 12. 4. 2008]. Dostupné z: <http://www.phytosanitary.org/projekty/2004/vvf-03-04.pdf>
- [19] METCALFE, D.CH., HAFFNER, G. D.: *The ecotoxicology of coplanar polychlorinated biphenyls*. Environmental Review, 1995, 3, pp. 171-190.
- [20] OPUŠTILOVÁ, H.: *Posouzení zatíženosti životního prostředí organickými polutanty*, Bakalářská práce, Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, Fakulta veterinární hygieny a ekologie, Brno 2005, s. 78.
- [21] LÁNA, R.: *Minoritní kongenery polychlorovaných bifenyliů v říčních sedimentech*, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2005, s. 64.
- [22] POUSTKA, J.: *Optimalizace přípravy vzorku pro multidetekční stopovou analýzu potravinových kontaminantů*, Disertační práce, VŠCHT, Praha 1995, s. 149.
- [23] AHMED, F. E.: *Analysis of polychlorinated biphenyls in food products*. Trends in Analytical Chemistry, 2003, Vol. 22, No. 3.
- [24] HESS, P., DE BOER, J., COFFINO, W.P., LEONARDS, P.E.G., WELLS, D.E.: *Critical review of the analysis of non- and mono-ortho chlorobiphenyls*. J. Chromatogr. A, 1995, 703, pp. 417–465.
- [25] FOCANT, J. F., SJÖDIN, A., PATTERSON, D.G. JR.: *Improved separation of the 209 polychlorinated biphenyl congeners using comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2004, 1040, pp. 227–238.
- [26] MARRIOTTA, P. J., HAGLUNDB, P., ONG, R.C.Y.: *A review of environmental toxicant analysis by using multidimensional gas chromatography and comprehensive GC*. Clinica Chimica Acta, 2003, 328, pp. 1–19.
- [27] HUTZINGER, O. et al.: *Science*, 1972, 178, p. 312.
- [28] VÁVROVÁ, M.: *Stanovení reziduí polychlorovaných bifenyliů v biologickém materiálu chromatografickými metodami*, Kandidátská disertační práce, Vysoká škola veterinární v Brně, Katedra hygieny a technologie potravin, Brno 1984, s. 138.

- [29] Izolace PCB z půdy [online]. [citováno 7. 5. 2008]. Dostupné z: <http://www.natur.cuni.cz/~suchan/puda.pdf>
- [30] HOLMES, D. C., SIMMONS, J. H., TATTON, J. O. G.: *Nature*, 216, 1967, pp. 227–230.
- [31] WALISZEWSKI, S. M., SZYMCZYNSKI, G. A.: *Simple, low-cost Mehtod for determination of selected chlorinated pesticides in fat symplex*, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 65, 1982, pp. 677–679.
- [32] PORTER, M. L., BURKE, J. A.: *Isolation and cleanup procedure for low-levels of organochlorine pesticide-residues in fats and oils*, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 56, 1973, pp. 733–738.
- [33] ARMOUR, J. A., BURKE, J. A.: *Method for separating polychlorinated biphenyls from DDT and its analogs*. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 53, 1970, pp. 761–769.

7 SEZNAM SYMBOLŮ

ASE	Accelerated Solvent Extraction (zrychlená extrakce rozpouštědlem)
ČOV	čistírna odpadních vod
DDE	1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorfenyl) etylen
DDT	1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorfenyl) ethan
ECD	Electron Capture Detector (detektor elektronového záchytu)
GC	Gas Chromatography (plynová chromatografie)
GPC	Gel Permeation Chromatography (gelová permeační chromatografie)
HCB	hexachlorbenzen
γ -HCH	hexachlorcyklohexan (lindan)
HRGC	High Resolution Gas Chromatography (vysokorozlišovací plynová chromatografie)
i.d.	inner diameter (vnitřní průměr)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemists (Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii)
LLE	Liquid-liquid Extraction (extrakce typu kapalina-kapalina)
MAE	Microwave Assisted Extraction (extrakce pomocí mikrovln)
MS	Mass Spectroscopy (hmotnostní spektroskopie)
PBDE	polybromované difenylethery
PCB	polychlorované bifenyly
PCDD	polychlorované dibenzodioxiny
PCDF	polychlorované dibenzofurany
PCN	polychlorované naftaleny
PCP	pentachlorfenol
PVC	polyvinylchlorid
POP	Persistent Organic Pollutants (persistentní organické znečišťující látky)
RRT_{DDE}	relativní retenční čas DDE
SFE	superkritická fluidní extrakce
TCCD	2,3,7,8-tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
TEQ	Toxic Equivalent (ekvivalent toxicity)
TKO	Toxický komunální odpad