



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

**STUDIUM PRŮNIKU PBDE A PERFLUOROVANÝCH SLOUČENIN
DO VODNÍCH EKOSYSTÉMŮ**

**STUDY OF EXPOSURE PBDE AND PERFLUORINATED COMPOUNDS
INTO AQUATIC ECOSYSTEM**

AUTOREFERÁT DOKTORSKÉ DIZERTAČNÍ PRÁCE

SUBSTANTIAL RESULTS OF DOCTORAL THESIS

BRNO 2015

ING. ILONA VONDRÁČKOVÁ

Dizertační práce byla vypracována v rámci kombinovaného studia doktorského studijního programu Chemie a technologie životního prostředí na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně.

Autor práce
Author

Ing. Ilona Vondráčková

Vedoucí práce
Supervisor

Prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

ABSTRAKT

V předložené dizertační práci byla řešena problematika výskytu polybromovaných difenyletherů (PBDE) a vybraných perfluorovaných sloučenin v životním prostředí. Studie byla zaměřena zejména na vypracování a následné ověření optimální metody pro stanovení PBDE a perfluorovaných sloučenin ve vzorcích odebraných z vodního ekosystému. Tyto metody byly potom aplikovány pro sledování úrovně znečištění složek životního prostředí. Polybromované difenylethery patří mezi perzistentní sloučeniny, které byly klasifikovány jako závažné znečišťující látky. Ve složkách životního prostředí jsou prokazovány především v posledních deseti letech. Pro naše studie byly jako vhodné matrice zvoleny povrchové vody a sedimenty, které byly odebírány v různých lokalitách na povodí řeky Svratky. Jejich analýza měla prokázat, zda se v těchto specifických maticích kumulují, zda zde setrvávají delší dobu a představují tak sekundární kontaminanty vodních ekosystémů. Byly posuzovány tyto kongenery polybromovaných difenyletherů: BDE-28, 47, 66, 85, 99, 100, 153, 154 a 183. Pro jejich izolaci z matrice byly použity různé extrakční techniky, a to ultrazvuková extrakce, mikrovlnná extrakce a tlaková extrakce rozpouštědlem. Jejich finální stanovení bylo prováděno metodou plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu (GC/ECD). V námi prováděných experimentálních studiích byly rovněž porovnávány základní chemické, fyzikální a environmentální vlastnosti difenyletherů, které jsou přítomny ve složkách životního prostředí.

Pozornost byla zaměřena také na perfluoroktanové sloučeniny, z nichž nejznámější jsou PFOA, PFOS a PFOSA. Byly popsány fyzikálně-chemické vlastnosti těchto organických znečišťujících látek a zhodnoceny jejich toxikologické a environmentální aspekty. Rovněž byla posouzena vhodnost použitých extrakčních technik (ultrazvuková extrakce, tlaková extrakce rozpouštědlem, extrakce tuhou fází) pro izolaci PFCs ze vzorků sedimentů. Identifikace a následná kvantifikace vybraného analytu z této skupiny byla prováděna metodou kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (HPLC/MS).

Optimalizované metody byly potom aplikovány na reálné vzorky. Povrchová voda a sediment byly odebírány v povodí řeky Svratky, a to celkem na 19 odběrových místech. Výskyt PBDE byl potvrzen ve vzorcích sedimentů z řeky Svratky ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), ve vzorcích povrchové vody však nebyly PBDE vůbec detekovány, případně se jejich koncentrace nacházely pod limitem detekce; perfluorované sloučeniny nebyly ve vzorcích sedimentů a vody detekovány vůbec.

KLÍČOVÁ SLOVA

PBDE, perfluorované sloučeniny, extrakce tuhou fází, tlaková extrakce rozpouštědlem, mikrovlnná extrakce, ultrazvuková extrakce, kolonová chromatografie, plynová chromatografie, detektor elektronového záchytu, kapalinová chromatografie, hmotnostní spektrometrie, povrchová voda, sediment.

ABSTRACT

In the presented PhD. thesis, problems covering occurrence of polybrominated diphenyl ethers (PBDE) and perfluorinated compounds in the environment were solved. The study was focused on identification and further verification of optimal methods in order to determine PBDEs and perfluorinated compounds sampled from the aquatic ecosystem. Polybrominated diphenyl ethers belong to persistent compounds classified as main pollutants; within the environmental constituents, they have been observed particularly in the last decade. For these studies, there were selected surface water matrices and sediments taken in various localities within the river Svatka basin. The analyses were to demonstrate whether they accumulate and remain in these specific matrices for longer time. There we assessed the congeners of polybrominated diphenyl ethers as follows: BDE-28, 47, 66, 85, 99, 100, 153, 154 and 183. In order to isolate them from matrices, various extraction techniques were used, i.e., ultrasonic extraction, microwave extraction, and pressure solvent extraction. Gas chromatography method with electron capture detection (GC/ECD) was selected for determination. The accomplished studies also assessed basic chemical, physical and environmental characteristics of diphenyl ethers in the environmental constituents.

The attention was also paid to perfluorooctanoic compounds (PFOA), (PFOS) and (FOA); physico-chemical properties of these organic pollutants were characterised and their toxicological and environmental aspects were evaluated. Usability of extraction techniques (ultrasonic extraction, pressure solvent extraction, solid phase extraction) applied to PFCs isolation from sediments samples was assessed. Identification and quantification of these analytes were performed using a high performance liquid chromatography/mass spectrometry method (HPLC/MS).

After that, the optimized methods applied to real samples. Surface water and sediments were sampled within the river Svatka basin, in particular, from 19 sampling localities. PBDE occurrence was confirmed in sediments samples from the Svatka river ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), PBDE were not detected in the surface water samples, their concentrations were below the detection limit, resp.; perfluorinated compounds were not detected in sediments and water samples at all.

KEYWORDS

PBDE, perfluorinated compounds, solid phase extraction, pressurized solvent extraction, microwave extraction, ultrasonic extraction, column chromatography, gas chromatography, electron capture detector, liquid chromatography, mass spectrometry, surface water, sediment.

OBSAH

1. Úvod	6
2. Teoretická část	7
2.1. Polybromované diphenylethery	7
2.1.1. Vlastnosti PBDE	7
2.1.2. Zdravotní rizika	8
2.1.3. Výskyt PBDE v životním prostředí	9
2.1.4. Metody stanovení	10
2.2 Perfluorované sloučeniny	10
2.2.1. Vlastnosti perfluorovaných sloučenin	11
2.2.2. Zdravotní rizika	11
2.2.3. Výskyt perfluorovaných sloučenin v životním prostředí	11
2.2.4. Metody stanovení	12
3. Vybrané výsledky dizertační práce	13
3.1. Experimentální část	13
3.1.1. Sledované analyty a matrice	13
3.1.2. Pracovní postupy	14
3.1.2.1. Odběr vzorků a jejich příprava	14
3.1.2.2. Extrakce	15
3.1.2.2.1. PBDE	15
3.1.2.2.2. Perfluorované sloučeniny	16
3.1.2.3. Identifikace a kvantifikace analytů	16
3.1.2.3.1. PBDE	16
3.1.2.3.2. Perfluorované sloučeniny	17
3.2. Výsledky a diskuze	18
3.2.1. Výsledky optimalizace metody – PBDE	18
3.2.2. Výsledky optimalizace rozpouštědla	19
3.2.3. Výtěžnost metody pro stanovení PBDE	20
3.2.4. Výsledky optimalizace metody pro stanovení analytu PFOSA	20
3.2.5. Limity detekce a kvantifikace	21
3.2.6. Výsledky analýzy reálných vzorků	22
3.2.7. Posouzení kontaminace	23
4. Závěr	28
5. Seznam použité literatury	30
6. Profil autora	33
7. Publikáční činnost	35

1. ÚVOD

Dizertační práce s názvem „Stanovení průniku PBDE a perfluorovaných sloučenin do vodních ekosystémů“ byla zaměřena na zjišťování přítomnosti organohalogenovaných chemických sloučenin vyskytujících se v abiotických složkách životního prostředí, dále na výběr a optimalizaci metod pro jejich stanovení, posouzení úrovně kontaminace ve sledované oblasti, zpracování získaných výsledků a jejich interpretací. Ze skupiny perzistentních organických polutantů (POPs) byly vybrány dvě skupiny analytů, jejichž množství bylo zjišťováno v pevné a v kapalně matrici, tj. v sedimentu a ve vodě. Těmito chemickými sloučeninami byly polybromované difenylethery (PBDE) a perfluorované sloučeniny (PFC).

K analýze byly použity vzorky povrchové vody a sedimentů, které byly odebrány v 19 vybraných lokalitách na povodí řeky Svatky. Řeka Svatka protéká postupně okresy Žďár nad Sázavou v Kraji Vysočina a dále okresy Brno – venkov, Brno – město a Břeclav v Jihomoravském kraji. Délka jejího toku je 174 km a plocha povodí činí 7113 km².

Rozvoj produkce PBDE nastal v 70. letech minulého století. PBDE jsou často detekovány ve všech výrobcích zatížených nadměrným zahříváním. Mezi tyto výrobky patří zejména produkty elektrotechnického průmyslu (televize, počítače, elektrické obvody, izolace kabelů, ochranné kryty), produkty vyskytující se v dopravních prostředcích (sedadla, bezpečnostní pásy), nábytek, dveře a okna. Ačkoliv jsou perfluorované sloučeniny průmyslově vyráběny teprve od 50. let 20. století, díky jejich značnému používání dochází rovněž u této skupiny látek k výrazné kontaminaci životního prostředí. Používají se jako přísady do barev, při výrobě čisticích a pracích prostředků a také jako přísady do pěnových hasicích přístrojů.

Obě skupiny látek pronikají do složek životního prostředí a kumulují se v tukových tkáních živých organismů. Proto je zapotřebí monitorovat nejen životní prostředí, abychom měli k dispozici potřebné údaje o zátěži způsobené těmito látkami, ale především také potravní řetězec. Významné jsou i údaje o toxicitě sledovaných látek ve vztahu k člověku. Při nadměrném zahřívání nebo spalování vznikají z PBDE velmi toxické látky – dibenzofurany (PBDF) a polybromované dibenzodioxiny (PBDD), které z hlediska toxicity představují podstatně vyšší riziko než PBDE. Vzhledem k atomům fluoru obsažených v molekule perfluorovaných sloučenin se jedná o látky velmi stabilní. Mají potenciál k dálkovému transportu a proto jsou přítomny i v oblastech, kde nebyly nikdy vyráběny ani používány.

PBDE i PFC se do životního prostředí mohou dostávat rovněž vlivem požárů. Dalšími vstupy PBDE a perfluorovaných sloučenin do životního prostředí jsou úniky ze skládek, z podniků zaměřujících se na jejich výrobu a další zpracování a také z výrobků, které obsahují dané látky, které jsou distribuovány do ovzduší a do vodního ekosystému. Problematika řešená v rámci předložené dizertační práce byla proto zaměřena na povrchovou vodu a na sedimenty, protože mnoho podniků využívá řeku jako recipient odpadních vod.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. POLYBROMOVANÉ DIPHENYLEETHERY

PBDE jsou chemické látky aromatického charakteru strukturně podobné polychlorovaným bifenylym (PCB). Celkový počet kongenerů PBDE je 209. Ne však všechny kongenery PBDE jsou komerčně používány. V průmyslové výrobě jsou uplatňovány čtyři komerční směsi PBDE, a to DekaBDE, OktaBDE, PentaBDE a TetraBDE [1,2]. PBDE byly a dodnes jsou používány v řadě komerčních produktů elektronického průmyslu (televizory, počítače), v dopravních prostředcích (sedadla, jako bezpečnostní pásy u aut nebo letadel) a také v mnoha textilních výrobcích. Polybromované difenyletery jsou značně lipofilní, perzistentní a také bioakumulativní. Jejich vysoká odolnost vůči působení kyselin, zásad, tepla, světla, redukčním i oxidačním reakcím představuje značné riziko v případě, pokud se tyto látky dostanou do životního prostředí, neboť zde mohou perzistovat velmi dlouhou dobu [3,4]. Navíc je již známo, že při nadměrném zahřívání a spalování PBDE mohou z těchto látek vznikat velmi toxické sloučeniny, jakými jsou například polybromované dibenzofurany (PBDF) a polybromované dibenzodioxiny (PBDD). Přestože používání mnoha chlorovaných sloučenin (PCB, DDT) bylo v některých zemích zakázáno nebo výrazně omezeno, což následně vedlo k výraznému poklesu obsahu těchto škodlivin v životním prostředí, obdobná opatření byla v případě PBDE zcela ignorována, kromě zákazu produkce HexaBDE v Evropě. Naopak je nutné konstatovat, že produkce těchto látek se v Evropě i ve světě neustále zvyšuje.

2.1.1. Vlastnosti PBDE

PBDE, které jsou složkami směsí používaných zejména jako retardátory hoření, mají bod tání v rozsahu 80 °C (BDE 47) až 300 °C (BDE 209), přičemž mnoho kongenerů je za normálních podmínek v kapalném skupenství. Komerčně používané PBDE jsou poměrně stabilní sloučeniny s bodem varu v rozmezí 310 – 425 °C. Tlak par PBDE významně závisí především na obsahu bromu, protože výšebromované kongenery mají nižší tlak par. Důležitou vlastností perzistentních kontaminantů je rozdělovací koeficient oktanol/voda ($\log K_{ow}$); zde platí, že čím vyšší je tato hodnota, tím více je sloučenina hydrofobní. Hodnoty K_{ow} se pohybují v rozmezí 4-10, což znamená, že se jedná o látky vysoce hydrofobní [5].

Tabulka I (a,c): Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti PBDE [2,3,5,6,7]

a)

Skupina BDE	M_r (g/ mol)	Hlavní kongenery	Sumární vzorec	CAS
Mono BDE	249,11	–	$C_{12}H_9BrO$	101-55-3
Di BDE	328,02	–	$C_{12}H_8Br_2O$	2050-47-7
Tri BDE	406,9	28	$C_{12}H_7Br_3O$	49690-94-0
Tetra BDE	485,8	47, 49	$C_{12}H_6Br_4O$	40088-47-9
Penta BDE	564,69	66, 85, 99, 100	$C_{12}H_5Br_5O$	32534-81-9
Hexa BDE	643,59	153, 154	$C_{12}H_4Br_6O$	36483-60-0
Hepta BDE	722,48	183, 190	$C_{12}H_3Br_7O$	62928-80-3
Okta BDE	801,38	–	$C_{12}H_2Br_8O$	32536-52-0
Nona BDE	880,28	–	$C_{12}HBr_9O$	63936-56-1
Deka BDE	959,22	209	$C_{12}Br_{10}O$	1163-19-5

c)

Skupina BDE	Bod tání (°C)	Bod rozkladu (°C)	Bod varu (°C)	Log K_{ow}
MonoBDE	18,72	–	310	4,28
DiBDE	60,5	–	338 – 340	5,03
TriBDE	–	–	–	5,17 – 5,58
TetraBDE	80 – 200	–	–	5,87 – 6,16
PentaBDE	(-7) – (-3)	> 200	> 300	6,64 – 6,97
HexaBDE	–	–	–	6,86 – 7,92
HeptaBDE	70 – 150	> 232	–	≈ 8
OktaBDE	70 – 150	–	–	8,35 – 8,9
NonaBDE	–	–	–	≈ 9
DekaBDE	290 – 306	425	–	9,97

2.1.2. Zdravotní rizika

Akutní i chronická toxicita dekaBDE je mnohem méně výrazná než toxicita komerčních směsí okta a penta BDE kongenerů. Tento rozdíl pravděpodobně souvisí se skutečností, že níže bromované kongenery se lépe kumulují v lidském těle, pravděpodobně z důvodu jejich lepšího štěpení, případně následné kumulace v lipidických tkáních, rychlosti metabolických procesů a způsobu eliminace. Z testů orální expozice laboratorních zvířat vyplývá, že dekaBDE způsobuje mnohem méně zdraví škodlivých efektů v lidském těle, a to v porovnání s níže bromovanými kongenery. Kromě toho testy na laboratorních zvířatech ukazují, že hlavním cílem působení níže bromovaných kongenerů jsou játra, štítná žláza a centra neurotického vývoje. Tyto orgány budou pravděpodobně také nejvíce atakovány u člověka. Bylo již objasněno, že PBDE vykazují ve složkách životního prostředí podobné účinky jako PCB a DDT, tj. například možnou genetickou rekombinaci, která může vést k řadě vážných onemocnění, například ke tvorbě nádorů [8].

2.1.3. Výskyt PBDE v životním prostředí

Výsledkem masivního používání retardátorů hoření je jejich postupné uvolňování do životního prostředí, s čímž souvisí kontaminace prakticky všech jeho složek. Vzhledem k tomu, že zvláště výše bromované difenylethery jsou poměrně málo chemicky reaktivní, vysoce hydrofobní a v důsledku toho velmi perzistentní, mají tendenci k bioakumulaci v tukových tkáních organismů, v sedimentech, případně v kalech z čistíren odpadních vod aj. [2,3,5].

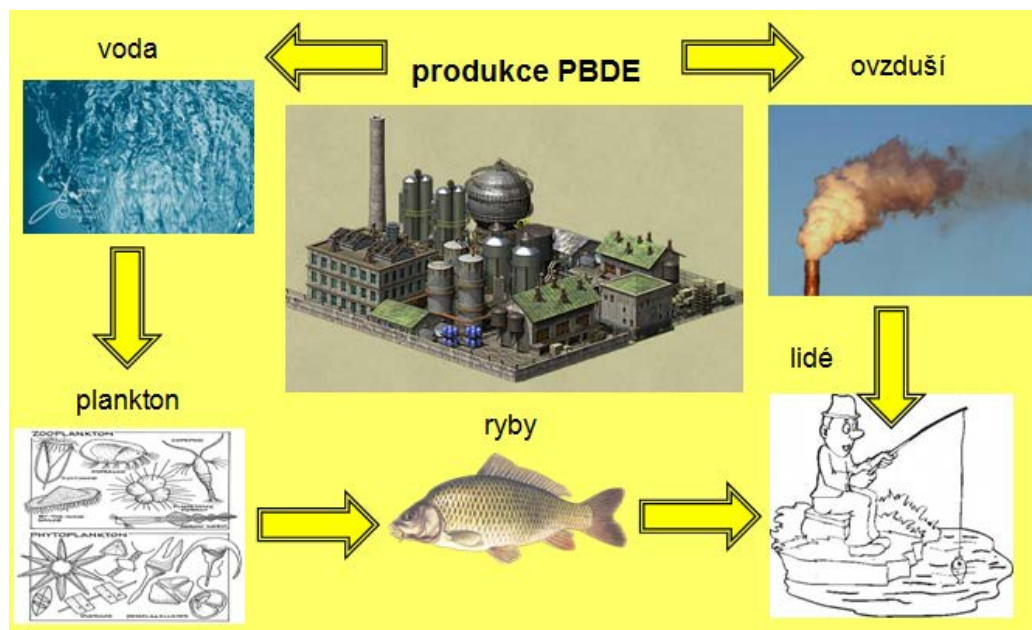
Z výsledků sledování výskytu polybromovaných difenyletherů v životním prostředí je patrné, že nejrozšířenějším kongenerem je BDE 47, který je rovněž majoritním zástupcem v průmyslové, dříve velmi často používané směsi BROMKAL 70-5DE [2,3,5,6]. Mezi další kongenery, které jsou velmi často identifikovány v různých matricích, patří rovněž BDE 99, BDE 100, BDE 153 a BDE 154 [2,3,5,6,9].

Za hlavní důvod všudypřítomného výskytu těchto látek v životním prostředí se dá považovat právě jejich schopnost migrovat do vnějšího okolí, a to buď již při jejich samotné výrobě, nebo v průběhu jejich dalšího využití [3].

Působení PBDE jsou kromě ryb a dalších zástupců živočišné říše pravděpodobně vystaveni i lidé, kteří se zabývají výrobou nebo zpracováním těchto sloučenin, protože tyto látky se mohou do lidského těla dostávat také přes kůži nebo inhalací PBDE vázaných na částičky prachu obsažené ve vzduchu [10]. Je proto nutné upozornit především na to, že významnou cestou expozice PBDE je rovněž konzumace ryb z kontaminovaných vod, případně kontaminace pocházející z jejich možných predátorů (např. vodní ptáci).

Mezi možné zdroje PBDE patří především průmyslové odpadní vody z továren vyrábějících tyto látky, případně také z továren, které se tyto látky zpracovávají. Dalším významným zdrojem jsou odpadní produkty ze skládek nebo spaloven odpadů. Zdrojem emisí jsou rovněž elektronická zařízení, která PBDE obsahují, dále recyklační provozy a komunální odpadní vody. Vedle syntetických PBDE se bromované difenylethery vyskytují v přírodě také přirozeně. Bylo zjištěno, že u hub *Dyidea herbecea*, *Dysidea chlorea* a *Phyllospongia falascens*, pocházejících z ostrova Palau v Mikronésii, byla prokázána produkce některých PBDE [11].

Mezi nejvýznamnější matrice vodních ekosystémů, které byly dosud vyšetřovány na obsah PBDE patří sedimenty. V sedimentech jsou v nejvyšších koncentracích detekovány zejména kongenery 47, 99, 100 a BDE 209, které v mnoha případech tvoří až 99 % celkového obsahu PBDE.



Obrázek č. 1: Cyklus PBDE v životním prostředí [12]

2.1.4. Metody stanovení

Pro vlastní analýzu PBDE z environmentální matrice je nezbytné nejprve analyty izolovat, tzn. PBDE získat z jednotlivých složek životního prostředí (povrchová voda, odpadní voda, sedimenty, půda, kal apod.). Ze vzorkované lokality se odebere reprezentativní vzorek do vhodných vzorkovnic. Zajistí se příslušné podmínky pro přepravu vzorku do laboratoře, kde následně probíhá preanalytická úprava vzorku.

V případě pevných vzorků (kal, sediment, půda) po usušení, homogenizaci a přesítování následují extrakční kroky jako je ultrazvuková extrakce, mikrovlnná extrakce (MAE) nebo tlaková extrakce rozpouštědlem (PSE). Získaný extrakt je následně přečištěn pomocí adsorpční kolonové chromatografie nebo gelové permeační chromatografie a následuje separace a detekce analytů pomocí plynové chromatografie. V případě stanovování PBDE ve vzorcích povrchové a odpadní vody následuje po extrakci krok SPE a dále už jen analytická koncovka [13, 14].

PBDE jsou nejčastěji stanovovány metodou plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu.

2.2. PERFLUOROVANÉ SLOUČENINY

Perfluorované sloučeniny patří mezi perzistentní sloučeniny s vysokým bioakumulačním potenciálem. Skupina PFCs zahrnuje několik stovek sloučenin rozdělených podle struktury do 23 kategorií. Nejdůležitějšími zástupci skupiny perfluorovaných organických sloučenin jsou perfluorooktansulfonát (PFOS), perfluorooktanová kyselina (PFOA) a prekurzor PFOS perfluorooktansulfonamid (PFOSA). PFOS i PFOA mohou být vyráběny průmyslově, avšak mohou být rovněž výslednými produkty degradačního procesu příbuzných perfluorovaných látek. Perfluorované sloučeniny pronikají do životního prostředí a následně do potravních

řetězců zejména při degradaci příbuzných sloučenin, které se používají například ve fotografickém průmyslu, při výrobě polovodičů, na ochranu textilií, nábytku, koberců a také jako aditiva do hasících pěn a hydraulických kapalin. Perfluorované sloučeniny se vyznačují unikátními vlastnostmi, mezi které patří především schopnost modifikovat vlastnosti povrchů rozličných materiálů a poskytovat jim tak odolnost vůči vodě, olejovitým látkám, případně nečistotám [15, 16].

2.2.1. Vlastnosti perfluorovaných sloučenin

Perfluorované sloučeniny jsou látky chemicky inertní, vysoce tepelně stabilní, hydrofobní, avšak některé z nich se vyznačují oleofobní povahou. V běžných podmínkách nepodléhá perfluorovaný řetězec fotolýze, hydrolyze ani biodegradaci. Unikátní vlastnosti těchto látek také způsobují, že se neakumulují v tukové tkáni jako ostatní halogenované perzistentní kontaminanty, nýbrž se váží na proteinovou složku tkání [17,18].

2.2.2. Zdravotní rizika

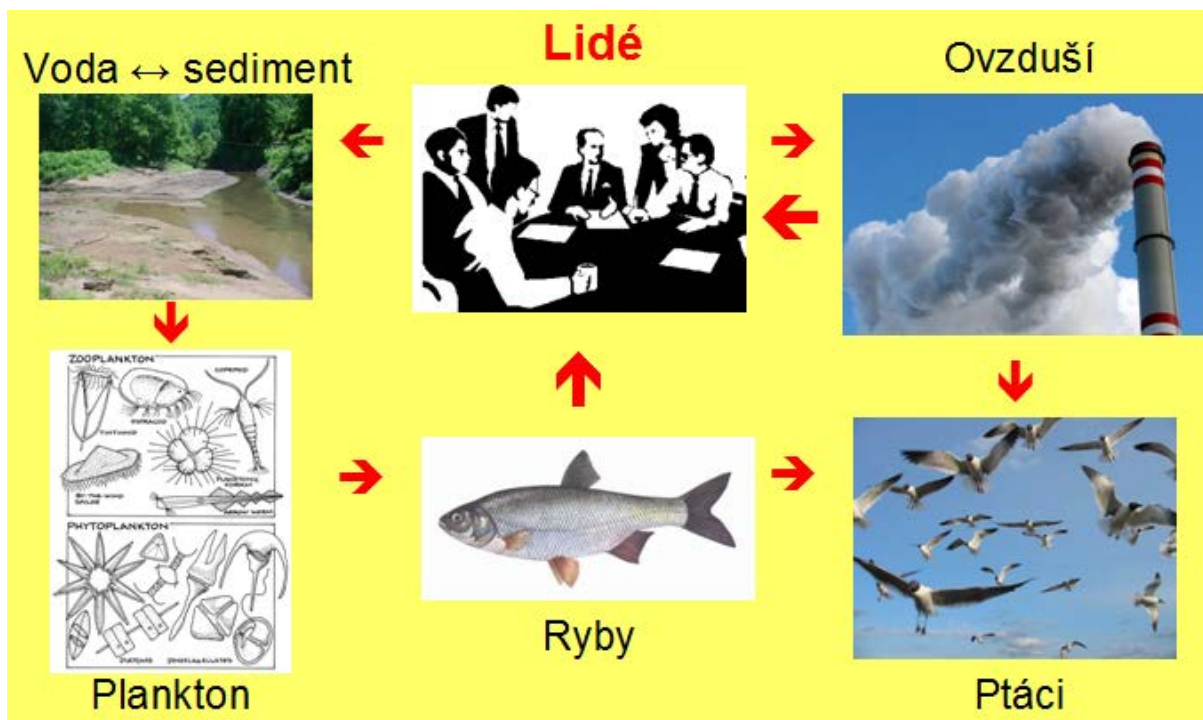
Toxicita PFOS byla studována zejména na vodních a některých suchozemských živých organismech. Mezi škodlivé účinky patří především hepatotoxicita, negativní vliv na gastrointestinální trakt, úbytek tělesné hmotnosti, křeče, vliv na reprodukční cyklus a poruchy vývoje plodu, případně až smrt. Prováděné epidemiologické studie naznačují souvislost mezi expozicí a incidencí rakoviny močového měchýře u lidí exponovaných PFOS. Nicméně testování toxicity nebylo doposud ukončeno a Mezinárodní úřad pro výzkum rakoviny (IARC) zatím žádnou z perfluorovaných látek neklasifikoval jako prokázaný karcinogen.

Přestože v současné době neexistují limity pro používání perfluorovaných látek, projevuje se tendence postupně eliminovat jejich používání a nahrazovat je jinými substancemi, které jsou lépe odbouratelné a nemají vliv na životní prostředí [19].

2.2.3. Výskyt perfluorovaných sloučenin v životním prostředí

Fluorované látky jsou do složek životního prostředí obvykle emitovány přímo v místech jejich výroby, dále při běžném používání výrobků s jejich obsahem, a to jak v průmyslu, tak také v domácnostech. Důležitým zdrojem kontaminace jsou rovněž skládky odpadů a hasičské výcvikové prostory.

Perfluorované řetězce mají jak hydrofóbní (odpuzují vodu), tak také oleofóbní (odpuzují olej) povahu [3]. Na základě toho nemají perfluorované sloučeniny tendenci akumulovat se přednostně v tukové tkáni, ani se sorbovat na organickou matici, například na sediment. Hydrofóbní interakce proto nejsou primárním sorpčním mechanismem perfluorovaných sloučenin. Perfluorované látky se přednostně akumulují v krevní plazmě a játrech, čím se liší od ostatních perzistentních neutrálních lipofilních sloučenin, které se přednostně akumulují v tukových tkáních živých organismů [20].



Obrázek č. 2: Cyklus perfluorovaných sloučenin v životním prostředí [12]

2.2.4. Metody stanovení

Pro stanovení perfluorovaných sloučenin z environmentální matrice je nutné nejprve analyty izolovat. Z vybrané lokality se odebere reprezentativní vzorek (povrchová voda, odpadní voda, sediment, půda, kal apod.) do vhodných vzorkovnic. Zajistí se příslušné podmínky pro přepravu vzorku do laboratoře, kde následně probíhá preanalytická úprava vzorku.

V případě pevných vzorků (kal, sediment, půda) následují po usušení, homogenizaci a přesítování extrakční kroky jako je ultrazvuková extrakce a extrakce rozpouštědlem (PSE). Získaný extrakt je následně přečištěn pomocí extrakce na tuhou fázi (SPE) a následně jsou extrakty ze vzorků identifikovány a následně kvantifikovány pomocí metody vysokoúčinné kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí (HPLC/MS).

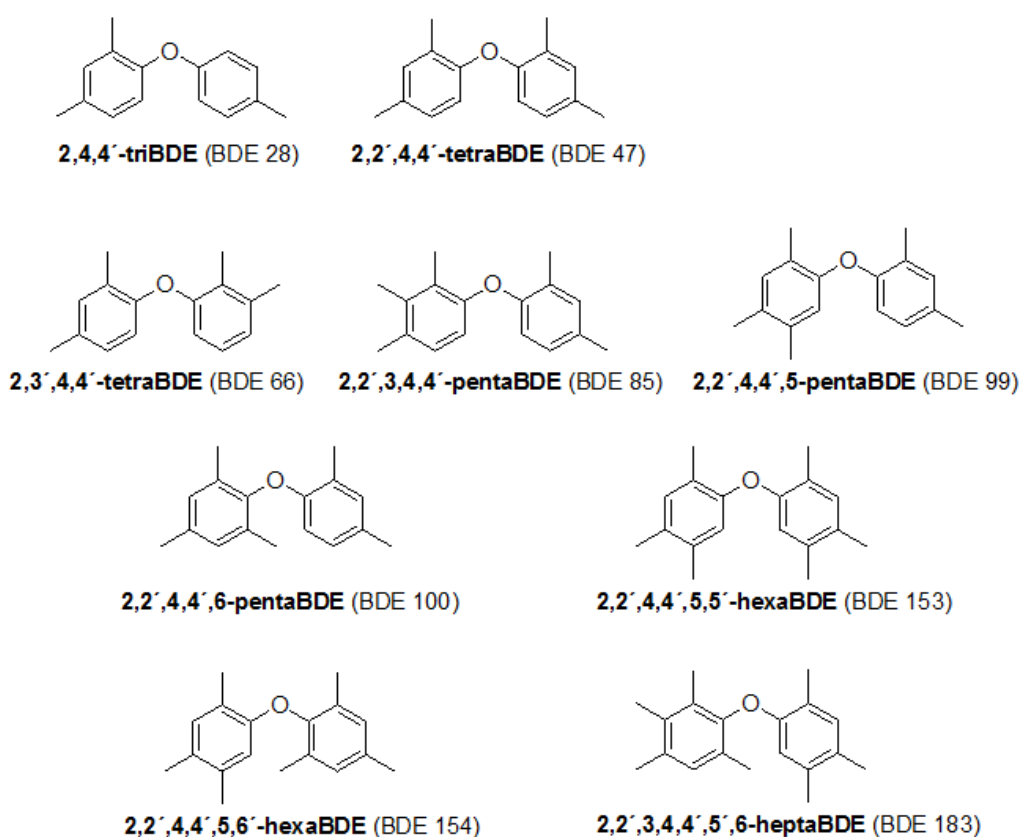
3. VYBRANÉ VÝSLEDKY DIZERTAČNÍ PRÁCE

3.1. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1.1. Sledované analyty a matrice

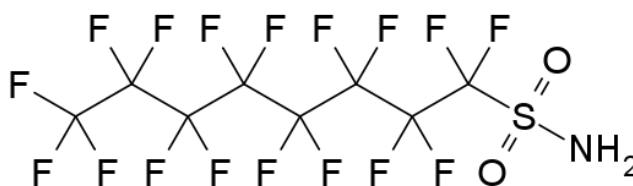
Pro studium průniku PBDE a perfluorovaných sloučenin (PFC) do vodního ekosystému byly použity vzorky povrchové vody a sedimentů, které byly odebírány na vybraných lokalitách na řece Svatce.

Byly hodnoceny vybrané kongenery polybromovaných difenyletherů, a to BDE 28, 47, 66, 85, 99, 100, 153, 154 a 183.



Obrázek č. 3: Sledované analyty PBDE

Další skupinou látek, které byla věnována pozornost, byly perfluorované sloučeniny. Pozornost byla zaměřena především na perfluorooktan sulfonamid (PFOSA).



Obrázek č. 4: PFOSA

3.1.2. Pracovní postupy

3.1.2.1. Odběr vzorků a jejich příprava

Ve vybraných lokalitách na území České republiky byly odebírány vzorky vody a sedimentů za účelem stanovení obsahu PBDE a PFC. Tyto vzorky vody a sedimentů byly odebírány v povodí řeky Svatky (ČR) v dubnu 2013. Spolu s odběrem byl zpracován protokol o odběru, který obsahoval přesné GPS souřadnice odběrových míst (viz tabulka II), vlastnosti vody (teplotu, pH, pach) a informace o počasí.

Vzorkování bylo prováděno vesměs vždy před městem (obcí) a za městem (obcí), a to z důvodu možného průkazu významného zdroje kontaminace pocházejícího z místních průmyslových podniků a technologických zařízení, v dané lokalitě používaných. Celkem byly analyzovány povrchové vody a sedimenty z 19 lokalit.

Vzorky vody byly odebírány pomocí hloubkového vzorkovače. Všechny odebrané vzorky byly dopraveny v tmavých skleněných vzorkovnicích do laboratoře.

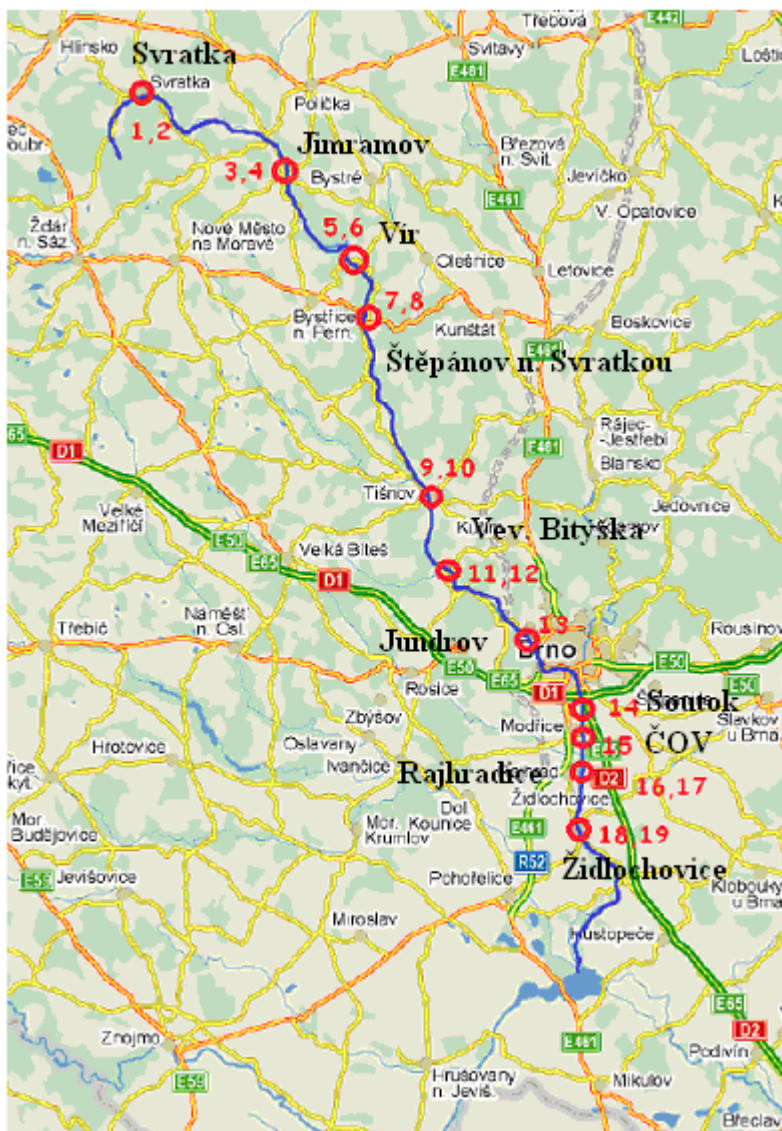
Vzorky sedimentu byly dopraveny do laboratoře v plastových vzorkovnicích. Při laboratorní teplotě byly vysušeny a byla u nich gravimetricky stanovena sušina. Před extrakcí byly vzorky sedimentu rozdrceny v třecí misce s tloučkem a přesítovány pomocí sít o velikosti ok 0,2 cm.

Tabulka II: Odběrová místa na řece Svatce v Jihomoravském kraji

Odběrové místo	Souřadnice GPS	Odběrové místo	Souřadnice GPS
Svatka P (1)	49°42'24.93"N 16°01'39.60"E	Veverská Bítýška P (11)	49°16'58.27"N 16°25'33.06"E
Svatka Z (2)	49°42'30.14"N 16°03'05.77"E	Veverská Bítýška Z (12)	49°16'31.79"N 16°27'22.47"E
Jimramov P (3)	49°38'24.29"N 16°13'28.09"E	Brno Jundrov (13)	49°12'35.45"N 16°33'25.80"E
Jimramov Z (4)	49°37'49.13"N 16°13'18.68"E	Brno soutok (Svatka a Svitava) (14)	49°08'29.04"N 16°37'41.32"E
Vír P (5)	49°33'23.80"N 16°18'57.07"E	Modřice za ČOV (15)	49°07'26.51"N 16°37'35.97"E
Vír Z (6)	49°32'55.24"N 16°20'03.07"E	Rajhradice P (16)	49°05'40.29"N 16°37'13.02"E
Štěpánov P (7)	49°30'59.04"N 16°20'07.22"E	Rajhradice Z (17)	49°05'20.39"N 16°37'11.29"E
Štěpánov Z (8)	49°29'48.69"N 16°19'49.14"E	Židlochovice P (18)	49°02'57.33"N 16°36'45.01"E
Tišnov P (9)	49°21'15.24"N 16°24'36.98"E	Židlochovice Z (19)	49°01'59.48"N 16°37'08.60"E
Tišnov Z (10)	49°20'14.13"N 16°25'16.67"E		

Poznámka: **P** znamená, že vzorky byly odebrány před městem (obcí)

Z znamená, že vzorky byly odebrány za městem (obcí)



Obrázek č. 5: Odběrová místa na povodí řeky Svatky

3.1.2.2 Extrakce

3.1.2.2.1. PBDE

Pro vzorky sedimentů byly ověřovány celkem tři extrakční metody, a to zrychlená extrakce rozpouštědlem, mikrovlnná extrakce a extrakce ultrazvukem. Účinnosti metod byly prověřeny na základě výpočtu výtěžnosti PBDE. Nejvyšších výtěžností bylo dosaženo pomocí extrakce ultrazvukem. Dále bylo zkoumáno nejvhodnější extrakční činidlo pro ultrazvukovou extrakci. Celkem byly posuzovány 4 směsi rozpouštědel (n-hexan:dichlormethan (3:1), n-hexan:petrolether (9:1), n-hexan:petrolether (95:5) a n-hexan:aceton (98:2)) [83]. Nejvyšší výtěžnosti bylo dosaženo při použití směsi rozpouštědel n-hexan:DCM (3:1).

Pro ultrazvukovou extrakci bylo naváženo 30 g sedimentu. Vzorek byl kvantitativně převedený do baňky a byl převrstvený 60 ml extrakční směsí n-hexan:dichlormethan (3:1); v ultrazvukové lázni byl ponechán 30 minut. Po ukončení extrakce byl vzorek přefiltrován

přes bezvodý síran sodný a poté byl opět převrstvený dalšími 60 ml směsí rozpouštědel a extrakce byla stejným způsobem opakována. Spojený extrakt byl následně zahuštěný na vakuové odparce a přečištěn pomocí kolonové chromatografie. Kolona byla naplněna dvěma sorbenty, florisilem a silikagelem, aplikovanými v poměru 1:1. Jako eluční činidlo byla použita směs rozpouštědel n-hexan:dichlormethan (3:1), vždy o objemu 80 ml. Získané extrakty byly zahuštěny pomocí rotační vakuové odparky, následně byly odpařeny dosucha pod dusíkem, rozpuštěny v 1 ml isooktanu a PBDE byly stanoveny finální metodou GC/ECD.

Vzorky vody byly třepány na třepačce po dobu 15 minut společně se 70 ml n-hexanu. Následně byl n-hexan od vodné vrstvy oddělen pomocí dělicí nálevky. Celý postup byl zopakován ještě dvakrát, nejdříve s použitím 70 ml n-hexanu a poté s 50 ml n-hexanu. Nakonec byly všechny tři extrakty spojeny, přefiltrovány přes bezvodý síran sodný a zahuštěny pomocí rotační vakuové odparky na objem cca 1 ml. Zahuštěný extrakt byl vysušený dosucha pod dusíkem, rozpuštěný v 1 ml isooktanu a kvantitativně přenesen do vialky. Takto byl připraven pro finální stanovení pomocí metody GC/ECD.

3.1.2.2. Perfluorované sloučeniny

V rámci analýzy sedimentů byly ověřovány celkem dvě extrakční metody, a to zrychlená extrakce rozpouštědlem a extrakce ultrazvukem. Nejvhodnější metoda byla určena na základě výpočtu výtěžnosti. Nejvyšší výtěžnost byla dosažena pomocí extrakce ultrazvukem. Pro extrakci ultrazvukem bylo naváženo 5 g sedimentu, ke kterému bylo přidáno 25 μ l standardu PFOSA. K izolaci analytu ze vzorku bylo použito 30 ml extrakční směsi aceton a methanol (1:3). Získaný extrakt byl přečištěný na SPE kolonkách ENVI-18 SPE Tubes. Po přečištění na SPE kolonce byl extrakt odpařen dosucha pod dusíkem a odparek rozpuštěn v 1 ml methanolu. Extrakt ze vzorku byl kvantitativně převeden pomocí Pasteurovy pipety do vialky a takto byl připraven na finální stanovení metodou HPLC-MS.

3.1.2.3 Identifikace a kvantifikace analytů

3.1.2.3.1. PBDE

Pro analýzu standardů i extraktů z reálných vzorků byla zvolena plynová chromatografie s detektorem elektronového záhytu. Byly použity dvě paralelně zapojené kolony s odlišnou stacionární fází a selektivitou. Identifikace analytů byla provedena porovnáním retenčních charakteristik kongenerů PBDE s retenčními charakteristikami vzorků. Kvantifikace analytů je založena na metodě vícebodové kalibrační křivky zhotovené pro každý analyt.

Podmínky plynové chromatografie:

- ◆ program PTV: 90°C po 0,1 min, potom 750°C/min do 350°C, držené 5 min, 10°C/min do 220°C
- ◆ teplota detektoru: 300°C
- ◆ objem nástřiku: 1 μ l

- ◆ teplotní program pece: počáteční teplota 100°C; 30°C/min do 200°C držené 3 minuty; 3°C/min do 230°C držené 15 minut; 5°C/min do 270°C držené 15 minut; 10°C/min do 310°C držené 20 minut
- ◆ doba analýzy: 80,33 minut
- ◆ nosný plyn: vodík, konstantní průtok 1,5 ml/min
- ◆ make-up plyn: dusík 10 ml/min.
- ◆ dvě paralelní kolony:
 - HT-8 (SGE, USA): 50 m x 0,22 mm i.d., 0,25 µm tloušťka filmu stacionární fáze, 8% Phenyl Polycarborane-siloxane, přední detektor
 - DB-17ms (Agilent J&W, USA): 60 m x 0,25 mm i.d., 0,25 µm tloušťka filmu stacionární fáze, (50% phenyl)-methylpolysiloxane, zadní detektor.

3.1.2.3.2. Perfluorované sloučeniny

Standards i extrakty ze vzorků byly identifikovány a následně kvantifikovány pomocí metody vysokoúčinné kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí (HPLC/MS). Analýza byla prováděna na koloně Zorbax Elipse XDB-C18. Použitým typem ionizace byl při hmotnostní detekci elektrosprej a hmotnostním analyzátozem byla iontová past. Kvantifikace analytů byla založena na technice externí kalibrace; byl připraven standard analytu a kvantifikace byla provedena na základě sledování vybraného charakteristického iontu. Ionizace elektrosprejem probíhala v záporném módu a sledován byl iont vybraného standardu v režimu MS. Sledovaný ion pro PFOSA byl: m/z 498.

Podmínky vysokoúčinné kapalinové chromatografie:

- ◆ mobilní fáze: 10 mM octan amonný, methanol
- ◆ nástřík: 3µl
- ◆ průtok MF: 150 µl/min
- ◆ teplota kolony: 30°C; kolona ZOBRAx Eclipse XDB – C18 (2,1 x 150 mm, 3,5 µm)
- ◆ vlnová délka: 210 nm, 260 nm
- ◆ délka analýzy: 19 min
- ◆ izokraticky – 70% MeOH a 30% CH₃COONH₄

Parametry hmotnostního spektrometru:

- ◆ sušící plyn: dusík
- ◆ tlak sušícího plynu: 20 psi
- ◆ průtok sušícího plynu: 10l/min
- ◆ teplota sušícího plynu: 350°C
- ◆ napětí na kapiláře: 76 nA
- ◆ negativní mód
- ◆ Scan 100 – 600 m/z
- ◆ Ultra Scan 50-2200 m/z
- ◆ cílová hmota: 450 m/z
- ◆ speed: 26000 m/z/sec

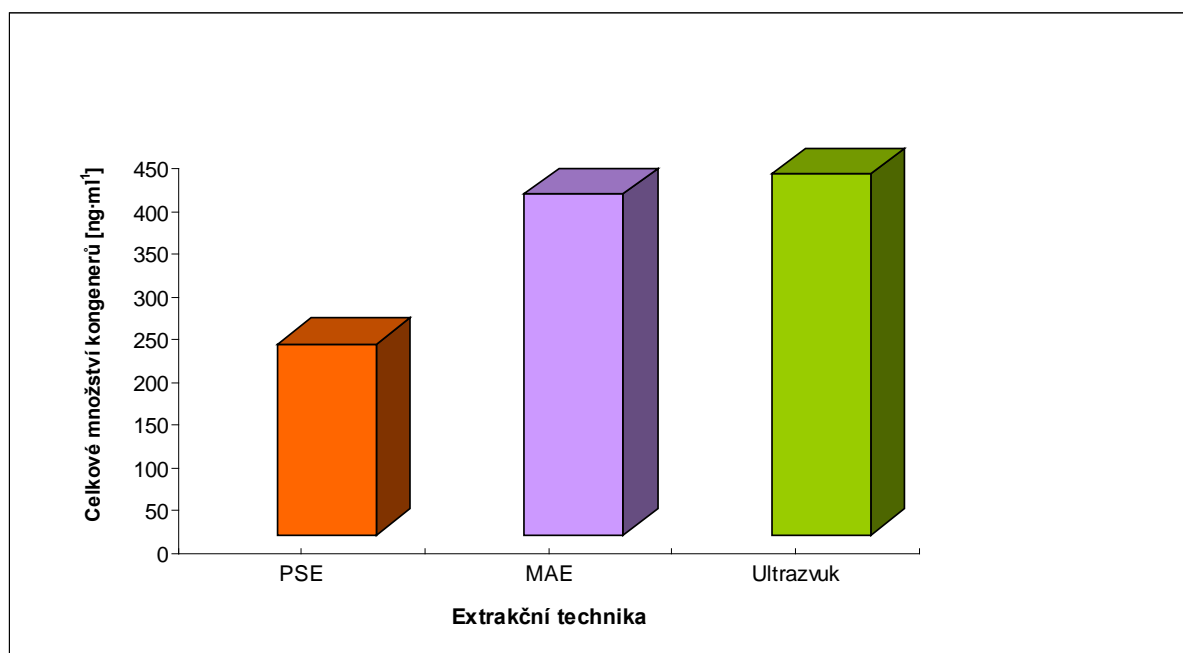
3.2 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.2.1. Výsledky optimalizace metody – PBDE

Do každého vzorku bylo přidáno 25 μl standardu PBDE o koncentraci $50 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$. Koncentrace každého kongeneru při 100% výtěžnosti by proto měla být $50 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$. Standard obsahoval devět kongenerů, celková koncentrace všech kongenerů by měla být $450 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$. Pro každou metodu byl proveden paralelní pokus, při kterém byl jako vhodná matrice použit mořský písek. Koncentrace PBDE experimentálně zjištěné jsou prezentovány v tabulce III. Výsledné hodnoty jsou uvedeny $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ isooktanu.

Tabulka III: Výtěžnosti použitých extrakčních technik

Kongenery	PSE	MW	Ultrazvuk
	množství [$\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$]	množství [$\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$]	množství [$\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$]
PBDE 28	ND	47,20	45,58
PBDE 47	29,95	41,21	53,07
PBDE 66	21,57	39,01	47,08
PBDE 100	ND	45,75	42,48
PBDE 99	ND	48,64	52,61
PBDE 85	30,87	37,57	44,73
PBDE 154	42,79	50,90	46,56
PBDE 153	41,95	39,05	39,45
PBDE 183	56,04	48,83	50,49
celkové množství [$\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$]	223,2	398,2	422,1



Graf č. 1: Grafické znázornění sumy kongenerů PBDE pro danou extrakční techniku

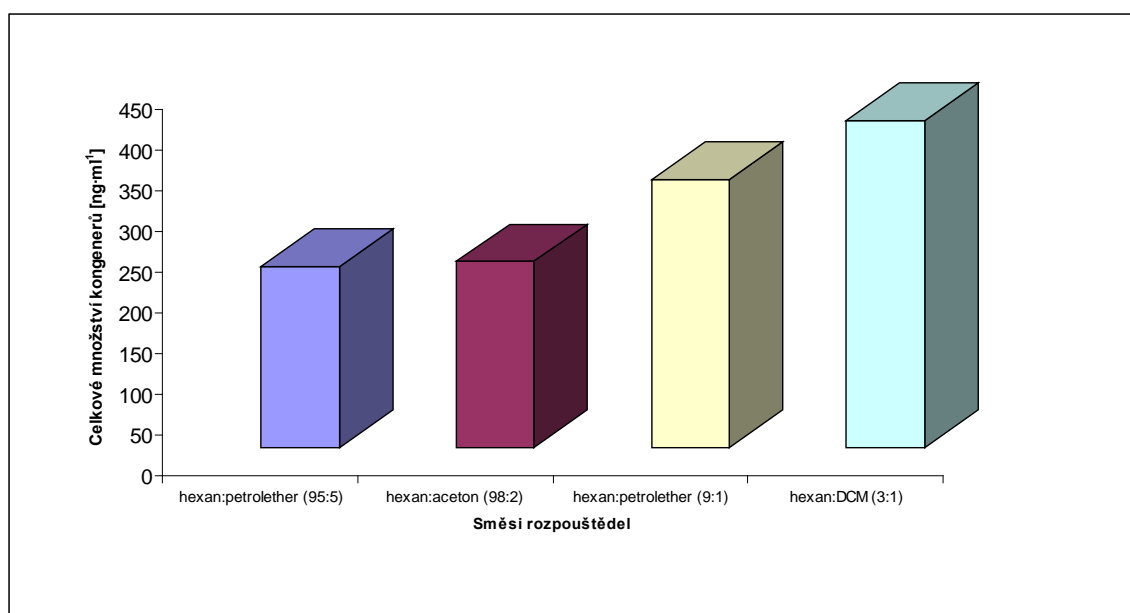
Podle zjištěných výsledků byla nejvhodnější extrakční technikou sonikace. Tato metoda byla proto následně použita v rámci celé studie zaměřené na stanovení PBDE. Pomocí této techniky bylo izolováno největší množství kongenerů PBDE (422,1 ng·ml⁻¹).

3.2.2. Výsledky optimalizace rozpouštědla

Výsledky získané měřením jsou prezentovány v tabulce IV. V této tabulce jsou uvedeny všechny posuzované směsi extrakčních činidel, jednotlivé koncentrace kongenerů a výsledná koncentrace vypočtená pro každou směs. Koncentrace každého kongeneru PBDE měla být 50 ng·ml⁻¹; všechny hodnoty jsou uvedeny v ng·ml⁻¹ isooktanu.

Tabulka IV: Výběr optimálních extrakčních směsí

Kongenery	n-hexan:petrolether (9:1)	n-hexan:aceton (98:2)	n-hexan:petrolether (95:5)	n-hexan:dichlormethan (3:1)
	množství [ng·ml ⁻¹]	množství [ng·ml ⁻¹]	množství [ng·ml ⁻¹]	množství [ng·ml ⁻¹]
BDE 28	45,58	ND	27,01	50,91
BDE 47	33,07	24,40	21,57	39,18
BDE 66	37,08	26,60	22,53	42,25
BDE 100	32,48	28,24	16,48	39,53
BDE 99	32,61	26,82	21,18	40,31
BDE 85	34,73	24,02	33,85	42,77
BDE 154	36,56	31,60	18,96	43,17
BDE 153	37,45	31,98	23,30	45,87
BDE 183	40,49	34,85	37,28	57,93
celkové množství [ng·ml ⁻¹]	330,1	228,5	222,2	401,9



Graf č. 2: Grafické znázornění optimalizace výběru extrakčního činidla

Z výsledků vyplývá, že nejvhodnějším extrakčním činidlem byla směs n-hexan:DCM (3:1). Prostřednictvím této směsi bylo izolováno největší množství kongenerů PBDE, tj. (401,9 ng·ml⁻¹).

Při posouzení výsledků optimalizace, která byla prováděná za účelem zjištění výběru extrakční metody a rozpouštědel použitých pro extrakci, bylo prokázáno, že nejvhodnější extrakční technikou pro extrakci PBDE z pevné matrice je extrakce ultrazvukem (sonikace) s použitím směsi rozpouštědel n-hexan:DCM (3:1). Tento optimální preanalytický postup byl následně aplikován pro zpracování všech reálných vzorků sedimentů.

3.2.3. Výtěžnost metody pro stanovení PBDE

Pro určení výtěžnosti metody byl použit optimalizovaný postup extrakce ultrazvukem. Pro tento pokus byl jako vhodná matrice použit mořský písek; postup pro zjištění výtěžnosti metody pro stanovení PBDE byl zopakovaný celkem pětkrát pro koncentraci 50 ng·ml⁻¹. Výsledky jsou prezentovány v tabulce V.

Tabulka V: Výtěžnost pro 50 ng·ml⁻¹ PBDE

Kongenery	Průměrná výtěžnost [%]
BDE 28	98,9
BDE 47	99,0
BDE 66	100,3
BDE 100	99,8
BDE 99	99,7
BDE 85	101,1
BDE 154	101,0
BDE 153	99,1
BDE 183	100,9

3.2.4. Výsledky optimalizace metody pro stanovení analytu PFOSA

Byly testovány dvě extrakční techniky a to tlaková extrakce rozpouštědlem (PSE) a extrakce ultrazvukem. Výtěžnosti PFOSA zjištěné měřením jsou uvedeny v tabulce VI.

Tabulka VI: Výtěžnost pro posuzované perfluorované sloučeniny

Technika	Výtěžnost PFOSA (%)
PSE	32,1
Ultrazvuk	73,5

Z tabulky vyplývá, že extrakční technikou poskytující největší výtěžnost je sonikace; jako extrakční směs byla použita směs rozpouštědel aceton : methanol (1:3).

3.2.5. Limity detekce a kvantifikace

Při výpočtu je nutné si uvědomit, že citlivost jako směrnice kalibrační křivky a mez detekce (LOD – limit of detection) a mez stanovitelnosti (LOQ – limit of quantification) spolu úzce souvisí. Pokud jsou při analýzách aplikovány separační metody, vyjadřuje se mez detekce jako trojnásobek šumu základní linie a mez stanovitelnosti jako desetinásobek šumu základní linie. Mezi citlivostí m a oběma limity platí následující vztahy:

$$\text{LOD} = \frac{3 \cdot h_n}{m}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \cdot h_n}{m}$$

kde h_n je šum na základní linii a m je směrnice kalibrační přímky.

Tabulka VII: Mez detekce a mez stanovitelnosti pro vybrané kongenery PBDE v sedimentu

Kongenery	Mez detekce LOD [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Mez detekce LOQ [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]
BDE 28	0,2774	0,9246
BDE 47	0,5195	1,732
BDE 66	0,2681	0,8538
BDE 85	0,4427	1,142
BDE 99	0,3224	1,075
BDE 100	0,5171	1,723
BDE 153	0,3299	1,099
BDE 154	0,1246	0,4154
BDE 183	0,1391	0,4635

Tabulka VIII: Mez detekce a mez stanovitelnosti pro vybrané kongenery PBDE ve vodě

Kongenery	Mez detekce LOD [$\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$]	Mez detekce LOQ [$\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$]
BDE 28	0,5548	1,849
BDE 47	1,039	3,463
BDE 66	1,341	2,231
BDE 85	3,653	5,123
BDE 99	0,6448	2,149
BDE 100	1,034	3,447
BDE 153	0,6600	2,200
BDE 154	0,2492	0,8308
BDE 183	0,2781	0,9271

Tabulka IX: Mez detekce a mez stanovitelnosti pro FOSA v sedimentu

Látka	LOD	LOQ
FOSA	0,4154	1,403

3.2.6. Výsledky analýzy reálných vzorků

Reálnými vzorky byly následující matrice: povrchová voda a sediment z řeky Svatky. Reálné vzorky byly stanoveny pomocí výše uvedených optimalizovaných metod. Odběr povrchové vody a sedimentu byl proveden na jaře roku 2013. Reálné vzorky byly vyhodnoceny na základě externí kalibrace.

Tabulka X: Množství stanovených kongenerů PBDE ve vzorcích sedimentů odebraných na povodí řeky Svatky

Kongenery →	PBDE 28	PBDE 47	PBDE 66	PBDE 100	PBDE 99	PBDE 85	PBDE 154	PBDE 153	PBDE 183
Lokalita ↓	koncentrace [μg·kg ⁻¹]	koncentrace [μg·kg ⁻¹]	koncentrace [μg·kg ⁻¹]	koncentrace [μg·kg ⁻¹]	koncentrace [μg·kg ⁻¹]	koncentrace [μg·kg ⁻¹]	koncentrace [μg·kg ⁻¹]	koncentrace [μg·kg ⁻¹]	koncentrace [μg·kg ⁻¹]
Svatka P	<LOQ	ND	ND	ND	1,339	<LOQ	ND	ND	ND
Svatka Z	<LOQ	<LOQ	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND
Jimramov P	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Jimramov Z	ND	ND	ND	ND	2,525	ND	1,274	ND	ND
Vír P	ND	<LOD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Vír Z	<LOQ	<LOQ	1,306	ND	ND	<LOQ	2,206	2,247	ND
Štěpánov P	ND	ND	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND
Štěpánov Z	1,472	<LOQ	ND	ND	<LOQ	1,976	3,284	ND	ND
Tišnov P	<LOQ	<LOD	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	<LOD
Tišnov Z	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND
Veverská Bítýška P	<LOQ	<LOQ	ND	ND	1,350	<LOQ	<LOQ	ND	ND
Veverská Bítýška Z	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,349	ND	ND
Brno Jundrov	<LOD	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND
Brno soutok	2,783	2,166	ND	ND	<LOQ	<LOQ	1,704	1,488	<LOD
Rajhradice P	<LOQ	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	<LOD	<LOD
Rajhradice Z	2,447	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	<LOD
Židlochovice P	3,091	2,972	<LOQ	ND	<LOQ	<LOD	ND	ND	<LOD
Židlochovice Z	4,359	1,850	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	<LOD

Zjištěné hodnoty všech kongenerů PBDE v povrchových vodách se nacházely pod mezí stanovitelnosti.

Kontaminace vzorků PFOSA nebyla vůbec prokázána, v žádném z posuzovaných vzorků sedimentu nebyl tento analyt identifikován.

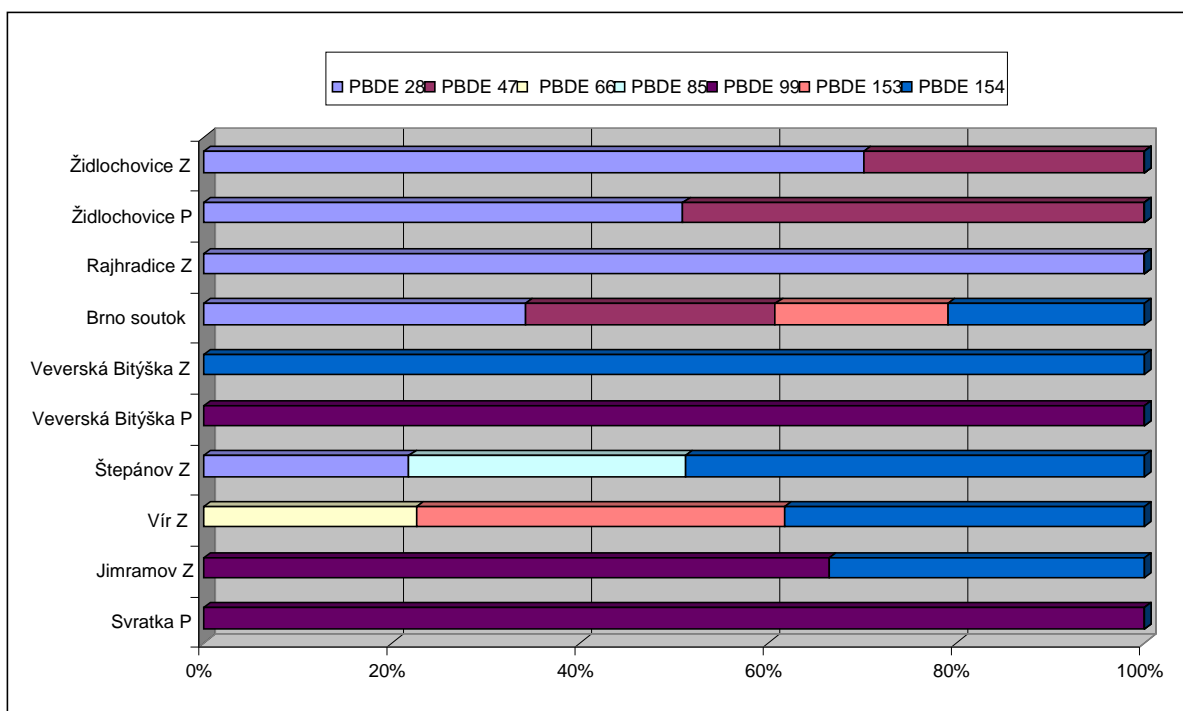
3.2.7. Posouzení kontaminace

Pro porovnání úrovně kontaminace byly výsledky zpracované do grafů, které lépe znázorňují zastoupení jednotlivých kongenerů ve sledovaných lokalitách.

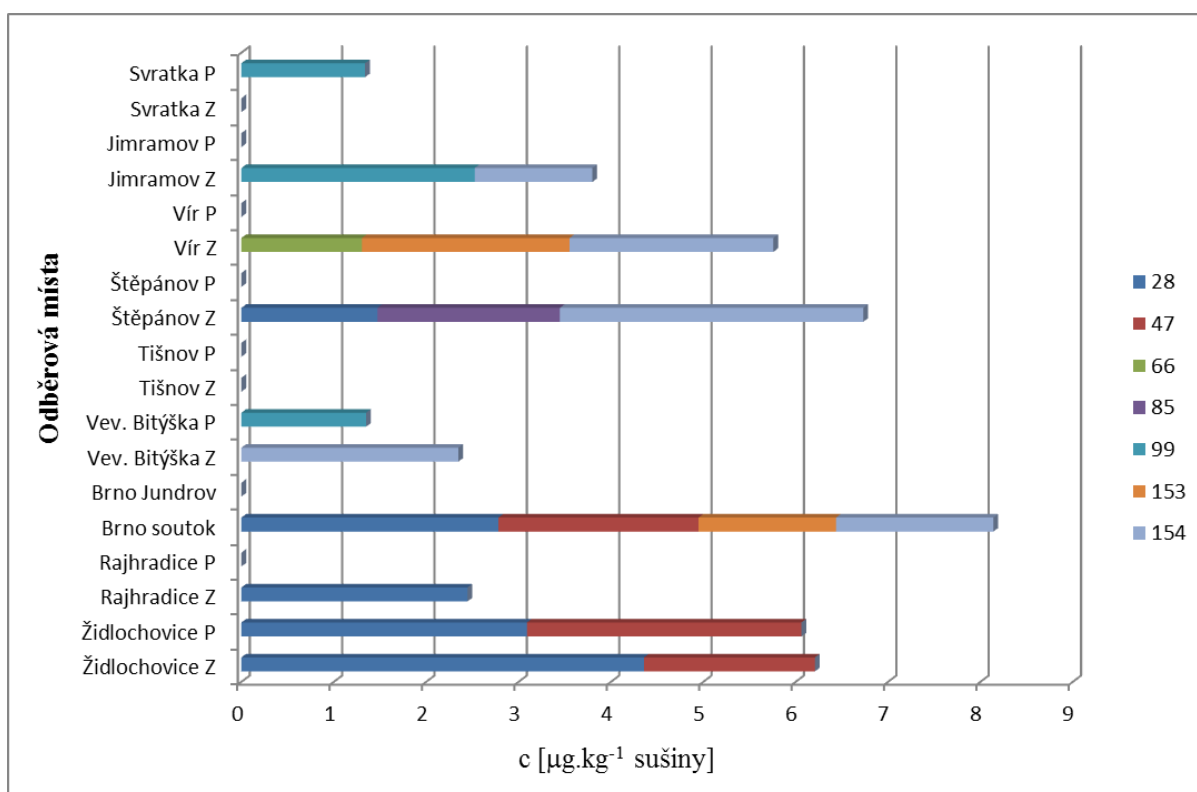
Graf č. 3 znázorňuje procentuální zastoupení kongenerů PBDE (28, 47, 66, 99, 85, 153 a 154) v sedimentu odebraném na povodí řeky Svratky. Z grafu jednoznačně vyplývá, že 100% zastoupení jednoho kongeneru bylo zaznamenáno u odběrového místa Rajhradice za obcí (kongener PBDE 28), Veverská Bítýška za obcí (kongener 154), Veverská Bítýška před obcí (kongener PBDE 99) a Svratka před obcí (kongener PBDE 99). Kongener PBDE 154 byl rovněž obsažen ve vzorcích sedimentu z odběrových lokalit Brno soutok řek Svitavy a Svratky, Štěpánov za obcí, Vír za obcí a Jimramov za obcí. Kongener PBDE 28 byl ještě detekován i ve vzorcích z odběrových míst Židlochovice před obcí, Židlochovice za obcí, Brno soutok řek Svitavy a Svratky a Štěpánov za obcí. Kongener PBDE 99 byl dále zjištěn ve vzorku odebraném za obcí Jimramov. Dalším kongenerem PBDE, který byl identifikován ve vzorcích sedimentu, byl kongener PBDE 47, který byl prokázán ve vzorcích z lokalit Židlochovice před obcí, Židlochovice za obcí a Brno soutok řek Svitavy a Svratky. Ve vzorcích odebraných za obcí Vír a v místě soutoku řek Svratky a Svitavy v Brně byl rovněž detekován kongener PBDE 153. Také byla prokázána přítomnost kongeneru PBDE 85, a to ve vzorku odebraném za obcí Štěpánov a kongeneru PBDE 66, který byl identifikován ve vzorku odebraném za obcí Vír.

Na základě identifikace těchto jednotlivých kongenerů však nelze stanovit, z jakého komerčního přípravku mohou pocházet, případně jaký je pravděpodobný zdroj jejich kontaminace.

Pomocí grafu č. 4 je dokumentována ta skutečnost, že nejvyšší kontaminace PBDE byla prokázána na odběrových místech Jimramov za obcí, Vír za obcí, Štěpánov za obcí, Brno soutok řek Svitavy a Svratky, Židlochovice před obcí a Židlochovice za obcí. Z prokázaných hodnot koncentrací však nelze ani v případě vyšších množství PBDE jednoznačně určit zdroj kontaminace. V případě odběrových míst za obcí Jimramov a za obcí Vír bude kontaminace rovněž pocházet z více zdrojů. Tato kontaminace je však poměrně vysoká a bylo by proto vhodné se zabývat v rámci dále pokračujícího monitoringu jednoznačným určením zdroje kontaminace. Za obcí Štěpánov nad Svratkou mohla být kontaminace sedimentu způsobena převážně vlivem místního podniku Železářny Štěpánov.



Graf č. 3: Procentuelní zastoupení jednotlivých kongenerů PBDE v sedimentech

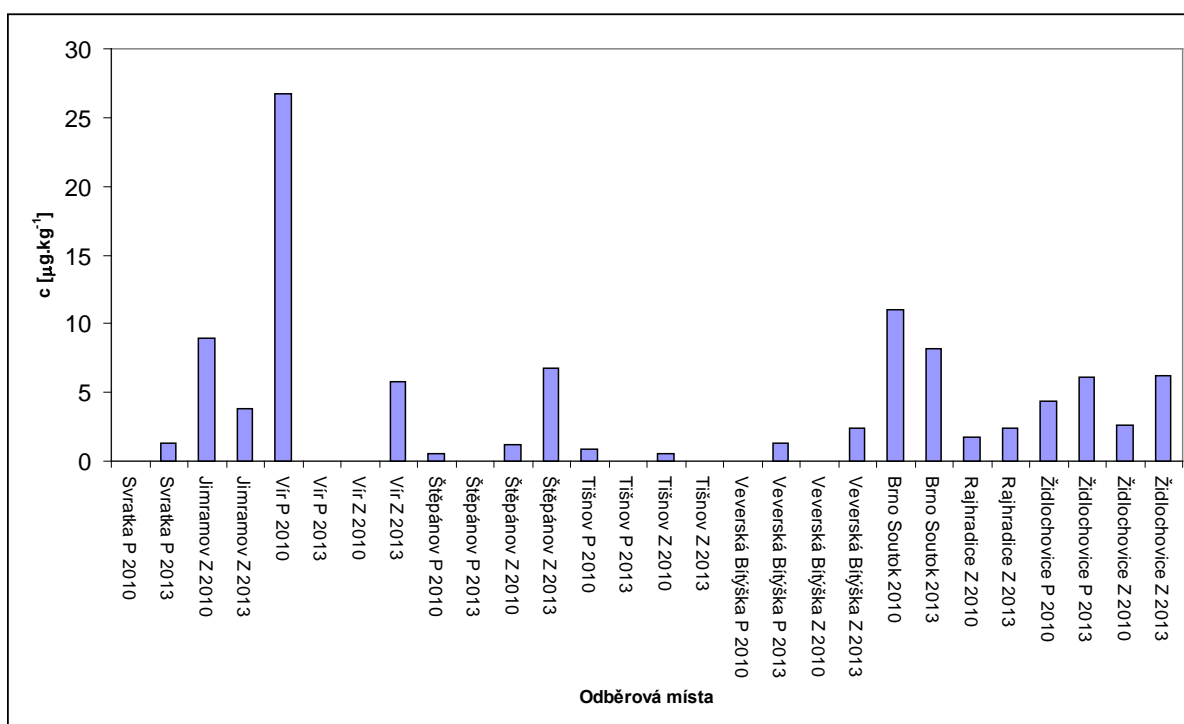


Graf č. 4: Suma PBDE stanovená v sedimentech odebraných z řeky Svratky

Nejvyšší kontaminace PBDE byla prokázána v sedimentu v místě soutoku řek Svratka a Svitava, kde se částečně mohl projevit vliv nedaleké dálnice D2. Na odběrových místech před a za obcí Židlochovice došlo naopak k poklesu sumy PBDE, a to v porovnání s odběrovým místem na soutoku řek Svratka a Svitava. Zde se mohl naopak projevit vliv čistírny odpadních

vod v Brně – Modřicích (ČOV), kde by použitá technologie čištění mohla mít pozitivní vliv na snižování úrovně kontaminace sledovaných analytů. Protože však jsou PBDE lipofilní kontaminanty, lze se domnívat, že v rámci technologického procesu používaného v této ČOV mohlo také dojít k sorpci PBDE na čistírenský kal. Toto by bylo možné konstatovat pouze v případě, pokud by byla podrobně posuzována celá čistírenská technologie používaná na této ČOV, a to z hlediska odstranění organohalogenovaných kontaminantů na jednotlivých stupních čištění.

Studie z roku 2010 [21], která se rovněž zabývala sledováním kontaminace vodního ekosystému PBDE prokázala, že ve vzorcích sedimentů byl nejvíce zastoupeným kongenerem PBDE 28. V naší studii se však ve stejné míře jako kongener PBDE 28 vyskytují další dva kongenery, a to kongener PBDE 99 a 154. Následující graf č. 5 zobrazuje porovnání sumy PBDE v odebraném sedimentu v letech 2010 a 2013. Výraznější rozdíl byl zjištěn pouze u odběrového místa před obcí Vír. Příčinu tohoto rozdílu však nemůžeme blíže specifikovat, protože pro zjištění příčiny bychom se musely zaměřit na produkci a odpadové hospodářství okolních podniků, stav skládek a množství požárů v obou letech.



Graf č. 5: Porovnání ΣPBDE v odebraném sedimentu v letech 2010 a 2013

V rámci publikace řešené v roce 2013 se koncentrace PBDE v sedimentu odebraném na povodí řeky Svratky pohybovaly až v desítkách $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny. Nejvyšší kontaminace PBDE byla prokázána přímo ve městě Brně, dále v lokalitě těsně za Brnem ($39,63 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) a u odběrového místa u Rajhradu ($25,99 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny).

Z dalších experimentů provedených v rámci této studie pocházející z roku 2013 dále vyplynulo, že sedimenty odebrané z řek Oslavy a Jihlavy se vyskytovaly v nižších koncentracích, než tomu bylo v okolí Brna. Nejvyšší koncentrace sumy PBDE byla zjištěna na odběrovém místě na řece Jihlavě ($6,145 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), poblíž obce Mohelno. Další vyšší

hodnota kontaminace byla prokázána na odběrovém místě nacházejícím se u Třebíče ($5,189 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). V sedimentech odebraných z řeky Oslavy byla převážně stanovena suma PBDE do $1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Dominantními kongenery v této studii byly BDE 28, 47, 154 a 183 [22].

Ve studii pocházející z roku 2014, která byla prováděná v různých lokalitách České republiky bylo prezentováno, že průměrná hodnota sumy sedmi indikátorových kongenerů PBDE v sedimentech, naměřená v rámci této studie činila $3,274 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny, což je v porovnání s výsledky naší studie podstatně méně [23].

Zastoupení kongenerů PBDE ve vodě nebylo možné prezentovat formou grafu, protože se všechny zjištěné hodnoty nacházely pod mezí stanovitelnosti ($< \text{LOQ}$). Tento výsledek je možné si vysvětlit také tím, že PBDE jsou téměř nerozpustné ve vodě a lépe se zakonzcentrovávají do sedimentu.

V publikaci z roku 2013 [22] byl prokázán ojedinělý výskyt těchto analytů, a to ve velmi nízkých koncentracích ($3,2 - 8,207 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$). Nejčastěji byly detekovány kongenery 28, 47 a 183. Výjimečně se ve vodě nacházely také kongenery 99, 153 a 154. Nejvyšší koncentrace PBDE byly prokázány na odběrovém místě řeky Svratky před soutokem s řekou Svitavou a na odběrovém místě v Brně - Modřicích za ČOV, což by mohlo dokumentovat teorii, že v urbanizovaných oblastech se tyto organické polutanty vyskytují ve vyšší míře [93].

V téže studii pocházející z roku 2013 byl sledován také výskyt PBDE ve vodách řek Oslavy a Jihlavy. I v tomto povodí byly prokázány velmi nízké koncentrace PBDE ($0,430 - 8,156 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$). Rozmezí hodnot zjištěných koncentrací bylo podobné tomu, které bylo prokázáno na řece Svratce. Dominantními kongenery PBDE ve vzorcích vod byly BDE 28 a 47. Detekovány byly rovněž BDE 153 a 154 [22].

Kromě PBDE byl rovněž sledován průnik perfluorovaných sloučenin (PFOSA) do vzorků sedimentů. Perfluorované řetězce mají jak hydrofobní, tak také oleofobní povahu, a proto se nechovají jako ostatní organické látky, které jsou substituované halogeny [24]. Z tohoto důvodu nemají PFC tendenci akumulovat se v tukové tkáni, ani se sorbovat na organickou matici, např. na sedimenty [25]. Sedimenty disponují ve své struktuře různými polárními částmi, se kterými však mohou PFC interagovat [26].

Kontaminace touto skupinou organohalogenovaných sloučenin nebyla v našem případě prokázána, protože v žádném ze sledovaných vzorků nebyl tento analyt detekován. V publikované studii zabývající se touto problematikou, tj. sledováním úrovně kontaminace perfluorovanými sloučeninami v České republice bylo zjištěno, že průměrná hodnota PFOSA, kvantifikovaná v sedimentech odebíraných z různých lokalit ČR, byla $0,471 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny [23]. V rámci projektu „Voda živa“ z roku 2011 byl mimo jiné řešen i výskyt PFOSA v sedimentech odebraných na vybraných lokalitách České republiky. Konkrétní zjištěné hodnoty pro PFOSA pocházející ze tří odběrových míst na řece Bílině byly v rozsahu od 0,4 po $1,4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny. Rozsah koncentrací PFOSA z pěti odběrových míst na řece Labe se pohyboval v rozmezí $0,2 - 0,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny a v sedimentu pocházejícím z odběrového místa Lampertice (sedimentační nádrž) byla zjištěná hodnota PFOSA $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny.

Výsledky dále potvrzují, že nejvíce zastoupenými kongenery ve vzorcích sedimentů byly PBDE 28, PBDE 99 a PBDE 154. V menším zastoupení byly potom zjišťovány i kongenery PBDE 47, 66, 85 a 153. Nejčastěji se vyskytujícím kongenerem v rámci této studie byl kongener PBDE 47, v menším zastoupení byly identifikovány také kongenery 99, 66, 183, 100, 85, 153 a 154. Ve vzorcích vod byly všechny hodnoty pro PBDE pod mezí stanovitelnosti a přítomnost PFOSA nebyla prokázána ve vzorcích sedimentů ani ve vzorcích povrchových vod.

4. ZÁVĚR

Předložená dizertační práce, která má charakter monitoringu, byla zaměřená na stanovení PBDE a perfluorovaných sloučenin v povrchových vodách a v sedimentu odebraných na vybraných lokalitách povodí řeky Svatky. Kontaminace vody i sedimentu na povodí řeky Svatky je na našem pracovišti již dlouhodobě sledována. Důvodem je také to, že voda z přehrady Vír slouží po úpravě v úpravně vody ve Švařci částečně i jako zdroj pitné vody pro město Brno. V těchto maticích byly sledovány kongenery PBDE (28, 47, 66, 85, 99, 100, 153, 154 a 183) a z perfluorovaných sloučenin PFOSA.

V rámci řešení této dizertační práce byly získány tyto nejdůležitější poznatky:

- ◆ Byla vypracována rešerše, která byla zaměřená na možnost výskytu a způsob stanovení PBDE a perfluorovaných sloučenin v povrchových vodách a v sedimentu. Tato rešerše nám potom umožnila naplánovat veškeré experimenty, které byly v rámci této dizertace prováděny a současně nasměrovat provádění monitoringu znečištění řeky Svatky ve značné části jejího toku.
- ◆ V rámci optimalizace extrakční techniky pro izolaci PBDE z matrice byly porovnávány tři extrakční postupy, a to extrakce ultrazvukem, tlaková extrakce rozpouštědlem (PSE) a mikrovlnná extrakce (MAE). Zhodnocením provedených pilotních studií bylo prokázáno, že nejvhodnější extrakční technikou byla extrakce ultrazvukem (sonikace); pomocí této preanalytické metody bylo izolováno největší množství kongenerů PBDE ($422,1 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$). Pro tuto optimální extrakční techniku byl testován další parametr, kterým byl výběr nejvhodnějšího rozpouštědla. Na základě porovnání posuzovaných směsí rozpouštědel bylo konstatováno, že nejvhodnějším extrakčním činidlem pro ultrazvukovou extrakci byla směs n-hexan:dichlormethan (3:1); pomocí této směsi bylo izolováno největší množství kongenerů PBDE ($401,9 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$). Pro identifikaci a kvantifikaci PBDE v povrchové vodě a sedimentech byla použita plynová chromatografie s detektorem elektronového záchytu.
- ◆ Celkem byly analyzovány povrchové vody a sedimenty z 19 lokalit situovaných v kraji Vysočina a v Jihomoravském kraji, nacházejících se v povodí řeky Svatky. Zjištěné hodnoty všech kongenerů PBDE v povrchových vodách se nacházely pod mezí stanovitelnosti. Nejvíce zastoupenými kongenery ve vzorcích sedimentů byly PBDE 28, PBDE 99 a PBDE 154. Nejvíce kontaminovanou lokalitou byl v Brně - Modřicích soutok řek Svatka a Svitava, kde byly identifikovány kongenery PBDE 28, 47, 153 a 154.
- ◆ Nejčastěji se vyskytujícím kongenerem PBDE v sedimentu byl PBDE 28 a PBDE 154. V povrchových vodách se PBDE nacházely pod mezí stanovitelnosti, a proto nebyla povrchová voda vyhodnocena jako vhodná matrice pro monitorování kontaminace PBDE ve vodním ekosystému.
- ◆ V roce 2010 bylo v rámci dřívějšího monitoringu rovněž prováděno stanovení PBDE ve vybraných vzorcích povrchových vod a sedimentů, z nichž některé byly sledovány na

shodných lokalitách na povodí řeky Svratky. Příslušné hodnocení bylo prováděno spolu se zjišťováním úrovně kontaminace PCB. Proto bylo provedeno porovnání úrovně kontaminace PBDE v povrchových vodách, a to v roce 2010 a 2013. Toto porovnání nám ukázalo to, že v obou časových obdobích byla kontaminace povrchových vod vesměs pod mezí stanovitelnosti; toto konstatování svědčí i pro to, že se pravděpodobně v roce 2013 nevyskytl žádný další intenzivnější zdroj kontaminace a ani nedošlo v blízkosti lokalit na řece Svratce k žádnému většímu požáru, který by mohl mít za následek znečištění vodního ekosystému sledovanými analyty pocházejícími z hasebních prostředků.

Z porovnání stanovení PBDE ve vzorcích sedimentů v obou letech také vyplývá, že v roce 2010 byl nejvíce zastoupeným kongenerem PBDE 28; v roce 2013 se však ve stejné míře jako kongener PBDE 28 vyskytovaly další dva kongenery, a to kongener PBDE 99 a 154.

- ◆ V rámci optimalizace extrakční techniky pro PFOSA byly porovnávány dva extrakční postupy, a to extrakce ultrazvukem (sonikace) a tlaková extrakce rozpouštědlem (PSE). Vhodnější extrakční technikou byla extrakce ultrazvukem s použitím směsi rozpouštědel aceton:methanol (1:3). Pro identifikaci a kvantifikaci vzorků sedimentů byla v tomto případě použita vysokoúčinná kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí (HPLC/MS).
- ◆ Obsah PFOSA byl zjišťován celkem v 18 vzorcích sedimentů. Kontaminace vzorků PFOSA nebyla vůbec prokázána, v žádném z posuzovaných vzorků sedimentu nebyl tento analyt identifikován.

5. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] WHO/ICPS: *Environmental health criteria 192, Flame retardants – general introduction*, World health organization. Ženeva. 1997.
- [2] De Boer, J., De Boer, K., Boom, J. P.: *Polybrominated diphenyls and diphenyl ethers*, The handbook of environmental chemistry 3, New types of persistent halogenated compound, 2000. pp. 61-95.
- [3] De Witt, C.: An overview of brominated flame retardants in the environment, *Chemosphere*, 2002, vol. 46, pp. 583-624.
- [4] Haglund, P. L., Zook, D. R., Buser, H. R., Hu, J.: Identification and Quantification of Polybrominated Diphenyl Ethers in Baltic Biota, *Environmental Science and Technology*, 1997, vol. 31, pp. 3281-3287.
- [5] Pettersson, A., Karlsson, M.: *Analysis and toxicology of polybrominated flame retardants with emphasis on PBDEs*, MTM 01-8-PP, Man-Technology Environment Research Centre. Department of Natural Science. Orebro University. 2001. pp. 1-55.
- [6] WHO/ICPS: *Environmental health criteria 162, Brominated diphenyl ethers*, World health organization. Ženeva. 1994.
- [7] *Databáze MSDS*, 2003
- [8] U. S. Department of health and human services. Toxicological profile for polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers. *Public Health Service, Agency for toxic substances and disease registry*. 2004.
- [9] Rahman, F., K. Langford, M., Scrimshaw, J.: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) flame retardants, *The science of the total environment*, 2001, vol. 275, pp. 1-17.
- [10] Dodder, N. G., Strandberg, B., Hites R. A.: Concentrations and Spatial Variations of Polybrominated Diphenyl Ethers in Fish and Air from the Northeastern United States, *Organohalogen Compounds*, 2000, vol. 47, pp. 69-72.
- [11] Carté, B., Faulkner, J.: Polybrominated diphenyl ethers from *Dysedia chlorea* and *phyllospongia foliascens*. *Tetrahedron*, 1981, vol. 37, pp. 2335-2339.
- [12] 2 THETA: Analytical standards and equipment, Odběry vzorků, sborník přednášek z kurzu, 2. upravené a doplněné vydání, 2006.

- [13] Benito-Peña, E., Partal-Rodera, A. I., León-González, M. E., Moreno-Bondi, M. C.: Evaluation of mixed mode solid phase extraction cartridges for the preconcentration of beta-lactam antibiotics in wastewater using liquid chromatography with UV-DAD detection. *Analytica Chimica Acta*. 2006, vol. 556, pp. 415 – 422.
- [14] Yang, S., Cha, J., Carlson, K.: Simultaneous extraction and analysis of 11 tetracycline And sulfonamide antibiotics in influent and effluent domestic wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2005, vol. 1013, pp. 40 – 53.
- [15] Hekster, F. M., De Voogt P.: *Perfluoroalkylated substance – Aquatic environmental assessment*. RIKZ and University of Amsterdam. Report RIKZ/2002.043, 2002.
- [16] Hoff, P.T., et al.: Perfluorooctane sulfonic acid and organohalogen pollutants in liver of three freshwater fish species in Flanders (Belgium): Relationships with biochemical and organismal effects. *Environ. Pollut.* 2005, no. 137.
- [17] OECD: Co-operation on Existing chemicals – Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate and its Salts, *Environment Directorate Point Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology*, Organisation for Economic Co-operation and Development, 2002.
- [18] ChemFinder, 2004, [cit. 19.11.2011]
Dostupný z: <http://chemfinder.cambridgesoft.com/>
- [19] Poustka, Jiří.: *Bromované retardátory hoření – enviromentální xenoestrogeny* [online]. 2004, [cit. 2009-02-24].
Dostupný na: <<http://www.phytosanitary.org/project.php?idp=42>>.
- [20] Key, B.D., et al.: Fluorinated organics in the biosphere. *Environ. Sci. Technol.* 1997, vol. 31, is. 9, pp. 2445-2454.
- [21] Grajciariková, E.: *Monitoring kontaminace vody a sedimentů*. Brno, 2011, 93 s.
Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [22] Kolečkářová, A.: *Transfer organických polutantů z vodního prostředí do biotických matric*. Brno. 2014. 151 s. Disertační práce. Veterinární a farmaceutická univerzita Brno. Fakulta veterinární hygieny a ekologie.
- [23] Hloušková, V.; Lanková, D.; Kalachová, K.; Hrádková, P.; Poustka, J.; Hajšlová, J.; Pulkrabová, J.: Brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in sediments from the Czech aquatic ecosystem. *Science of The Total Environment*. 2014, vol. 470-471, pp. 407-416.

- [24] Key, B. D., Howell, R. D., Criddle, C. S.: Fluorinated organics in the biosphere, 1997, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, pp. 2445-2454.
- [25] Kannan, K.; Koistinen, J.; Beckmen, K.; Evans, T.; Gorzelany, J. F.; Hansen, K. J.; Jones, P. D.; Helle, E.; Nyman, M.; Giesy, J. P. (2001): Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, pp. 1593-1598.
- [26] 3M: Soil adsorption/desorption study of potassium perfluorooctanesulfonate (PFOS), *3M Environmental laboratory*, St. Paulo, Minnesota, USA, 2001.

6. PROFIL AUTORA

Osobní údaje

Jméno a příjmení, titul: Ilona Vondráčková, Ing.
Rozená: Hlaváčková
Datum narození: 10. 2. 1984
E-mail: vondrackova.i@centrum.cz
xcvondrackovai@fch.vutbr.cz

Vzdělání

Od roku 2009 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
Typ studia: doktorský
Obor: Chemie životního prostředí
Téma dizertační práce: Studium průniku PBDE a perfluorovaných sloučenin do vodních ekosystémů

2007-2009 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
Typ studia: navazující magisterský
Obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Téma diplomové práce: Zhodnocení obsahu PCB a PBDE v rostlinných bioindikátorech

2004-2007 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
Typ studia: bakalářský
Obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí.
Téma bakalářské práce: Stanovení těkavých látek obsažených v jehličí a v mechu

2000-2004 Střední průmyslová škola chemická Brno, aplikovaná chemie, zaměření farmaceutické substance, Praktická zkouška z chemie, práce na téma: Stanovení těkavých látek obsažených v kořeni, Maturitní zkouška: ČJ, Chemické technologie, Ekonomika, Biologie a Biochemie

Kurzy, semináře, workshopy

2009

- kurz: UPA – THETA, *Analýza organických látek*
 - datum: 12.-15.10.2009
 - místo konání: Valtice

- vzdělávací seminář firmy WATERS, *VIZE 2009*
 - datum: 10. 11. 2009
 - místo konání: Brno

- vzdělávací seminář firmy HPST, s.r.o., *Nová generace přístrojů Agilent Technologies*
 - datum: 13. 11. 2009
 - místo konání: Brno

2010

- vzdělávací seminář firmy SIGMA-ALDRICH - *Trendy v analýze potravin a životního prostředí*
 - datum: 11. 2. 2010
 - místo konání: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
- vzdělávací seminář firmy Chromservis: *SPE method development*
 - datum: 17. 3. 2010
 - místo konání: Brno
- vzdělávací seminář firmy LABICOM s.r.o: *Automatizace při úpravě vzorků, možnosti zrychlení a zefektivnění analýzy*
 - datum: 23. 2. 2010
 - místo konání: Brno
- workshop firmy EMERCON: *Workshop on quantitative trace analysis of perfluorinated compounds (PFCS) in food and environmental matrices*
 - datum: 25-26. 5. 2010
 - místo konání: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

2011

- vzdělávací seminář firmy Chromservis: *Plynová chromatografie*
 - datum: 16. 2. 2011
 - místo konání: Brno

Konference

Na následujících konferencích byly prezentovány výsledky dizertační práce:

11th European Meeting on Environmental Chemistry – EMEC 11 (Portorož, Slovinsko, 8. – 11. 12. 2010); posterová prezentace

5th Meeting on Chemistry and Life (FCH VUT Brno, 14. – 16. 9. 2011); posterová prezentace

Projekty

FCH-S-11-2 Využití chemických, biochemických a toxikologických metod k hodnocení zátěže ekosystému (řešeno v roce 2010; specifický výzkum)

FRVŠ projekt č. 2366/2011/G4 Výskyt polybromovaných difenyletherů ve vodním ekosystému (řešeno v roce 2011)

FCH-S-11-3 Hodnocení zátěže ekosystému prioritními polutanty (řešeno v roce 2011; specifický výzkum)

FCH-S-11-4 Posouzení úrovně kontaminace vodního a terestrického ekosystému (řešeno v roce 2012; specifický výzkum)

7. PUBLIKAČNÍ ČINNOST

Vávrová, M., Čáslavský, J., Lána, R., Hroch, M., **Hlaváčková, I.**, Tremlová, B.: Application of needles as bioindicators for the evaluation of persistent organic pollutants environmental contamination level. *Chemické listy*, 2008, roč. 102, č. 15, s. 328-330. ISSN: 1213- 7103.

Mravcová, L., Vávrová, M., Čáslavský, J., Stoupalová, M., **Hlaváčková, I.**, Vítěčková, H.: *Volatile Organic Substances Present in Spices and Spruce Needles*. Book of Abstracts. ChaL. Brno: Brno University of Technology, 2008. s. 173 (1 s.). ISBN: 978-80-214-3715-9.

Vávrová, M., Lána, R., Hroch, M., **Vondráčková, I.**, Čáslavský, J., Tremlová, B.: The using of pine-needles, bryophytes and sponges as bioindicators for the evaluation of persistent organic pollutants environmental levels. *Chemické listy*, 2008, roč. 102, č. 15, s. 328-330. ISSN: 1213- 7103.

Vávrová, M., Lána, R., Hroch, M., **Hlaváčková, I.**, Čáslavský, J., Tremlová, B.: *The using of pine-needles, bryophytes and sponges as bioindicators for the evaluation of persistent organic pollutants environmental levels*. Brno: 2008.

Mravcová, L., Vávrová, M., Čáslavský, J., Stoupalová, M., **Hlaváčková, I.**, Vítěčková, H.: Volatile Organic Substances Present in Spices and Spruce Needles. *Chemické listy*, 2008, roč. 102, č. 15, s. 437 (2 s.). ISSN: 1213-7103.

Vávrová, M., Tremlová, B., **Vondráčková, I.**, Mravcová, L.: Zhodnocení obsahu polychlorovaných bifenylnů (PCB) a polybromovaných diphenyletherů (PBDE) v rostlinných bioindikátorech. In *Zborník XVIII. Vědecké sympóziu*. Ústav geotechniky SAV. Košice: Ústav geotechniky SAV, 2009. s. 86-91. ISBN: 978-80-970034-1- 8.

Vávrová, M., Doušová, P., **Vondráčková, I.**, Stoupalová, M., Večerek, V.: Monitoring kontaminace lovné zvěře xenobiotiky na bázi organohalogenovaných sloučenin. In *Zborník Hrádok 2010*. Hrádok: 2010. s. 78-81. ISBN: 978-80-970034-2- 5.

Vondráčková, I., Vávrová, M., Mravcová, L., Tremlová, B.: *Evaluation of content of PCB and PBDE in plant bioindicators*. University of Nova Gorica, P.O.Box 301, Vipavska 13, SI-5001 Nova Gorica, Slovenia: University of Nova Gorica, Slovenia, 2010. p. 68-68.

Mravcová, L., **Vondráčková, I.**, Vávrová, M., Čechová, E., Blažková, E.: Determination of polybrominated diphenylethers and perfluorinated compounds in soil and matrice from fireplaces. In University of Nova Gorica, P.O.Box 301, Vipavska 13, SI-5001 Nova Gorica, Slovenia: University of Nova Gorica, Slovenia, 2010. p. 88-88.

Vondráčková, I., Vávrová, M., Mravcová, L., Tremlová, B.: *Evaluation of content of PCB and PBDE in plant bioindicators*. *Chemické listy*. Praha: 2011. p. 972 (ISSN: 0009- 2770).

Vávrová, M., Grajciariková, E., **Vondráčková, I.**, Mravcová, L., Stoupalová, M., Beklová, M., Jírová, A.: Posouzení úrovně kontaminace povrchových vod na Moravě a na Slovensku vybranými xenobiotiky. In *Zbrník - Proceedings, Hrádok 2011*. 2011. s. 58-62. ISBN: 978-80-970034-3-2.

Vávrová, M., **Vondráčková, I.**, Mravcová, L., Stoupalová, M., Večerek, V.: *Determination of polybrominated diphenylethers and perfluorinated compounds in soil and matrice from fireplaces*. Chemické listy. Praha: 2011. s. 969. ISSN:0009-2770.

Vávrová, M., Mravcová, L., **Vondráčková, I.**, Hroch, M., Časlavský, J., Zlámalová Gargošová, H., Večerek, V.: Brominated flame retardants in soils from fire places. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2012, roč. 21, č. 11, s. 3267-3271. ISSN: 1018-4619.