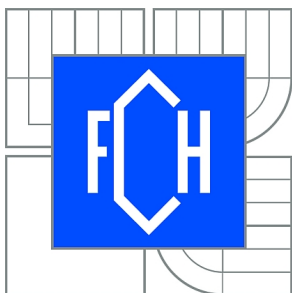




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

VÝBĚR VHODNÝCH BIOINDIKÁTORŮ PRO STANOVENÍ REZIDUÍ XENOBIOTIK

SELECTION OF SUITABLE BIOINDICATORS FOR THE DETERMINATION OF XENOBIOTICS
RESIDUALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAN MUSIL

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2010



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0514/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Jan Musil	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Výběr vhodných bioindikátorů pro stanovení reziduí xenobiotik

Zadání bakalářské práce:

1. Práce je teoretického charakteru
2. Výběr vhodných bioindikátorů rostlinného a živočišného původu
3. Navržení nejvhodnějších bioindikátorů pro posouzení starých zátěží

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

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

Jan Musil
Student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bioindikátory jsou organismy, které můžeme použít k hodnocení kontaminace terestrického i vodního ekosystému xenobiotiky. Tato práce se zabývá především bioindikátory rostlinného a živočišného původu, které jsou schopny identifikovat a kvantifikovat kontaminaci persistentními organickými polutanty a jejich rezidui. Tato xenobiotika pochází z lidské činnosti, většinou ze spotřebního a automobilového průmyslu, nešetrného zemědělství. Díky jejich neuváženému používání a nakládání s odpady, které jsou jimi kontaminovány, dochází k zamoření ekosystémů a k přetrvávání perzistentních polutantů formou reziduí po dlouhá desetiletí. Pomocí bioindikátorů můžeme nalézt zdroj znečištění a posoudit rozsah kontaminace, můžeme pozorovat její vývoj a biologický účinek na organismy, které se v kontaminované oblasti vyskytují. V této práci je věnována pozornost zejména polychlorovaným bifenyly (PCB), polyaromatickým uhlovodíkům (PAH), organochlorovaným pesticidům (OCP), polybromovaným difenyletherům (PBDE) a PCCDs/Fs, účinkům kontaminantů na zdraví a jejich rozšíření v našich zeměpisných šířkách, zejména ve starých zátěžích.

ABSTRACT

Bio-indicators are organisms, which we can use to evaluate contamination of terrestrial and aquatic ecosystems by xenobiotics. This thesis deals above all with bio-indicators of vegetal and animal origin, which are capable to identify and quantify persistent organic pollutants and its residual contamination. This xenobiotics comes from human activities, most by consumer and automotive industry, inconsiderate agriculture. Thanks to its unpremeditated application and waste disposal, which are contaminated with them, ecosystems are infested and persistent organic pollutant's residuals are persisting for decades. By the help of bio-indicators we can find the source of contamination and size up its seriousness, we can observe its development and biological effect on organisms, which live in contaminated areas. In this thesis attention is given especially to polychlorinated biphenyls (PCB), polyaromatic hydrocarbons (PAH), organochlorinated pesticides (OPC). polybrominated difenylethers (PBDE) and PCCDs/Fs, its influence on the health and its distribution in our surroundings, especially in waste dumps and forgotten pollutants sources.

KLÍČOVÁ SLOVA

Bioindikátor, persistentní organické polutanty, POPs, xenobiotika, kontaminace ekosystému

KEYWORDS

Bio-indicator, persistent organic pollutants, POPs, xenobiotics, ecosystem contamination

MUSIL, J. Výběr vhodných bioindikátorů pro stanovení reziduí xenobiotik. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 51 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. 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 studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat především Prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za inspiraci a cenné rady a také děkuji mojí rodině a okolí za pochopení a podporu při tvorbě této práce.

OBSAH

1. Úvod.....	7
2. Bioindikátory.....	8
2.1. Princip bioindikace	8
2.1.1. Biomarkery.....	9
2.2. Indikátory rostlinného původu.....	10
2.3. Indikátory živočišného původu	11
2.4. Indikace ve vodním a terestrickém ekosystému	12
3. Problematika starých zátěží.....	14
4. Zátěže perzistentními organickými polutanty	16
4.1. PCB.....	17
4.1.1. Vlastnosti.....	17
4.1.2. Kontaminace ŽP	19
4.1.3. Zdravotní rizika	20
4.1.4. Rostlinné bioindikátory	21
4.1.5. Živočišné bioindikátory.....	22
4.2. PAH	26
4.2.1. Vlastnosti.....	26
4.2.2. Kontaminace ŽP	28
4.2.3. Zdravotní rizika	29
4.2.4. Rostlinné bioindikátory	30
4.2.5. Živočišné bioindikátory.....	32
4.3. Organochlorované pesticidy	34
4.3.1. Vlastnosti a charakteristika jednotlivých OCP.....	34
4.3.2. Kontaminace ŽP	35
4.3.3. Zdravotní rizika	36
4.3.4. Rostlinné bioindikátory	36
4.3.5. Živočišné bioindikátory.....	37
4.4. PBDE.....	38
4.4.1. Vlastnosti.....	38
4.4.2. Zdravotní rizika	39
4.4.3. Rostlinné bioindikátory	40

4.4.4.	Živočišné bioindikátory.....	41
4.5.	PCDDs/Fs	41
4.5.1.	Vlastnosti.....	41
4.5.2.	Kontaminace ŽP.....	41
4.5.3.	Zdravotní rizika	42
4.5.4.	Rostlinné bioindikátory	42
4.5.5.	Živočišné bioindikátory.....	43
5.	Závěr.....	45
6.	Seznam použité literatury	46
7.	Seznam použitých zkratek.....	51

1. ÚVOD

Pokud chceme hodnotit negativní dopad chemických látek na životní prostředí, je nutné si uvědomit, že celé 20. století se neslo ve znamení dynamického rozvoje veškerých oblastí vědy a techniky. Rozvoj se dotkl i chemického průmyslu, který ještě nikdy ve své historii nedostál takových změn. Byla vyvinuta celá řada nových chemických sloučenin a zavedeny progresivní postupy jejich výroby, které umožňovaly zpřístupnění těchto nových látek. Nově vyvinuté chemické přípravky si velmi brzy podmanily trh, protože revolučním způsobem ovlivnily kvalitu života a zasahovaly do veškerých jeho oblastí.

Bohužel postupem času se zjistilo, že mnohé z těchto „revolučních chemických látek“ jsou ve svém důsledku toxické pro živé organismy, včetně člověka. Tyto studie často spatřily světlo světa až po několika desítkách let jejich soustavného používání, což ještě zhoršilo dopad těchto látek na životní prostředí. Nebezpečnost těchto toxikantů spočívala především v jejich schopnosti přetrvávat v životním prostředí po velmi dlouhou dobu a ve schopnosti se kumulovat. Díky tomu také získaly název perzistentní organické polutanty. Ačkoliv se jedná o poměrně různorodou skupinu, negativní dopad na životní prostředí mají podobný.

Do popředí zájmu se proto dostává problematika perzistentních organických polutantů (POPs), která byla v minulém století poněkud opomíjena, a to zvláště na našem území. Postupně se zjišťovalo, že POPs jsou pravděpodobně toxické pro živé organismy i pro životní prostředí. Jejich toxicita se projevuje zejména díky schopnosti bioakumulace. Za akumulaci v prostředí a v živých organismech je zodpovědná právě jejich perzistence. Neschopnost degradace vede k hromadění POPs v přírodních systémech a k jejich následné deponaci v potravním řetězci. V současnosti lze konstatovat, že rozšíření POPs má globální charakter, neboť jsou transportovány ovzduším a vodou na velké vzdálenosti od místa vzniku.

Poměrně velkou skupinu látek s negativním dopadem na životní prostředí tvoří také pesticidy, z nichž většinu zařazujeme do skupiny prioritních organických polutantů. Pesticidy reprezentují poměrně širokou škálu chemických sloučenin, z nichž některé se vyznačují velmi složitou strukturou. Patří mezi závažné kontaminanty zejména proto, že mohou být toxické pro užitečný hmyz, užitkový hmyz i pro člověka a mohou tvořit toxické degradační produkty. Jsou biologicky přizpůsobivé a v důsledku toho může docházet k adaptaci organismů a k rezistenci škůdců vůči pesticidům. Proto se obvykle zvyšují jejich dávky, což má za následek zvyšování množství reziduí v potravinách a surovinách živočišného i rostlinného původu. Kromě toho jsou pesticidy perzistentní ve složkách životního prostředí, kde mohou setrvávat několik desítek let; adsorbují se na půdní organickou hmotu a kumulují se v lipidických částech hospodářských i volně žijících zvířat. Povinnost sledovat rezidua pesticidů je sledována EU i Světovou zdravotnickou organizací (WHO).

V souladu s hodnocením úrovně kontaminace představují bioindikátory velmi vhodný prostředek pro získávání údajů o znečištění jednotlivých lokalit perzistentními organickými polutanty, avšak pouze za předpokladu, že je optimálně zvolen typ bioindikačního organismu, metoda jeho odběru a následná analýza. Pokud dodržíme všechny tyto podmínky, jsou bioindikátory poměrně levnou matricí sloužící k získávání dat o stavu životního prostředí. Tato data jsou velmi důležitá pro celkové zmapování a inventarizaci starých zátěží. Jen tak lze s těmito zátěžemi dále nakládat a eliminovat jejich celkový dopad na ekosystémy a na zdraví organismů v nich žijících.

Předložená bakalářská práce hodnotí výběr bioindikátorů vhodných pro hodnocení zátěže některých POPs.

2. BIOINDIKÁTORY

2.1. Princip bioindikace

Biologická indikace je založena na jednoduchém principu, kdy vycházíme z toho, že každý živý organismus je schopen reagovat na podněty z vnějšího prostředí určitou reakcí. V bioindikaci se tato reakce sleduje a vyvozují se z ní patřičné výsledky. Bioindikátor je tedy živý organismus nebo společenstvo organismů, z jejichž přítomnosti, kondice či chování je možno usuzovat na přítomnost určitého faktoru prostředí i na stav a změnu prostředí. Z této definice vyplývá následující dělení bioindikátorů:

- I. *hlídky* (sentinely) – citlivé organismy, které do prostředí zavádíme úmyslně, aby ukazovaly jeho okamžité změny
- II. *detektory* - organismy, které se vyskytují přirozeně a reagují na změny prostředí
- III. *exploátory* (vykořisťovatelé) – organismy, jejichž přítomnost signalizuje narušení a znečištění prostředí
- IV. *akumulátory* (hromadiči) – organismy, které přijímají a hromadí chemické látky[1]

Biologické indikátory nám však jen zřídka mohou přímo a jednoznačně určit škodlivého činitele, protože naprostá většina sledovaných reakcí je málo specifická. Výjimku představují jen některé druhy úzce vázané na extrémní stanovištní podmínky, např. rostliny vázané na zasolené půdy, na skládky – rumištní rostliny apod. Pro některé významné složky imisí byly již v 70. a 80. letech sestaveny srovnávací škály biologických indikátorů, které napomohly určit nejen přítomnost škodlivin, ale také přibližnou intenzitu jejich působení. Těsná vazba na lokalitu je ovšem potřebnou vlastností pro veškeré monitorovací studie založené na bioindikátorech. Jen tak je možné získat objektivní informace o zatížení ekosystému a o distribuci dílčích polutantů v jednotlivých článcích potravního řetězce [2].

Aby byl bioindikátor použitelný pro popis zátěže xenobiotiky, musí splňovat následující vlastnosti:

- I. výskyt v hojném počtu ve všech stanovištních podmínkách
- II. stálost základních fyziologických hodnot, případně morfologických znaků s malou ekologickou plastičností, ve vztahu k přírodním stanovištním podmínkám
- III. včasnost reakce na antropogenního nebo antropického činitele nebo procesy v ekosystémech
- IV. tolerance vůči tomuto činiteli, tj. přežívání i dlouhodobého a intenzivního působení dané škodliviny
- V. rychlý metabolismus, aby se mohl projevit i vliv škodlivin přítomných ve stopových koncentracích
- VI. dlouhou dobu života, díky které můžou být zjištěny i důsledky chronických zátěží
- VII. rychlý sled pokolení, pro včasné zjištění genetických změn, především vrozených poruch a deformit
- VIII. musí patřit do okruhu druhů, u nichž byly již stanoveny základní fyziologické, biometrické a populační hodnoty
- IX. nesmí být ovlivněny pěstováním a chovy v umělých podmínkách
- X. měly by být dostatečně velké, aby se nemuselo používat stopových a ultrastopových metod při zpracování individuálních odběrů [2].

Pro rutinní použití v monitoringu by měl každý bioindikátor mít tyto vlastnosti:

- I. Správnost (accuracy) je kvantitativní postřizitelnost skutečně vzniklých změn. Hlavním kritériem této zásady není citlivost měření, ale spíše přesné stanovení kvantitativních chyb. Správnost postihuje odchylku mezi zjištěnou a skutečnou hodnotou (systematickou chybu měření nebo pozorování).
- II. Přesnost (precision) je dána hranicemi ve kterých je možné toto měření brát jako spolehlivé. Synonymem přesnosti je reprodukovatelnost, která je vyjadřována relativní standardní odchylkou.
- III. Specifická reakce (specifity) je často u bioindikátorů špatně interpretována. Je to schopnost reagovat ne určitý druh poškozující látky specifickou reakcí přesně odlišitelnou od dalších poškození způsobených jinými stresovými faktory.
- IV. Citlivost (sensitivity) je schopnost odstupňované reakce indikátoru na různé koncentrace poškozující látky.
- V. Platnost (validity range) je místní a časová přenositelnost indikovaných výsledků. Ta je u rostlinných bioindikátorů omezena na jednu vegetační periodu.
- VI. Reprezentativnost (representation) je možnost přenosu výsledků z jednoho organismu na organismy další (dosud známá pouze u některých bioindikátorů).
- VII. Významnost (importance) je hodnocena jako velká, pokud je použitý bioindikátor důležitý pro člověka (domácí zvíře) nebo pro ekosystém (dominantní druh), nebo pokud má použitý bioindikátor vysokou reprezentativnost [3].

Pojem bioindikátor je používán v několika přírodovědných odvětvích, používání většinou vychází ze základní definice, ale vyskytují se poměrně velké rozdíly v získávaných výsledcích. Např. hodnocení starých zátěží lze posuzovat z hlediska výskytu organismů, které jsou velmi citlivé na dané polutanty. Pokud se začnou v místě, kde se nacházela zátěž, vyskytovat, můžeme předpokládat, že míra kontaminace dostatečně poklesla.

Pro správné stanovení výsledku studie, kde byl použit bioindikátor, je třeba určit hodnotu pozadí daného kontaminantu v životním prostředí a jeho složkách (voda, půda, vzduch). Tato hodnota pozadí může být interpretována různým způsobem. Například jako úroveň před lidskou průmyslovou činností, jako „přirozená“ úroveň ekosystému s dobrým stavem, ale případnou lidskou činností. Dalším typem může být standardní úroveň, která přihlíží ke globálnímu stavu prostředí, případně můžeme jako hodnotu pozadí považovat „stav nula“ [4].

2.1.1. Biomarkery

Zvláštním typem bioindikace je využívání biomarkerů. Jedná se o velmi moderní způsob, jak zjišťovat často velmi specifické reakce organismu na určité xenobiotikum. Jejich působení je založeno na principu, že biologické efekty toxických sloučenin jsou iniciovány interakcí těchto látek s biologickými receptory v živém organismu. Předpokládá se, že biologické efekty toxických sloučenin na úrovni ekosystému předcházejí chemické reakci v jednotlivých organismech. Rovněž lze usuzovat na to, že koncentrace kontaminantů, které iniciují chemické reakce, jsou nižší než ty koncentrace, které by vyvolaly život ohrožující situaci pro cílový organismus nebo znatelnou degradaci v ekosystému. Detekce a správná kvantifikace těchto chemických reakcí by mohla poskytnout citlivou a specifickou indikaci environmentálního stresu.

Odezvy se mohou týkat změny biochemických a fyziologických jevů, tzv. homeostatické odezvy u jedinců, až po celkovou toxicitu vztaženou buď na jedince, druh, společenství nebo

ekosystém. Odezvy bioindikátoru signalizují, že kontaminanty jsou v prostředí již určitý čas přítomny a to v množství dostatečném k tomu, aby tuto odezvu mohly vyvolat. Pomocí nich určujeme změnu důležitých funkcí jako je inhibice cholinesterázy, ovlivnění cytochromu P 450, ovlivnění aktivity monooxygenázy v mikrosomech, ovlivnění reprodukce, teratogenní účinky, odchylky v syntéze hemoglobinu, poškození DNA, histopatologické efekty, ovlivnění imunitního systému, hladiny vitamínu A, stresově tepelných bílkovin. Z dřívějších i současných prací je známo, že PCB a PAH ovlivňují cytochromy P450, některé pesticidy (organofosfáty a karbamáty) mají vliv na inhibici nervové a krevní cholinesterázy.

Cytochrom P450

K nejrozšířenějším a nejvíce používaným biochemickým markerům kontaminace patří jaterní detoxikační enzymy cytochromy P450, u ryb především P4501A. Cytochrom P4501A je nejčastěji stanovován jako 7-ethoxyresorufin-0-deethylasa (EROD).

Glutathion-S-transferáza (GST)

Jedná se o enzym účastnící se druhé fáze detoxikace, nachází se pravděpodobně ve všech organismech včetně prokaryot. Jedná se o celou rodinu enzymů (patrně v rámci jednoho druhu existuje specificky ke každé skupině toxikantů vlastní isoenzym). Tyto enzymy zprostředkovávají konjugaci elektrofilních sloučenin (často metabolitů první fáze detoxikace, např. epoxidy PAHs) s redukováným glutathionem. Jedná se o často používaný biomarker druhé fáze detoxikace, který ovšem může být indukován celou řadou environmentálních stresorů. Aktivita je ovlivněna těžkými kovy, organickými sloučeninami chloru, organofosfáty, PAHs, PCBs, ovšem odpověď je značně druhově specifická. Nejpoužívanější metodou stanovení aktivity enzymu je změření kinetiky reakce glutathionu s 1-chloro-2,4-dinitrobenzenem (CDNB).

Acetylcholinesteráza (AcChE)

Enzym podílející se na rozkladu neuromodulátoru acetylcholinu. Je pokládána za velmi selektivní biomarker, neboť je inhibována především organofosfáty a estery karbamátů, které jsou používány jako insekticidy. Vazba těchto sloučenin na enzym způsobí jeho inaktivaci a tím hromadění acetylcholinu na synapsích a vytrvalé dráždění neuronů. Aktivita se stanovuje spektrofotometricky jako produkt reakce s DTNB.

Metalothioneiny (MTs)

Relativně dobře prozkoumané biomarkery, které nacházejí užití zejména při monitoringu kontaminace prostředí rizikovými prvky [2,5].

2.2. Indikátory rostlinného původu

Pro soustavné sledování ekotoxikologických poruch v ekosystémech jsou vhodné takové rostlinné a živočišné druhy, které reagují na přítomnost nebo působení škodliviny v prostředí, podobně jako plodiny a domácí zvířata, případně až člověk [2].

V případě rostlinných bioindikátorů sledujeme, jaké toxiny a v jakém množství jsou biodostupné především vyšším rostlinám, protože ty se většinou stávají buď přímo potravou lidskou, či nepřímo přes živočichy, přes něž rostliny prochází a toxiny v nich obsažené se mohou v organismech živočichů kumulovat. Ačkoliv monitoring toxinů z hlediska lidského zdraví je nejběžnější, velká část studií se zabývá indikací xenobiotik v životním prostředí kvůli inventarizaci zdrojů znečištění a lokalit se starými zátěžemi.

Rostlinné bioindikátory můžeme podle Honzíka poměrně jednoznačně rozdělit z hlediska využití v monitoringu buď na aktivní, nebo na pasivní. Aktivní bioindikátory se používají v monitoringu, kdy sledovanou oblast osejeme nebo osázíme vybranými rostlinami. Pasivní se naopak již v prostředí s předpokládanou kontaminací vyskytují a my je pouze podrobuje

následnému výzkumu. Z toho hlediska dále dělíme rostlinné bioindikátory na reakční a kumulační. U reakčních bioindikátorů sledujeme selektivní reakce rostliny na kontaminaci, ta se v drtivé většině projevuje deformací a poškozením. U akumulčních stanovujeme množství sledovaného kontaminantu v těle rostliny. Kombinací uvedených typů lze dobře sledovat pohyb kontaminantů v komplexu ovzduší – půda – voda. U aktivního monitoringu se většinou používají standardizované výsadby, nejčastěji jílku mnohokvětého a salátu hlávkového. Právě standardizace pěstování je důležitá pro možnost porovnávání a správné interpretace získaných výsledků. Pro pasivní monitoring doporučuje Honzík smetánku lékařskou, oves hluchý, jitrocel větší, bez černý a řebříček obecný, tedy rostliny, jejichž výskyt je po ČR rovnoměrně rozptýlen. Pro kombinované pěstování doporučuje kukuřici setou, ječmen jarní, sléz kadeřavý, vojtěšku setou, špenát setý a ředkvičku setou [3].

Bohužel uvedené rostlinné indikátory ve velké většině případů nacházejí uplatnění při monitoringu zátěží rizikovými prvky. Pro stanovování rozsahu kontaminace rezidui xenobiotik se používají spíše jehličnaté stromy, mechorosty a pyl. I přesto nejsou tyto bioindikátory zcela vhodné pro popis kontaminace vodního a terestrického ekosystému, protože slouží spíše jako pasivní vzorkovače a díky tomu indikují především kontaminaci ovzduší (podrobněji v kapitole 2.4.). Jiná situace je u vodních rostlin [6].

Rostlinné bioindikátory jsou výrazně dostupnější než bioindikátory živočišného původu, není třeba zabývat se odlovem, odchytem testovaného organismu.

2.3. Indikátory živočišného původu

Bioindikátory živočišného původu nachází oproti bioindikátorům rostlinným množství výhod zvláště v oblasti zjišťování kontaminace perzistentními organickými polutanty. Živočichové se totiž stávají potravou člověka, znalostí rozsahu kontaminace ve tkáních živočichů můžeme identifikovat příjem polutantů stravou. Díky podobné stavbě těla a biochemickému složení ve srovnání s lidmi se nabízí odhad množství xenobiotik, jejichž působení je vystaven i člověk.

Z tohoto důvodu jsou čím dál více jako bioindikátory využívány druhy zemních savců, zejména hlodavci a lovná zvěř. U hlodavců je velikou výhodou, že jsou hojně rozšířeni po celé ČR, jejich odchyt není náročný a jejich použitím v biomonitoringu nevznikají škody na majetku, jako by tomu bylo v případě použití jatečního dobytka nebo lovné zvěře. Výhodou drobných zemních hlodavců je, že poměrně velký soubor jedinců má značnou vypovídací schopnost vůči dané lokalitě. Doporučuje se využívat především ty druhy drobných zemních savců, které se živí převážně rostlinnou potravou. Patří sem zejména hraboši, myšice a norníci [7].

Lovná zvěř i přes zmíněné nedostatky má své nezastupitelné místo v biomonitoringu ČR. Mezi nejpoužívanější bioindikátory řadíme zajíce polního, protože je velmi hojně rozšířen v ekosystémech, včetně lokalit se starými ekologickými zátěžemi. Navíc se poměrně rychle rozmnožuje a díky tomu je možné sledovat vývoj kontaminace i u potomstva, popř. genetické ekotoxikologické vlivy [2].

Mnoho bioindikátorů živočišného původu nacházíme i mezi ptáky. Ptáci se totiž výborně hodí pro indikaci jak vodních, tak i terestrických ekosystémů. Ptáci vykazují vůči mnohým POPs rezistenci a velkou bioakumulaci, a proto patří mezi vhodné bioindikátory.

Pro posuzování zátěží ve vodních ekosystémech se používají ryby jako indikační organismy. Distribuce v těle ryb ale není rovnoměrná. Díky relativně velkému obsahu tuku ve tkáních v sobě kumulují POPs zejména v hlavě, centrální nervové soustavě, žlučníku a dalších vnitřních orgánech. Koncentrace v hladkém svalstvu a krvi je výrazně nižší. Mezi nejvíce

používané ryby patří jelec tloušť, kapr obecný, parma obecná a další. Nalezená množství POPs se ale liší v závislosti na druhu, především v závislosti na metabolismu [8].

Například u parmy obecné se nachází větší množství POPs, protože parma se dožívá vysokého věku při současném velmi pomalém růstu, její svalovina obsahuje velké množství lipidů. Tato vlastnost je ideální pro sledování hydrofobních xenobiotik. Nejnižší obsahy POPs byly naproti tomu nalezeny ve vzorcích okouna říčního, který je zástupcem dravých ryb s relativně nízkým obsahem lipidů.

Ryby nám mimo bioakumulační bioindikační schopnost umožňují i hodnocení znečištění pomocí biomarkerů. Rybí jaterní mikrosomální cytochromy jsou indukovány 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxinem a strukturně příbuznými aromatickými látkami ze skupiny polychlorovaných bifenylů, ze skupiny PAHs a některými dalšími xenobiotiky vykazujícími toxicitu TCDD-typu.

Jak ukázaly výsledky monitoringu, aktivita jaterních mikrosomálních cytochromů koreluje s výskytem toxických efektů kontaminantů typu TCDD. Z toho vyplývá nález vyšších aktivit těchto enzymů v játrech ryb z lokalit zatížených koplanárními kongenery PCB a kontaminanty ze skupiny PAHs.

Jako vhodné bioindikátory starých zátěží můžeme využívat také mnohé bezobratlé a mikroorganismy. Jejich rychlý životní cyklus umožňuje odhadnout aktuální změny koncentrací kontaminantů v ekosystému [6].

V případě živočišných bioindikátorů vodního prostředí (platí částečně i pro ostatní) jsou nejčastěji sledovanými vlastnostmi biokoncentrace a biomagnifikace, protože ty jsou základem bioakumulace. Řídícím dějem biokoncentrace je pasivní příjem difúzí daným organismem z okolního vodního prostředí. Nárůst koncentrací kontaminantů biomagnifikací je naopak důsledkem jejich přenosu potravním řetězcem. Důležitou roli v tomto procesu hraje rozdíl tlaku nasycených par příslušného kontaminantu v procesu trávení a sorbce potravy, neboť při těchto dějích se snižuje množství nosného média (lipidů). V případě rozdílných obsahů lipidů u organismů odlišné trofické úrovně je naopak řídícím dějem pasivní difúze, kdy lipofilní kontaminant přechází z vyššího organismu s vyšším obsahem lipidů, a tedy nižším tlakem nasycených par této látky.

Parelelně s bioakumulací mohou ovšem probíhat i další děje, např. zpětná difúze do okolí, biodegradace a exkrece (jikrami u ryb a mlékem u samic savců). Obecně je podíl těchto dějů dán nejen vlastním živočišným druhem, ale také věkem a pohlavím organismu a v neposlední řadě i životními podmínkami. Např. dostupnost potravy podmiňuje obsah a složení tělních lipidů, které představují významný rezervoár PCB. Vyrůstající celková hmotnost, stejně jako obsah tuku v organismu, se projeví zdánlivým poklesem hladin kontaminantů (uvažujeme-li jednorázovou expozici); jedná se o zředování při neměnné zátěži. I tyto parametry je proto nutné při výběru vhodného bioindikátoru brát v úvahu.

Stejně jako u rostlin, můžeme i u živočišných bioindikátorů rozlišovat aktivní a pasivní monitoring. V případě aktivního se umísťují např. měkkýši nebo ryby z referenčních nezatížených lokalit do sledované oblasti. V případě pasivního monitoringu se jedná o vyšetření rozsahu kontaminace sledovanými xenobiotiky v organismech, které se ve sledované lokalitě přirozeně vyskytují [9,10].

2.4. Indikace ve vodním a terestrickém ekosystému

Díky značné mobilitě POPs se kontaminace přímo dotýká vodních ekosystémů, ovzduší i půdy. Tomu musí být přizpůsobena i volba bioindikačních organismů. Ty musí mít dostatečnou vypovídací hodnotu o kontaminaci sledovaným polutantem v daném ekosystému.

POPs jsou ve vodním prostředí díky svým hydrofobním vlastnostem a omezené rozpustnosti ve vodě vázány především na sedimenty. Odhaduje se například, že světové oceány obsahují přes 60 % veškerého PCB. Díky tomu, že je většina POPs uložena v sedimentech, dochází ke kontaminaci již na nejnižších stupních potravního řetězce. Proto lze kontaminace sledovat již na úrovni bioakumulace POPs v planktonu, kde množství xenobiotik řádově převyšuje množství zjištěná ve vodě. Vodní řasy a zooplankton jsou konzumovány všemi organismy přítomnými ve vodním ekosystému. Dalším stupněm potravního řetězce jsou ryby a na vrcholu jsou masožravci, zejména dravé ryby, ptáci, vodní savci a člověk. Hlavním zdrojem kontaminace vodního ekosystému je atmosférická depozice.

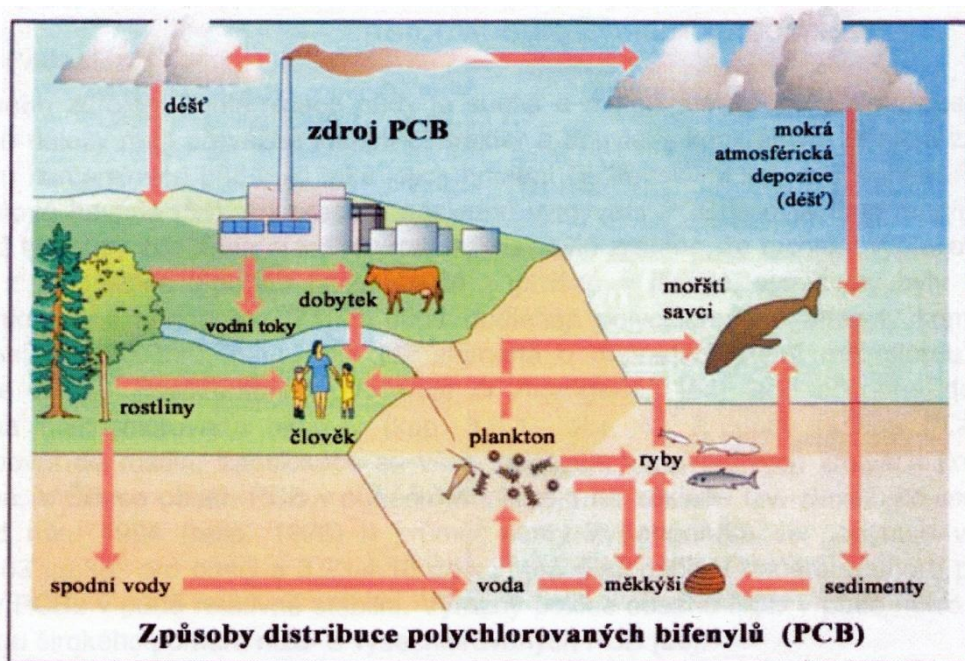
V případě terestrických ekosystémů je hlavním zdrojem kontaminace rovněž atmosférická depozice (suchá i mokrá), ale navíc se zde ve velké míře uplatňuje i vliv používání kontaminovaných čistírenských kalů jako hnojiva a také různé průmyslové havárie. Organochlorované pesticidy se dostávaly do půdy přímo jejich používáním v zemědělství, ale rovněž i únikem z nezajištěných skladů. Množství reziduí xenobiotik také závisí na vrstvě sledované půdy. V podorníční vrstvě je oproti orniční vrstvě téměř dvojnásobné množství lipofilních kontaminantů, zejména PCB. Proto při výběr vhodných bioindikátorů musí být zohledněna i hloubka, v níž daný organismus žije [8].

Pro zjišťování rozsahu kontaminace v obou typech ekosystémů jsou z těchto důvodů vhodnější živočišné než rostliny, které obsahují relativně malé množství sloučenin na bázi lipidů ve svých tělech a tím je výrazně snížena jejich bioakumulační schopnost. Naproti tomu při hodnocení imisí POPs v ovzduší jsou mnohem účinnější a dostupnější rostlinné bioindikátory. Zdrojem kontaminace rostlin v terestrickém ekosystému se zabýval VÚMOP v letech 2000 a 2001. Při šetření závislosti zvýšených obsahů POPs v rostlinách a jejich zvýšeného obsahu v půdách byla zjištěna všeobecně minimální shoda. Pro jednotlivé regiony lze zátěž rostlin POPs charakterizovat následovně.

V Karlovarském okrese byla zátěž rostlin POPs nízká, a to i v okrese Sokolov, kde je zátěž půd POPs nejvyšší. Také v zatíženém regionu severní Moravy bylo zjištěno, že zátěž píce POPs nemá žádnou souvislost se zatížením půd na konkrétních lokalitách, má však nepřímý vztah k průměrnému znečištění půd okresu, odrážejícím jeho atmosférickou zátěž. U PAHs a ropných látek, kde došlo k překročení „pozařových hodnot“, připadalo nejvíce vzorků na okresy Ostrava a Karviná. V rámci Středočeského kraje byla rovněž pozorována minimální souvislost mezi zatížením půd a rostlin, v některých případech vykazovala zátěž rostlin závislost spíše na atmosférické depozici ze zdrojů znečištění. Tak je tomu např. v okrese Mělník, kde byla zjištěna vysoká variabilita a maxima u PAHs, PCBs, DDTs a ropných látek v okolí Spolany Neratovice. Nejvyšší průměrné zatížení rostlin PAHs vykazuje okres Praha-západ, nejvyšší maxima u PAHs, PCBs, OCPs byla zjištěna na okrese Příbram, což odpovídá zátěži půd, přesto, že nebyla zjištěna shoda mezi zatížením půd a rostlin POPs na konkrétních lokalitách. Také v dalších okresech Středočeského kraje byly zjištěny případy překročení obsahů PAHs v rostlinách, které vykazují podobný trend závislosti zátěže rostlin na zátěži půd. Rámcovou shodu vykazuje také okres Nymburk, ve kterém je zátěž rostlin PAHs vyšší, než v sousedních okresech (Kolín, Mladá Boleslav) a kde byl zjištěn nejvyšší počet případů zvýšených hodnot POPs v rostlinách odebraných v těsné blízkosti venkovských obcí. V tomto okrese byly zjištěny i případy překročení metabolitů organochlorových pesticidů. Dokonce ani ve vyšších polohách okresů Libereckého a Královohradeckého kraje nebyla zjištěna poměrná shoda mezi zátěží půd a rostlin POPs. Z těchto výsledků je zřejmé, že zátěž rostlin sledovanými POPs je rozhodující měrou v terénních podmínkách ovlivněna atmosférickou

depozicí. Transferová cesta půda-rostlina se na obsahu POPs v rostlinách v rámci provedeného sledování prakticky neprojevila. Terestrický systém sice kontaminovaný je, ale rostliny nedokážou odhalit kontaminaci půdní složky. Rostlinné bioindikátory se v těchto případech používají spíše jako pasivní vzorkovače atmosférické depozice [11].

Obrázek 1 popisuje distribuci PCB do jednotlivých složek životního prostředí; toto schéma by bylo obdobné pro téměř všechny sledované POPs [8].



Obrázek 1 – Distribuce PCB v životním prostředí

3. PROBLEMATIKA STARÝCH ZÁTĚŽÍ

Perzistentní organické polutanty definované Stockholmskou úmluvou jsou označeny za nebezpečné, a proto je jejich výroba a používání pro signatáře úmluvy závazně zakázána. Vzhledem k jejich perzistenci je ale třeba zabývat se i problematikou starých zátěží, protože i po desítkách let jsou v nich mnohé látky přítomné ve formě svých reziduí.

V České republice (popř. v bývalém Československu) byly POPs používány v hojné míře, mnohé z nich zde byly dokonce vyráběny, další (zvláště pesticidy) byly dováženy. Díky tomu je na území ČR několik kontaminovaných lokalit, tzv. hot spots. Podle MŽP za starou ekologickou zátěž považujeme závažnou zátěž horninového prostředí, povrchových nebo podzemních vod, k níž došlo nevhodným nakládáním s nebezpečnými látkami v minulosti. Zjištěnou kontaminaci můžeme považovat za starou ekologickou zátěž jen v tom případě, že původce znečištění již neexistuje nebo není znám. Kontaminované lokality mohou být různého charakteru, nejčastěji se jedná o skládky odpadů, areály průmyslové a zemědělské výroby, nezabezpečené sklady nebezpečných látek, bývalé vojenské areály a území postižená těžbou nerostných surovin [12].

V rámci inventarizace těchto rizikových lokalit bylo nalezeno několik desítek lokalit po celé ČR, kde byly pozitivní nálezy POPs. Zvláště zajímavá situace je v případě starých zátěží PCB. Ty totiž byly přímo vyráběny v Československu, konkrétně v Chemko Strážské, ale vzhledem k velkému počtu aplikací je kontaminace PCB detekována na území celé republiky. Po zjištění toxicity PCB se začalo s hromadnou likvidací zátěží, ale jelikož nebyly dostupné

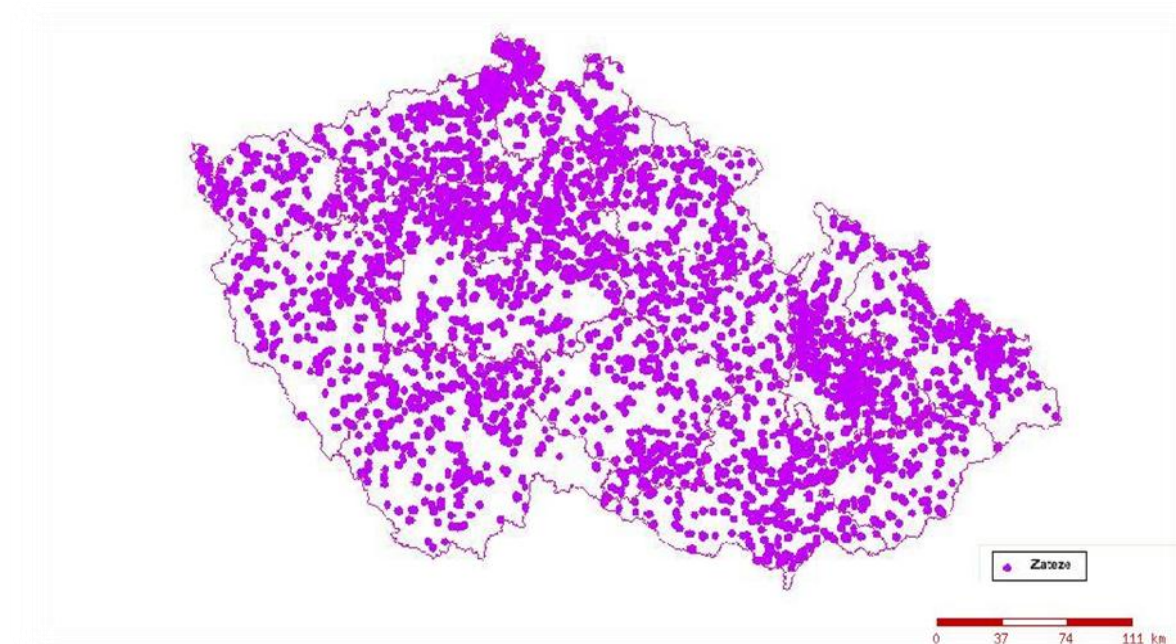
kvalitní technologie, které jsou pro likvidaci PCB nezbytné, došlo k zamoření ovzduší a následně i vod kongenery PCB i ve vzdálených oblastech. Proto dnes kontaminované oblasti PCB nacházíme i mimo bývalé sklady, ačkoliv jsou stále předmětem zájmu, zejména vzhledem k jejich špatnému zabezpečení a následnému dalšímu pronikání do složek životního prostředí.

Staré zátěže PCDDs/Fs se dostaly do povědomí veřejnosti při rozsáhlých záplavách, které se dotkly i areálu Spolany Neratovice, která patří i v současnosti mezi nejnebezpečnější hot spot ČR. Byly provedeny monitorovací studie biotických i abiotických matric a díky tomu byly zjištěny i další ekologické zátěže tohoto areálu. V současnosti již byla část kontaminované lokality sanována, avšak odborná veřejnost i nadále upozorňuje na nevhodné technologie aplikované při likvidaci této zátěže. Část kontaminovaných zemín se totiž nadále likviduje pomocí spalovacích metod, které mohou být zdroji dalších POPs a mohou mít ještě závažnější toxické účinky. Areál Spolany Neratovice je rovněž kontaminován i HCB, rtuť a pesticidy [12].

V otázce kontaminace pesticidů je situace ještě komplikovanější. Pesticidy byly masově používány ve všech zemědělských oblastech, kde ve formě reziduí přetrvávají dodnes. DDT bylo vyráběno ve Spolaně Neratovice; zvýšená kontaminace v této oblasti je zapříčiněna nejen únikem z nekontrolovaných uzavřených skladů, ale také díky dřívějšímu způsobu zneškodňování, tj. vylití xenobiotika do zemní rýhy. Ostatními sledovanými pesticidy jsou znečištěny zejména skládka Slatiňany v Hodoníně a skládky pesticidů ve Šebáňovicích a Václavcích [13].

Chybějící údaje o bývalých skladech a o zdrojích kontaminace dnes ztěžují inventarizaci znečištění složek životního prostředí a některé složky se již volně dostaly ze zdroje kontaminace do vzdálených oblastí. Monitoring zprostředkovaný bioindikátory pomáhá i v těchto případech, kdy neznáme přesný zdroj znečištění.

Na obrázku 2 je zobrazena mapa České republiky s vyznačenými oblastmi se starými ekologickými zátěžemi.



Obrázek 2 - Staré ekologické zátěže ČR

Perzistentní organické polutanty (POPs) jsou chemické sloučeniny, většinou antropogenního původu, který jsou vysoce odolné vůči fotolytické, chemické a biologické degradaci. Specifickou vlastností POPs je jejich nízká akutní toxicita, avšak v mnoha případech zdraví ohrožující chronické zatížení organismů. Proto byla 23. května 2001 podepsána mezinárodní tzv. Stockholmská úmluva o perzistentních organických polutantech.

POPs jsou látky bioakumulativní, to znamená, že organismy tyto látky vstřebávají, a to přímo z životního prostředí, v němž žijí, či nepřímo potravou, a tyto látky ve svém organismu koncentrují [15,16].

Rizika spojená s přítomností POPs v životním prostředí byla v posledních desetiletích identifikována jako významná nejen pro člověka, ale také pro ekosystémy. Jejich distribuce a pokračující akumulace je považována za významnou globální změnu kvality životního prostředí. Proto se signatáři těchto smluv zavázali, že budou podporovat výzkum úrovně emisí, dálkového přenosu polutantů a úrovně depozice, kvantifikace zdravotních účinků na

lidský organismus a životní prostředí; pozornost by měla být směřována také na metody odhalování národních emisí a jejich odstraňování [16, 15].

Výzkum zdravotních rizik POPs neustále pokračuje. Doposud byla diagnostikována, a to v návaznosti na expozici POPs, zejména onemocnění rakovinou, alergie, poškození centrální a periferní nervové soustavy, neplodnost a poruchy imunitního systému.

U některých POPs se navíc předpokládá vliv na endokrinní systém, což ve svém důsledku způsobuje poruchy ve vývoji potomstva a hormonální nerovnováhu.

Látky, které byly zařazeny Stockholmskou úmluvou 21. května 2001 mezi POPs jsou uvedeny v tabulce 1. Látky, jež byly přidány ke stávajícím POPs konferencí uskutečněnou 8. května 2009 jsou v tabulce 2. V současné době se projednává možnost rozšíření skupiny POPs zahrnuté ve Stockholmské úmluvě o dalších polutanty. Jedná se o chlorované parafíny s krátkým řetězcem, endosulfan a hexabromcyklododekan.

Tabulka : 12 základních POPs

Pesticidy		Průmyslové chemikálie	Vedlejší produkty
aldrin *	endrin*	PCB*	PCDDs
chlordan*	mirex*	HCB*	PCDFs
DDT**	heptachlor*		
dieldrin*	toxafen*		

Tabulka 1: 9 dodatkových POPs

Pesticidy	Průmyslové chemikálie
chlordekon*	hexabrombifenyl*
α - a β -hexachlorcyklohexan*	PBDE (4)*
lindan*	PFOS**
pentachlorbenzen*	

U látek označených * je Stockholmskou úmluvou zcela zakázána výroba, jsou dána doporučení k jejich likvidaci, která zajistí snížení toxicity na maximální možnou úroveň. U látek označených ** je sice výroba zakázána, avšak v případě nutnosti likvidace přenašečů chorob je jejich použití povoleno po schválení WHO. (Podrobně v kapitole pesticidy) [16].

CLRTAP ještě zahrnuje mezi uvedené POPs i polyaromatické uhlovodíky PAH.

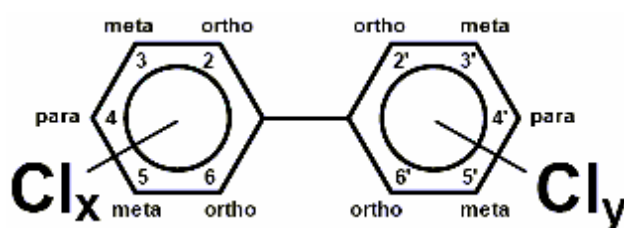
V následujících kapitolách budou podrobně charakterizována xenobiotika, která mají v našich podmínkách největší význam.

4.1. PCB

4.1.1. Vlastnosti

Polychlorované bifenyle (PCB) patří spolu s DDT mezi nejstarší POPs. PCB se velmi rychle staly velmi rozšířenou sloučeninou. Důvodem byly jejich vhodné vlastnosti, zejména výborná teplotnost, schopnost elektroizolace, nízká hořlavost a vznětlivost. PCB se začaly používat v 30. letech 20. století; jejich výroba v celosvětovém měřítku skončila až v 80. letech poté, co byly prokázány negativní dopady na zdraví a stav životního prostředí. V 70. letech byla rovněž zjištěna schopnost bioakumulace, která je jednou z příčin jejich negativního dopadu na ekosystémy [17].

Po chemické stránce jsou PCB velkou skupinou látek odvozenou od bifenyly (dvě benzenová jádra spojená jednoduchou kovalentní vazbou). Bifenyl je možné získat pyrolýzou benzenu a zahříváním diazoniových solí s benzenem. Bifenyl je také součástí černouhelného dehtu a ropné frakce s teplotou varu mezi 255 – 265 °C. Bifenyl je látka velmi reaktivní, a proto je možné ji nejen halogenovat (chlorace, bromace), ale je možné ji také nitrovat a sulfonovat. Stupeň chlorace lze ovlivnit množstvím použitého chloru při syntéze. Bod varu PCB leží v rozmezí mezi 270 °C a 460 °C a stoupá se vzrůstajícím počtem atomů chloru v molekule. Rozpustnost ve vodě je velmi nízká, např. u 2-chlorbifenyly je to asi 5,89 mg·l⁻¹, u dekachlorbifenyly naopak pouze cca 0,015 mg·l⁻¹. Chemické a biologické vlastnosti se odvíjejí nejen na počtu atomů chloru v molekule, ale závisí také na jejich poloze. Z chemického hlediska se jedná o velmi stabilní látky, termicky se rozkládající až při teplotách 1200 °C a více [18].



Obrázek 4 - obecný strukturní vzorec PCB

Přes svou vysokou chemickou stabilitu mohou PCB podléhat ve vodách, sedimentech, případně v půdě několika transformačním procesům. Jedná se zejména o hydrolýzu, dehydrogendehalogenaci, oxidaci a redukci. Ačkoliv abiotické transformace probíhají velmi pomalu, mohou být významné ve stagnujících vodách. Rychlosti jsou závislé na struktuře a na počtu atomů halogenů v molekule. Poločasy abiotických transformací se pohybují od několika dní až do mnoha let.

Teoreticky existuje 209 individuálních chlorovaných bifenyly, tzv. kongenerů. Pouze 102 jich bylo detekováno v technických směsích, běžně se jich ve směsi stanovuje 56. Tato sumární koncentrace se označuje jako celkový obsah PCB a jen polovina kongenerů z tohoto množství je zastoupena v množství větším než 1 % [19].

V 80. letech bylo IUPAC přijato názvosloví PCB, které jednotlivé kongenery jednoduše odlišovalo. Každému kongeneru je přiřazeno číslo od 1 do 209. Sumární vzorec PCB je C₁₂H_{10-(x+y)}Cl_(x+y), kde (x+y) = 1-10. U PCB rozlišujeme také homology a izomery. Izomery jsou PCB se stejným počtem atomů chlóru, homology jsou ty, co mají stejný sumární vzorec. Přehledně je to znázorněno v tabulce 3 [8].

Z praktického hygienického a vodohospodářského hlediska se stanovení PCB zužuje na nejdůležitějších sedm indikátorových kongenerů. Jedna se o kongenery PCB 28, 52, 101, 138, 153 a 180. Podle normy ČSN EN ISO 6468 se stanovují také kongenery PCB 118 a 194. Všechny tyto kongenery jsou značně toxické a jejich působení se podobá dioxinům, a proto se někdy označují jako „dioxin-like“ PCB. Proto se často toxicita PCB vyjadřuje stejně jako u dioxinů, a to prostřednictvím ekvivalentní toxicity 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-*p*-dioxinu [18].

Tabulka 2 Názvosloví, počet izomerů a obsah chloru v izomerních skupinách PCB

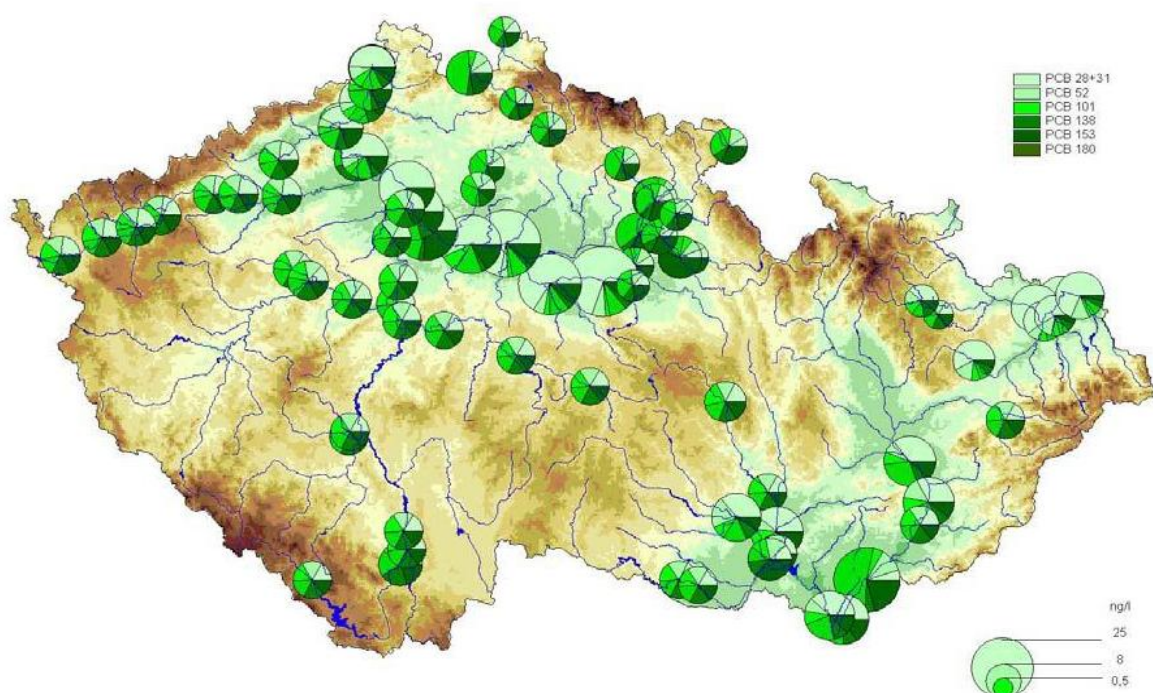
Strukturní vzorec	Předpona	Počet izomerů	Číslování dle IUPAC	% Cl	Počet izomerů identifikovaných v komerčních směsích
C ₁₂ H ₉ Cl	mono	3	1-3	18,79	3
C ₁₂ H ₈ Cl ₂	di	12	4-15	31,77	12
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	tri	24	16-39	41,3	23
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	tetra	42	40-81	48,65	41
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	penta	46	82-127	54,3	39
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	hexa	42	128-169	58,93	31
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	hepta	24	170-193	62,77	18
C ₁₂ H ₂ Cl ₈	okta	12	194-205	65,98	11
C ₁₂ HCl ₉	nona	3	206-208	68,73	3
C ₁₂ Cl ₁₀	deka	1	209	71,1	1

4.1.2. Kontaminace ŽP

Vhodné fyzikálně-chemické vlastnosti PCB a jejich předpokládaná biologická inertnost byla důvodem pro jejich masivní používání v průmyslu. Současné emise PCB jsou dány právě jejich předchozím použitím v průmyslových aplikacích a rovněž vypovídají o současném stavu a úspěšnosti jejich likvidace na skládkách nebo jinými vhodnějšími způsoby, v závislosti na legislativě platné v jednotlivých zemích. Koncentrace reziduí PCB jsou obecně vyšší v blízkosti urbanistických a průmyslových lokalit a v blízkosti tzv. bodových zdrojů (výroby a skládky) než v řídce osídlených oblastech, kam se dostává díky mobilitě, depozicím.

Přestože mají polychlorované bifenylly malou těkavost, dochází i přesto ke znatelným únikům do ovzduší. Sekundárními zdroji atmosférického znečištění jsou vytěkání PCB z půdy, z čistírenských kalů nebo skládek odpadů nebo ze spaloven odpadů. Nelze pominout ani havárie, které se nevyhnuly ani bývalé ČSSR, jmenovitě ve výrobním podniku Chemko Strážské, v Rožmitále pod Třemšínem, Žamberku a v dalších lokalitách. Ve spojitosti s úniky do vodního prostředí jsou největším rizikem staré ekologické zátěže. Povodně, které postihly ČR v letech 1997 a 2002 způsobily na mnoha místech vyplavení PCB ze skládek a různých deponií technických materiálů z průmyslových podniků do vodotečí a na zemědělsky obhospodařovanou půdu. Kontaminace vodstva ČR je zobrazena na obrázku 5.

Nelze opomenout ani kontaminaci hospodářských zvířat při vypařování PCB z nátěrových hmot použitých v zemědělských podnicích. Zdroje vstupu PCB do prostředí jsou přehledně shrnuty v tabulce 4.



Obrázek 5 - Zastoupení PCB ve vodách ČR [11]

Tabulka 3 - Zdroje kontaminace PCB do složek životního prostředí [8]

Primární zdroje	
uzavřené systémy	otevřené systémy
chladicí kapaliny v transformátorech	použití plastifikátorů na bázi PCB, inhibitory hoření
dielektrické kapaliny ve velkých a malých kondenzátorech	bezuhlíkový kopírovací papír, samolepící pásy, balicí papír
teplonosná média	lubrikanty, těžké oleje, imerzní oleje
ohnivzdorné a teplonosné antikorozi	tiskařské barvy, barvy, lepidla, vosky,
hydraulické kapaliny v důlních zařízeních a vakuových pumpách	impregnační materiály, těsnící kapaliny, aditiva do cementů a omítek
použití mazadel	materiály na mazání odlévacích forem, laminátovací činidla, pesticidy
Sekundární zdroje	
revolatilizace ze sedimentů velkých vodních systémů a půd	
odpařování z aplikovaných barev	
sklárky odpadů, spalování odpadů, krematoria	
recyklovaný papír	

4.1.3. Zdravotní rizika

Všeobecně se PCB vyznačují nízkou akutní toxicitou a z tohoto důvodu byly v minulosti považovány za biologicky neaktivní. Mezi nejčastěji zmiňované toxické účinky patří vliv na reprodukci, zvýšený počet abortů a mumifikovaných plodů, nízká porodní hmotnost, malá

životaschopnost potomstva, nízké hmotnostní přírůstky, snížená motilita a fertilita spermií, atrofie varlat a snížená líhnivost vajec u ptactva.

Toxické působení PCB se také přímo dotýká funkce jater, protože účinek některých kongenerů je obdobný jako u PCDD, kdy dochází k interakci s AH receptorem a dojde ke zvýšené syntéze cytochromu P 450. Tím, že PCB aktivuje cytochrom P 450, zasahuje do enzymových systémů mikrosomální frakce jater, které je transformují na metabolity ve vodě rozpustnější a schopnější exkrece. Tomuto akcelerovanému metabolismu podléhá také řada endogenních hormonů a vitamínů. Jedná se především o vitamíny rozpustné v tucích, steroidní hormony, hormony štítné žlázy a pankreatu. Existují také údaje o tom, že zvýšená akcelerace cytochromu P 450 v jaterních mikrosomech přispívá ke zvýšení oxidace retinolu a tím k depleci vitamínu A. Jeden z možných mechanismů, kterým mohou PCB interferovat s endokrinním systémem, je jejich schopnost imitovat přírodní hormony. Dostupná data podporují myšlenku, že se jedná o zvláště skupinu endokrinních disruptorů.

Další z toxikologických účinků PCB je jejich imunotoxicita. Jejich působením dochází k atrofii lymfoidní tkáně, zejména thymu a sleziny, dále ke snížené produkci protilátek, k redukci počtu leukocytů a lymfocytů [19].

Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny (IARC) při WHO byly PCB zařazeny do kategorie B2, tj. mezi látky s pravděpodobným karcinogenním účinkem na člověka.

I přes nízkou akutní toxicitu PCB došlo v historii k akutní intoxikaci lidí, zejména během havárií v Japonsku (příznaky pojmenovány „Yusho nemoc“) a na Taiwanu (Yu-cheng).

K nemoci Yusho došlo v roce 1968, kdy téměř 1600 osob bylo intoxikováno rýžovým olejem kontaminovaným v procesu výroby technickou směsí Kanechlor 400, která unikla ze zkorodovaného chladicího systému. Během této havárie bylo možné pozorovat celou řadu příznaků akutní intoxikace. Jedná se především o tmavě hnědou pigmentaci nehtů, poškození vlasových folikulů, zvýšené pocení dlaní, kožní akné, rudé skvrny v ústech, pigmentace kůže, svědění, otoky údů, ztuhnutí chodidel a dlaní, pigmentace mukózních membrán, zvýšené slzení, zánět spojivek, zrakové poruchy, žloutenka, ztuhnutí horních víček, pocit slabosti, strnulost údů, horečka, potíže s pamětí, spasmus údů, bolest hlavy, zvracení a průjem [9].

4.1.4. Rostlinné bioindikátory

Vzhledem k lipofilním vlastnostem PCB, je možné jako bioindikátory rostlinného původu použít pouze omezené množství rostlinných druhů. Většina studií byla zaměřena na využití jehličnatých stromů, mechorostů a pylů [20].

Jak již bylo uvedeno, nebyl jednoznačně prokázán přestup PCB z půdy do rostlinných těl rostlin; kontaminanty většinou zůstávají nasorbovány na povrchových vrstvách kořenového systému. Kontaminace nadzemních částí vegetace PCB souvisí především s atmosférickými imisemi, mohou se však uplatnit i reemise, a to zejména těkavějších PCB z půdy.

V období let 1995 až 2000 byly jako bioindikátory rostlinného původu použity, a to v rámci projektu MŽP „Hodnocení stavu životního prostředí“, pro zjišťování množství kongenerů PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180 brambory, jablka, zelí, pšenice, řepka a pyl [11].

V roce 2009 byla provedena studie, která měla zhodnotit obsah PCB v rostlinných materiálech. Jako bioindikátory byly zvoleny mechy a jehličí stromů. Nejhojněji zastoupenými kongenery v borovici černé byly PCB 28 a 153, v smrku ztepilém 28, 52 a 153, v jedli bělokoré 28, 153 a 138, v mechu ploníku ztenčeném to byly PCB 28, 153, 138 a v menší míře i 180, u kostrbatce větevnatého 28, 153, 138 a v menší míře rovněž kongener 180. Zjištěné údaje ukazují, že ve sledovaných bioindikátorech se v největším zastoupení vyskytuje především kongener 28, jehož přítomnost lze dát do souvislosti s kontaminací

způsobenou převážně dálkovým transportem. Až na malé výjimky se tento kongener vyskytuje ve všech typech sledovaných bioindikátorů. Kongenery 153, CB 138 a CB 180 jsou považovány za představitele výsech chlorovaných bifenylů. Tato kontaminace již pravděpodobně nesouvisí s dálkovým transportem, avšak lze ji vysvětlit možnou kontaminací příslušné lokality pocházející ze zdrojů výše chlorovaných bifenylů, například z barev, hydraulických a teplotnosných kapalin [21].

4.1.5. Živočišné bioindikátory

Díky relativně vysokému obsahu lipidů ve tkáních živočichů se jeví jako nejvhodnější bioindikátory životního prostředí právě živočichové, zejména pak obratlovci.

4.1.5.1. Vodní ekosystém

Mezi nejhojněji využívané bioindikátory znečištění PCB ve vodách patří ryby. Jejich biologická i chemická stránka jsou relativně dobře prozkoumány a navíc ryby patří v ČR mezi rozšířené organismy.

V období let 1995 až 2000 byl v rámci programu MŽP „Hodnocení stavu životního prostředí: Monitoring cizorodých látek v potravních řetězcích“ sledován obsah PCB mimo jiné i v rybách. Porovnání jednotlivých lokalit bylo provedeno pomocí nejhojněji zastoupeného druhu jelce tlouště, u kterého byly zjištěny, a to při vyjádření na extrahovatelný lipidický podíl, řádově srovnatelné obsahy sledovaných látek. Při přepočtu na celkovou svalovinu (tj. jedlý podíl, který představuje lepší vyjádření pro odhad zátěže člověka plynoucí z potenciální dietární expozice) byla jako relativně nejvíce kontaminovaná klasifikována odběrová lokalita Uherské Hradiště na řece Moravě. Nálezy PCBs (suma) dosahovaly u starších bioindikátorových organismů až 160 ng.g-1 svaloviny. Celkově vyšší průměrná množství PCB obsažená v jejich svalovině lze přičíst relativně vyšší tučnosti, v porovnání s rybami odlovených v jiných lokalitách. Dominantní příspěvky byly ve všech případech tvořeny výsech chlorovanými kongenery PCB 153, 138 a 180. Se vzrůstající hmotností byl pozorován rostoucí obsah indikátorových PCBs ve svalovině, což je důkazem bioakumulace. Během tohoto monitoringu byly jako bioindikátory použity také ostatní ryby, především okoun říční, pstruh obecný, cejn velký a parma obecná [6].

V roce 2008 byly pro zjišťování obsahu PCB ve vodním ekosystému použity jako živočišný bioindikátor ryby. Jednalo se zejména o cejna velkého, plotici obecnou, jelce tlouště, bolena dravého a štiky obecnou. Ryby pocházely z blízkosti Vířské přehrady a Rajhradu. Obsah PCB byl stanovován ve vzorcích jater, kůže a svaloviny. Nejvíce zastoupeny byly kongenery PCB 28 a 52. Ve svalovině bolena dravého a štiky obecné bylo zjištěno nižší množství PCB než u ostatních ryb; naproti tomu svalovina cejnů velkých obsahuje sumu PCB v průměru 1,71 mg/kg tuku, což je daleko více, než u svaloviny dravých ryb. Patrně to souvisí s tím, že cejn velký se převážně zdržuje u dna a může být proto sekundárně kontaminován PCB uvolňovaných ze sedimentů. U cejna velkého převládaly kongenery PCB 138, 153 a 180, naproti tomu u bolena, plotice a štiky dosahovaly maxima kongenery PCB 52. Na základě těchto údajů lze usuzovat na odlišný způsob kontaminace. V případě cejna se jedná o zatížené vodní prostředí, zatímco u kongenerů PCB 52 lze usuzovat spíše o sekundární kontaminaci v důsledku transportu ovzduším. Suma PCB byla jednoznačně nejvyšší u jelce tlouště. Proto se tento živočišný druh jeví jako nejvhodnější bioindikátor vodního prostředí z výše uvedených [22].

V téže roce byla provedena analýza vzorků ryb v Záhlavicích, okres Přerov. V porovnání s předcházející studií byli navíc jako bioindikátory použiti lín obecný a úhoř říční. Byly

identifikovány všechny indikátorové kongenery PCB; ve svalovině úhoře říčního převládá kongener PCB 28, dále následoval kongener PCB 138. V kůži byl nejvyšší obsah zjištěn u PCB 153 a 138. V případě svaloviny se lze domnívat, že se na hodnotách obsahu podílí primární i sekundární kontaminace, zatímco u kůže úhoře se jednoznačně jedná o kontaminaci pocházející ze znečištěného vodního ekosystému. V kůži lína obecného byl prokázán vyšší obsah kongeneru PCB 28, což potvrzuje to, že lín patří, stejně jako úhoř říční, mezi ryby zdržující se více u dna, a proto mohl být kontaminován také ze znečištěného sedimentu [9].

Také v roce 2003 byly jako bioindikátory k hodnocení stavu kontaminace řeky Smradávky použity mimo jiné i vnitřnosti a svalovina úhořů a línů. I zde byl nejvyšší obsah kongeneru PCB 28 zjištěn u úhoře říčního; relativně vysoké hodnoty kongenerů PCB 52, 101, 118, 138, 153 a 180, v porovnání s výsledky předchozích výzkumů, byly detekovány i lína obecného [23].

Havelková et al. [24] ověřovali závislost mezi aktivitou jaterních enzymů, cytochromu P450 a EROD, jakožto biochemických markerů kontaminace organochlorovanými sloučeninami a množstvím těchto polutantů detekovaných ve zkoumaném ekosystému. Ačkoliv má na aktivitu cytochromu P450 a EROD vliv celá řada biotických a abiotických faktorů, která byla zjištěna prostřednictvím signifikantní závislosti mezi úrovní kontaminace POPs a aktivitou těchto jaterních enzymů. Na koncentraci cytochromu P450 mají největší vliv výsechchlorované PCB, které byly významnou součástí zde používaných technických směsí Delor. Jako bioindikátor byl v tomto případě použit jelec tloušť, odlovaný z řek Vltavy, Jizery, Labe, Ohře a Bíliny. Nejvíce kontaminované lokality vykazovaly i největší koncentraci sledovaných biomarkerů; ke stejnému závěru došli i v opačném případě. Cytochrom P450 se proto jeví jako vhodný biomarker pro určení kontaminace dané lokality PCB, zejména výsechchlorovaných kongenerů [24].

4.1.5.2. Terestrický ekosystém

Drobní savci

Při hodnocení úrovně kontaminace agrárních ekosystémů bývají používány bioindikátory živočišného původu, o nichž je známo, že mohou obsahovat podstatně vyšší koncentrace některých organických polutantů, než jsou koncentrace běžně detekované v ovzduší, vodě a půdě. Pro potřeby monitorizačních studií terestrických ekosystémů bývají využíváni také drobní zemní savci. V práci bylo provedeno ověření vhodnosti drobných zemních savců pro chemický monitoring. Tento monitoring byl ověřován na podkladě zjišťování indikátorových kongenerů PCB. Na základě zhodnocení typu stravy vybraných druhů a obsahu lipidů v kůži a ve tkáních byly vybrány následující druhy drobných zemních savců: hraboš polní, norník rudý, myšice lesní a myšice křovinná. Obsah kongenerů PCB byl zjišťován v kůži, svalovině a játrech drobných zemních savců, případně v jejich celé trávicí soustavě. Na základě provedených sledování a porovnáním s koncentracemi kongenerů PCB stanovenými u jiných druhů bioindikátorů živočišného původu bylo ověřeno, že drobní zemní savci mohou být použiti jako vhodný bioindikátor pro hodnocení úrovně plošně větších i menších agrárních ekosystémů a lze pomocí nich získat takové údaje o kontaminaci, které plně korespondují s údaji získanými při zjišťování koncentrace PCB v maticích pocházejících z lovné zvěře. Detekovaná zátěž drobných zemních savců xenobiotiky typu PCB poskytuje větší výhodu při interpretaci znečištění v příslušné lokalitě, než to umožňuje obdobně detekovaná zátěž PCB prokázaná v maticích z lovné zvěře [7].

Volně žijící zvěř

Podrobné environmentální studie byly zpracovány také u volně žijících zvířat. Volně žijící zvěř je vhodným bioindikátorem živočišného původu sloužícím k hodnocení vlivu životního prostředí na biotu. Zvláště se hodí k hodnocení kontaminace v okolí bývalých závodů, kde byly vyráběny nebo používány směsi obsahující PCB. Takové prostředí je třeba v okolí areálu Chemko Strážské, které, jak již bylo zmíněno, patří k nejvíce kontaminovaným lokalitám PCB v Evropě. Z výsledků je zřejmé, že volně žijící zvěř je nejvíce vystavena působení znečištění pocházejícího z ekosystému, kde byla prokázána extrémně vysoká kontaminace ovzduší, půdy a veškeré vegetace xenobiotiky. V oblasti Chemko Strážské proto byla provedena studie, která měla posoudit současný stav ekosystému ve vztahu k PCB. Nejvyšší koncentrace (vztaheno na tuk) byla prokázána u toulavé kočky. Poměrně vysoké nálezy byly zjištěny také u bažantí zvěřiny, kde byla detekována nejvyšší hodnota kongeneru PCB 180, a to $3,39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. U zajíců a divočáků nebyly nálezy již tak extrémní, pro kongenery PCB 13 a 180 se pohybovaly těsně nad hygienickým limitem. U srnčí zvěře přesáhla hygienický limit pouze jedna detekovaná hodnota, u jelení zvěře se nadlimitní hodnoty vůbec nevyskytovaly. O rok později byly stanoveny nadlimitní koncentrace také v játrech a ve svalovině všech těchto druhů volně žijících zvířat. Autoři tyto nálezy dávají do souvislosti s vysokou hladinou spodní vody v tomto roce, která vyplavila tato perzistentní xenobiotika z divokých skládek na povrch [19].

Hospodářská zvířata

Použití hospodářských zvířat jako bioindikátorů má ve většině případů jiný cíl, než je tomu u uvedených environmentálních studií. Sleduje se totiž především kontaminace potravního řetězce člověka a ne stav životního prostředí. Přesto má monitoring hospodářských zvířat svoje místo v hodnocení starých zátěží, protože s nimi v případě PCB úzce souvisí.

Hlavním zdrojem kontaminace PCB u hospodářských zvířat je krmivo a napájecí voda. Část PCB také přijímána hospodářskými zvířaty prostřednictvím kůže, zejména v případě kontaminace prostřednictvím nátěrů hrazení, zábran a kramných žlabů, podlaha stěn stájí, které obsahovaly PCB. Bylo prokázáno, že kvantitativní přechod PCB z krmiva do masa hospodářských zvířat může tvořit u masných plemen dobytka až 80 %. U mléka není přechod v žádném případě tak markantní, přesto je třeba situaci monitorovat. Rovněž je známo, že krávy jsou vzhledem k délce svého života více kontaminovány výsechlorovanými PCB než např. prasata. Souvisí to především se způsobem deponování lipofilních xenobiotik v jejich tkáních [19].

Ptactvo

Z četných studií vyplývá, že ptáci jsou vhodným bioindikátorem pro zjišťování úrovně znečištění životního prostředí, zejména z toho důvodu, že vykazují větší rezistenci vůči toxickým vlivům PCB než savci. U některých ptáků ovšem bývá obtížné určení transferu určitého analytu z jednoho článku potravního řetězce do druhého. Výjimkou jsou ptáci, kteří jsou určitým způsobem vázání na určitý ekosystém, například na vodní prostředí. Ptáci, kteří se přednostně živí rybami, mají tendenci kumulovat ve svých lipidických tkáních větší množství PCB. Rovněž ptáci, kteří jsou na vrcholu potravní pyramidy, mohou proto být vystaveni poměrně vysokým expozičním hodnotám těchto xenobiotik [25].

Byla vypracována celá řada studií, kde byli ptáci použiti jako bioindikátory pro identifikaci zátěže PCB. V letech 1983-1985 byl analyzován velký soubor 260 vzorků vajec pocházejících od 21 druhů volně žijících ptáků, včetně dravců. Největší kontaminace byla prokázána u

ornitofágního predátora, dále následovali predátoři živící se drobnými zemními savci; podobné hodnoty byly zjištěny u částečně fytofágních druhů jako jsou kachna divoká, lyska černá a racek chechtavý. Nejnižší zátěž PCB byla stanovena u čistě fytofágní husy velké. I když cílem uvedené studie bylo vytipování ptačího druhu, který by byl nejvhodnějším bioindikátorem, nepodařilo se tento cíl splnit. Neúspěch souvisel patrně s malým počtem vzorků pocházejících od jednotlivých druhů a s velkou variabilitou uvnitř druhu ukazující spíše na vliv kontaminace potravního koše, než na úroveň znečištění lokality [26].

V letech 1983 a 1984 vyšetřili stejní autoři 129 vzorků vajec pocházejících od 14 druhů vodních i suchozemských ptáků včetně dravců. Úroveň kontaminace cizorodými látkami, včetně PCB, která byla prokázána u vajec a tukové tkáně, byla velmi různorodá. Silně se zde uplatňoval vliv různých prostředí, potravní zvyklosti, věk ptáků a nedostatek potravy, který všeobecně mobilizuje tukové rezervy. U hladovějících ptáků byly zjištěny vyšší hladiny PCB. Pro uvolňování PCB z depotního tuku svědčí i to, že nejvyšší hladiny tohoto xenobiotika byly detekovány ve vejcích a v tukových tkáních ptáků živících se drobnými ptáky, jako jsou krahujec obecný – Σ PCB 21,78 mg·kg⁻¹ sušiny a jeřáb lesní – Σ PCB 100,1 mg·kg⁻¹ sušiny. Podstatně nižší hladiny byly zjištěny u druhů živících se drobnými savci (káně lesní – Σ PCB 1,11 mg·kg⁻¹, poštolka obecná – Σ PCB 0,45 mg·kg⁻¹) [27].

Hodnocením koncentrace organochlorových pesticidů a PCB se v letech 1988-1989 zabývali také v Polsku. V rámci této studie byla analyzována vejce, mozky, játra, uhynulá těla a žaludeční obsah dvou druhů vrabců – vrabce domácího a vrabce polního, kteří obývali městské nebo příměstské části Varšavy. Výsledky byly porovnávány s hladinami stejných polutantů zjištěnými v roce 1995, a to v mozku jednoletých ptáků. Zatímco mozky všech ptáků, odchycených v letech 1988-1989, obsahovaly velmi vysoké koncentrace PCB (0,32-36,43 mg·kg⁻¹ čerstvé hmoty u vrabce polního; 0,33-191,1 mg/g 0,45 mg·kg⁻¹ čerstvé hmoty u vrabce domácího), z 27 ptáků studovaných v roce 1995 obsahovaly PCB ve velmi nízkých koncentracích pouze čtyři mozky. Autoři studie se domnívali, že absence PCB byla způsobena pravděpodobně přítomností bodového zdroje v letech 1988-1989, který v pozdějších letech mohl být ze sledovaného městského i příměstského ekosystému odstraněn [2].

Existuje jen málo prací, které by se věnovaly sledování obsahu organochlorových polutantů u bažanta obecného ve světě nebo v České republice. U bažantů pocházejících z chovu byl prokázán nižší obsah organochlorových pesticidů i PCB. Bylo to způsobeno pravděpodobně tím, že jediným zdrojem kontaminace těchto bažantů byla potrava speciálně jim podávaná. Vyšší obsah organochlorových sloučenin u volně žijících bažantů souvisel pravděpodobně se získáváním xenobiotik z prostředí nejen prostřednictvím potravy, ale také jejich příjmem z ovzduší, vody a půdy. Přitom volně žijící bažanti měli nižší obsah tuku ve svalovině. Další ucelená studie pocházela ze Slovenska. V rámci programu „Monitoring lovné zvěře a ryb“ bylo v okolí podniku Chemko Strážské prováděno hodnocení zátěže PCB. Obsah indikátorových kongenerů PCB byl sledován ve svalovině bažantů a jiné lovné zvěře. Nejvíce nadlimitních hodnot (70%), nejvyšší průměrné hodnoty a současně nejvyšší maximální hodnoty (28,53 mg·kg⁻¹), které až 142x překračovaly hygienický limit pro Slovenskou republiku, byly prokázány u bažanta obecného. Tuto skutečnost si autoři studie vysvětlovali tím, že PCB získávali bažanti s příjmem gastrolitů, které sbírali v bezprostřední blízkosti budov, kde se dříve PCB vyráběly [2].

V souhrnné práci byla posuzována vhodnost bažanta obecného jako bioindikátorového organismu. V souvislosti s touto studií bylo vysloveno několik závěrů. Vejce bažanta

obecného je možno použít ke zjišťování kontaminace prostředí PCB. Výsledky řešení umožnily posoudit, zda byla více kontaminována vejce pocházející od bažantů z volné přírody než vejce bažantů odebraná z chovu. Signifikantně nižší úroveň kontaminace byla prokázána u vajec bažantů pocházejících z volné přírody. Dále bylo zjištěno, že pro hodnocení úrovně kontaminace jsou nejvhodnější bažanti ve stáří devět až dvanáct měsíců, kteří byli ve stáří čtyři až osm měsíců vypuštěni do volné přírody [2].

Také dravci a sovy se mohou používat jako vhodný bioindikátor terestrického ekosystému v případě zjišťování úrovně kontaminace PCB. Zejména se jedná o tyto živočišné druhy: káně lesní, orl bělohlavý, orlovec říční, jestřáb lesní, krahujec obecný, poštolka obecná, kalous ušatý, sova pálená, pušník obecný a další [25, 2].

Krev jako bioindikátor

Krev patří mezi matrice, které můžeme použít pro hodnocení zátěže xenobiotiky ještě v průběhu života zvířete a bez poškození jeho zdraví. Krev řadíme do skupiny bioindikačních systému využívajících biochemických markerů. Při využívání biochemických markerů je vždy nutné sledovat biochemické změny probíhající v živých organismech, způsobených vlivem určité škodliviny; díky tomu můžeme získat i informace o zdravotních rizicích vyplývajících z dané expozice. Krev i její komponenty umožňují transport a distribuci kongenerů PCB do tkání. PCB jsou přenášeny krevními transportními systémy, které je částečně stabilizují, a proto se PCB v krvi velmi dobře deponují, avšak velmi obtížně se z této matrice odbourávají. Postupy, při nichž byla krev použita jako bioindikátor, jsou použitelné jak pro zvířata, tak i pro člověka. Bylo vypracováno mnoho studií, kde byla zátěž ekosystému a populace odvozována z výsledků studií tohoto typu. V jednotlivých frakcích krve byla identifikována celá řada kongenerů PCB v různém zastoupení. Pro odhad zátěže lidské populace POPs se používá celá krev, pro biomonitoring se většinou používá sérum. V celé krvi se většinou lépe identifikují nížechlorované polutanty, v séru je tomu naopak [19].

Vávrová et al. [28] se věnovali studiu PCB v séru prasat. Ačkoliv jsou prasata bezesporu nejčastěji chovaným hospodářským zvířetem, není jim v oblasti kontaminace PCB i ostatních POPs věnována dostatečná pozornost. U jednotlivých prasat byly pozorovány hladiny jednotlivých kongenerů v séru prasat, a to v závislosti na čase. Byly prokázány mnohé transformace nížechlorovaných PCB; v důsledku toho došlo k jejich úbytku a k nárůstům výšechlorovaných kongenerů [28].

V jiné studii srovnávala zase tato autorka kontaminaci v krvi a ve svalovině, aby mohla potvrdit a doporučit vhodnost krve jako bioindikátoru zatížení PCB. V případě krve bažanta byly zjištěny vyšší hodnoty xenobiotik, než je tomu u svaloviny. To lze dávat do spojitosti se sekundární kontaminací ze znečištěného ekosystému, v němž se právě může projevat i zátěž nížechlorovanými kongenery PCB. Tato skutečnost se projevila jak u bažantů z volné přírody, tak u bažantů chovaných ve voliéře. Podobný trend se projevil také u vzorků krve a svaloviny zajíce polního. U srny obecné naopak převažovaly výšechlorované bifenyly; přesto byl nález v krvi vyšší než ve svalovině [19].

4.2. PAH

4.2.1. Vlastnosti

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) jsou skupinou látek, do které patří více než 100 sloučenin. Po strukturní stránce jsou tvořené dvěma a více benzenovými jádry. Pro svou schopnost dlouhodobě přetrvávat v životním prostředí a zdravotní závažnost (projevují

toxické, karcinogenní a mutagenní vlastnosti) jsou považovány za typické představitele perzistentních organických polutantů (POPs) [13].

V tabulce 5 jsou uvedeny nejdůležitější PAHs podle US EPA i jejich čísla CAS a relativní molekulové hmotnosti, ale také koeficienty $\log K_{oc}$ a $\log K_{ow}$.

Tabulka 4 - 16 nejvýznamnějších PAHs [29]

Název	Vzorec	CAS	Mr	$\log K_{oc}$	$\log K_{ow}$
Naftalen	$C_{10}H_8$	208-96-8	128,17	-	30
Acenaftylen	$C_{12}H_8$	208-96-8	152,19	3,4-3,8	3,47
Acenaften	$C_{12}H_{10}$	83-32-9	154,21	3,6-5,4	3,93
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	86-73-7	166,22	-	4,18
Fenantren	$C_{14}H_{10}$	85-01-8	178,23	3,9-4,6	4,46
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	120-12-7	178,23	3-5,8	4,45
Fluoranthén	$C_{16}H_{10}$	206-44-0	202,26	4-6,4	5,33
Pyren	$C_{16}H_{10}$	129-00-0	202,26	3,1-6,5	5,32
Benzo(a)antracen	$C_{18}H_{12}$	56-55-3	228,29	4-7,3	5,61
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	218-01-9	228,29	3,7-6,9	5,61
Benzo(b)fluoranten	$C_{20}H_{12}$	205-99-2	252,31	5,7-7	6,57
Benzo(k)fluoranten	$C_{20}H_{12}$	207-08-9	252,31	4-7	6,84
Benzo(a)pyren	$C_{20}H_{12}$	50-32-8	252,31	4-8,3	6,04
Dibenzo(a,h)antracen	$C_{22}H_{14}$	53-70-3	278,35	5,2-6,5	5,97
Benzo(ghi)perylene	$C_{22}H_{12}$	191-24-2	276,34	-	7,66
Indeno(1,2,3-cd)pyren	$C_{22}H_{12}$	193-39-5	276,34	6,2-6,3	7,23

Některé PAHs mohou obsahovat i nearomatické jádro, např. acenaften, acenaftylen, fluoren, fluoranthén aj. [18].

PAHs mají výraznou schopnost vázat se na pevných sorbentech nebo částicích (prach) i v živých organismech (schopnost bioakumulace). Významnou vlastností PAHs je schopnost tvořit další sloučeniny, které mohou být dokonce mnohem více karcinogenní. Za normálních podmínek jsou to tuhé látky, většinou bezbarvé, bílé nebo žluté, s relativně vysokými body tání i varu, které závisí na počtu benzenových jader a na struktuře molekuly [11, 13].

PAHs nevznikají z konkrétních chemických výrob, původ PAHs spočívá především ve spalování fosilních paliv. Typicky se tyto látky uvolňují při nedokonalém spalovacím procesu. Do prostředí se proto dostávají zejména při výrobě energie, spalování odpadů, ze silniční dopravy, při krakování ropy, při výrobě hliníku, z metalurgických procesů, při výrobě koksu a asfaltu, při výrobě cementu, z rafinerií, krematorií, z požárů a v neposlední řadě při kouření. Ve všech případech, kdy pozorujeme vznik sazí a tmavého kouře, vznikají velká množství PAHs.

PAHs pocházejícími ze spalovacích procesů je kontaminována především atmosféra, odkud se suchou a mokrou depozicí dostávají do vody a půdy. Voda a půda jsou přímo kontaminovány z průmyslových odpadních vod, především při haváriích v důsledku technických závad a chyb obsluhy při dopravě, manipulaci a skladování ropy a ropných produktů [18]. PAHs člověk přijímá především potravou a ze vzduchu. Obsah PAHs v potravinách může výrazně zvýšit způsob jejich tepelné úpravy. Vysoké koncentrace PAHs v

mase byly naměřeny po jeho úpravě grilováním, uzením a pečením (při teplotě nad 200 °C). Velkým koncentracím PAHs jsou vystaveni zejména kuřáci [13].

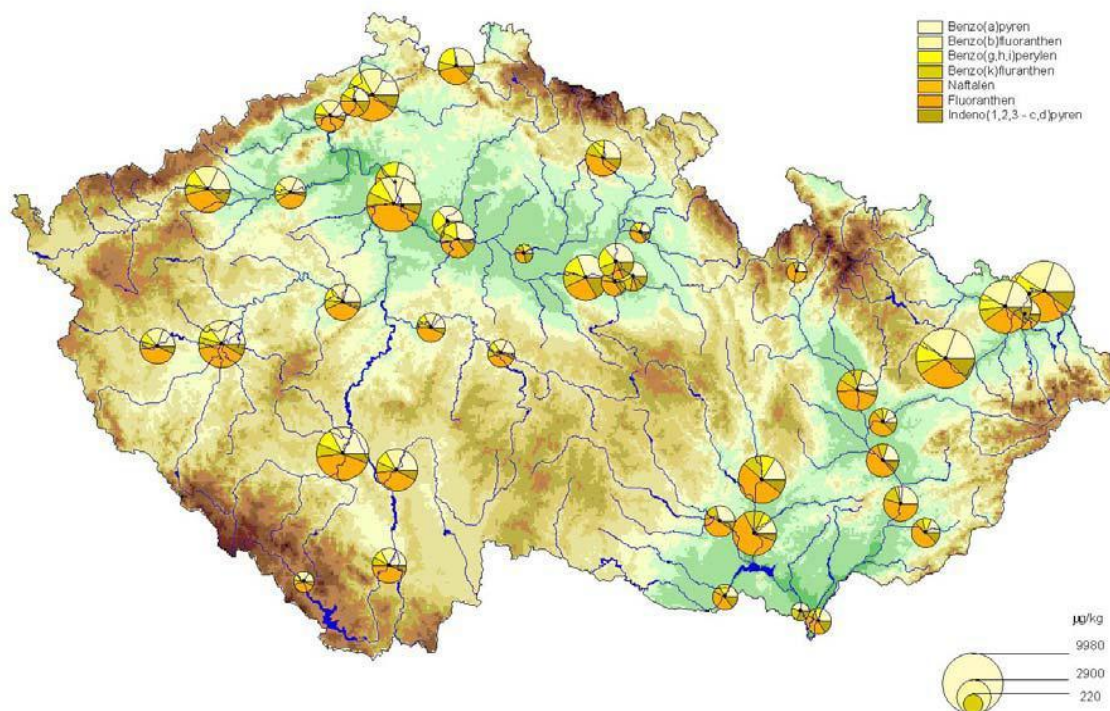
4.2.2. Kontaminace ŽP

PAHs na rozdíl od většiny ostatních POPs nejsou čistě antropogenního původu. V přírodě mohou vznikat tyto látky i přírodními biologickými procesy, zejména biosyntézou řas, vodních rostlin a bakterií. Mohou také vznikat jako produkty metabolismu některých bakterií a fytoplanktonu, zejména při jeho odumírání. Při nadměrném rozvoji a odumírání fytoplanktonu, vzniká tzv. vodní květ a pozad'ová hodnota PAHs v přírodních vodách může být cca 0,05 mg·l⁻¹. Přirozeně se tím i zvyšuje koncentrace PAHs v sedimentech, ve kterých koncentrace dosahují i několika desítek µg·l⁻¹.

Současné chromatografické metody jsou však schopny rozlišit, jestli je kontaminace PAHs přírodního nebo antropogenního původu, dokonce lze rozlišit i zdroje kontaminace. Například s klesajícím poměrem fluoranthenu k pyrenu vzrůstá pravděpodobnost původu z emisí z dopravy, v porovnání s emisemi z uhlí. Převaha fluoranthenu a benzo(a)fluoranthenu ukazuje, že PAHs v tomto případě pocházejí z vysokoteplotních pyrolytických procesů [18].

Schopnost PAHs sorbovat se na tuhých fázích patří mezi hlavní faktory ovlivňující migraci těchto xenobiotik v prostředí. Kromě adsorpce přichází i inkorporace do biomasy. O pohyblivosti PAHs v prostředí rozhoduje jejich rozpustnost, distribuční koeficient oktanol-voda, tlak nasycených par a relativní molekulová hmotnost. Koncentrace polyaromatických uhlovodíků v říčních sedimentech je rozmanitá, a to v závislosti na řadě faktorů, především na vzdálenosti od zdroje, hydrologických a sedimentačních poměrech, průtoku, koncentracích PAHs ve vodě a v atmosféře, na rozsahu vertikálního a horizontálního transportu, převládajícím směru větru, množství srážek aj. Novější výzkumy naznačují, že většina PAHs v sedimentech pochází z depozice atmosférických částic vzniklých při spalovacích procesech. PAHs vzniklé z nedokonalého spalování jsou obsaženy ve vysokoteplotních plynech, které rychle chladnou; PAHs se kondenzují na částicích nebo přímo částice tvoří. Nízkomolekulární PAHs (např. fenantren a v menší míře také fluoranten a pyren) se vyskytují v atmosféře převážně v plynné fázi. Jsou deponovány na hladinu vody při vymývání deštěm z atmosféry a prostřednictvím suché depozice pocházející z ovzduší. V povrchových vodách jsou většinou přítomny v rozpuštěné formě (po rozpuštění atmosférické plynné fáze) nebo vstupují v rozpuštěné podobě přímo s s mokrou depozicí z ovzduší. Mohou se ukládat do fytoplanktonu nebo na velké částice, které rychleji sedimentují. Ve vodě byly pozorovány jako dominantní uvedené nízkomolekulární PAHs, které mohou být během transportu ve vodním sloupci částečně uvolňovány a navraceny do rozpuštěné fáze, případně biodegradovány. Migrace v půdě může být rovněž ovlivněna ostatními organickými látkami, které mohou s areny tvořit rozpustnější komplexy, které urychlí infiltraci v půdě [18]. Rozpustnost PAHs také pozitivně ovlivňují tenzidy přítomné v odpadních vodách, naopak anorganické soli rozpuštěné ve vodě mořské rozpustnost PAH ve vodě snižují.

Významnou chemickou vlastností PAHs je schopnost tvořit deriváty. Při spalování za přítomnosti oxidů dusíku vznikají nitroderiváty, za přítomnosti oxidu siřičitého sulfoderiváty a při chloraci chlorderiváty PAHs. U některých z nich byly prokázány podstatně silnější karcinogenní účinky než u samotných PAHs [11].



Obrázek 6 - Zastoupení PAHs v sedimentech vod ČR [11]

4.2.3. Zdravotní rizika

Zvýšený výskyt PAHs v prostředí je spojen s nebezpečím posuzovaným z hlediska jejich rozmanitých rizikových vlastností. Tyto sloučeniny se vyznačují značnou variabilitou v toxických, fyzikálně-chemických a environmentálně chemických vlastnostech i různými vlivy na jednotlivé organismy. Řada z nich jsou potenciální karcinogeny a mutageny, mnohé mají navíc toxické vlastnosti. Nesubstituované PAHs s nižší molekulovou hmotností obsahující 2 až 3 kruhy, jako jsou naftalen, fluoren, antracen a fenantren, se vyznačují významnou akutní toxicitou pro některé organismy, zatímco sloučeniny s vyšší molekulovou hmotností a se 4 až 7 kruhy takovéto vlastnosti nevykazují. Všechny známé karcinogeny ze skupiny PAHs však patří mezi ty s vyšší molekulovou hmotností [13].

PAHs představují nebezpečí jak pro žijící organismy, tak i pro následné generace. Nejzávažnějším toxikologickým aspektem PAHs je indukce nádorových onemocnění. Karcinogenita PAHs stoupá se vzrůstajícím počtem jader, až dosáhne maxima pro uhlovodíky s pěti kondenzovanými benzenovými jádry, pak opět klesá. Pokud jde o nekarcinogenní účinky PAHs, byly popsány nepříznivé hematologické a dermální účinky u pokusných zvířat, avšak ne u člověka. Přes širokou distribuci v těle pokusných zvířat se ukazuje, že PAHs působí především na určité cílové orgány, především na lymfatický systém a orgány krevního oběhu. Při vysokých dávkách ($500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) podávaných orálně dochází ke smrti pokusných zvířat, podobné případy letálních dávek u člověka nejsou známy [29].

PAHs charakteristicky zapáchají, jejich páry mají dráždivé účinky na oči a kůži, působí fotosensibilizaci a byly prokázány i negativní účinky na ledviny a játra. Studie na zvířatech prokázaly vliv na snížení plodnosti a způsobují vývojové vady potomků [13].

Tabulka 5 - karcinogenní PAHs podle IARC

skupina IARC	sloučenina	
1-karcinogenní pro lidi	benzo(a)pyren	
2A – pravděpodobně karcinogenní pro lidi	benz(a)antracen dibenz(ah)antracen	
2B – možná karcinogenní pro lidi	benzo(b)fluoranten benzo(j)fluoranten benzo(k)fluoranten dibenzo(ae)pyren dibenzo(ah)pyren	dibenzo(ai)pyren dibenzo(al)pyren indeno(123cd)pyren 5-metylchrysen
3 – neklasifikovatelné jako lidský karcinogen	acenaften antracene benzo[ghi]perylene benzo[e]pyren fluoranten	fluoren perylene fenanthren pyren

4.2.4. Rostlinné bioindikátory

Rostliny přijímají PAHs přímo z půdního roztoku, absorpcí povrchem kořenů, absorpcí listovou plochou přímo z ovzduší a absorpcí listovou plochou z deponovaných pevných částic. Obecně není přenos PAHs z půdy do rostlin prostřednictvím kořenového systému, a to vzhledem k jejich značné hydrofobnosti, příliš významný. Jeho rozsah je ovšem podmíněn vodním režimem rostliny a v neposlední řadě obsahem lipidových složek v jejích nadzemních částech. U některých rostlin však existují v kořenovém pletivu transportní systémy usnadňující příjem lipofilních sloučenin. Např. při aktivním biomonitoringu, kde byla jako bioindikátor použita karotka, bylo 75 % celkového obsahu PAHs kumulováno v epidermální vrstvě bohaté na lipidy (nález $200 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny. Obsah ve dřevu byl nižší, byly zde zastoupeny především nízkomolekulární a ve vodě lépe rozpustné PAHs (fluoren, acenaften, fenanthren) [10].

Obdobný experiment byl proveden na 12 druzích zemědělsky pěstovaných plodin. Tyto plodiny byly zasazeny v kontaminované a nekontaminované půdě ve stejné lokalitě a byly vystaveny vlivům životního prostředí po dobu 45 dnů. Po této době byly provedeny rozborů kořenů a nadzemních částí. Byl zjištěn nepatrný rozdíl mezi množstvím PAHs v kořenech rostlin rostoucích v jednotlivých půdách. Největší obsah PAHs v kořenech měla sója, nejmenší obsah měly kořeny papriky. I v tomto případě byla prokázána závislost na množství lipidů v pletivu kořenů. V této studii nebyl rovněž prokázán přestup kontaminantů z nadzemních těl rostlin do jejich kořenů. Ačkoliv měla tato studie svůj přínos, nelze doporučit zeleninu jako vhodný bioindikátor, akumulární funkce je sice znatelná, přesto však není dostatečně signifikantní [30].

Přestupu kontaminantu z půdy do těla rostliny jiným, než foliárním způsobem, se v roce 2007 zabývala studie odboru agrobiotechnologie ve Vídni. V rámci této studie pozorovali přestup u řeřichy seté, kde díky nově vyrašeným výhonkům mohli dobře pozorovat nefoliární příjem. Potvrdili, že přestup je zanedbatelný a že bioakumulace PAHs řeřichou závisí výhradně na jejich biodostupnosti z půdy [31].

Při foliárním příjmu PAHs, a to jak přímém příjmu průduchy v případě těkavější frakce, tak i při přechodu do kulikuly z deponovaných prachových částic se sorbovanými kontaminanty, se významným způsobem uplatňuje délka růstového období a vlastnosti těchto nadzemních částí.

Proto jsou neopadavé jehličnany využívány jako vhodné pasivní bioindikátory kontaminace životního prostředí.

Během monitoringů bylo zjištěno, že nízkomolekulární PAHs jsou rostlinami sorbovány snadněji než výšemolekulární. Limitujícím faktorem příjmu PAHs z kontaminované půdy je její složení, především obsah uhlíku v organických sloučeninách (při jeho vyšším obsahu jsou PAHs v důsledku silné sorpce pro případný přenos imobilizovány). Koncentrace PAHs v nadzemních částech rostlin je vyšší než v podzemních. Významnou roli ve vztahu k relativnímu rozsahu kontaminace PAHs hraje ontogenetický stupeň vývoje rostliny, zvýšené nálezy PAHs lze očekávat zejména u rostlin s vysokým obsahem kutikulárních vosků a u druhů s velkou listovou plochou a drsným povrchem. Koncentrace PAHs je vyšší na povrchu rostlin než ve vnitřních částech. Vegetace a půda jsou v blízkosti emisních zdrojů více kontaminovány než ve vzdálenějších oblastech. Všem těmto poznatkům je třeba věnovat patřičnou pozornost při volbě správného bioindikátoru a především při posuzování výsledků monitoringu, kde byly tyto bioindikační organismy použity [10].

Alfani et al. [32] dlouhodobě pozorovali obsah PAH v listech dubu cesmínolistého a porovnávali jejich obsah v kontaminované oblasti s oblastí, kterou považovali za čistou. Listy tohoto dubu poskytují časově závislé hodnoty popisující kontaminaci PAHs, především díky tomu, že je stálezelený. Navíc velmi dobře zachytávají PAHs z ovzduší, a to díky jemným chloupkům na povrchu listů. Pro získání optimálních dat bylo jako počátek výzkumu stanoveno pukání pupenů. Vzorky byly odebírány v pravidelných intervalech po dobu 16 měsíců, díky čemuž bylo zjištěno, že k největší koncentraci PAHs v listech dochází v zimních měsících, kdy je obsahu PAHs v ovzduší nejvyšší. Z 27 zjišťovaných PAHs byly nejvíce zastoupeny fenantren, fluoranten a pyren [32]. Další studie pocházející z roku 2005 potvrdila tento trend u téhož bioindikátoru. V zimních měsících bylo nalezeno 2 až 3násobné množství PAHs v porovnání s ostatním ročním obdobím. Byla rovněž prozkoumána závislost kontaminace PAHs o různé molekulové hmotnosti, a to v závislosti na ročním období [33]. Listy dubu cesmínolistého poskytují reprodukovatelná data po celou dobu jejich vegetace. Díky všem těmto vlastnostem mohou být listy dubu cesmínolistého použity jako bioindikátor kontaminace terestrického systému PAHs [32].

Vzhledem k tomu, že se v našich podmínkách vyskytuje relativně málo stálezelených listnatých stromů, využívají se pro indikaci kontaminace terestrického ekosystému jehličnaté stromy a mechy. V roce 2004 byla v Německu provedena studie zabývající se zatížením konurbace Cologne PAHs. Jako bioindikátor byly v tomto případě použity jehlice borovice černé.

Byly vybrány díky vhodnému poměru epikutikulárního a intrakutikulárního vosku, který zajišťuje, že kontaminant může proniknout v plynné fázi do vnitřku jehlice, kde již nepodléhá zpětné difuzi ani fotodegradačním jevům. Částice s nasorbovaným kontaminantem navíc ulpívají ve voskové kutikule. Jehlice byly před analýzou rozděleny na mladší než dva roky a starší než dva roky a vzhledem k frekvenci nového vzorkování bylo díky tomuto postupu možné dobře inventarizovat celkovou kontaminaci lokality a její zdroje. Poměrně rozsáhlý výzkum ověřil předpoklady, že porost v městských parcích je více zatížen než porost v odlehlých lesích, a že většina PAHs přítomných v životním prostředí pochází z dopravy a průmyslové výroby. Výsledky získané analýzou jehlic borovice černé dobře korespondovaly s výsledky zjištěnými použitím pasivních vzorkovačů, díky tomu bylo potvrzeno, že jehlice borovice černé jsou velmi dobrým bioindikátorem (pasivním vzorkovačem) expozice terestrického systému PAHs [34].

Od roku 1997 do roku 1999 probíhalo na vybraných stanovištích ČR ověřování metody aktivního biomonitoringu pro sledování imisního zatížení lokality. V průběhu ověřování metody bylo prováděno měření na relativně málo zatížených lokalitách i lokalitách značně zatížených z hlediska imisí. Po ukončení ověřování metody bylo přistoupeno k průběžnému sledování lokalit s nízkým imisním zatížením pro získání dostatečně relevantních hodnot reálného pozadí v dané oblasti. Pro sledování byl využit především jílek mnohokvětý s měsíčním odběrem zelené hmoty a borovice černá s ročním resp. půlročním odběrem jednoletých jehlic. Bylo prováděno hodnocení obsahu PAHs i obsahu PCDDs/Fs. Z porovnání obsahů PAHs i PCDDs/Fs stanovených na různě imisně zatížených stanovištích vyplynulo, že použití metody aktivního biomonitoringu je vhodné pro posouzení imisního zatížení dané lokality. Dlouhodobé sledování, které je v této době v počátku, by mohlo, a to po rozšíření sledovaných ploch a rozšíření rozsahu sledovaných polutantů, poskytnout data umožňující odhad zatížení terestrických ekosystémů ČR [11].

V případě posuzování zatížení lokality PAHs se proto dá použít několik základních bioindikátorů, jejichž vyhodnocením získáváme různé údaje o zatížení. Jedná se především o jablka, olejniny (řepka), pšenice a zelené krmivo (vojtěška), které reprezentují vegetační období dané plodiny, event. interval mezi sečí. Směsný plástvový pyl zase reprezentuje období květu flóry, která se vyskytuje v dané lokalitě v okruhu několik kilometrů od daného úlu. Již zmiňované jehličí a mechy jsou celoročně dostupným zdrojem informací o kontaminaci. Uvedené indikátory mají vlastnosti pasivních vzorkovačů.

Zajímavé je také porovnání zastoupení PAHs v jednotlivých maticích a posouzení jejich změn v průběhu odebíraného období, tj. v měsících dubnu, červnu/červenci, srpnu a říjnu. U matic s voskovitým nebo relativně velkým povrchem (jehličí, pyl a travní porost) jsou ve spektru zastoupeny ve větší míře spíše tří- a čtyřjaderné PAHs. V průběhu letních měsíců dochází u jehličí ke zvýšení podílu tříjaderných analytů. Tyto látky jsou patrně v důsledku vyšších teplot přítomny spíše v plynné fázi atmosféry, což usnadňuje jejich sorpci (přímý přechod) na voskovitý povrch jehlic. V případě pylu, tj. další matrice s voskovitým povrchem, je změna ve spektru PAHs v letních měsících podobná jehličí, tj. nárůst podílu tříjaderných PAHs oproti výsejaderným PAHs. Celkově však v této matici, na rozdíl od jehličí, převládají spíše nízejaderné analyty nad pěti- a šestijadernými. Podobně jako u jehličí bylo zaznamenáno také u travního porostu zřetelné navýšení čtyřjaderných PAHs v říjnovém odběru, a to na úkor tříjaderných [6].

Ve vodním ekosystému je také možné sledovat kontaminaci PAHs pomocí rostlinných bioindikátorů. Jako bioindikátor nám mohou sloužit macrophyty, především *Lemna gibba* a *Myriophyllum spicatum*, u nichž se při expozici PAHs mění množství aktivního chlorofylu, což lze pomocí fluorescenčních analytických metod kvantitativně posuzovat [35].

4.2.5. Živočišné bioindikátory

Po vstupu PAHs do organismu vyšších živočichů dochází k více či méně rozsáhlým biotransformacím PAHs, takže jejich kumulace není tak značná jako např. u organochlorovaných sloučenin (PCB, DDT, aj.). Pro hodnocení zátěže PAHs se často používají jako bioindikační organismy také nižší živočichové, například mlži [10].

Pro kvantitativní posouzení expozice ryb biodostupnou frakcí PAHs se naopak jako optimální jeví sledování representativního metabolitu, který lze s dostatečnou přesností stanovit. Jednou z takových sloučenin, dosud využívaných především ve studiích zaměřených na hodnocení expozice člověka, je 1-hydroxypyren (1-OHPY). Během tříleté studie uskutečněné během Národní inventury POPs v ČR, se 1-hydroxypyren osvědčil jako vhodný biomarker zátěže

vodního ekosystému polyaromáty. Byla vyvinuta a validována jednoduchá analytická metoda stanovení tohoto biomarkeru ve žluči ryb [6].

Vzhledem k dostatečné reprezentativnosti výsledků je nutné provádět hodnocení zátěže vodního ekosystému vždy na větším počtu ryb. Naplnění tohoto požadavku může být ovšem limitováno omezeným výskytem některých druhů ryb v různých lokalitách (např. okouna říčního, parmy obecné). Z tohoto hlediska se zdá být vcelku univerzálním bioindikátorem kontaminace vodních toků PAHs v ČR jelec tloušť a cejn velký. Oba tyto druhy se hojně vyskytují v našich řekách, a protože patří mezi všežravé druhy žijící při dně řek, mohou odrážet nejen příjem PAHs z kontaminované vody a sedimentů, ale také příjem z potravy.

Pro horní toky řek a horské bystřiny je vhodným bioindikátorem pro hodnocení kontaminace PAHs pstruh obecný. Tento druh dravých ryb odráží expozici PAHs prostřednictvím potravního řetězce, protože hlavní součástí jeho diety jsou bentické bezobratlé organismy. Mezi obsahem 1-OHPY ve žluči pstruha a hladinami PAHs v sedimentu byly zjištěny pozitivní korelace. Podobný vztah byl pozorován také pro ostatní druhy ryb na Vltavě a Labi. Na straně druhé, korelace mezi nálezy 1-OHPY ve žluči jednotlivých druhů ryb a délkou jejich těla nebo jejich hmotností nebyla prokázána. Tato skutečnost potvrzuje hypotézu o poměrně rychlém metabolismu PAHs v organismu ryb, kdy hladiny 1-OHPY v rybách odrážejí spíše střednědobou zátěž ekosystému v dané lokalitě a k dlouhodobější kumulaci metabolitů PAHs v jejich orgánech nedochází. Všechny lokality s vyšším stupněm kontaminace se nacházely v těsné blízkosti průmyslových oblastí a městských aglomerací, které jsou vždy rozhodujícími zdroji znečištění. Potěšitelnou skutečností však bylo to, že během tříletého období screeningu vodního ekosystému došlo k určitému celkovému snížení hladin PAHs v sedimentech, a to v říčních profilech nacházejících se na Vltavě, což svědčí o klesající kontaminaci vody a sedimentů, pravděpodobně v důsledku účinných opatření směřovaných na ochranu čistoty tohoto vodního toku. Obdobný trend na Labi ani na horním toku Tiché Orlice nebyl pozorován [6].

Ačkoliv je většina studií zaměřena na pasivní monitoring ryb, jsou i takové, které se zabývají jeho aktivní variantou. Například v nizozemské studii zabývající se znečištěním vodního ekosystému PAHs, OCP a PCB byly jako bioindikátory použiti kapři obecní, kteří byli v klecích rozmístěni do 10 lokalit s předpokládanou kontaminací. Zároveň s kapry byl do klece umístěn i pasivní vzorkovač SPMD. Pro úplnost monitoringu byly odebrány i vzorky sedimentu v dané lokalitě. Po skončení experimentu bylo zjišťováno množství PAHs ve žluči kaprů (pomocí 1-hydroxypyrenu); získané hodnoty byly porovnávány s hodnotami zjištěnými analýzou sedimentu a pasivních vzorkovačů SPMD. Výsledek nebyl zcela jednoznačný, v případě použití SPMD byla prokázána znatelnější závislost doby expozice a kontaminace prostředí. Přesto byla žluč kaprů doporučena jako vhodný bioindikátor [36].

V rámci Projektu Morava 2000 byly opakovaně zjišťovány obsahy PAHs (celkem 13 látek) ve svalovině ryb odlovených v šesti profilech řeky Moravy (Zábřeh, Olomouc, Kroměříž, Otrokovice, Uherské Hradiště a Moravská Nová Ves). Nálezy sumy PAHs se většinou pohybovaly v jednotkách $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, byl však detekován ojedinělý nález v profilu Morava – Zábřeh s neuvěřitelně vysokou hodnotou $7\,811 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Protože tato kontaminace nebyla opakovaně potvrzena, nelze z této hodnoty vyvozovat žádné závěry [11].

Pro indikaci PAHs v terestrických ekosystémech se většinou používají zajáci, srnci a bažanti, většinou jako součást monitoringu PCB a OCP [6].

4.3. Organochlorované pesticidy

4.3.1. Vlastnosti a charakteristika jednotlivých OCP

Během historie se celá řada chemických látek používala pro své biocidní účinky. Jen některé z nich ovšem měly perzistentní vlastnosti a proto byly zařazeny mezi POPs. Vzhledem k rozsahu a tématu této práce jsou zde uvedeny pouze ty nejdůležitější z nich, které mají určitý vztah k České republice.

Pesticidy rozdělujeme podle jejich biologického účinku, a to především na insekticidy (prostředky k hubení hmyzu, většina OCP), herbicidy (prostředky proti plevelům) a fungicidy (prostředky proti škodlivým parazitickým houbám) aj.

V ČR byly OCP používány především v zemědělství a lesnictví, zejména v minulém století. Pesticidy našly uplatnění i ve vodním hospodářství, sloužily např. k likvidaci některých vodních rostlin, k redukci zooplanktonu v případě ohrožení ryb kyslíkovým deficitem, k likvidaci dravých buchanek před vysazením plůdku a antiparazitárnímu ošetření ryb [18].

DDT a jeho metabolity

DDT, resp. p,p'-DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis (p-chlorfenyl) ethan) byl jako účinný insekticid identifikován v roce 1939. Jeho výroba a používání v širokém měřítku začaly zhruba v roce 1944 a do počátku sedmdesátých let se celosvětová produkce odhadovala na 2 miliony tun. Během sedmdesátých let minulého století vesměs docházelo ve vyspělých zemích k zákazu používání DDT.

V bývalém Československu došlo k tomuto zákazu v roce 1974, zákaz však zněl „do vyčerpání zásob“. Poté bylo DDT ve velmi omezené míře používáno ve vybraných prostředcích, např. pro likvidaci vši vlasové. K významnému poklesu DDT v životním prostředí však bezprostředně po tomto zákazu nedošlo, a to vzhledem k perzistenci této látky, dále k nelegálnímu „využití zbylých zásob“, existenci starých zátěží a také dovozu některých krmiv z rozvojových zemí, ve kterých bylo používání DDT stále povoleno [11].

Při sledování přítomnosti DDT v životním prostředí se pod pojmem „DDT“ nechápe pouze p,p'-DDT, což je vlastní účinná látka, ale celá skupina látek blízkých. Při jeho výrobě vzniká souběžně také izomer o,p'-DDT (jeho množství závisí na reakčních podmínkách) a vedlejším produkty jsou i izomery dichlordifenyldichlorethanu (p,p'-DDD a o,p'-DDD). V životním prostředí se navíc DDT metabolizuje na dichlordifenyldichlorethen (DDE). Také tyto metabolity DDT jsou velmi perzistentní a ekologicky i zdravotně závadné. Skutečnost, že se v čase mění poměr uvedených látek, především DDT/DDE, významně komplikuje vyhodnocování trendů vyplývajících z dlouhodobě založených monitorovacích programů zaměřených na sledování DDT a jeho metabolitů v životním prostředí. Vlastnosti DDT předurčují jeho metabolity k dlouhé perzistenci v životním prostředí a jejich průniku do potravních řetězců. Rychlost úbytku DDT v různých ekosystémech lze popsat kinetikou 1. řádu s poločasem 8-15 let, přičemž DDT je rozkládán chemicky (hydrolýza, fotolýza) nebo biochemicky živými organismy přítomnými ve vodě a půdě [15].

Hexachlorcyklohexany

HCH byl vyráběn pro své insekticidní účinky a byl používán v zemědělství jako prostředek k hubení zvířecích a lidských parazitů i na ošetřování lesních a jiných porostů, na tzv. desinfekci půdy. Z pěti stereoizomerů, které při výrobě chlorací benzenu vznikají, má nejvýraznější insekticidní účinky γ -HCH a proto je surový reakční produkt čištěn frakční

krystalizací a získaný γ -HCH o čistotě až 99 % se nazývá lindan. V bývalém Československu se používal γ -HCH v kombinaci s DDT (přípravky Lydikol a Gamadyn); po zákazu DDT byl dále používán k moření osiva. Ve většině případů a pro většinu pesticidů byla aplikována dávka aktivní látky mezi 0,5 a 1,5 kg·ha⁻¹, ale v některých případech mohlo být použito také množství mimo toto rozmezí. U γ -HCH to bylo dokonce 6,4 kg·ha⁻¹ aktivní látky. V porovnání s DDT a polychlorcyklodieny má větší rozpustnost ve vodě a tenzi par, a proto je v životním prostředí mobilnější. V současné době není jeho použití v zemědělství povoleno [15, 18].

Hexachlorbenzen

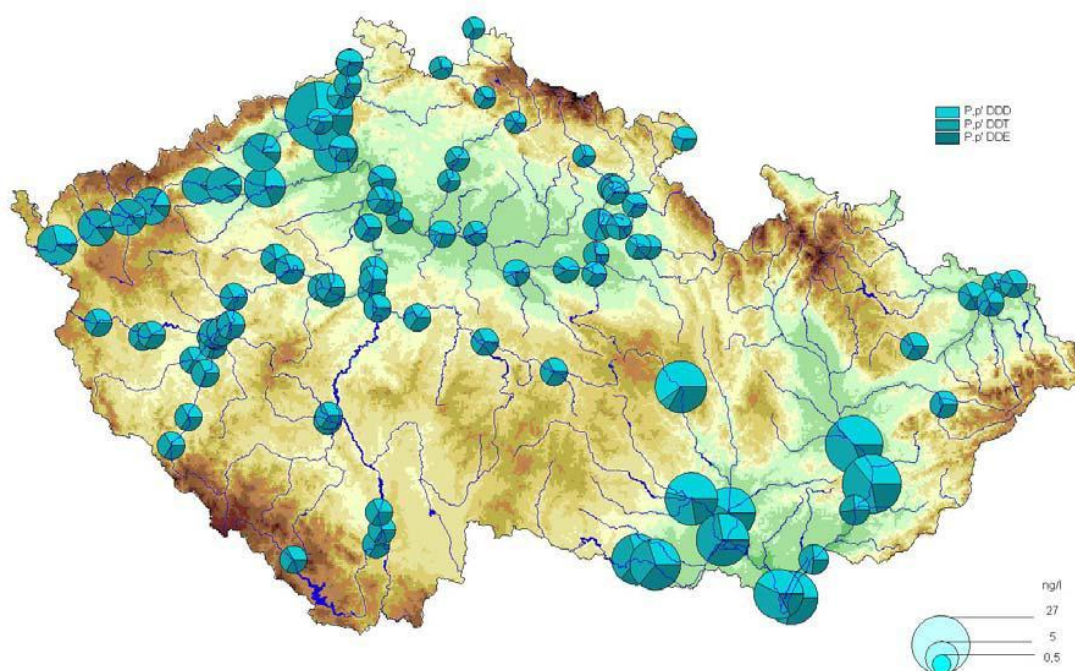
HCB se osvědčil jako insekticid a jako mořidlo semen. Jeho výroba byla v ČR ukončena v roce 1968 a jeho aplikace jako pesticidu byla zakázána v roce 1977. HCB je však také produktem výroby některých organických chlorderivátů a vzniká také při elektrolytické výrobě chloru. Kromě toho se používá při výrobě pyrotechniky. Proto je jeho přítomnost v prostředí stále prokazována v relativně vysokých koncentracích [18].

4.3.2. Kontaminace ŽP

Vzhledem k neznalosti toxikologických charakteristik jednotlivých xenobiotik došlo k velmi rozsáhlé kontaminaci ekosystémů. Po zjištění negativních účinků na životní prostředí musela být řešena otázka, stejně jako u ostatních POPs, co se stávajícími zásobami OCP, které se najednou staly nebezpečným odpadem. Likvidace nespotřebovaných zásob pesticidů probíhala v 60. a 70. letech převážně spalováním nebo skládováním, za často nevhodných podmínek, se strategií odkládání tohoto těžko řešitelného problému do budoucna, tj. až se najde vhodný způsob likvidace. Protože tyto nespotřebované zásoby byly často skladovány bez dodržení jakýchkoliv bezpečnostních opatření, představovaly významný zdroj nebezpečí kontaminace životního prostředí.

Teprve po roce 1989 se začalo s odpovídající likvidací těchto starých zásob pomocí vhodných technologií. První část byla spálena v Ingolstadtu. Podle záznamů se jednalo o 1 900 tun pesticidů nebo odpadů s pesticidy, z čehož 50 až 60 % pesticidů lze zařadit mezi POPs (ve většině případů DDT a HCH). K faktické likvidaci vybraných skupin neupotřebitelných pesticidů došlo až ve druhém pololetí roku 1993. Přes všechnu snahu nebyly doposud veškeré zásoby OCP dokonale zlikvidovány [11]. Například kontaminace HCH ze Spolany Neratovice, prokázaná ve výsypce lomu Hájek u Ostrova nad Ohří, zůstává stále nevyřešenou ekologickou zátěží, stejně jako areál Spolchemie v Ústí nad Labem, kde bylo vyráběno DDT a dodnes jsou jím kontaminovány říční sedimenty okolních toků [13, 18].

Do prostředí se OCP dostávají zejména splachem z polí. Před jejich zakázáním se dostávaly v hojné míře i do ovzduší, zejména při ošetřování plodin leteckým postřikem. Bohatým zdrojem jsou i průmyslové odpadní vody z jejich výroby, vody z mytí a vyplachování použitého strojního rozstřikovacího zařízení a přímá aplikace ve vodním hospodářství při chovu ryb. Kontaminace je navíc usnadněna díky emulgačním přísadám OCP, které usnadňovaly aplikaci [18].



Obrázek 7 - Koncentrace DDT ve vodách ČR [11]

4.3.3. Zdravotní rizika

U OCP (zejména u DDT) se objevila tzv. kumulativní toxicita (příznaky otravy se objevují po postupném dosažení určité koncentrace v organismu). DDT se do těla české populace dostává převážně potravou. Vystavení účinku DDT můžeme být při konzumaci potravin, připravených z dovážených surovin z oblastí, kde bylo DDT aplikováno jako pesticid, tj. ze zemí třetího světa, nebo konzumací kontaminovaných živočichů žijících v kontaminované půdě. Kojenci mohou OCP do svého těla dostávat prostřednictvím mateřského mléka [13]. Z hlediska savců patří DDT (ale i OCP celkově) mezi látky jen středně toxické, avšak mající velmi toxické účinky pro vodní bezobratlé organismy, kde LC_{50} je již při jednotkách $\mu g \cdot l^{-1}$ [18].

OCP jsou pravděpodobné lidské karcinogeny. Poškozuji játra a mohou zapříčinit jejich rakovinu. Způsobují dočasné poškození nervového systému a poškozuji reprodukční systém, čímž je omezena schopnost jedinců mít děti. DDT účinně hubí, případně ohrožuje zejména komáry a jejich larvy; kromě toho může ohrožovat všechny formy života. Přesto je Stockholmskou úmluvou povoleno jeho použití v případech epidemie malárie, kterou způsobují zejména komáři v Africe a v jiných rozvojových zemích [11].

4.3.4. Rostlinné bioindikátory

V současné době existuje relativně malé množství studií, které by se zabývaly vhodností rostlinných bioindikátorů pro inventarizaci starých zátěží OCP. Je to způsobeno především vysokou lipofilitou OCP a relativně malou zdrojovou kontaminací z půd a vod.

Byl např. sledován účinek DDT na několik zemědělských plodin, konkrétně na podzemnici olejnou, hořčici, rýži, ječmen, mungo fazolky, metelici a bavlníku. Studie ukázala, že příjem DDT byl přímo úměrný velikosti semen. Nebyl ovšem ve výraznější míře prokázán další vliv DDT na růst a vývoj rostliny. Studie uvádí, že tyto plodiny nejsou ovlivněny DDT, protože

obsahují relativně velké množství tuku, který zajistí rozpuštění DDT a jeho rozptýlení po cytoplazmě pletiv [37].

Bylo prokázáno, že OCP, zvláště DDT, dobře přijímá dýně a cuketa. Tyto dvě plodiny mají také dobré bioakumulační faktory, a proto je lze použít jako vhodné aktivní bioindikátory pro hodnocení zátěže DDT v půdě (obecně v terestrickém ekosystému) [38].

Relativně velké rezistence rostlin vůči OCP se využívá při dekontaminaci starých zátěží, zvláště při fytořemediaci, kdy zasazené rostliny odstraňují OCP z půdy a vody a zabudovávají je do svých pletiv, ve kterých dále podléhají různým transformačním, především detoxikačním procesům. Mezi tyto rostliny řadíme především stromy vrbu a topol, ale také trávy, žito, kostřavu, troškat prstnatý, čirok, proso, rákos, lesknici kanárskou, vojtěšku, jetel, hořčici, slunečnici a ve vodním prostředí také orobinec, růžkatec, marantu třtinovou, řasy, parožnatku, stolítek vodní a mnohé další [39].

Vhodným bioindikátorem pro hodnocení nebezpečnosti HCH pro vodní prostředí je například přeslice vodní, která se u nás pěstuje jako akvarijní rostlina. V teplejších oblastech se hojně vyskytuje v říčních tocích. Byla jednoznačně prokázána bioakumulace HCH; nálezy Σ HCH byly $127,54 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ sušiny, přičemž γ -HCH bylo obsaženo $21,94 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ sušiny. Také byla zkoumána aktivita různých enzymů vhodných jako biomarkery. Jako použitelný biomarker lze doporučit oxidovanou formu glutationu (GSSG) a cystein [40].

4.3.5. Živočišné bioindikátory

V roce 1992 bylo provedeno hodnocení úrovně kontaminace u velkého množství ryb v profilu Labe – Opatovice. Obsah DDT a jeho metabolitů ve tkáních ryb se pohyboval v širokém rozmezí jednotek až stovek $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, a to podle druhů ryb i rybích jedinců. Maximální nález $1709 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ sumy DDT byl zjištěn v játrech parmy obecné. Tyto a některé pozdější výsledky také prokázaly, že DDT je ve srovnání např. s hexachlorbenzenem nebo γ -HCH schopno se hromadit v tukových tkáních ryb až o řád více při srovnatelné koncentraci těchto látek ve vodním prostředí. V této studii byl jak bioindikátor použit také např. kapr obecný [6].

Kontaminací OCP se zabývala Havelková et al. [24]. Zaměřila se především na vztah mezi obsahem jednotlivých xenobiotik a jejich rezidui detekovaných ve svalovině ryby, jelce tlouště, a aktivitou cytochromu P450 a EROD v jejich játrech. Nejvyšší nálezy DDT byly u jelic pocházejících z řeky Ohře, nejnižší z řeky Cidliny. U všech vzorků měl majoritní podíl isomer p,p'-DDE (mezi 75-90 %), což poukazuje na velmi starou ekologickou zátěž, protože proces konverze DDT na DDE je velmi pomalým dějem. Pro identifikaci HCB a HCH je možné použít jako bioindikátor také úhoře říčního a cejna velkého. U všech kontaminantů byla nalezena závislost mezi jejich obsahem ve svalové tkáni a aktivitou daného biomarkeru. Tzn., že u nejvíce kontaminovaných vzorků byla prokázána i největší aktivita biochemického markeru [24]. Ke stejnému závěru došli i Ribeiro et al., kteří zkoumali zatížení vodního prostředí OCP u úhoře říčního. Potvrdili, že bude ještě nutné lépe prozkoumat biochemii organismu úhoře, ale už nyní ho lze považovat za dobrý indikátor [41].

Kontaminací ryb OCP se zabývali i pracovníci litevské univerzity, kteří hodnotili jejich obsah ve svalovině okouna říčního. Byly zjišťovány hodnoty DDT a příbuzných sloučenin, izomery HCH a HCB. DDE a DDD byly detekovány ve všech analyzovaných vzorcích, DDT bylo identifikováno pouze v jednom případě. Rovněž byly stanoveny HCB a izomery HCH ve všech vzorcích okouna, odloveného v jezerech. Výsledkem analýzy bylo zjištění, že okolí hlavního města Rigy je nejvíce znečištěným místem Litvy těmito POPs, ačkoliv nebyly prokázány primární zdroje kontaminace. Naopak litevský venkov je co do znečištění

srovnatelný netknutými oblastmi ve Švédsku, kde souběžně probíhalo sledování při použití stejné matrice [42].

V souvislosti se znečištěním terestrického ekosystému bylo prokázáno, že populace dravců začaly klesat, především orli a sokoli stěhovaví. Rozsáhlé epidemiologické studie prokázaly, že tento pokles souvisí se ztenčováním vaječné skořápky. Tenké skořápky způsobily, že se vajíčka v hníždě rozbila a mláďata se nevylíhla. Tento jev vedl k prudkému poklesu populace druhů, jejichž přirozené prostředí už předtím bylo ohroženo. Spojitost mezi DDT v potravě a ztenčováním vaječné skořápky se prokázala, stejně jako skutečnost, že dravci jsou na vrcholu potravního řetězce a v jejich těle se hromadí hydrofobní pesticidy jako je právě DDT. Dravci, v jejichž tkáních bylo kumulováno DDT, vykazovali především chronickou toxicitu.

Mechanismus ztenčování vaječné skořápky vyvolaný přítomností DDT není dosud zcela vysvětlen. Předpokládá se, že DDT a pravděpodobně také jeho metabolity inhibují karbonátdehydratázu. Karbonátdehydratáza katalyzuje tvorbu CO_3^{2-} z CO_2 a je důležitá zvláště při procesu tvorby vajíčka, protože skořápky vajíčka jsou složeny převážně z CaCO_3 . V pokuse na křepelkách bylo prokázáno, že vaječné skořápky ztenčené v důsledku DDT (do potravy pokusné křepelky obecné bylo přidáno 100 mg/ kg DDT) obsahují podstatně méně CaCO_3 [2].

Také u prasat můžeme pozorovat bioakumulaci OCP, zejména DDT a izomerů HCH. Byl potvrzen předpoklad, že většina těchto kontaminantů je u prasat uložena v tukové tkáni. Množství HCH se pohybovalo v rozmezí 16 a 27,7 ng·g⁻¹ tukové tkáně, u DDT to bylo dokonce mezi 65,9 až 334,5 ng·g⁻¹ tukové tkáně. Obsah xenobiotik v mozku byl výrazně nižší, zejména díky mozkové bariéře a nižšímu obsahu neutrální lipidů, především triglyceridů. Ve svalové tkáni bylo nejhojněji zastoupeno *p,p'*-DDE a *p,p'*-DDD; *p,p'*-DDD bylo také nejhojněji zastoupeno v játrech. Z HCH izomerů bylo nejvíce zastoupeno β-HCH a to až 97 %; důvodem je to, že tento izomer je velmi perzistentní. Pomocí této studie bylo současně zjištěno, že koncentrace POPs závisí nejen na množství lipidů obsažených v jednotlivých tkáních, ale také na jejich složení [43].

4.4. PBDE

4.4.1. Vlastnosti

PBDE jsou xenobiotika strukturně podobná PCB. Číslování jednotlivých kongenerů PBDE je podle IUPAC nomenklatury obdobné jako je tomu u PCB. V průmyslové výrobě jsou uplatňovány především čtyři komerční směsi PBDE: DekabDE, OktaBDE, PentaBDE a TetraBDE. DecaBDE je tvořen cca z 97 % BDE 209 a 3 % připadají na nona BDE; OktaBDE obsahuje hlavně hepta a okta kongenery, v menší míře také hexa, nona a dekaBDE. PentaBDE je směsí penta a tetra kongenerů a TetraBDE, který není používán příliš dlouho; obsahuje zejména tetra, penta, hexa a část neidentifikovaných PBDE a je znám pod komerční zkratkou Bromkal 70-5 DE.

PBDE se v současnosti nejvíce používají jako zpomalovače hoření, flame retardants. Rozvoj v produkci PBDE nastal v 70. letech minulého století, kdy se začaly používat a dodnes se používají při výrobě mnoha produktů elektronického průmyslu (televizory, počítače), v dopravních prostředcích (sedadla, bezpečnostní pásy u aut nebo letadel) a rovněž v řadě textilních výrobků. PentaBDE našly široké uplatnění také při výrobě polyuretanových pěn, zatímco DecaBDE je často součástí syntetických plastů, kterými jsou například polyestery používané pro přípravu desek s plošnými spoji. Polybromované difenylethery jsou značně lipofilní a perzistentní. Jejich vysoká odolnost vůči kyselinám, zásadám, teplu, světlu, redukčním i

oxidačním reakcím představuje značné riziko v případě, 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). Zatímco používání řady chlorovaných sloučenin bylo v mnoha zemích zakázáno nebo výrazně omezeno, což 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 produkce těchto látek se neustále zvyšuje, například produkce dekaBDE činila v roce 2000 55 000 tun, zatímco v roce 1991 činila spotřeba všech bromovaných retardátorů hoření pouze 36 000 tun [44, 21].

Tabulka 6: Strukturní vzorce vybraných kongenerů PBDE

kongener (IUPAC)	chemický název	vzorec
28	2,4,4'-tribromdifenylether	
47	2,2',4,4'-tetrabromdifenylether	
99	2,2',4,4',5-pentabromdifenylether	
100	2,2',4,4',6-pentabromdifenylether	
153	2,2',4,4',5,5'-hexabromdifenylether	
154	2,2',4,4',5,6'-hexabromdifenylether	
183	2,2',3,4,4',5',6-heptabromdifenylether	
209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-dekabromdifenylether	

4.4.2. Zdravotní rizika

Podobnost PBDE s dioxiny a PCB vyvolala zájem odborné veřejnosti, protože jejich negativní dopady na zdraví lidí mohou být podobné jako u již specifikovaných skupin

chemických látek. Odborníci zjistili, že PBDE mohou ovlivňovat funkci hormonů a také narušovat vývoj mozku. Jsou spojovány s non-Hodgkinovým lymfomem u lidí, různými druhy rakoviny u krys a narušením rovnováhy hormonů štítné žlázy. Tělo absorbuje penta-, okta- a deka-BDE na různých úrovních, přičemž především penta-BDE je bioakumulativní. Schopnost být absorbován se u PBDE zjevně zvyšuje se stoupajícím počtem atomů bromu v molekule. Ukázalo se však, že i deka-BDE může být lidmi a zvířaty absorbován, a v životním prostředí i v živých organismech, kde se může rozpadnout na jiné chemické látky, které představují ještě větší potenciální riziko. PBDE mají také genotoxické účinky. Vysoké koncentrace PBDE lze najít rovněž v prachu. Z tohoto důvodu je pozornost věnována účinkům těchto látek zejména na malé děti [13].

Velká rizika hrozí zejména kojencům. Byla totiž provedena studie, prostřednictvím které bylo zjištěno, že mateřské mléko žen obsahuje PBDE, vzhledem k obsahu lipidů v něm přítomných. Pozornost byla zaměřena na kongenery PBDE 28, 47, 49, 66,85, 99, 100, 153, 154 a 193. Bylo zjištěno, že vzhledem k tomu, že průměrný 5 kg vážící kojenec vypije denně přibližně 700 ml mateřského mléka, může do svého těla přijmout i 32 ng této škodliviny. Byl rovněž prokázán přestup do plodu přes placentu během těhotenství. Vzhledem ke stejnému transportu jako u PCB a neznámým toxikologickým charakteristikám PBDE je proto závažný důvod k obavám a dalšímu studiu vlastností PBDE [45].

4.4.3. Rostlinné bioindikátory

Biomonitoring PBDE se v současnosti stále potýká s poměrně značnými nedostatky, protože doposud nebyl jednoznačně určen vhodný bioindikátor pro studium zátěže sledovaného ekosystému. Byly již sice vypracovány rozličné studie snažící se lokalizovat zátěž PBDE, avšak výsledky nebyly jednoznačné.

Vondráčková sledovala množství PBDE (kongenery 3, 15, 28, 47, 99, 100, 188, 153, 154 183) v jehličí jedle bělokoré a borovice lesní. Ve zvolených matricích se však drtivá většina kongenerů PBDE nacházela pod mezí detekce, a proto autorka nedoporučuje jehličí stromů a mechy jako vhodné bioindikátory pro hodnocení úrovně kontaminace PBDE v životním prostředí [21].

V Číně byla provedena studie, která přinesla pozitivní výsledky v oblasti bioindikace PBDE ve složkách životního prostředí. Blízko velké skládky a recyklační linky elektrozařízení, která obsahují PBDE, byl proveden monitoring výskytu PBDE v kůře borovic. Kůra borovice ve výšce 1,5 metru nad zemí se obnovuje každých 3-5 let, a proto může sloužit jako vhodný pasivní vzorkovač expozice PBDE po toto období. Nejvíce rozšířeným xenobiotikem byly deka-BDE (56,9-87,2 %), dále kongenery v tomto pořadí: 209, 47, 99, 183 a 153. Toto pořadí odpovídá i jejich obsahu v technických směsích, které jsou nejčastějšími používána jako aditiva do elektrozařízení, které se ve skládce nacházejí. Obdobné nálezy byly stanoveny také v ostatních složkách životního prostředí (půda a sedimenty). Zdrojem kontaminace bylo zahřívání plastových spotřebičů při jejich likvidaci, které má za následek uvolňování PBDE; při zahřívání na vyšší teploty by mohlo navíc docházet i ke kontaminaci PBDDs/FS [44].

V roce 2007 byl proveden monitoring, mimo jiné zaměřený i na PBDE. Sledovanou lokalitou bylo okolí řízené skládky odpadů v kanadském Ontariu. Jako bioindikátor zde bylo použito jehličí smrku ztepilého. Během tohoto monitoringu byla sledována i závislost na teplotě a vlhkosti vzduchu, rychlosti a směru větru a obsah PBDE ve vzduchu byl kontrolován pomocí PUF vzorkovače. Výsledkem studie bylo zjištění, že PBDE v jehlicích podléhá menším výkyvům v koncentraci, než je tomu u PUF vzorkovače. Při vyšších teplotách docházelo k desorpci PBDE z jehličí. Bylo také zjištěno, že PBDE, které je sorbované na prachové a jiné

drobné částice přítomné v ovzduší, může putovat i do vzdálených oblastí a způsobovat zde poměrně značnou kontaminaci [46]. PBDE bylo v této matrici detekovatelné, stejně jako v předchozím případě, a to především díky vyšším koncentracím tohoto xenobioka v okolí skládky. Běžné koncentrace zjišťované v ekosystémech ČR jsou podstatně nižší.

4.4.4. Živočišné bioindikátory

V současnosti se jen malé množství studií zabývalo obsahem PBDE ve tkáních živočichů; přesto již byly některé výzkumy uskutečněny a v budoucnu bude obdobných studií určitě přibývat.

Jednou z těchto studií je zjišťování úrovně kontaminace Labe PBDE pomocí detekce sumy PBDE ve svalovině jelce tlouště. Suma kongenerů byla složena z BDE 25, 47, 49, 66, 85, 99, 100, 153, 154 a 193. Jelec tloušť se jeví prozatím jako nejvhodnější bioindikátor pro hodnocení kontaminace vodního ekosystému PBDE [47].

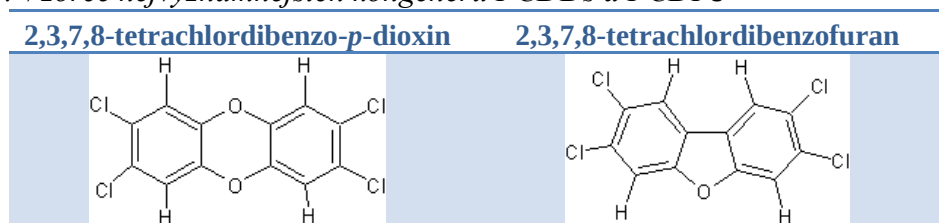
4.5. PCDDs/Fs

4.5.1. Vlastnosti

Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDDs) a polychlorované dibenzofurany (PCDFs) jsou rovněž chlorované aromatické uhlovodíky, jejichž přítomnost v životním prostředí je, a to vzhledem k velmi vysoké toxicitě některých zástupců této skupiny látek, považována za významný ekologický problém. V odborné literatuře, tisku a v dalších médiích se ujal zkrácený termín „dioxiny“ a jejich nálezy v různých složkách životního prostředí a především v potravinách dostávají opakovaně celospolečenskou publicitu.

Do této skupiny látek patří 75 kongenerů PCDDs a 135 kongenerů PCDFs. Z nich však pouze 17 představuje zdraví ohrožující xenobiotika. Svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi se PCDDs/Fs řadí mezi typické POPs [13].

Tabulka 7: Vzorce nejvýznamnějších kongenerů PCDDs a PCDFs



4.5.2. Kontaminace ŽP

Tato xenobiotika jsou velmi málo rozpustné ve vodě (především ty více chlorované), málo těkavé, ochotně se sorbující na povrch pevných částic (vysoký koeficient K_{oc}) a jen zvolna podléhající rozkladu. Tyto vlastnosti je předurčují k tomu, že PCDDs/Fs jsou obsaženy v různých složkách životního prostředí, především v půdě, kalech a sedimentech, velmi omezeně pak v rozpuštěné formě v povrchových nebo jiných vodách. Vzhledem k vysokým rozdělovacím koeficientům K_{ow} jsou schopny se bioakumulovat v tukových tkáních živočichů a člověka [11].

Do životního prostředí se PCDDs/Fs dostávají jako vedlejší produkty vznikající při výrobě aromatických chlorderivátů (např. PCP, PCB, chlorfenolů, trichlorfenoxyoctové kyseliny, aj.), při chlorovém bělení papíru, při tepelných procesech v metalurgii a zejména jako produkty spalování organických odpadů obsahujících chlor (např. PVC), a to jak ze spaloven průmyslových, tak i komunálních odpadů. Vznikají také samovolně syntézou ze složek spalin

a jsou obsaženy i ve vulkanických exhalátech. Proto jsou PCDDs/Fs v ekosystémech všudypřítomné.

Do organismů pronikají ze suchých a mokrých atmosférických depozic, které jsou hlavním zdrojem tohoto znečištění ve složkách životního prostředí [18]. Do lidské potravy se PCDDs/Fs dostávají prostřednictvím potravních řetězců, přičemž nejvýznačnější cesta vede přes vodní ekosystémy do rybího masa a tuku, které jednak slouží přímo jako potravina, dále může být přítomno v krmivových směsích pro hospodářská zvířata, přes která se dostávají do jejich masa a mléka. Druhým významným vstupem PCDDs/Fs do potravin je objemová píce určená pro výkrm hovězího dobytka, do které se dioxiny dostávají depozicí z ovzduší. Nejvíce kontaminovanými potravinami a krmivy jsou rybí maso, tuk a moučka pocházející z Baltského moře a dále pak ze Severního moře. Obsah PCDDs/Fs je v těchto oblastech až 10 x vyšší než u ryb pocházejících z jižní polokoule a Tichomoří [13].

4.5.3. Zdravotní rizika

Nejtoxikčtější z dioxinů je 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (TCDD), který patří mezi látky s vůbec nejvyšší známou mírou akutní a chronické toxicity; po něm následují izomery se zachovanou substitucí v polohách 2,3,7,8; celkem je to 7 sloučenin ze skupiny PCDD a 10 sloučenin ze skupiny PCDF. Celková toxicita směsi dioxinů se vyjadřuje ve formě ekvivalentního množství TCDD, kterému byl přiřazen koeficient ekvivalentu toxicity 1. Ekvivalent toxicity (TEQ) vyjadřuje nejen toxicitu přítomných dioxinů, ale také koplanárních PCB. PCDDs/Fs, které obsahují 1 až 3 atomy chloru, nejsou považovány za toxikologicky závažné [18, 11].

Dioxiny obecně patří mezi velmi toxické látky. Snižují imunitu organismů a mají teratogenní, embryotoxické, mutagenní a karcinogenní účinky. [13]

4.5.4. Rostlinné bioindikátory

Ačkoliv platí, že rostliny přijímají PCDDs/Fs stejně jako všechny ostatní POPs, tj. převážně z ovzduší, existují i výjimky potvrzující toto pravidlo. Cukety a dýně přijaly a akumulovaly většinu z PCDDs /Fs z kontaminované půdy, přičemž kontaminace vzniklá absorpcí přes povrch listů byla zanedbatelná. Tato studie prokázala, že ačkoliv závisí množství přijatého lipofilního xenobiotika na množství lipidů v pletivu, dochází k odchylkám mezi jednotlivými druhy, v závislosti na jejich metabolismu [30].

V období od roku 1997 do roku 1999 probíhalo na vybraných stanovištích ČR ověřování metody aktivního biomonitoringu pro sledování imisního zatížení lokalit. V této studii byla zjišťována i kontaminace sledovaných ekosystémů PCDDs/Fs pomocí jílku vytrvalého a borovice černé. Nálezy ve neznečištěných i kontaminovaných lokalitách byly u jílku vytrvalého víceméně srovnatelné. Borovice černá, na rozdíl od jílku vytrvalého, akumuluje menší množství PCDDs/Fs, avšak v porovnání s jílkem může odrážet celoroční zátěž, kde zvláště zimní měsíce jsou z hlediska zdrojů kontaminace zajímavé. Borovice navíc výrazněji odráží pomocí hodnocené kumulace xenobiotik závislost na kontaminaci ekosystému. Proto je jehličí borovice černé vhodným aktivním bioindikátorem pro hodnocení zátěže PCDDs/Fs [6].

V sousedství spalovny nebezpečného odpadu v španělské Catalonii byl proveden výzkum, který měl určit, zda je daná lokalita kontaminována PCDDs/Fs, které se mohou při spalování tohoto typu xenobiotika uvolňovat. Jako bioindikátor byla použita okolní zeleň, konkrétně moskytka něžná, která je tu velmi rozšířená. Bylo možné pozorovat, jak se mění obsah sledovaných PCDDs/Fs v závislosti na vzdálenosti bioindikátoru od zdroje kontaminace.

Jelikož v tamnějším klimatu tato tráva nepodléhá sezónním výkyvům v růstové aktivitě, doporučují ji autoři studie jako vhodný bioindikátor pro stanovení zátěže terestrického ekosystému PCDDs/Fs [48].

Při srovnání jehličí smrku a SPMD v roli pasivního vzorkovače při hodnocení expozice terestrického ekosystému PCDDs/Fs vyšel jako vítěz SPMD, protože během stejného časového období na stejné lokalitě dokázal absorbovat více xenobiotika, než právě jehličí. Mezi množstvím PCDDs/Fs v obou pasivních vzorkovačích byla nalezena lineární závislost a podle autorů jsou obě vzorkovací média vhodná pro biomonitoring a mohou se vzájemně doplňovat [49]. U obdobné studie provedené na Šumavě bylo například zjištěno, že SPMD váže nízechlorované PCDDs/Fs, zatímco jehličí smrku shromáždí homology napříč celým spektrem PCDDs/Fs [50].

Ke studiu rozsahu kontaminace PCDDs/Fs mohou být jako bioindikátory použity také mechy a lišejníky. Vzhledem k tomu, že povrch jejich listů není kryt kutikulou a jejich těla neobsahují téměř žádné lipidy, je jejich funkce jako pasivního indikátoru relativně malá. K bioakumulaci dochází pouze ve velmi malém rozsahu. V případě PCDDs/Fs jsou používány jen velmi zřídka, vzhledem k nízkým obsahům xenobiotik v těchto matricích; lze je využít při hodnocení kontaminace rizikovými prvky, které jsou zde naopak zastoupeny ve velmi hojném množství [4].

4.5.5. Živočišné bioindikátory

Hodnocení zatížení ekosystémů ČR PCDDs/Fs je velmi obtížné z důvodů nedostatku relevantních informací. V České republice se stanovení PCDDs/Fs v životním prostředí provádí od začátku 90. let, zcela však převažují vzorky ovzduší a půd, bez přímé vazby na složky biosféry. Do budoucna by bylo žádoucí, aby sledování PCDDs/Fs bylo rozšířeno o vzorky odebrané z vodního prostředí (sedimenty, plaveniny, odpadní vody, pevné odpady, kaly z ČOV a další) a o biotu [11].

Ve vodním prostředí se jako u ostatních POPs nejvíce osvědčila bioindikace pomocí ryb. V tomto případě proběhla studie monitorující zatížení vodního ekosystému, konkrétně relativně hodně kontaminovaného jezera Ya-er v Číně, PCDDs/Fs pomocí tolstolobce pestrého a kapra obecného. Při přepočtu na množství lipidů bylo u obou indikátorových organismů detekováno přibližně stejné množství PCDDs/Fs. Byl prokázán vztah mezi množstvím kontaminantu v sedimentu sledované lokality a v játrech a svalovině obou ryb [32].

V podobné studii byly jako bioindikátor použity tyto ryby: pstruh obecný, úhoř říční a parma velká. Vyšší hladiny byly zjištěny jen ve svalovině dvou ryb a neznamenají žádné riziko ohrožení lidského zdraví. Tyto ryby lze proto doporučit jako bioindikátor [51].

Pro hodnocení zatížení terestrického systému může být použito i mléko koz. Byl prozkoumán přestup PCDDs/Fs z kontaminovaného sena, které pocházelo ze sousedství spalovny nebezpečného odpadu, do mléka koz. Jako referenční materiál bylo použito seno z nekontaminované lokality. Kozy byly během experimentu krmeny, kromě sena, stejným krmivem a pily stejnou vodu. Rovněž byly chovány stejným způsobem, ve stejných podmínkách. Výsledkem bylo zjištění, že přestup xenobiotik ze sena do mléka koz je velmi signifikantní a mléko se v některých případech přibližovalo k povoleným hygienickým limitům. Toto zjištění má vliv pro posouzení nejen kontaminace lokality, ale i expozice člověka těmito kontaminanty stravou [52].

PCDDs/Fs můžeme také pozorovat ve vejcích sokola stěhovavého. Studie, kde byla jako bioindikátor zátěže PCDDs/Fs použita vejce sokola stěhovavého, byly provedeny v Německu, Kalifornii, v Japonsku, ve Španělsku a v mnoha dalších zemích, které jsou signatáři

Stockholmské úmluvy. Byly zjištěny poměrně vysoké koncentrace PCDDs/Fs, v rozsahu 243 až 7482 pg·g⁻¹ tuku (vztaženo na TEQ). Nejvyšší nálezy pocházely ze severní části Německa, kde je největší industriální aglomerace Evropy a také z okolí Stuttgartu. Autoři rovněž provedli porovnání s vejci produkovanými slepicemi. Ta vejce, která byla vyprodukována v klecových chovech, by měla mít dle platných směrnic EU obsah do 3 pg·g⁻¹tuku. Vejce pocházející ze slepic chovaných ve volných výběžích, které se nacházejí v sousedství zdrojů kontaminace, ovšem mohou obsahovat i 100 až 300 pg. Obsah PCDDs/Fs je přitom vyšší u svaloviny (tj. masa drůbeže) než u jejich vajec [53].

5. ZÁVĚR

Předložená bakalářská práce si kladla za cíl posoudit vhodnost jednotlivých bioindikátorů pro zhodnocení starých zátěží ve vodním a terestrickém ekosystému. Byla vytvořena podrobná rešerše, která shrnula základní vlastnosti jednotlivých nejčastějších a nejznámějších kontaminantů patřících mezi perzistentní organické polutanty, zdravotní rizika spojená s jejich výskytem v životním prostředí a také zdroje kontaminace.

Rovněž byly popsány některé staré zátěže, které mají patrný ekologický a toxikologický dopad na společenstva žijících v ekosystémech České republiky a tím pádem i na člověka. Právě staré zátěže obsahující POPs jsou velmi nebezpečné z hlediska jejich velké mobility v ekosystémech a následné perzistence, která v mnoha případech přetrvává i několik desetiletí.

Bioindikátory rostlinného a živočišného původu mají svoje nezastupitelné místo v monitoringu POPs; v porovnání s běžným stanovením xenobiotik v životním prostředí totiž získáváme i údaje o dostupnosti těchto látek pro organismy, jejich pohybu v potravních řetězcích i o účincích na jejich zdraví.

Jako vhodný bioindikátor pro posouzení zátěže PCB se jeví zejména mechy, lišejníky, stálezelené stromy a pyl; pokud se zaměříme na živočichy, tak ve vodním ekosystému jsou to především ryby, zejména štika obecná, okoun říční, pstruh obecný, cejn velký, parma obecná, jelec tloušť, bolen dravý, kapr obecný, lín obecný a úhoř říční. Uplatnění také nachází ptáci vázaní na vodní ekosystém. Pro terestrický ekosystém mají jako bioindikátory PCB význam drobní savci (především myšice, hraboš polní a normík rudý), lovná zvěř (bažanti, zajíc polní, srnec obecný, prase divoké), hospodářská zvířata, ale také ptactvo (zejména dravci a sovy). V poslední době se rovněž rozšiřuje používání krve a jejích složek jako bioindikačního systému. Toto řešení má velké výhody proto, že nedochází k finančním ztrátám a škodám na hospodářských zvířatech a přitom lze získávat objektivní výsledky ještě za života zvířat. Podobné přínosy má i biotické odebírání tkáně.

Pro posuzování zátěží PAHs, OCP, PBDE a PCDDs/Fs se nejvíce uplatňují neopadavé stromy a keře, spolu s travinami. Právě stálezelenost je nutná k pasivnímu vzorkování po celou vegetační dobu, čímž je možné získat relevantní údaje o vývoji znečištění v závislosti na čase, a to i v zimním období, kdy je koncentrace např. PAHs nejvyšší. Svě místo v monitoringu mají i vodní rostliny, např. přeslice vodní. Z živočichů se opět nejvíce používají ryby, většinou podobné druhy jako u PCB, hospodářská zvířata a dravci, kteří jsou známí velkou rezistencí vůči POPs a velké schopnosti bioakumulace, za současné nízké akutní toxicity.

Na výsledky této práce lze dále navázat, například formou experimentálního výzkumu, který by pomohl získat více objektivních dat, zejména u xenobiotik, jejichž monitoring prostřednictvím bioindikátorů nebyl dosud proveden.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Daphne ČR - Institut aplikované ekologie* [online]. 2006 [cit. 2010-05-14]. Bioindikátory. Dostupné z WWW: <<http://www.daphne.cz/indikacezivin/box4.html>>.
- [2] Vávrová, M. *Využití bioindikátorů při hodnocení starých zátěží terestrického ekosystému*. (Studie zpracovaná pro Všecký výbor fytosanitární a životního prostředí). Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2004. 102 s.
- [3] Honzík, R. *Využití rostlinných bioindikátorů pro hodnocení vlivů cizorodých látek na zemědělskou produkci* [online]. 1997 [cit. 2010-05-14]. Dostupný z WWW: <http://stary.biom.cz/sborniky/sb97PrVana/sb97PrVana_honzik.html>.
- [4] Conti, M.E.; Cecchetti, G. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assesment. *Enviromental Pollution* [online]. 2001, 114, [cit. 2010-05-14]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [5] Ruferová, Z.: *Larvy pakomárů rodu chironomus jako bioindikátory znečištění vodního prostředí*. Brno, 2008. 73 s. Diplomová práce. Masarykova univerzita Brno, Přírodověcká fakulta, Výzkumné centrum pro chemii životního prostředí a ekotoxikologii RECETOX. Dostupné z WWW: <http://is.muni.cz/th/75161/prif_m/Pakomari_rodu_Chironomus_jako_bioindikatory_znecistení_vodního_prostředí.pdf>.
- [6] Holoubek, I., Holoubková, I., et al.: *Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice, oddíl Monitoring, část V*. Zastoupení Konsorcia RECETOX – TOCOEN & Associates, Brno, 2003 [cit. 2010-03-21]. Dostupný z WWW: <http://www.recetox.muni.cz/sources/unido_narodni_inventura_03/POPsINV_cast_V_Ka pitola_10_Monitoring.pdf>
- [7] Sebastianová, N., Vávrová, M., Zlámalová Gargošová, H.. *Vetweb.cz : Zpravodaj časopisu Veterinářství* [online]. 2001 [cit. 2010-04-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.vetweb.cz/projekt/clanek.asp?pid=2&cid=677>>.
- [8] Lána, R. *Minoritní kongenery polychlorovaných bifenyly v říčních sedimentech*. Brno, 2005. 65 s. Diplomová práce. VUT v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc..
- [9] Kovačič, M. *Vývoj zatížení ryb organickými polutanty ve vybraných vodních nádržích*. Brno, 2009. 63 s. Diplomová práce. VFU Brno, Fakulta veterinární hygieny a ekologie. Vedoucí práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
- [10] Velíšek, J. *Chemie potravin 3. 2. Tábor* : OSSIS, 2002. 331 s. ISBN 80-86659-03-8.
- [11] Holoubek, I., Adamec, V., Bartoš, M., Drápal, J., Novák, J., Volka, K., Tomaniová, M., et al.: *Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice*. Zastoupení Konsorcia RECETOX – TOCOEN & Associates, Brno, 2003 [cit. 2010-03-21]. Dostupný z WWW: <http://www.recetox.muni.cz/sources/unido_NIP/TR_200.pdf>

- [12] Ministerstvo Životního prostředí ČR [online]. 2008 [cit. 2010-05-1]. Staré ekologické zátěže. Dostupné z WWW: <http://www.mzp.cz/cz/stare_ekologicke_zateze>.
- [13] Petrlík, J., Havel, M., Gažáková, L. *Budoucnost bez jedů: Chemické látky* [online]. 2005 [cit. 2010-02-17]. Dostupný z WWW: <<http://bezjedu.arnika.org>>.
- [14] Holoubek, I. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) - World-Wide Contaminated Sites. In *TOCOEN REPORT*. Brno : 2000. s. 36. Dostupné z WWW: <<http://www.recetox.muni.cz/res/file/reporty/tocoen-report-173-id438.pdf>>.
- [15] Holoubek, I; Kočan, A; Holoubková, I POPs . In *Persistentní organické polutanty, TOCOEN REPORT*. Brno, 2001. s. 10. Dostupné z WWW: <http://www.recetox.muni.cz/sources/unido_NIP/TR_200.pdf>.
- [16] *Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs)* [online]. 2008 [cit. 2010-05-1]. The POPs. Dostupné z WWW: <<http://chm.pops.int/Home/tabid/36/language/en-US/Default.aspx>>.
- [17] Petrlík, J. *Budoucnost bez jedů: Chemické látky – Polychlorované bifenyly PCB* [online]. 2005 [cit. 2010-02-13]. Dostupný z WWW: <<http://www.bezjedu.arnika.org/chemicke-latky/polychlorovane-bifenyly-pcb>>.
- [18] Pitter, P. *Hydrochemie*. 4. Praha: VŠCHT, 2009. 579 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [19] Chytilová, I. *Odhad zátěže tkání hospodářských a volně žijících zvířat polychlorovanými bifenyly (PCB) na základě jejich stanovení v krvi*. Brno, 2003. 57 s. Rigorózní práce. VFU Brno, Fakulta veterinární hygieny a ekologie. Vedoucí práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc..
- [20] Ministerstvo životního prostředí ČR [online]. 2002 [cit. 2010-04-19]. *Cizorodé látky v potravním řetězci*. Dostupné z WWW: <[http://www.mzp.cz/osv/edice.nsf/DC5EEA7884F86F6AC12570110041B047/\\$file/c2.htm](http://www.mzp.cz/osv/edice.nsf/DC5EEA7884F86F6AC12570110041B047/$file/c2.htm)>.
- [21] Vávrová, M.; Tremlová, B.; Vondráčková, I.; Mravcová, L. Zhodnocení obsahu polychlorovaných bifenyly (PCB) a polybromovaných diphenyletherů (PBDE) v rostlinných bioindikátorech. In *Zborník XVIII. vedecké sympóziu*. Ústav geotechniky SAV. Košice: Ústav geotechniky SAV, 2009. s. 86-91. ISBN: 978-80-970034-1- 8.
- [22] Štilárková, E. *Vývoj zatížení ryb organickými polutanty na vybraných říčních lokalitách*. Brno, 2009. 66 s. Diplomová práce. VFU Brno, Fakulta veterinární hygieny a ekologie. Vedoucí práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
- [23] Vávrová M., Šucman E., Zlámalová Gargošová H., Stoupalová M., Jirušková J., Navrátil S., Palíková M.: *Assessing contamination levels a reservoir on the basis of the determination of xenobiotics in fish*. Fresen. Environ. Bull., 2003, 12, 901-905.
- [24] Havelková, M.; Randák, T.; Žlábek, V.; Krijt, J.; Kroupová, H.; Pulkrabová, J.; Svobodová, Z. Biochemical Markers for Assessing Aquatic Contamination. *Sensors* 2007, 7, 2599-2611.

- [25] Skoumalová, M. *Majoritní a minoritní kongenery polychlorovaných bifenylů v biotických materiálech*. Brno, 2005. 96 s. Diplomová práce. VUT v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc..
- [26] Krédl, F.; Křen, K.: Residua chlorovaných pesticidů a polychlorovaných pesticidů ve vejcích a tukových tkáních volně žijících ptáků. *Veterinární medicína*, 1986, 31 (LIX), 7, 423-432
- [27] Kubištová, I.: *Bažant obecný (Phasianus colchicus), dravci a sovy jako bioindikátory kontaminace prostředí polychlorovanými bifenily*. Doktorská disertační práce. VFU, Brno 2002, 91 s.
- [28] Vávrová M., Zlámalová Gargošová H., Šucman E., Kráčmar S.: The use of blood plasma as a suitable bioindicator to monitor the levels of PCBs in pig tissues. *Fresen. Environ. Bull.*, 2003, 12, 876-882.
- [29] *Centrum dopravního výzkumu* [online]. 2004 [cit. 2010-03-17]. Environmentální a zdravotní rizika polutantů produkovaných dopravou. Dostupné z WWW: <http://old.cdv.cz/text/vz/vz2/pvz2_9.pdf>.
- [30] Gao, Y.; ZHU, Lizhong. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils. *Chemosphere* [online]. 2004, 55, [cit. 2010-04-15]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [31] Bogolte, B. T., et al. Estimation of PAH bioavailability to *Lepidium sativum* using sequential supercritical fluid extraction e a case study with industrial contaminated soils. *European Journal of Soil Biology* [online]. 2007, 43, [cit. 2010-05-19]. s. 242-250. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [32] Alfani, A. et al. Long-term PAH accumulation after bud break in *Quercus ilex* L. leaves in a polluted environment. *Atmospheric Environment* [online]. 2005, 39, [cit. 2010-04-15]. s. 307-314. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [33] De Nicola, F. et al. Temporal variations in PAH concentrations in *Quercus ilex* L. (holm oak) leaves in an urban area. *Chemosphere* [online]. 2005, 61, [cit. 2010-04-15]. s. 432-440. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [34] Lehndorff, E; Schwark, L. Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler—Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). *Atmospheric Environment* [online]. 2004, 38, [cit. 2010-04-15]. s. 3793–3808. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [35] Marwood, Christopher A., et al. Chlorophyll fluorescence as a bioindicator of effects on growth in aquatic macrophytes from mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry* [online]. 2001, 4, 20, [cit. 2010-04-15]. s. 890–898. Dostupný z WWW: <http://www.science.uwaterloo.ca/~greenber/publications/articles/marwood_2001_chl.pdf>.

- [36] Verweij, F., et al. Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp. *Chemosphere* [online]. 2004, 54, [cit. 2010-04-15]. s. 1675–1689. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [37] Mitra, J; Raghu, K. Effects of DDT on the growth of crop plants. *Enviromental Pollution* [online]. 1989, 2, 61, [cit. 2010-04-15]. s. 157-170. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [38] Lunney, A. I. et al. Uptake of Weathered DDT in Vascular Plants: Potential for Phytoremediation. *Environ. Sci. Technol.* [online]. 2004, 22, 38, [cit. 2010-04-15]. s. 6147–6154. Dostupný z WWW: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es030705b>>.
- [39] Soudek, P., et al. Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinnosti. *Chemické Listy* [online]. 2008, 102, [cit. 2010-04-15]. s. 346–352. Dostupný z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_05_346-352.pdf>.
- [40] Sinha, S.. Oxidative stress induced by HCH in Hydrilla verticillata Royle: modulation in uptake and toxicity due to Fe. *Chemosphere* [online]. 2002, 46, [cit. 2010-04-15]. s. 281-288. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [41] Ribeiro, C.A. O., et al. Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides, PAH and heavy metals in the Eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue Nature Reserve, France. *Aquatic Toxicology* [online]. 2005, 74, [cit. 2010-04-15]. s. 53-69. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [42] Valters, K. et al. Polychlorinated biphenyls and some pesticides in perch (*perca fluviatili*) from inland waters of Latvia. *Chemosphere* [online]. 1999, 8, 38, [cit. 2010-05-19]. s. 2053-2064. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [43] Covaci, A. et al. Distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and α -HCH enantiomers in pork tissues. *Chemosphere* [online]. 2004, 56, [cit. 2010-04-30]. s. 757–766. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [44] Wen, S. et al. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans (PCDD/Fs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) monitored by tree bark in an E-waste recycling area. *Chemosphere* [online]. 2009, 74, [cit. 2010-04-17]. s. 981–987. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [45] Kazda, R. et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers in human milk samples in the Czech Republic Comparative study of negative chemical ionisation mass spectrometry and time-of-flight high-resolution mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2004, 520, [cit. 2010-04-17]. s. 237-243. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [46] St-Amand, Annick D., et al. Seasonal trends in vegetation and atmospheric concentrations of PAHs and PBDEs near a sanitary landfill. *Atmospheric Enviroment* [online]. 2008, 42, [cit. 2010-04-17]. s. 2948–2958. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.

- [47] *Ministerstvo životního prostředí ČR* [online]. 2003 [cit. 2010-04-19]. Porovnání hladin PBDE zjištěných ve sledovaných lokalitách řek Vltava a Labe ve svalovině jelce tlouště, 2001–2003. Dostupné z WWW: <http://www.mzp.cz/www/dav.nsf/rocenka_04/c2.htm>.
- [48] Schuhmacher, M., et al. Baseline levels of PCDD/Fs in vegetation samples collected in the vicinity of a new hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain. *Chemosphere* [online]. 1998, 36, [cit. 2010-04-17]. s. 2581-2591. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [49] Zhu, X., et al. Simultaneous monitoring of PCDD/Fs and PCBs in contaminated air with semipermeable membrane devices and fresh spruce needles. *Chemosphere* [online]. 2007, 68, [cit. 2010-04-17]. s. 1623–1629. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [50] Levy, W., et al. Monitoring of PCDD/Fs in a mountain forest by means of active and passive sampling. *Environmental Research* [online]. 2007, 105, [cit. 2010-04-17]. s. 300–306. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [51] Bordajandi, L.R., et al. Study on PCBs, PCDD/Fs, organochlorine pesticides, heavy metals and arsenic content in freshwater fish species from the River Turia (Spain). *Chemosphere* [online]. 2003, 53, [cit. 2010-04-17]. s. 163-171. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [52] Costera, A. et al. PCDD/F and PCB transfer to milk in goats exposed to a long-term intake of contaminated hay. *Chemosphere* [online]. 2006, 64, [cit. 2010-04-17]. s. 650–657. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [53] Malisch, R. et al. PCDD/Fs, Dioxin-like PCBs and marker PCBs in eggs of peregrine falcons from Germany. *Chemosphere* [online]. 2007, 67, [cit. 2010-04-17]. s. 1–15. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ČOV	čistírna odpadních vod
DDT	1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorfenyl)ethan (odvozené sloučeniny)
DNA	deoxyribonukleová kyselina
CAS	Chemical Abstracts Service (číslo přiřazené dané sloučenině touto organizací)
CLRTAP	Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přecházejícím hranice států
EROD	Ethoxyresorufin-O-deethyláza
HCB	hexachlorbenzen
HCH	hexachlorcyklohexan
IARC	International Agency for Research on Cancer (Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemists (Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii)
K _{OW}	rozdělovací koeficient n-oktanol/voda pro míru lipofility
LD ₅₀	střední letální dávka, smrtelná dávka látky pro 50 % testovaných živočichů
MŽP (ČR)	Ministerstvo životního prostředí (České republiky)
OCP	Organochlorine Pesticide (organochlorované pesticidy)
PAH(s)	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (polycyklické aromatické uhlovodíky)
PBDE	polybromované difenylethery
PCB(s)	polychlorované bifenyly
PCDDs/Fs	polychlorované dibenzodioxiny/dibenzofurany
PFOS	perfluoroktansulfonan
POP(s)	Persistent Organic Pollutants (perzistentní organické polutanty)
SPMD	SemiPermeable Membrane Devises (zařízení s polopropustnou membránou)
TCDD	2,3,7,8-tetrachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
TEQ	Toxic Equivalent (ekvivalent toxicity)
US EPA	United States Enviromental Protect Agency (Agentura pro ochranu životního prostředí USA)
VÚMOP	Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy